

УДК 538.9:544.2:548.4

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОБСТВЕННЫХ И УРАНОВЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛЕ LiF С ПРИМЕСЯМИ УРАНА, МАГНИЯ И ГИДРОКСИЛА

© 2019 г. Н. А. Иванов¹, *, С. А. Небогин¹, Л. И. Брюквина²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Иркутский национальный исследовательский технический университет”, Иркутск, Россия

²Иркутский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

*E-mail: ivnik@istu.edu

Поступила в редакцию 03.09.2018 г.

После доработки 10.09.2018 г.

Принята к публикации 22.10.2018 г.

Изучены спектрально-люминесцентные характеристики кристаллов LiF:U. Кроме примеси урана в изучаемом образце присутствовали примеси магния и гидроксила, вошедшие в него в процессе выращивания методом Киропулоса на воздухе. Представлены спектры поглощения кристалла до и после радиационной обработки, измеренные при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. Проведена корреляция между спектрами поглощения в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях с колебательными спектрами ионов гидроксила в свободном состоянии и в комплексах с металлами. Измерены спектры люминесценции при возбуждении различными длинами волн. Определена роль гидроксила и магния в дифференциации типов урановых центров.

DOI: 10.1134/S0367676519030086

ВВЕДЕНИЕ

Применение кристаллов фторида лития с намеренно вводимыми катионными примесями различной валентности и примесью ионов гидроксила до сих пор сохраняет свою актуальность в дозиметрии, в сцинтилляционной технике, в лазерной физике, включая область высокоинтенсивного фемтосекундного импульсного лазерного излучения, оптической промышленности, в фундаментальной физике изучения точечного дефектообразования [1–8].

Кристаллы LiF, легированные примесью ионов шестивалентного урана, изучают с целью практического применения достаточно давно. Модели урановых центров с участием кислородных ионов одним из первых, обосновал П.П. Феофилов [9]. Особенно много работ, выявляющих природу урановых центров, было опубликовано в 70–80-х гг. [10–16]. Впоследствии в этом направлении активно работали авторы публикаций [17–19]. Большинство работ, так или иначе, касались моделей урановых центров в LiF и связи спектрально-люминесцентных характеристик со структурой центров свечения. Однако до сих пор не объяснены некоторые противоречия в обосновании роли примесей магния и гидроксила в строении урановых центров. Например, в работах [16, 19] приводятся

разные значения максимумов полос инфракрасного поглощения, соответствующих колебаниям ионов гидроксила, “возмущенных” рядом стоящим ионом урана. Однако практически не раскрывается причина этих различий. Также влияние ионов гидроксила на положение нуль-фононных линий спектра люминесценции кристалла LiF:U оценивается по-разному различными авторами.

Таким образом, в настоящее время нет определенного представления о роли примеси гидроксила и магния в свойствах урановых центров в LiF. Результаты исследования, полученные нами, позволили оценить степень влияния примеси гидроксила и магния на характеристики урановых центров в кристаллах LiF. Поскольку наряду с катионными примесями в состав урановых центров входят ионы кислорода, также представляется важным изучить преобразования катион-анионных примесных комплексов в процессе не только радиационных, но и термо-диффузионных процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Кристалл LiF–U, Mg, OH выращивали методом Киропулоса на воздухе в платиновом тигле из сырья марки ОСЧ с добавлением в шихту соли

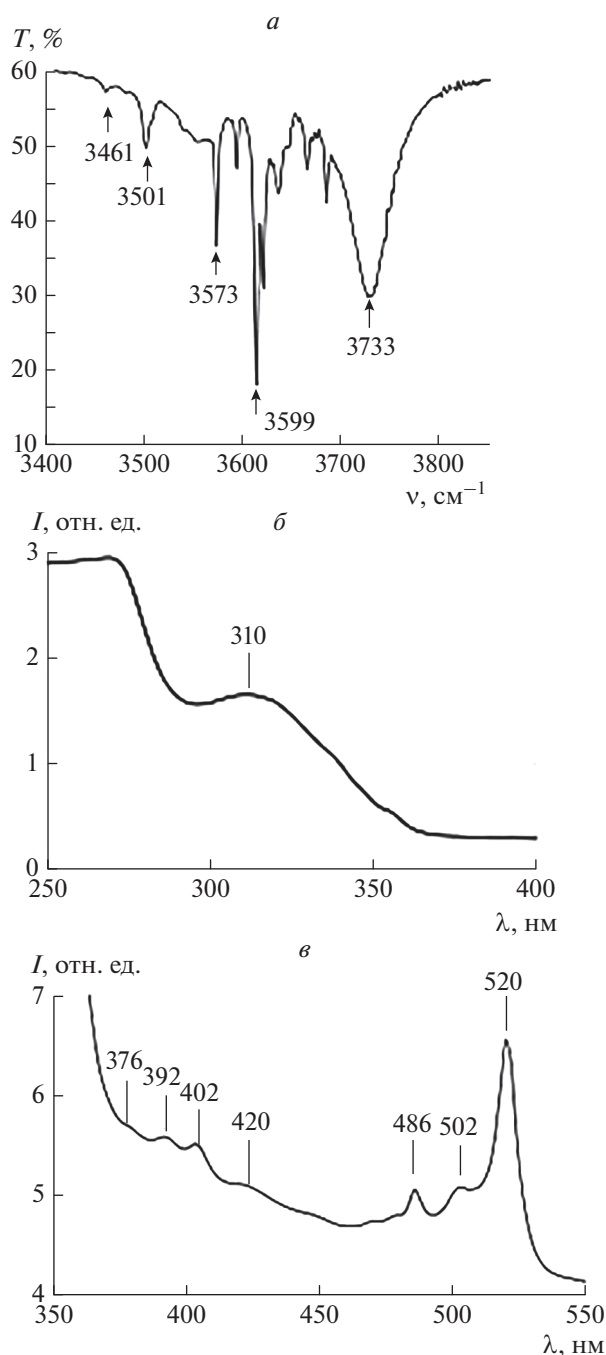


Рис. 1. ИК-спектр пропускания кристалла LiF–U, Mg, OH, γ -облученного при комнатной температуре до дозы $\sim 10^4$ Кл \cdot кг $^{-1}$; температура измерения 300 К (а); спектры поглощения кристалла LiF–U, Mg, OH в УФ (б) и видимой (в) областях при комнатной температуре.

UO₂(NO₃)₂ в количестве 0.05–0.1 вес. %. Содержание ионов магния и гидроксила в кристалле оценивали по ИК-спектрам “свободных” и “возмущенных” магнием ионов OH⁻ [20, 21]. Кристаллы были облучены γ -излучением источника Co⁶⁰ при комнатной температуре до дозы $\sim 10^4$ Кл \cdot кг $^{-1}$. Так-

же было проведено облучение кристаллов рентгеновским излучением (50 кВ, 10 мА, Cu) при температуре жидкого азота. Измерения ИК-спектров производили с помощью фурье-спектрометра Bruker Vertex 70. Измерения спектров поглощения в УФ и видимой областях производились на спектрометре UV-3600 Shimadzu. Спектры измеряли при комнатной температуре и температуре жидкого азота. С помощью спектрофлуориметра RF-5301PC фирмы Shimadzu исследовали спектры люминесценции образцов. Электронно-микроскопические изображения получали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL J1B 4500. Отжиг кристаллов проводили в вакуумируемой кварцевой трубке при остаточном давлении 10^{-2} Па, в муфельной печи ЭКПС-10 при температуре 650°C в течение 120 мин. После отжига кристалл охлаждался в вакууме до комнатной температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Колебательный ИК-спектр пропускания кристалла LiF–U, Mg, OH, γ -облученного при комнатной температуре до дозы $\sim 10^4$ Кл \cdot кг $^{-1}$, представлен на рис. 1а.

В спектре наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 3461 и 3501 см $^{-1}$ и набор полос, соответствующий известным полосам поглощения кристалла LiF–Mg, OH в области 3540–3760 см $^{-1}$. В классических работах Стоубе [20, 21] максимумы полос поглощения при 3571, 3591, 3610, 3623, 3636, 3663, 3690 см $^{-1}$ отнесены к ионам гидроксила OH⁻, в ближайших узлах с которыми находятся ионы магния Mg²⁺ и катионные вакансии V_c⁻. В полученном нами ИК спектре LiF–U, Mg, OH наблюдаются все полосы поглощения, описанные в [20, 21]. Все полосы, кроме 3461 и 3501 см $^{-1}$ наблюдаются также в исследованных нами кристаллах LiF без урана, но с контролируемой или неконтролируемой примесью магния.

Таким образом, из анализа спектра (рис. 1а) можно сделать вывод о том, что при совместном нахождении в расплаве соли LiF ионов урана, магния и гидроксила в кристалле преимущественно образуются комплексы Mg²⁺OH–V_c⁻, поглощающие в области 3540–3760 см $^{-1}$ и ионы “свободного” гидроксила в узлах замещения ионов фтора при 3733 см $^{-1}$. Ассоциации ионов гидроксила с урановыми комплексами могут соответствовать полосы 3461 и 3501 см $^{-1}$.

Для выяснения влияния магния и гидроксила на урановые центры в LiF нами были измерены спектры поглощения в УФ и видимой областях спектра при комнатной температуре (рис. 1б, 1в).

Анализируя спектры (рис. 1б, 1в) и сопоставляя положения полос поглощения урановых центров с известными полосами в литературе, можно определить влияние примесей, присутствующих в кристалле. В работе [11] указывается, что с увеличением концентрации урана линия 518.48 нм становится доминирующей линией, тогда как кристалл с добавлением 1.0 мол. % MgF_2 имеет наиболее интенсивную линию при 482.84 нм. В нашем кристалле урановых центров, включающих в себя примесь магния, существенно меньше, чем центров без магния. Об этом свидетельствует наличие наиболее интенсивной полосы в спектре при 520 нм (рис. 1в). Полоса в области, близкой к 482.84 нм, имеет меньшую интенсивность, но наличие этой полосы свидетельствует о присутствии примеси магния в кристалле и связи ее с урановым центром. Также в [11] сообщается, что при высоком содержании урана должны быть интенсивными линии поглощения 505.16 нм и 518.48 нм. В нашем случае широкая линия около 502 нм имеет небольшую интенсивность, что свидетельствует об умеренной концентрации урановых центров в кристалле, учитывая комнатную температуру измерения.

Поскольку в работе [15] предполагается, что линия поглощения 505.2 нм в спектре кристалла LiF:U, O связана с тетрагональным примесным центром, содержащим ион гидроксила, то, возможно, в состав урановых комплексов входит ион гидроксила.

С целью уточнения спектральных характеристик кристалла LiF:U с примесями гидроксила и магния были измерены спектры люминесценции этого кристалла (рис. 2а и 2б). В работе [16] сообщается, что при низком катионном содержании других, чем уран, примесей в люминесцентном спектре U^{6+} -центров доминируют 527.8 и 518.5 нм линии (центр I). Появляются новые линии в коротковолновой области (например, линии 482.9, 488.6, 492.0 или 499.3 нм) с увеличением катионного совместного легирования (урана и магния), оставляя, однако, центр I доминирующим. При высоком катионном легировании (около 1 мол. % MgF_2 в образце с 50 млн^{-1} урана) в спектре люминесценции при 77 К преобладает линия при 482.9 нм (центр III). Поляризационные измерения [11] показывают, что линия при 482.9 нм соответствует электрическому дипольному переходу и имеет парную линию (магнито-дипольный переход) при 486.7 нм (испускающий диполь вдоль $\langle 110 \rangle$). В спектре люминесценции, представленном нами (рис. 2а), доминирующей является полоса при 528 нм. Также присутствует втрое меньшая по интенсивности полоса при 488 нм. Небольшая по интенсивности линия 512 нм позволяет рассматривать наличие в кристалле третьего типа центра, связанного, возможно, с гид-

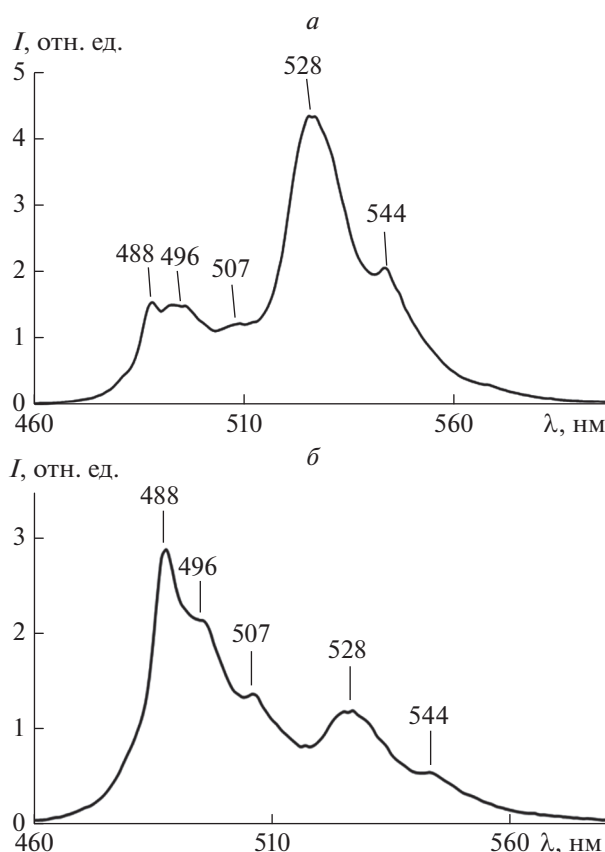


Рис. 2. Спектры люминесценции кристалла LiF-U, Mg, OH при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{макс}} = 364 \text{ нм}$ (а) и с $\lambda_{\text{макс}} = 448 \text{ нм}$ (б). Температура измерения 300 К.

роксидом. Несмотря на то, что измерения были проведены при комнатной температуре (рис. 2), наблюдаются совпадения областей длин волн полос свечения, выявленных нами, и групп узких полос, представленных в [16]. Это позволило нам идентифицировать типы урановых центров, присутствующих в исследуемых образцах.

Таким образом, в исследуемом нами кристалле по результатам люминесцентных измерений, проведенных при комнатной температуре, присутствуют три типа урановых центров свечения [9, 11, 16, 22]:

1) главный U^{6+} центр, излучающий при 518.5 и 527.8 нм и являющийся $(\text{UO}_5\text{F})^{5-}$ полностью зарядово-компенсированным C_{4v} -уранатным комплексом.

2) U^{6+} -центр, испускающий пару 482.9 и 486.7 нм, имеющий C_{2v} , $\langle 110 \rangle$ $(\text{UO}_6)^{6-}$ -структуру, ассоциированную с катионной примесью (магнием) (центр присутствует в меньшей концентрации и имеет линию в спектре 488 нм при комнатной температуре);

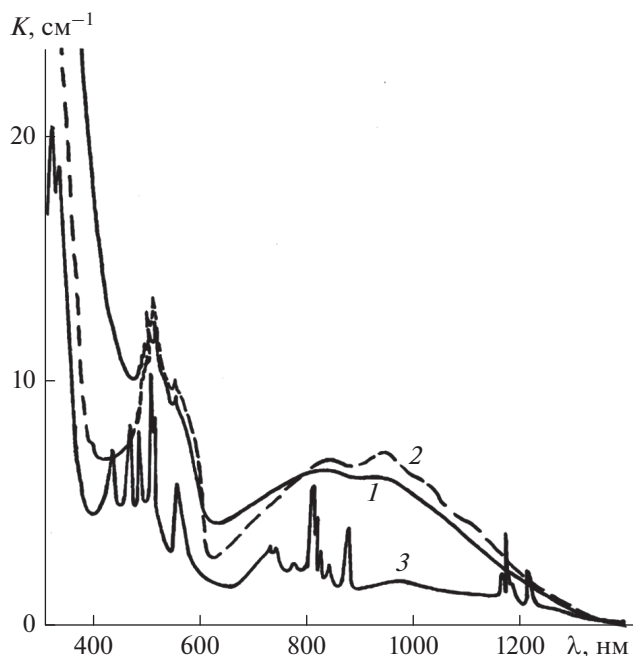


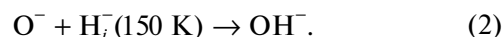
Рис. 3. Спектры поглощения кристалла LiF:U: рентгенизированного при 78 К в течение 45 мин (1); рентгенизированного при 78 К в течение 45 мин, отогретого до комнатной температуры (2); спектр поглощения кристалла CaF₂:U³⁺. T_{изм} = 78 К (3).

3) U⁶⁺-центр, излучающий пару 505.2 и 513.6 нм. Его концентрация увеличивается по сравнению с центром (1) при дополнительном OH⁻-легировании [16]. Этот центр, в основном, представляет собой комплекс (UO₅F)⁵⁻, связанный с некоторым дефектом или примесью (возможно, гидроксидом).

В научной литературе очень мало информации о радиационных преобразованиях урановых центров в LiF:U. Следует отметить только одну работу, посвященную этому вопросу [12], однако авторы не касаются рассмотрения механизма преобразования урановых центров. Нами было проведено низкотемпературное облучение с целью изучения первичных преобразований внутри уранового центра, исключая образование центров окраски за счет движения вакансий. На рис. 3 (кривые 1 и 2) представлен спектр поглощения кристалла LiF:U, облученного рентгеновским излучением при 78 К в течение 45 мин.

Из рис. 3 следует, что полоса F₂-центров отсутствует, однако наблюдается широкая полоса в области 470–620 нм, связанная с примесью урана. На ее фоне выделяются узкие линии, принадлежащие центрам шестивалентного урана. Среди них особо интенсивные линии 516 и 518 нм (центр (UO₅F)⁵⁻), хорошо проявляющаяся линия 505 нм, которая возросла при прогреве до 150 К (возмож-

но, урановый центр, связанный с гидроксидом). Возрастание линии при прогреве может быть обусловлено тем, что продукты радиационного распада гидроксила находились близко друг к другу вследствие азотной температуры облучения, а при нагревании до 150 К стали подвижными и восстановили ион гидроксила, входящего в урановый комплекс. Это могут быть следующие реакции:



Также рентгеновское облучение при 78 К привело к образованию в спектре поглощения широкой двугорбой полосы с выделяющимися максимумами при 880 и 1000 нм (рис. 3, кривая 1). Повышение температуры кристалла до температуры подвижности анионных вакансий не приводит к существенным изменениям в этой полосе (рис. 3, кривая 2), что указывает на чисто электронные процессы, приводящие к образованию этих центров поглощения, в частности это может быть перезарядка урановых центров за счет захвата электронов в процессе низкотемпературного облучения. Урановые центры в низковалентном состоянии U³⁺ изучали в щелочноземельных фторидах, в частности, на кристаллах CaF₂:U³⁺ получена лазерная генерация в ближней ИК-области спектра [23]. Спектр поглощения такого кристалла представлен на рис. 3 (кр. 3). Основные полосы поглощения трехвалентного уранового центра в CaF₂:U³⁺ хорошо совпадают с широкими полосами облученного LiF:U. При радиационном облучении кристалла LiF:U ионы U⁶⁺ захватывают электроны и меняют заряд. Таким образом, в кристалле могут появиться ионы U⁵⁺, U⁴⁺, U³⁺. Узкие линии поглощения в области 700–900 нм, свойственные иону U³⁺ в кристалле CaF₂:U, могут слиться в широкую полосу в облученном кристалле LiF:U, которая наблюдается на рис. 3 (кривые 1 и 2). Такое слияние может быть обусловлено более сильным электрон-фононным взаимодействием U³⁺-центра в кристаллической решетке LiF.

С целью выявления термической диффузии примеси урана была проведена термическая обработка кристаллов в вакууме при температуре 650°C. На рис. 4 представлено электронно-микроскопическое изображение поверхности кристалла LiF:U после отжига в течение 120 мин. На поверхности кристалла наблюдаются выпуклости в локальных областях размерами 10–20 мкм, на вершинах которых регистрируется высокое содержание урана (на рисунке в виде светлых областей). Таким образом, в процессе отжига в вакууме примесь урана выходит из кристалла на поверхность. В качестве механизма такой диффузии можно предположить вытеснение ионов урана

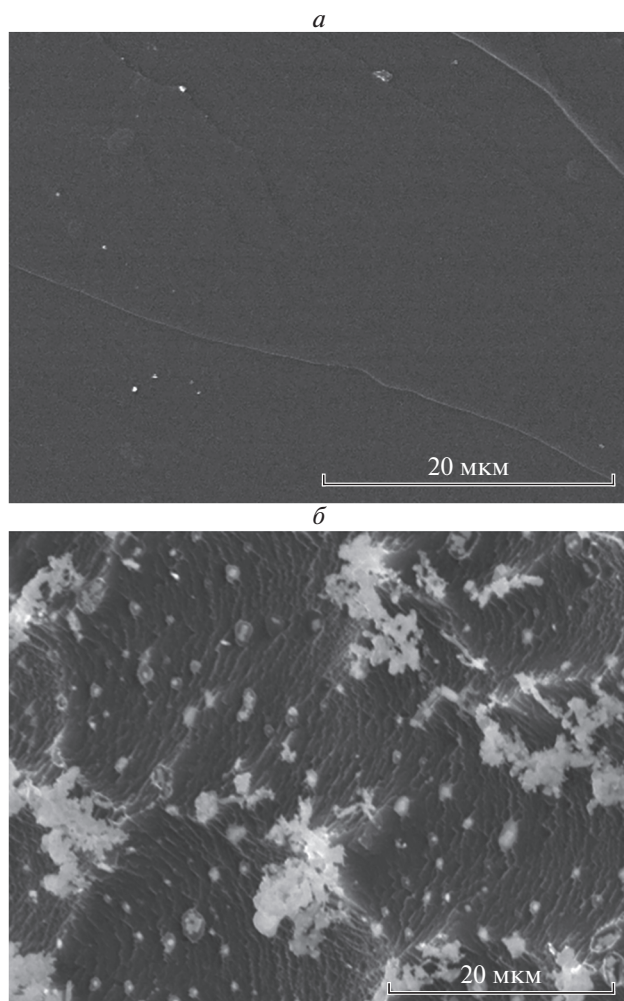


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение поверхности кристалла LiF:U до (а) и после отжига в вакууме при 650°C в течение 120 мин (б).

решеткой кристалла при потере зарядовой компенсации за счет удаления ионов кислорода в процессе вакуумного отжига. Потеря кислорода в процессе вакуумного отжига наблюдается и в других кристаллах, например, в LiNbO₃ отжиг в вакууме при 1000°C приводит к эффективному образованию кислородных вакансий, дающих широкую полосу поглощения, занимающую всю видимую область спектра [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы можно сделать выводы.

1) Наличие в расплаве соли LiF ионов урана, магния и гидроксидов приводит к образованию в кристалле преимущественно комплексов $Mg^{2+}OH^-V_c^-$, поглощающих в области 3540–3760 см⁻¹ и

ионов “свободного” гидроксидов в узлах замещения ионов фтора при 3733 см⁻¹. Ассоциации ионов гидроксидов с урановыми комплексами могут соответствовать полосы 3461 и 3501 см⁻¹.

2) Люминесцентные измерения, проведенные при комнатной температуре, позволили выявить три типа урановых центров свечения: $(UO_5F)^{5-}$ полностью зарядово-компенсированный уранатный комплекс C_{4v} , U^{6+} центр, имеющий C_{2v} , $\langle 110 \rangle$ $(UO_6)^{6-}$ -структуру, ассоциированную с катионной примесью (магнием) и U^{6+} -центр, представляющий собой $(UO_5F)^{5-}$ -комплекс, связанный с некоторым дефектом или примесью (возможно, гидроксидом).

3) Строение широкой двугорбой полосы поглощения с выделяющимися максимумами при 880 и 1000 нм, полученной вследствие рентгеновского облучения при 78 К, не изменяется при повышении температуры кристалла до температуры подвижности анионных вакансий, что указывает на чисто электронные процессы, приводящие к образованию соответствующих полосе центров поглощения. В частности, это может быть перезарядка урановых центров с ионом U^{6+} за счет захвата электронов в процессе низкотемпературного облучения.

4) Вследствие термической диффузии в вакууме при температуре 650°C примесь урана выходит из кристалла на поверхность. На поверхности кристалла наблюдаются микроразмерные области с повышенным содержанием урана. В качестве механизма термодиффузии можно предположить вытеснение ионов урана решеткой кристалла при потере зарядовой компенсации за счет удаления ионов кислорода в процессе вакуумного отжига.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nebogin S.A., Ivanov N.A., Bryukvina L.I. et al.* // Photon. and Nanostruc. Fundam. and Appl. 2018. V. 29. P. 36.
2. *Небогин С.А., Брюквина Л.И., Иванов Н.А., Зимин М.Д.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 4. С. 11.
3. *Небогин С.А., Брюквина Л.И., Иванов Н.А., Глазунов Д.С.* // Физика тв. тела. 2017. Т. 59. В. 6. С. 1119.
4. *Dauletbekova A., Lisitsyna L., Korepanov V. et al.* // Phys. Stat. Sol. C. 2013. V. 10. P. 263.
5. *Bryukvina L.* // J. Lumin. 2015. V. 162. P. 145.
6. *Martyshkin D.V., Fedorov A.V., Arumugam A. et al.* // Opt. Mater. Expr. 2012. V. 2. P. 1209.
7. *Bryukvina L.I., Pestryakov E.V., Kirpichnikov A.V., Martynovich E.F.* // Opt. Commun. 2014. V. 330. P. 56.
8. *Bryukvina L., Ivanov N., Nebogin S.* // J. of Phys. Chem. Sol. 2018. V. 120. P. 133.
9. *Feofilov P.P.* // Opt. and Spectros. 1959. V. 7. P. 493.

10. *Kaplyanskii A.A., Medvedev N.V., Moskvina N.A., Gavrilov O.D.* // J. Lumin. 1970. V. 1. P. 923.
11. *Runciman W.A., Wong E.Y.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 1838.
12. *Parrot R., Naud C.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. № 1. P. 137.
13. *Алешкевич Н.И., Красилов Ю.И., Сытько В.В.* // Журн. прикл. спектроскоп. 1982. Т. 37. № 4. С. 585.
14. *Runciman W.A., Srinivasan B., Richardson D.D.* // J. Lumin. 1984. V. 31/32. P. 163.
15. *Runciman W.A., Srinivasan B.* // Austral. J. Phys. 1988. V. 41. P. 611.
16. *Lupei A., Lupei V., Ursu I.* // J. of Phys. C: Sol. State Phys. 1985. V. 18. P. 6099.
17. *Лисицына Л.А., Путинцева С.Н., Лисицын В.М., Олешко В.И.* // Неорган. матер. 2008. Т. 44. № 6. С. 754.
18. *Лисицына Л.А., Олешко В.И., Путинцева С.Н., Лисицын В.М.* // Опт. и спектрос. 2008. Т. 105. № 4. С. 585.
19. *Lisitsyna L.A., Denisov G.S., Dauletbekova A.K. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 830. Art. no. 012156.
20. *Stoebe T.G.* // J. Phys. Chem. Sol. 1967. V. 28. № 8. P. 1375.
21. *Stoebe T.G.* // J. Phys. Chem. Sol. 1970. V. 31. P. 1291.
22. *Lupei V., Lupei A.* // Phys. Stat. Sol. B. 1979. V. 94. P. 301.
23. *Герлих П. и др.* Спектроскоп. свойства активир. лазерных крист. М.: Наука, 1966. 135 с.
24. *Ketchum J.L., Sweene K.L., Halliburton L.E.* // Phys. Lett. 1983. V. 94A. P. 450.