

Т.С. Королева, М.М. Кидибаев, К.М. Мусаев

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТИОННОЙ ПРИМЕСИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ LiF:U

*Исследовалось влияние второй примеси на фотостимулированную люминесценцию кристаллов фторида лития, легированного ураном. Полученные при исследовании влияния соактиваторов на спектры люминесценции активированных ураном кристаллов фторида лития, позволяют заключить, что примесь цинка способствует вхождению урана в кристаллическую решетку LiF.*

В работах [1-3] приводились результаты исследования влияния катионных примесей на спектры оптического поглощения кристаллов LiF:U. Влияние второй примеси на фото стимулированную люминесценцию кристаллов фторида лития,

легированного ураном, исследовано слабо. Активированные ураном кристаллы дают яркую люминесценцию. Примесь цинка в целом несколько повышает интенсивность люминесценции кристаллов, активированных ураном. При этом происходит перераспределение интенсивности обусловленных ураном линий люминесценции. Наблюдалось появление новой линии при 487 нм, интенсивность которой увеличивалась при увеличении концентрации цинка. Перераспределение интенсивности различных полос в спектре люминесценции обусловлено, вероятно, наличием примесных центров с ионами урана, в которых уран находится в окружении различных лигандов.

Изменение интенсивности линий люминесценции, обусловленных ионами урана, при введении в кристалл LiF:U соактиватора цинка

Положение максимумов в спектрах излучения (нм) и их отнесение к центрам свечения	Кристалл		
	LiF:U	LiF:U (0,01 мол.%)	LiF:U, Zn (0,1 мол.%)
ОН	490	не изм.	не изм.
ОН	M3		нов. 487
ОН	502	-	-
ОН	E2	505	не изм.
e <sub>01</sub> II	E2	507	не изм.
m <sub>00</sub> II	M2	514	-
m <sub>01</sub> II	M2	516	-
e <sub>00</sub> I	E1	518	-
m <sub>02</sub> II		520	++
e <sub>01</sub> I	E1	523	не изм.
e <sub>10</sub> II	E2	526	++
	M1	529	не изм.
не изм.		536	+
e <sub>1+0</sub> I	E1	540	+
e <sub>11</sub> I		543	не изм.

Анализ зависимости спектров люминесценции исследованных нами кристаллов LiF:U от концентраций соактиватора и литературные данные [4-7] позволяют высказать некоторые предположения о возможности образования различных типов урановых центров в этих кристаллах. Мы рассмотрели изменение наиболее интенсивных линий люминесценции. В таблице значками «+» и «-» обозначено соответственно усиление и ослабление линий в спектре люминесценции кристаллов с примесью цинка по сравнению с LiF:U. Приведено отнесение линий к раз-

личным центрам урана по данным авторов [4, 5] и [8, 9]. Римскими цифрами обозначены типы излучательных центров: I - центр  $UO_4F_2$ ; II - центр  $UO_5F$  (модель Феофилова); III -  $(UO_2)O_4$ . Буквами  $e_{pi}$  и  $m_{pi}$  обозначены линии электрической и магнитной серии, принадлежащие излучательному центру II типа; вторым индексом «i» отмечены длинноволновые спутники этих линий. Буквы  $E_n$  и  $M_n$  также обозначают линии электрической и магнитной серии, индекс «n» означает тип центра свечения по [4, 5].

Во всех ЩГК, выращенных на воздухе, образуются центры люминесценции, содержащие наряду с ионами урана и кислорода гидроксильную группу. Эти центры обуславливают появление в спектрах люминесценции кристаллов коротковолновых линий небольшой интенсивности [8, 9, 10]. Поскольку примесь цинка вводилась в виде соли  $Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , имеющей в своем составе кристаллизационную воду, то можно полагать, что в кристалле  $LiF:U$  с соактиватором – цинком образуется большое количество центров люминесценции, содержащих ионы  $OH$ , свечение которых приходится на коротковолновую область.

В спектре люминесценции кристаллов с примесью цинка наблюдается появление новой линии при 487 нм, которая отсутствует в спектрах кристаллов  $LiF:U$ . При увеличении концентрации цинка в кристалле интенсивность этой линии усиливается. Поскольку это коротковолновое свечение не наблюдается у кристаллов, активированных только одним ураном, можно полагать, что оно связано с наличием цинка в исследованных кристаллах. В работах [11, 12] показано, что у необлученных беспримесных кристаллов  $ZnS$  при температуре 80К наблюдается широкая интенсивная полоса фотолюминесценции с максимумом при 487 нм, обусловленная ионами цинка. Не исключено, что наряду с центрами урана, содержащими гидроксильную группу, в кристалле  $LiF:U$  с примесью цинка образуются центры люминесценции, в состав которых входит примесный ион цинка. Для определения возможной модели такого центра необходимы дополнительные исследования. Следует отметить, что для изменения симметрии урановых центров вторая примесь не обязательно должна быть связана непосредственно с ураном. Располагаясь во второй или даже в третьей координационной сфере, примесь металла может влиять на межатомные расстояния, прочность и другие свойства связей уран-кислород и, тем самым, менять симметрию центров урана [13-15].

Одновременно с возникновением новой линии при 487 нм в длинноволновой области спектра люминесценции кристаллов  $LiF:U, Zn$  происходит ослабление линий при 514, 516 и 518,5 нм. В длинноволновой области линии, обозначенные  $E1$  и  $M1$ , соответствуют электрической и магнитной сериям центра I типа, линии  $E2$  и  $M2$  – центру II типа. Для этих центров отнесение линий авторами [4, 5] и [8, 9] совпадают, причем в [8, 9] дан более глубокий анализ спектра. Интенсивных линий в спектре люминесценции, относящихся к III типу центров свечения мы не обнаружили. Вероятно, они отсутствуют или их концентрация в наших образцах мала.

Исходя из вышесказанного, мы пришли к выводу, что линия при 514 нм является головной линией магнитной серии основного центра свечения, который по модели Феофилова соответствует центру II типа. Линия при 516 нм является спутником головной линии магнитной серии и обусловлена взаимодействием основного электронного перехода с резонансными акустическими колебаниями. Ос-

тальные линии спектра, относящиеся к этому центру свечения, несколько усиливаются. Линия при 518,5 нм, являющаяся одной из самых интенсивных в спектре кристалла LiF:U, при введении примеси цинка становится почти незаметной. Она относится к центру I типа. Остальные линии спектра, обусловленные свечением этого центра, не меняют своей интенсивности. Таким образом, при введении соактиватора цинка в кристаллическую решетку LiF:U, происходит перераспределение интенсивностей головных линий электрической и магнитной серии и их спутников, принадлежащих излучательному центру  $UO_5F$ .

В исследованных кристаллах практически отсутствуют центры I типа  $UO_4F_2$  (сильное ослабление линии при 518,5), которые при температуре 80K имеют высокую интенсивность полос поглощения [1, 2], но слабую люминесценцию. Вероятно, именно уменьшением концентрации таких центров можно объяснить ослабление полос поглощения урана в исследованных кристаллах при добавлении соактиватора цинка и наблюдающееся при этом усиление люминесценции. Так как в кристаллах с примесью цинка по сравнению с кристаллами LiF:U резко уменьшается концентрация центров I типа, имеющих сильное поглощение, то интенсивность полос в спектре поглощения LiF:U, Zn уменьшается. Усиление свечения этих кристаллов объясняется увеличением концентрации центров второго типа –  $UO_5F$ , происходит рост интенсивности линий при 520, 526, 536 и 540 нм.

Результаты, полученные при исследовании влияния соактиваторов на спектры люминесценции активированных ураном кристаллов фторида лития, позволяют заключить, что примесь цинка способствует вхождению урана в кристаллическую решетку LiF.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Алыбаков А.А., Джапарова С.А., Кидибаев М.М., Королева Т.С. Изменение зарядового состояния примесных ионов U в кристаллах LiF:U, Me. // Конференция по радиационной физике и химии неорганических материалов. РФХ-8. Тез. докл. – Томск, 1993. – С.34-35.
2. Koroleva T.S., Umurzakov B.S., Kidibaev M.M. Thermal destruction of centers due to uranium ions in X-irradiated LiF:U, Me single crystals. // International conference "Advanced optical materials and devices". – Riga, 1996. – P.137.
3. Alubakov A.A., Gubanova V.A., Kidibaev M.M. Anomalous change of absorption spectra of X-irradiated LiF:U and LiF:U,Na crystals when heating. // Phys.Stat/Sol. (b), 1986/ -v.135. -№1. –P.R49-R95.
4. Алешкевич Н.И., Красилов Ю.И., Сытько В.В. Спектрально-люминесцентные свойства и природа центров свечения в кристаллах LiF:U(VI). // Ж. прикл. спектроскопии. -1982. –Т.37. -№4. –С.585-591.
5. Алешкевич Н.И., Сытько В.В., Красилов Ю.И., Титков Е.Ф. Люминесценция октаэдрических центров U(VI) в кристалле NaF. // Оптика и спектроскопия, 1983. –Т. 54. -№2. –С. 279-284.
6. Харитонов Ю.Я., Князева Н.А. Теоретический анализ колебаний уранильных комплексов типа  $UO_2X_4$  с квадратным основанием в экваториальной плоскости. // Ж. неорганич. химии. -1966. –Т.11. –Вып.12. –С.2700-2712.

7. Lupei V., Lupei A.K. On the nature of U centres in LiF. // *Phys.Stat.Sol.*, 1979. –V.V.94. –P.301-307.

8. Алыбаков А. Образование, строение и свойства сложных примесных и радиационных центров в ионных кристаллах. –Дис. на соискан. ученой степени доктора физ.-мат. наук. –Фрунзе, 1984. –358с.

9. Денисов Г.С. Исследование радиационных дефектов в примесных монокристаллах фторидов лития и натрия. –Дис. на соискан. ученой степени кандидата физ.-мат. наук. –Фрунзе, 1982. –176с.

10. Каплянский А.А., Москвин Н.А. Пьезоспектрическое исследование центров люминесценции кристаллов щелочных фторидов, активированных шестивалентным ураном. // *Оптика и спектроскопия*. -1963. –Т.14. –Вып.5. –С.676-686.