

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ УРАНА В МОНОКРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА

А. М. Морозов, Л. Г. Морозова и П. П. Теофилов

Спектры поглощения и люминесценции монокристаллов  $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{VI}}\text{UO}_4$  ( $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; \text{Me}^{\text{VI}} = \text{Mo}, \text{W}$ ), активированных ураном, исследованы в интервале температур 300—4.2° К. Обнаружена линейчатая структура низкотемпературных спектров красного свечения, приписываемого тетраэдрическим комплексам  $\text{UO}_4^{2-}$ . У кристаллов  $\text{BaMe}^{\text{VI}}\text{O}_4\text{-U}$ , кроме красного свечения, наблюдается желто-зеленое свечение с характерным для уранила линейчатым электронно-колебательным спектром.

### Введение

Огромная литература, посвященная исследованию люминесценции шестивалентного урана, относится почти исключительно к ярко люминесцирующим соединениям, содержащим группу уранила  $\text{UO}_2^{2+}$ . Значительно слабее изучены тетраэдрические комплексы  $\text{UO}_4^{2-}$ , которым посвящены лишь единичные исследования. Предположение о том, что с этими комплексами следует связывать красную люминесценцию активированных ураном вольфраматов щелочно-земельных металлов, было высказано, по-видимому, впервые, Креггером [1], а затем Гарликом [2], исследовавшими порошкообразные люминофоры. В дальнейшем аналогичные люминофоры на основе вольфраматов и молибдатов исследовались в работе Гобрехта и Вейсса [3], показавших, что ряд противоречий, имевшихся в предыдущих исследованиях, связан с различием в условиях приготовления изучавшихся объектов.

В нашей работе исследовались активированные ураном монокристаллы молибдатов и вольфраматов металлов II группы общей формулы  $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{VI}}\text{O}_4$  ( $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; \text{Me}^{\text{VI}} = \text{Mo}, \text{W}$ ), обладающие структурой шеелита. Исследование монокристаллов, а не поликристаллических порошков, обладает рядом преимуществ, связанных как с большей определенностью системы (роль поверхностных явлений становится несущественной), так и с возможностью использования поляризационных методов наблюдения.<sup>1</sup> Другой особенностью нашей работы было использование низких температур, включая гелиевые, при которых, как оказалось, в спектрах некоторых образцов появляется чрезвычайно резкая структура.

### Выращивание монокристаллов

Исследованные нами монокристаллы выращивались путем вытягивания из расплава на воздухе в установке с индукционным нагревом платинового (или платино-родиевого) тигля. Применявшиеся скорости вытягивания находились в диапазоне 5—15 мм/час. Методика выращивания не отличалась от описанной ранее [5].

Активатор вводился в расплав в количестве от 0.05 до 1.5 ат. % в виде окисла  $\text{UO}_3$ , а в ряде случаев в виде эквимольной смеси  $\text{UO}_3 + \text{Me}^{\text{IV}}\text{O}$ .

<sup>1</sup> В литературе имеется только одно упоминание о введении урана в монокристаллы вольфрамата кальция [4] и о красной люминесценции этих кристаллов при 77° К.



од

Истинное содержание активатора в кристаллах не определялось, однако оно было, по-видимому, существенно ниже номинального. При максимальных концентрациях активатора кристаллы приобретали слабую розовую окраску.

Таким образом нами были получены активированные ионом  $U^{6+}$  монокристаллы  $CaMoO_4$ ,  $CaWO_4$ ,  $SrMoO_4$ ,  $SrWO_4$  и  $BaWO_4$ , а также  $LaNa(MoO_4)_2$  хорошего оптического качества. Монокристаллы  $BaMoO_4$

48.0

Са,  
тур  
рас-  
лов  
рак-

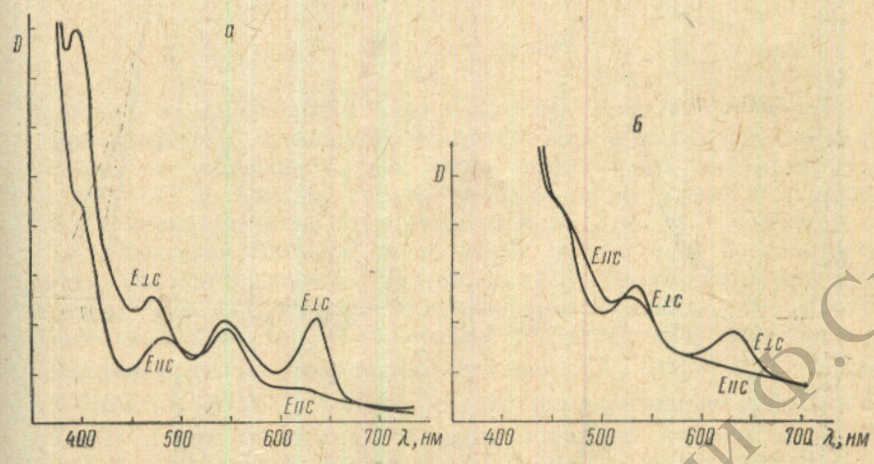


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов  $SrWO_4-U$  (а) и  $BaWO_4-U$  (б).  $T=300^\circ K$ .

дии

нес-

счи-

сва-

ими

ан-

но,

зав-

сно-

об-

пре-

ния

ри-

улы

рой

ких

пре-

ест-

дов

ние

ось,

дук-

два-

ати-

мтя-

ния

виде

иО.

аллы

К.

(независимо от присутствия активатора) сильно растрескиваются, что не позволило получить образцы, пригодные для записи спектров поглощения. Выращиванию монокристаллов предшествовали опыты по керамическому синтезу активированных ураном порошков молибдатов  $Me^{II}MoO_4$ . Во всех случаях (за исключением  $CaMoO_4-U$ ) полученные образцы обнаруживали зеленую люминесценцию, типичную для иона уранила.  $CaMoO_4-U$  люминесцировал в красной области, причем спектр свечения был идентичен спектру люминесценции монокристаллов. Монокристаллы молибдата и вольфрамата свинца активировать ураном не удалось. В молибдат кадмия уран входит также плохо и активировать кристаллы удавалось только при высоких скоростях роста, что не позволяло получать однородные образцы.

Все монокристаллы молибдатов и вольфрамов кальция, стронция и бария обнаруживают чрезвычайно яркую красную люминесценцию. У  $BaMe^{VI}O_4$ , кроме того, наблюдается характерная зеленая люминесценция уранила.

### Спектры поглощения

Спектры поглощения монокристаллов  $Me^{II}Me^{VI}O_4-U$  при комнатной температуре представляют собой ряд широких полностью или частично поляризованных полос, расположенных в видимой и ближней ультрафиолетовой области спектра.<sup>2</sup> В качестве примера на рис. 1 приведены спектры поглощения кристаллов  $SrWO_4-U$  и  $BaWO_4-U$ , обнаруживающие большое сходство между собой. При понижении температуры до азотной и гелиевой на длинноволновом крае спектров поглощения активированных ураном кристаллов стронциевых и бариевых шеелитов появляется ряд узких полностью поляризованных линий, наиболее длинноволновые из которых резонансны с наиболее коротковолновыми линиями в спектрах люминесценции.

<sup>2</sup> Монокристаллы типа шеелита, не содержащие урана, не имеют полос в этих частях спектра.



## Спектры люминесценции

Спектры люминесценции всех исследованных  $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{VI}}\text{O}_4\text{-U}$  расположены в области 625—750 нм и представляют собой при комнатной температуре широкие бесструктурные полосы. Ширина полос в ряду щелочноземельных молибдатов и вольфраматов уменьшается при переходе от

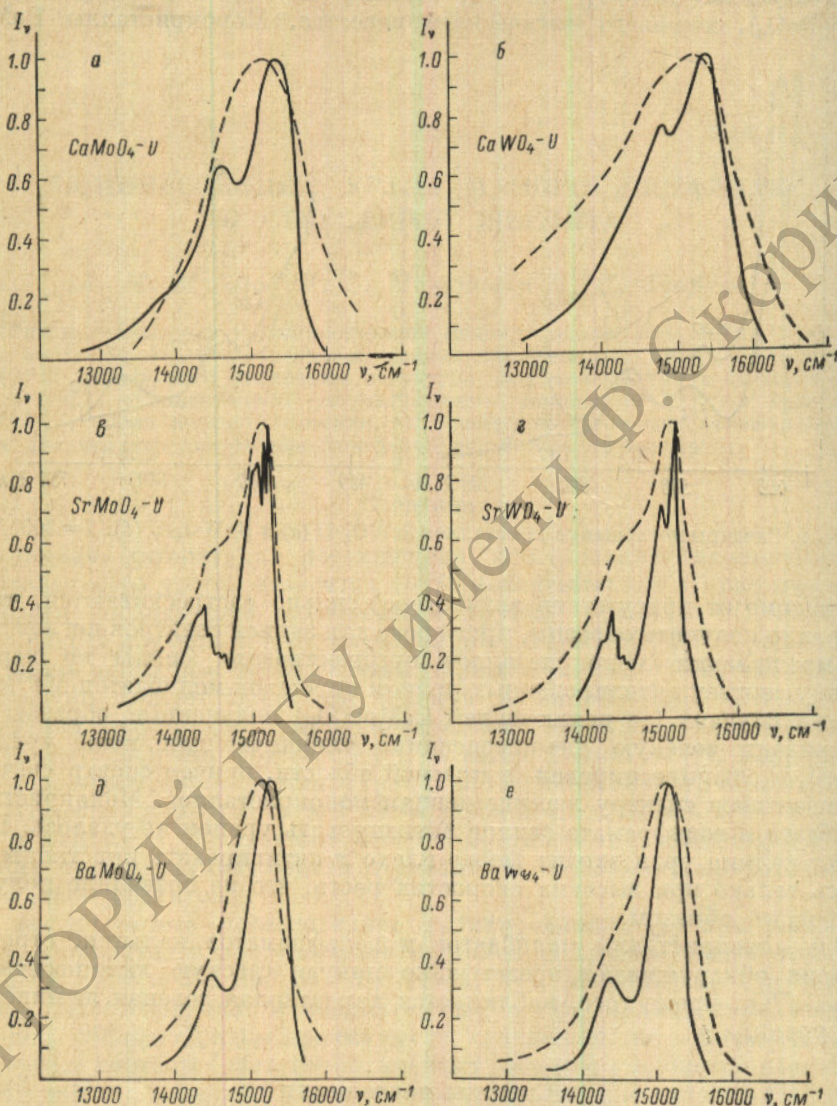


Рис. 2. Спектры люминесценции кристаллов  $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{VI}}\text{O}_4\text{-U}$ . Сплошные кривые — 77° К, штриховые кривые — 300° К.

кальциевых соединений к бариевым. Максимальную ширину имеет полоса люминесценции кристалла  $\text{LaNa}(\text{MoO}_4)_2\text{-U}$ , что несомненно связано со структурной разупорядоченностью двойных шеелитов [6]. При понижении температуры в спектрах происходят существенные изменения, причем характер этих изменений определяется катионом  $\text{Me}^{\text{II}}$  и почти не зависит от  $\text{Me}^{\text{VI}}$ . В связи с этим целесообразно при описании спектров рассматривать отдельно кристаллы с различными  $\text{Me}^{\text{II}}$ .

### $\text{CaMoO}_4$ и $\text{CaWO}_4$

В соответствии с тем, что наблюдается у порошкообразных люминофоров [1-3], при комнатной температуре красная люминесценция урана в  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{CaWO}_4$  сильно потушена. При 77° К люминесценция стано-



вится весьма интенсивной. Спектр ее состоит при 77° К из двух слабо разрешенных полос с максимумами около 652 и 684 нм у  $\text{CaMoO}_4\text{-U}$  и 648 и 674 нм у  $\text{CaWO}_4\text{-U}$  (рис. 2, а, б). Тонкая структура в спектрах не появляется даже при охлаждении до 4.2° К. Довольно резкие коротковолновые границы спектров люминесценции при 4.2° К расположены около 641 ( $\text{CaMoO}_4$ ) и 632 ( $\text{CaWO}_4$ ) нм, т. е. при переходе от молибдата к вольфраму имеет место коротковолновое смещение на  $\sim 220 \text{ см}^{-1}$ .

### $\text{SrMoO}_4$ и $\text{SrWO}_4$

Красная люминесценция урана в этих основах чрезвычайно ярка уже при комнатной температуре, причем, как и в кальциевых основах, в спектрах ее наблюдаются две слабо разрешенные бесструктурные полосы. При 77° К, однако, спектр люминесценции урана в стронциевых основах становится резко структурным (рис. 2, в, г) — в области обеих полос наблюдается большое число узких линий. Еще более отчетливой структура становится при 4.2° К (рис. 3, а, б). При этом спектры приобретают типичный для многих активированных кристаллов электронно-колебательный характер. «Головными» (бесфононными) линиями в спектрах являются узкие резонансные дублеты 6567.0/6573.9 Å ( $\text{SrMoO}_4$ ) и 6583.5/6590.6 Å ( $\text{SrWO}_4$ ). Таким образом, при переходе от  $\text{SrMoO}_4$  к  $\text{SrWO}_4$  «головные» линии смещаются в длинноволновую сторону на  $\approx 16.5 \text{ Å}$  ( $\approx 39 \text{ см}^{-1}$ ). Компоненты дублетов практически полностью поляризованы, причем длинноволновые ( $\lambda_0$ ) наблюдаются только в спектре с колебаниями электрического вектора, перпендикулярными оси  $c$  кристаллов ( $\sigma$ -спектр), а коротковолновые — в спектре с колебаниями, параллельными  $c$  ( $\pi$ -спектр). Расстояние между компонентами дублетов составляет  $\approx 16 \text{ см}^{-1}$ , так что при 4.2° К в спектрах люминесценции коротковолновые компоненты «вымораживаются» и наблюдаются лишь в спектрах поглощения.

В более длинноволновой части спектра, в области второй широкой полосы высокотемпературного спектра, при гелиевых температурах наблюдается вторая электронно-колебательная последовательность линий и полос. «Головные» линии ( $\lambda_0$ ) в этих длинноволновых группах расположены при 6902.3 Å ( $\text{SrMoO}_4$ ) и 6924.0 Å ( $\text{SrWO}_4$ ), т. е. отстоят от «головных» линий коротковолновых групп на 328.4 Å ( $724 \text{ см}^{-1}$ ) и 333.4 Å ( $730 \text{ см}^{-1}$ ) соответственно.

Колебательная структура полос люминесценции чрезвычайно схожа у кристаллов  $\text{SrMoO}_4\text{-U}$  и  $\text{SrWO}_4\text{-U}$ . В обоих спектрах наблюдаются многочисленные линии, отстоящие от «головных» на 60—160  $\text{см}^{-1}$ , резкие линии (на рис. 3 обозначены  $\alpha$ ) с  $\Delta\nu \approx 247 \text{ см}^{-1}$  и диффузные с  $\Delta\nu \approx 290$ —300  $\text{см}^{-1}$ . Во второй группе характерные для обоих кристаллов значения  $\Delta\nu \approx 68, 90, 130 \text{ см}^{-1}$ . Сходство структуры в первых и вторых группах линий отсутствует.

Спектры люминесценции, как и спектры поглощения, практически полностью поляризованы. При 4.2° К все линии люминесценции, поляризованы таким образом, что колебания осуществляются перпендикулярно оси  $c$  кристаллов ( $\sigma$ -спектр). Исключение составляют довольно интенсивные линии, отстоящие на  $\approx 60$ —70  $\text{см}^{-1}$  в коротковолновую сторону от «головных» линий вторых групп, но не «вымораживающиеся» даже при 4.2° К (на рис. 3 они обозначены  $\pi$ ).

При 77° К в спектрах люминесценции появляются линии, соответствующие переходам из возбужденных состояний, отстоящих на 16  $\text{см}^{-1}$  от нижайших. Эти линии обнаруживают поляризацию противоположного знака (колебания вдоль оси  $c$ ,  $\pi$ -спектр). Наиболее коротковолновые линии в спектрах люминесценции, соответствующие резонансным переходам с уровней, расположенных на  $\approx 160 \text{ см}^{-1}$  выше нижайших и час- тично заселяемых при 77° К, наблюдаются в  $\sigma$ -спектре.



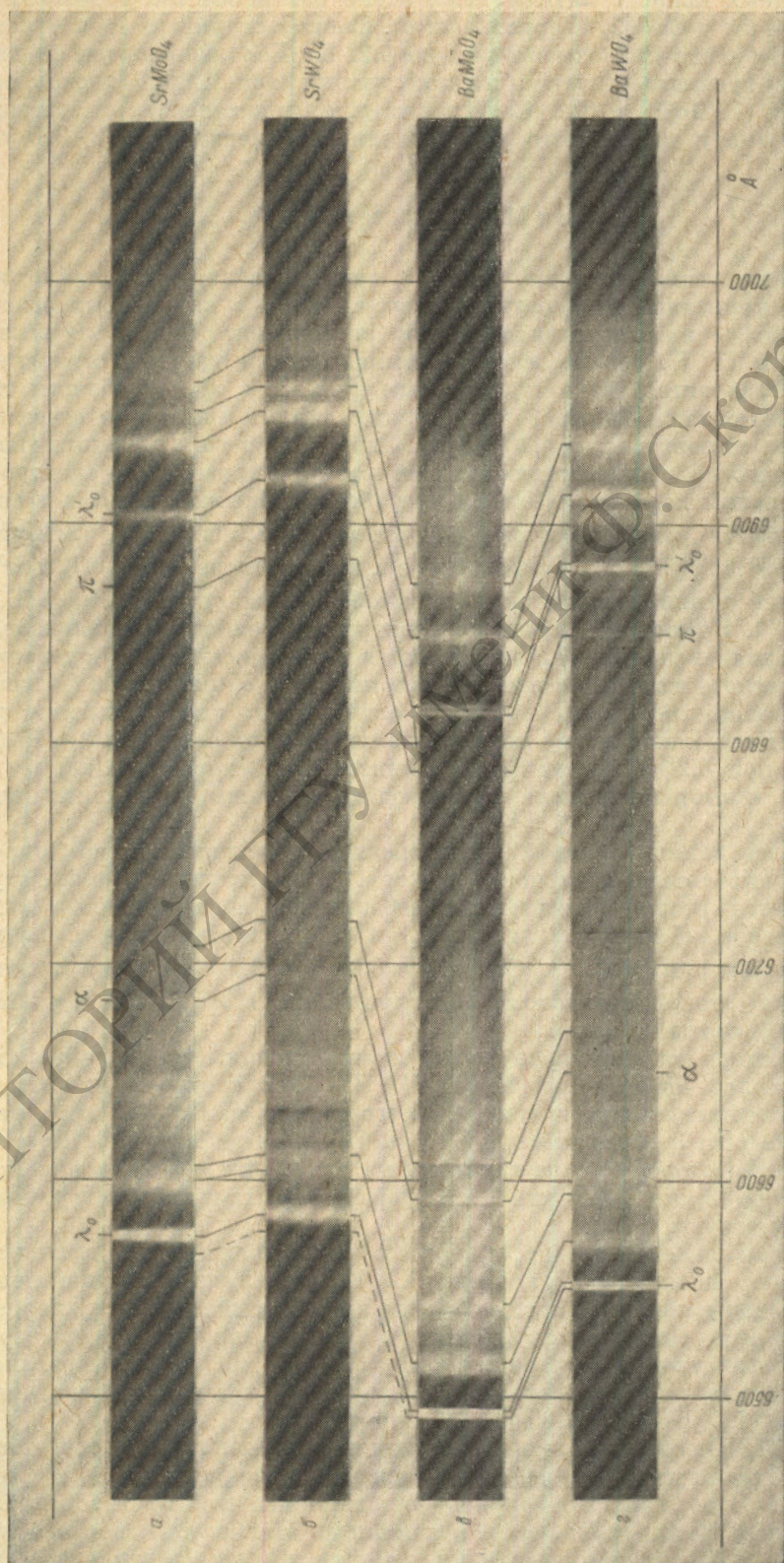


Рис. 3. Спектры люминесценции урана в молибдатах и вольфраматах стронция и бария.  $T = 4.2^\circ \text{K}$ .



Сравнение  $\pi$ - и  $\sigma$ -спектров люминесценции со спектром, наблюдаемым вдоль оси  $c$  (A-спектр), показывает, что картина пространственного распределения излучения соответствует электрическим диполям.

### ВаМоО<sub>4</sub> и ВаWO<sub>4</sub>

Как и в стронциевых основах, в этих кристаллах красная люминесценция урана наблюдается и при комнатной температуре, однако отчетливая структура спектров, практически отсутствующая при 77° К (рис. 2,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ), появляется только при охлаждении кристаллов до гелиевых температур. Общий характер этой структуры чрезвычайно схож с наблюдаемым в стронциевых основах, в то же время расстояние между компонентами резонансных дублетов здесь значительно меньше (8 см<sup>-1</sup> у ВаМоО<sub>4</sub> и 5 см<sup>-1</sup> у ВаWO<sub>4</sub>), так что даже при 4.2° К наблюдается излучение с обеих компонент нижайшего возбужденного состояния (рис. 3,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ).

Резонансные дублеты в кристаллах ВаWO<sub>4</sub>-U смещены относительно аналогичных дублетов в ВаМоО<sub>4</sub>-U в длинноволновую сторону на  $\approx 55$  Å ( $\approx 127$  см<sup>-1</sup>), т. е. существенно сильнее, чем в стронциевых основах при аналогичном изменении анниона.

«Головные» дублеты длинноволновых групп отстоят от резонансных дублетов на 720 (ВаМоО<sub>4</sub>) и 728 (ВаWO<sub>4</sub>) см<sup>-1</sup>.

Сравнение структуры спектров позволяет без труда выявить «аналогичные» линии, наблюдаемые как в бариевых, так и в стронциевых основах. Таковы, например, резкие линии ( $\alpha$ ), смещенные в ВаМе<sup>VI</sup>О<sub>4</sub> на 223 см<sup>-1</sup> от  $\nu_0$ . Некоторые из «аналогичных» линий показаны на рис. 3. Сводка данных об основных линиях в спектрах люминесценции содержится в табл. 1.

Длительность красной люминесценции урана в исследованных кристаллах в интервале температур 4.2—300° К была оценена с помощью импульсного тауметра и оказалась равной (у непотушенных образцов)  $(1-2) \cdot 10^{-5}$  сек.<sup>3</sup>

### Люминесценция уранила в монокристаллах ВаМе<sup>VI</sup>О<sub>4</sub>

Как уже отмечалось, в кристаллах ВаМоО<sub>4</sub> и ВаWO<sub>4</sub>, активированных ураном, наряду с красной люминесценцией наблюдается интенсивное зеленое свечение, характерное для иона уранила (UO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>. При 4.2° К спектр этого свечения состоит из большого числа узких линий, образующих несколько групп с повторяющейся структурой (табл. 2 и 3).

В спектре ВаМоО<sub>4</sub>-U может быть отмечено по крайней мере четыре таких группы, причем частоты «головных» (бесфононных) линий в этих группах хорошо описываются формулой

$$\nu_n = (17842 - n \cdot 722) \text{ см}^{-1}.$$

Частота 722 см<sup>-1</sup>, характеризующая расстояние между соседними группами, может быть интерпретирована как частота полносимметричных валентных колебаний O=U=O. Структура внутри групп определяется, по-видимому, как локальными колебаниями (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> — лиганд), так и взаимодействием с фононным спектром кристалла. Наиболее характерные частоты этих колебаний, проявляющиеся в большей части групп, имеют значения  $\Delta \nu \approx 41, 55, 102, 147, 215, 290, 380, 557$  см<sup>-1</sup>. С коротковолновой стороны от бесфононных линий в спектрах люминесценции наблюдаются довольно интенсивные линии, отстоящие на расстояния, превышающие  $kT$  (3 см<sup>-1</sup> в первой группе и 20—30 см<sup>-1</sup> в последующих группах). Интерпретация этих линий не очевидна.

<sup>3</sup> Авторы признательны А. М. Ткачук, выполнившей измерения длительности люминесценции. Подробные результаты этих измерений будут приведены в другом месте.



Таблица 1  
Спектр люминесценции  $\text{Me}^{II}\text{Me}'\text{VO}_4\text{-U}^{6+}$ ,  $T=4.2^\circ\text{K}$

| $\text{SrMoO}_4$  |  |  | $\text{SrWO}_4$  |  |  | $\text{BaMoO}_4$   |  |  | $\text{BaWO}_4$  |   |  |     |
|---|--|--|--|--|--|--|--|--|--|---|--|-----|
| $\lambda$ , Å   | $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$   | $\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$   | $\lambda$ , Å  | $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$   | $\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$   | $\lambda$ , Å  | $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$   | $\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$   | $\lambda$ , Å  | $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$  | $\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$   |     |
| $R \left\{ \begin{array}{l} 6505.4^* \\ 6567.0^* \\ 6573.9 \\ 6598.0 \\ 6604.6 \\ 6613.9 \\ 6622.4 \\ 6629.3 \\ 6638.0 \\ 6645.8 \\ 6661.0 \\ 6681.8 \\ 6704.3 \\ 6873.5 \end{array} \right.$ | 15372<br>15228<br>$\nu_0=15212$<br>15156<br>15141<br>15120<br>15102<br>15084<br>15065<br>15047<br>15013<br>14966<br>14916<br>14549 | -160<br>-16<br>0<br>56<br>71<br>92<br>110<br>128<br>147<br>165<br>199<br>246<br>296<br>-61 | 6521.3*<br>6583.5*<br>6590.6<br>6610.7<br>6617.8<br>6625.4<br>6641.8<br>6646.5<br>6650.4<br>6663.1<br>6680.8<br>6700.0<br>6719.0<br>6888.9 | 15334<br>15189<br>15173<br>15127<br>15114<br>15094<br>15056<br>15046<br>15037<br>15008<br>14968<br>14925<br>14883<br>14516 | -161<br>-16<br>0<br>46<br>62<br>79<br>147<br>127<br>136<br>165<br>205<br>248<br>290<br>-73 | 6422.0<br>6488.8<br>6492.0<br>6512.5<br>6533.0<br>—<br>6540.7<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>— | 15571<br>15411<br>15403<br>15355<br>15307<br>—<br>15289<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>— | -168<br>-8<br>0<br>48<br>96<br>—<br>114<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>— | 6476.6<br>6544.1<br>6546.3<br>6565.7<br>6586.7<br>—<br>6595.3<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>— | 15440<br>15281<br>15276<br>15231<br>15182<br>—<br>15162<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>— | -164<br>-5<br>0<br>45<br>94<br>—<br>114<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>—<br>— |     |
| $\lambda'_0=6902.3$<br>6934.7<br>6949.9<br>6965.3   | $\nu'_0=14488$<br>14420<br>14389<br>14357  | —<br>68<br>99<br>131   | 6924.0<br>6956.2<br>6966.8<br>6983.8<br>6998.8   | 14443<br>14376<br>14354<br>14319<br>14288  | —<br>67<br>89<br>124<br>155  | 6807.5<br>6810.6<br>6841.4<br>6846.5<br>6865.7<br>6890.0<br>6916.1                               | 14690<br>14683<br>14617<br>14606<br>14565<br>14514<br>14459                                | -7<br>0<br>66<br>77<br>118<br>169<br>224                                   | 6871.7<br>6873.9<br>6904.1<br>6914.1<br>6930.0<br>6960.8<br>6980.6                               | 14553<br>14548<br>14484<br>14463<br>14430<br>14366<br>14325                           | -5<br>0<br>64<br>85<br>118<br>182<br>223                                   |     |
| $\nu_0 - \nu'_0 = 724$  |  |  |  |  |  |  | 730  |  |  | 720   |  | 728 |



\* По спектрам поглощения.

Таблица 2  
Спектр люминесценции ВаМоО<sub>4</sub>·У<sup>6+</sup>, T = 4,2° К

| 1 группа      |                          |                                | 2 группа      |                          |                                | 3 группа      |                          |                                | 4 группа      |                          |                                |
|---------------|--------------------------|--------------------------------|---------------|--------------------------|--------------------------------|---------------|--------------------------|--------------------------------|---------------|--------------------------|--------------------------------|
| $\lambda$ , Å | $\nu$ , см <sup>-1</sup> | $\Delta\nu$ , см <sup>-1</sup> | $\lambda$ , Å | $\nu$ , см <sup>-1</sup> | $\Delta\nu$ , см <sup>-1</sup> | $\lambda$ , Å | $\nu$ , см <sup>-1</sup> | $\Delta\nu$ , см <sup>-1</sup> | $\lambda$ , Å | $\nu$ , см <sup>-1</sup> | $\Delta\nu$ , см <sup>-1</sup> |
| —             | —                        | —                              | 5830.7        | 17150                    | -32                            | 6087.3        | 16428                    | -31                            | —             | —                        | —                              |
| —             | —                        | —                              | 5834.3        | 17140                    | -22                            | 6091.2        | 16417                    | -20                            | 6370.0        | 15699                    | -24                            |
| 5601.9        | 17851                    | -9                             | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5604.7        | 17842                    | 0                              | 5841.8        | 17118                    | 0                              | 6098.8        | 16397                    | 0                              | 6379.6        | 15675                    | 0                              |
| 5617.7        | 17801                    | 44                             | 5856.3        | 17078                    | 42                             | 6113.4        | 16357                    | 40                             | 6392.4        | 15643                    | 32                             |
| 5624.5        | 17789                    | 53                             | 5861.3        | 17061                    | 57                             | 6119.9        | 16340                    | 57                             | 6404.6        | 15614                    | 61                             |
| 5625.0        | 17778                    | 64                             | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5629.2        | 17765                    | 77                             | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5637.7        | 17741                    | 101                            | 5876.7        | 17016                    | 102                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5651.0        | 17696                    | 146                            | 5892.7        | 16970                    | 148                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5672.9        | 17628                    | 215                            | 5916.3        | 16902                    | 216                            | 6179.3        | 16183                    | 214                            | —             | —                        | —                              |
| 5696.8        | 17553                    | 289                            | 5942.4        | 16828                    | 290                            | 6209.5        | 16104                    | 293                            | —             | —                        | —                              |
| 5701.8        | 17538                    | 304                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5713.0        | 17504                    | 338                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5721.5        | 17478                    | 364                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5726.8        | 17462                    | 380                            | 5974.9        | 16737                    | 381                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5732.8        | 17444                    | 398                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5753.1        | 17382                    | 460                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5769.6        | 17332                    | 510                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5785.3        | 17275                    | 557                            | 6038.3        | 16561                    | 557                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5793.0        | 17262                    | 580                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |

ИМЕНИ Ф. СКОРИН



Таблица 3

Спектр люминесценции  $\text{BaWO}_4\text{-U}^{6+}$ ,  $T=4.2^\circ\text{K}$ 

| 1-я группа    |                          |                                | 2-я группа    |                          |                                | 3-я группа    |                          |                                | 4-я группа    |                          |                                |
|---------------|--------------------------|--------------------------------|---------------|--------------------------|--------------------------------|---------------|--------------------------|--------------------------------|---------------|--------------------------|--------------------------------|
| $\lambda$ , Å | $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ | $\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ | $\lambda$ , Å | $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ | $\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ | $\lambda$ , Å | $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ | $\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ | $\lambda$ , Å | $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ | $\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ |
| —             | —                        | —                              | 5834.9        | 17138                    | —37                            | 6093.5        | 16441                    | —35                            | —             | —                        | —                              |
| 5606.4        | 17837                    | —9                             | 5839.0        | 17126                    | —25                            | 6097.9        | 16399                    | —23                            | —             | —                        | —                              |
| 5609.0        | 17828                    | 0                              | 5845.0        | 17109                    | —8                             | —             | —                        | —                              | 6383.3        | 15666                    | —14                            |
| 5622.7        | 17785                    | 43                             | 5847.7        | 17101                    | 0                              | 6106.4        | 16376                    | 0                              | 6388.9        | 15652                    | 0                              |
| 5625.5        | 17776                    | 52                             | 5864.4        | 17052                    | 49                             | 6121.7        | 16335                    | 41                             | 6397.2        | 15632                    | 20                             |
| 5628.9        | 17765                    | 63                             | 5867.7        | 17042                    | 59                             | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5634.4        | 17748                    | 80                             | 5869.1        | 17038                    | 63                             | 6129.5        | 16314                    | 62                             | 6415.4        | 15587                    | 65                             |
| 5637.0        | 17740                    | 88                             | —             | —                        | 90                             | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5639.5        | 17732                    | 96                             | 5878.5        | 17011                    | —                              | —             | —                        | —                              | 6429.8        | 15553                    | 99                             |
| 5642.2        | 17724                    | 104                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5643.7        | 17719                    | 109                            | 5885.3        | 16991                    | 110                            | 6148.1        | 16265                    | 111                            | 6435.2        | 15540                    | 112                            |
| 5645.0        | 17715                    | 113                            | 5890.4        | 16977                    | 124                            | 6152.0        | 16255                    | 121                            | —             | —                        | —                              |
| 5650.9        | 17696                    | 132                            | —             | —                        | 142                            | 6156.0        | 16244                    | 132                            | —             | —                        | —                              |
| 5654.6        | 17685                    | 143                            | 5896.5        | 16959                    | —                              | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5657.5        | 17676                    | 152                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5664.7        | 17653                    | 175                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5674.6        | 17622                    | 206                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5677.8        | 17612                    | 216                            | 5922.7        | 16884                    | 217                            | 6189.2        | 16158                    | 218                            | —             | —                        | —                              |
| 5680.5        | 17604                    | 224                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              | 6487.6        | 15414                    | 238                            |
| —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5702.0        | 17538                    | 290                            | 5944.4        | 16823                    | 278                            | 6202.3        | 16123                    | 253                            | —             | —                        | —                              |
| 5705.7        | 17526                    | 302                            | 5948.6        | 16811                    | 290                            | 6217.3        | 16084                    | 292                            | —             | —                        | —                              |
| 5707.8        | 17520                    | 308                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5709.7        | 17514                    | 314                            | 5955.6        | 16791                    | 310                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5731.1        | 17449                    | 379                            | 5960.1        | 16778                    | 323                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5738.0        | 17428                    | 400                            | 5890.2        | 16722                    | 379                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5746.2        | 17403                    | 425                            | 5987.9        | 16700                    | 401                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5758.1        | 17367                    | 461                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5760.8        | 17359                    | 469                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5773.2        | 17321                    | 507                            | 6044.5        | 16544                    | 557                            | —             | —                        | —                              | —             | —                        | —                              |
| 5790.3        | 17270                    | 558                            | 6067.6        | 16481                    | 620                            | 6348.2        | 15752                    | 624                            | —             | —                        | —                              |



Спектр зеленой люминесценции  $\text{BaWO}_4\text{-U}$  имеет полностью аналогичный характер и лишь несколько смещен в длинноволновую сторону (табл. 3). Положение «головных» линий в группах хорошо аппроксимируется формулой

$$\nu_n = (17828 - n 725) \text{ см}^{-1}.$$

Характерные частоты, определяющие структуру групп, имеют значения  $\approx 43, 63, 110, 123, 217, 290, 557 \text{ см}^{-1}$ , т. е. близки к наблюдаемым в спектрах  $\text{BaMoO}_4\text{-U}$ .

### Обсуждение результатов

Наличие у монокристаллов  $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{VI}}\text{O}_4\text{-U}$  двух свечений — желто-зеленого и красного, — несомненно связанных с ураном и в то же время существенно отличающихся по спектру, свидетельствует о том, что ионы активатора занимают в кристаллической решетке типа шеелита различные позиции и образуют активаторные центры, существенно отличающейся структуры.<sup>4</sup>

Красная люминесценция кристаллов может быть связана [1, 2] с тетраэдрическими комплексами  $\text{UO}_4^{2-}$ , образующимися при изоморфном замещении ионами  $\text{U}^{6+}$  ионов  $\text{Mo}^{6+}$  или  $\text{W}^{6+}$ . Наличие резко выраженной поляризации спектров излучения (и поглощения) свидетельствует о том, что в кристаллической решетке шеелита эти комплексы существенно деформированы.

При переходе от молибдатов к вольфраматам частота чисто электронного резонансного перехода ( $\nu_0$ ) в спектрах  $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{VI}}\text{O}_4\text{-U}$  возрастает в случае  $\text{Me}^{\text{II}}=\text{Ca}$  и уменьшается, если  $\text{Me}^{\text{II}}=\text{Sr}$  или  $\text{Ba}$ . Это различие в направлении смещения частоты, возможно, следует связывать с различием в характере изменения внутритетраэдрических расстояний  $\text{Me}^{\text{VI}}\text{-O}$  у соответствующих кристаллов. Эти расстояния возрастают при переходе  $\text{Mo}-\text{W}$ , если  $\text{Me}^{\text{II}}=\text{Ca}$  и уменьшается, если  $\text{Me}^{\text{II}}=\text{Sr}$  или  $\text{Ba}$  (табл. 4).

Две полосы, наблюдаемые в спектрах люминесценции как при высоких, так и при низких температурах, однозначно интерпретируются как переходы из возбужденных состояний, нижайшие уровни которых имеют дублетную структуру, на два подуровня основного состояния, отстоящие друг от друга на  $720-730 \text{ см}^{-1}$ . Эти подуровни могут соответствовать различным электронным состояниям, но могут иметь и колебательную природу. В пользу первого предположения говорит различие внутренней структуры полос и наличие только двух полос. В пользу предположения о вибронном происхождении длинноволновой полосы свидетельствует близость ее энергетического расстояния от коротковолновой полосы и энергии колебаний группы  $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ .

Вопрос о природе уровней, определяющих красную люминесценцию исследованных кристаллов, может быть решен окончательно путем анализа энергетических состояний комплексов  $[\text{UO}_4^{2-}]$  с помощью метода молекулярных орбит.

Желто-зеленое свечение бариевых основ несомненно должно быть приписано комплексам типа уранила  $[\text{UO}_2]^{2+}$ . Неясным остается, однако, вопрос о причинах отсутствия этой люминесценции у монокристаллов

Таблица 4

Расстояния  $\text{Me}^{\text{VI}}\text{-O}$  в тетраэдрах  $\text{Me}^{\text{VI}}\text{-O}_4$  и частоты  $\nu_0$  электронных переходов иона  $\text{U}^{\text{VI}}$  в кристаллах со структурой шеелита

| Соединение       | $\text{Me}^{\text{VI}}\text{-O}$ , Å | Источник | $\nu_0$ , $\text{см}^{-1}$ |
|------------------|--------------------------------------|----------|----------------------------|
| $\text{CaMoO}_4$ | 1.76                                 | [7]      | 15600                      |
| $\text{CaWO}_4$  | 1.78                                 | [8]      | 15820                      |
| $\text{SrMoO}_4$ | 1.88                                 | [9]      | 15212                      |
| $\text{SrWO}_4$  | 1.82                                 | [10]     | 15173                      |
| $\text{BaMoO}_4$ | 1.88                                 | [11]     | 15403                      |
| $\text{BaWO}_4$  | 1.83                                 | [11]     | 15276                      |

<sup>4</sup> Возможность понижения валентности урана при выращивании кристаллов можно, по-видимому, считать исключенной.



на кальциевых и стронциевых основах (у поликристаллических образцов она наблюдается). Возможно, что несколько более просторные решетки  $BaMe^{VI}O_4$  создают более благоприятные условия для замещения ионов  $Ba^{2+}$  значительно более крупными комплексами  $[UO_2^{2+}]$ .

#### Литература

- [1] F. A. Kröger. Some Aspects of the Luminescence of Solids, 151. Elsevier Publ. Co., 1948.
- [2] G. F. J. Garlick. Luminescent Materials, Oxford, 1949.
- [3] H. Gobrecht, W. Weiss. Zs. Phys., 140, 139, 1955.
- [4] K. Nassau, A. M. Broyer. J. Appl. Phys., 33, 3064, 1962.
- [5] Л. Н. Алымова, В. Е. Карапетян, А. М. Морозов, Г. А. Москвитина. Неорг. матер., 4, 1199, 1968.
- [6] А. М. Морозов, Л. Г. Морозова, П. П. Феофилов. Сб. «Спектроскопия кристаллов», 153. Изд. «Наука», М., 1970.
- [7] В. В. Александров, Л. В. Горбатый, В. В. Илюхин, Н. В. Белов. Кристаллография, 13, 512, 1968.
- [8] M. I. Kay, V. C. Frazer, I. Almodovar. J. Chem. Phys., 40, 504, 1967.
- [9] Ю. К. Егоров-Тисменко, М. А. Симонов, Н. В. Белов. Кристаллография, 12, 511, 1967.
- [10] Л. Н. Демьянец, П. М. Сидоров, Н. В. Белов, Е. А. Побединская. Вестн. МГУ, 21, № 6, 1966.
- [11] Т. И. Быличкина, Л. И. Солева, Е. А. Побединская, Н. А. Порай-Кошиц, Н. В. Белов. Кристаллография, 15, 165, 1970.

Поступило в Редакцию 14 апреля 1971 г.