

# АКТИВНАЯ ДИАГНОСТИКА УРАНОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННЫХ ПУЧКОВ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ

Ю.Е. Коляда<sup>1</sup>, В.И. Тютюнников<sup>2</sup>, В.И. Федун<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Мариупольский государственный университет, Мариуполь, Украина;

<sup>2</sup>Приазовский государственный технический университет, Мариуполь, Украина

E-mail: yukol@ukr.net

Представлены результаты по использованию ионных пучков низких энергий для диагностики ураносодержащих соединений. Оптические спектральные характеристики, полученные при взаимодействии ускоренных ионов с поверхностью  $CaF_2-U$  и  $NaF-U$ , значительно отличаются от спектров, полученных при фотовоздействии на данные образцы. Спектры ионнолюминесценции, которые значительно интенсивнее спектров фотолюминесценции, становятся более узкими и более “разрешёнными”. Полученные результаты открывают перспективы дальнейшего развития работ в области активной диагностики ураносодержащих соединений.

## ВВЕДЕНИЕ

Известно [1 - 4], что для качественного обнаружения урана и его соединений используются химические, оптические, радиометрические и люминесцентные методы. Применение для этих целей ионных пучков низких энергий может существенно расширить и дополнить возможности указанных способов. В частности, за счёт поверхностной ионной модификации, как активного метода диагностики, открывается возможность получения информации как о поверхностных, так и объёмных свойствах ураносодержащих веществ и проведения их структурного исследования. Ионные пучки низких энергий и плазменные потоки в настоящее время находят широкое применение для модификации поверхностных свойств материалов. Физические принципы модификации и происходящие при этом процессы на поверхности и в приповерхностной области достаточно хорошо изучены [5 - 7], что открывает возможность использования пучков ионов низких энергий в качестве активной диагностики ураносодержащих соединений.

## 1. ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования взаимодействия пучков ионов низких энергий с кристаллическими структурами, позволяющего обнаружить соединения урана, использовалась экспериментальная установка, принцип действия и подробное описание которой приводится в [8]. Эта установка включает следующие основные части: средства откачки и вакуумную арматуру, систему хранения и подачи чистых газов, светоизмерительную и спектральную аппаратуру, микрочувствительные устройства регулирования и контроля температуры образца, газоразрядную ионную пушку, блок фотовозбуждения образцов.

Ионная пушка (ИП), устройство которой поясняется (Рис. 1), состоит из следующих элементов. Корпус 1 представляет собой кварцевую трубку диаметром 25 мм и длиной 130 мм. С одной стороны в трубку впаян положительный электрод 2. Экран 3 служит для защиты положительного электрода от воздействия на него высокочастотной плазмы. С другой стороны корпус ионной пушки соединён с фланцем 11 высоковакуумным клеем К-400. В этот фланец вкручивается отрицательный электрод 5, который

тоже защищён кварцевым экраном 7 от воздействия плазмы. Магнит 6 служит для фокусировки ионов. Для создания ускоряющего напряжения (до 3,0 кВ) использовался блок питания БНВ-16П 8. Ионный ток контролировался микроамперметром 9. Для получения ионов использовали безэлектродный высокочастотный (ВЧ) разряд с использованием генератора ВЧ-66 (20...70 Вт; 40 МГц) 12. Напуск газа в ионную пушку производился через вентиль-напекатель 10. Описанная выше ионная пушка позволяла получать пучки ионов водорода, плотность тока которых не превышала 3,5 мкА/см<sup>2</sup>. Апертура пучка при выходе из ИП – 1 мм.

По данным [9] в ионной пушке такого типа ионный ток на 10...12% обеспечивают ионы  $H_2^+$ .

Основной диагностический метод – регистрация спектров фото- и ионнолюминесценции (ИЛ). Сравнение спектров ИЛ со спектрами объёмной фотолюминесценции (ФЛ) даёт более полную картину процессов, происходящих на поверхности образца. Фотовозбуждение (фотостимуляция) исследуемых образцов обеспечивалось излучением ртутной лампы высокого давления типа ДРШ-250. Светофильтрами УФС-2 и УФС-5 выделялась линия 365 нм. Спектры ИЛ и ФЛ измерялись и анализировались фотоэлектрически с помощью призматического монохроматора ЗМР-3.

Оптические измерения проводились в диапазоне видимой части спектра от 380 до 850 нм.

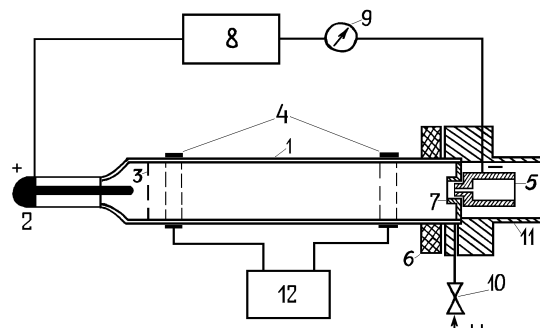


Рис. 1. Схема ионной пушки: 1 – корпус; 2 – положительный электрод; 3 – экран; 4 – внешние электроды ВЧ-генератора; 5 – отрицательный электрод; 6 – магнит; 7 – экран; 8 – высоковольтный блок питания; 9 – микроамперметр; 10 – вакуумный вентиль-напекатель; 11 – канал рабочей ячейки; 12 – ВЧ-генератор

Сигнал с ФЭУ 84-3 поступал на электрометрический усилитель постоянного тока У5-11. Усиленный сигнал регистрировался самопишущим потенциометром КСП-4. Таким образом, используемая для оптических измерений аппаратура позволяла регистрировать слабые световые потоки с достаточно высоким разрешением (до 0,1 нм). В качестве объектов исследования использовались кристаллы  $CaF_2-U$  и  $NaF-U$ . Уран вводили в  $NaF$  и  $CaF_2$  из уранилнитрата по методу перлов с концентрацией ~0,01 %.

Изучение щелочно-галогидных кристаллов, активированных ураном, представляет значительный интерес. Они относятся к классу уникальных полифункциональных материалов. Такие кристаллы исследуются достаточно давно [10, 11]. Для получения  $CaF_2-U$  и  $NaF-U$  использовался уранилнитрат в виде соли  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , который обеспечивал яркую ФЛ, при возбуждении на воздухе ( $\lambda_{max}=365$  нм), с характерным полосатым спектром, обзанным колебательной структурой электронного перехода в ионе уранила  $UO_2^{2+}$ . При этом спектр содержит семь узких полос с длинами волн в максимумах:  $\lambda_1=365$  нм (0,1),  $\lambda_2=486$  нм (0,65),  $\lambda_3=508,5$  нм (1,0),  $\lambda_4=532,9$  нм (0,58),  $\lambda_5=558,5$  нм (0,3),  $\lambda_6=586,0$  нм (0,11),  $\lambda_7=613$  нм (0,03). В скобках указаны относительные интенсивности полос. Положение максимумов совпадало с литературными данными, приведенными в [12] и более поздних работах [13 - 15].

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже представлены результаты исследований ионolumинесценции ураносодержащих материалов  $CaF_2-U$  и  $NaF-U$ , возбуждаемой пучком низкоэнергетичных ионов водорода. Кроме того, приводятся спектры ФЛ этих веществ, что позволяет провести сравнительный анализ.

### 2.1. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ $CaF_2-U$

При фотовозбуждении ультрафиолетом  $\lambda_{max}=365$  нм  $CaF_2-U$  при температуре образца 120 К был получен спектр ФЛ, характерный вид которого показан на Рис. 2. Спектральные характеристики получены при температурах образца: 120, 290 и 373 К. Для исследования структуры данного спектра использовался метод Аленцева-Фока [16, 17]. Данный метод позволил выявить четыре спектральные линии  $E_1...E_4$ , максимумы которых приходятся на длины волн:  $E_1 - 533,5$  нм (1,0),  $E_2 - 541$  нм (0,67),  $E_3 - 552$  нм (0,57) и  $E_4 - 574$  нм (0,17) при температуре образца  $CaF_2-U$ , равной 120 К. В скобках указаны относительные интенсивности линий. Следует отметить, что с уменьшением температуры данного образца интенсивность спектральных линий возрастает, а структурированность линий улучшается.

Результаты спектральных измерений возбуждаемой ионным пучком ИЛ образца  $CaF_2-U$ , охлажденного до 120 К, приведены на Рис. 3.

Ускоряющее напряжение на ионной пушке для иллюстрируемых спектров составляло 1000 В (Рис. 3,а), 2000 В (Рис. 3,б) и 3000 В (Рис. 3,в).

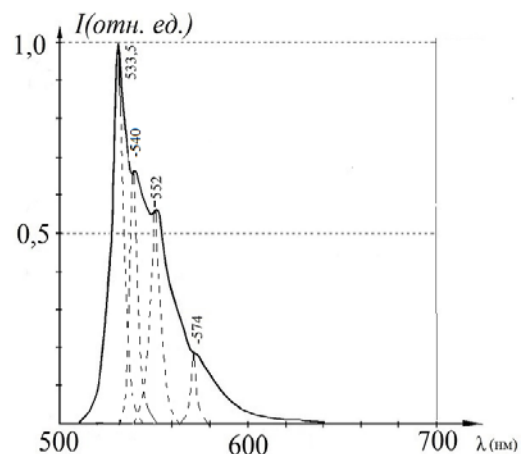


Рис. 2. Спектр фотолуминесценции  $CaF_2-U$ , полученный при температуре 120 К

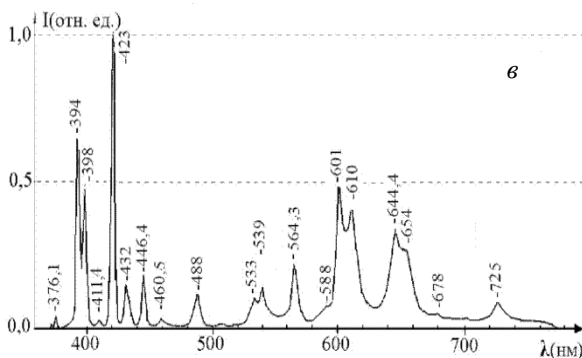
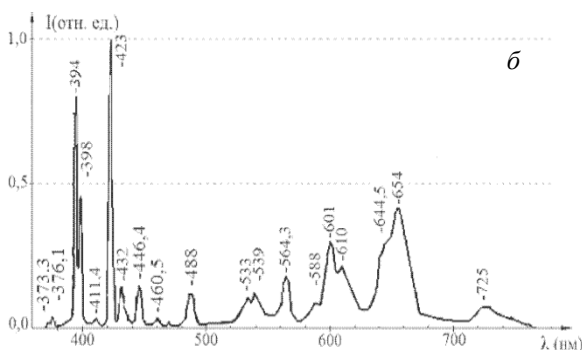
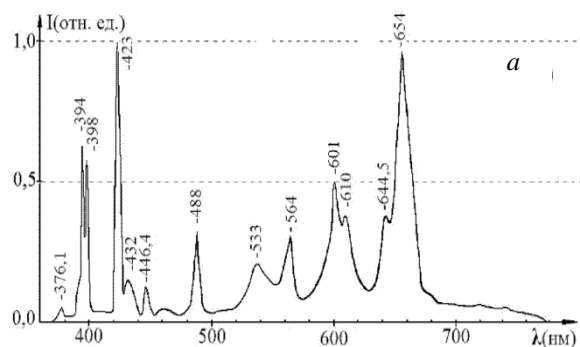


Рис. 3. Спектры ионolumинесценции  $CaF_2-U$ ; ускоряющее напряжение на ионной пушке: 1000 В (а); 2000 В (б); 3000 В (в); температура образца 120 К

Анализ приведенных на Рис. 3 спектров показывает, что при увеличении энергии ионов число линий эмиссии фотонов с поверхности кристаллов возрастает. А именно, при ускоряющем напряжении на ионной пушке, равном 1000 В, регистрируется тринадцать линий, при 2000 В – девятнадцать, а при 3000 В – двадцать.

Следует отметить, что спектральные линии с длинами волн 394 нм ( $E_3$ ), 398 нм ( $E_4$ ) и 423 нм ( $E_6$ ) для всех режимов ускорения ионов доминируют над остальными линиями. При этом линия  $E_6$  всегда имеет максимальную интенсивность. Кроме того, изменение ускоряющего напряжения на ионной пушке приводит к перераспределению интенсивностей линий с длинами волн 644,4 нм ( $E_{17}$ ) и 654 нм ( $E_{18}$ ).

Если интенсивность линии  $E_6$  с длиной волны 423 нм при ускоряющем напряжении, равном 3000 В, принять за единицу, то при 2000 В она равна 0,8, а при 1000 В – 0,5. При возбуждении ФЛ в условиях данных экспериментов относительная интенсивность этой линии равнялась 0,4.

Таблица 1

| $E_i$ , нм | T, K         |              |              |
|------------|--------------|--------------|--------------|
|            | 120          | 290          | 373          |
| $E_1$      | 373,3 (0,02) | 373,4 (0,02) | 373,4 (0,01) |
| $E_2$      | 376,1 (0,04) | 376,1 (0,03) | 376,2 (0,02) |
| $E_3$      | 394,0 (0,64) | 394,1 (0,63) | 394,1 (0,61) |
| $E_4$      | 398,0 (0,48) | 398,0 (0,46) | 398,0 (0,45) |
| $E_5$      | 411,4 (0,03) | 411,5 (0,02) | 411,5 (0,01) |
| $E_6$      | 423,0 (1,00) | 423,0 (0,9)  | 423,0 (0,80) |
| $E_7$      | 432,0 (0,14) | 432,2 (0,12) | 432,2 (0,11) |
| $E_8$      | 446,4 (0,18) | 446,5 (0,17) | 446,5 (0,16) |
| $E_9$      | 460,5 (0,03) | 460,6 (0,03) | 460,6 (0,02) |
| $E_{10}$   | 488,0 (0,11) | 488,0 (0,10) | 488,1 (0,09) |
| $E_{11}$   | 533,0 (0,11) | 533,0 (0,08) | 533,1 (0,07) |
| $E_{12}$   | 539,0 (0,14) | 539,0 (0,12) | 539,2 (0,10) |
| $E_{13}$   | 564,3 (0,20) | 564,4 (0,17) | 564,5 (0,16) |
| $E_{14}$   | 588,0 (0,10) | 588,0 (0,09) | 588,0 (0,08) |
| $E_{15}$   | 601,0 (0,48) | 601,3 (0,45) | 601,4 (0,44) |
| $E_{16}$   | 610,0 (0,40) | 610,1 (0,39) | 610,2 (0,37) |
| $E_{17}$   | 644,4 (0,34) | 644,5 (0,32) | 644,6 (0,31) |
| $E_{18}$   | 654, (0,26)  | 654,0 (0,25) | 654,0 (0,25) |
| $E_{19}$   | 678,0 (0,04) | 678,0 (0,03) | 678,0 (0,03) |
| $E_{20}$   | 725,0 (0,08) | 725,0 (0,07) | 725,0 (0,06) |

Таблица 2

| $E_i$ , нм | U, V         |              |              |
|------------|--------------|--------------|--------------|
|            | 1000         | 2000         | 3000         |
| $E_1$      |              | 373,3 (0,02) | 373,3 (0,02) |
| $E_2$      | 376,1 (0,03) | 376,1 (0,03) | 376,1 (0,04) |
| $E_3$      | 394,0 (0,31) | 394,0 (0,64) | 394,0 (0,64) |
| $E_4$      | 398,0 (0,29) | 398,0 (0,36) | 398,0 (0,48) |
| $E_5$      |              | 411,4 (0,02) | 411,4 (0,03) |
| $E_6$      | 423,0 (0,50) | 423,0 (0,80) | 423,0 (1,00) |
| $E_7$      | 432,0 (0,08) | 432,0 (0,12) | 432,0 (0,14) |
| $E_8$      | 446,4 (0,06) | 446,4 (0,12) | 446,4 (0,18) |
| $E_9$      |              | 460,5 (0,02) | 460,5 (0,03) |
| $E_{10}$   | 488,0 (0,16) | 488,0 (0,10) | 488,0 (0,11) |
| $E_{11}$   | 533,0 (0,10) | 533,0 (0,08) | 533,0 (0,11) |
| $E_{12}$   |              | 539,0 (0,10) | 539,0 (0,14) |
| $E_{13}$   | 564,0 (0,15) | 564,3 (0,14) | 564,3 (0,20) |
| $E_{14}$   |              | 588,0 (0,07) | 588,0 (0,10) |
| $E_{15}$   | 601,0 (0,24) | 601,0 (0,24) | 601,0 (0,48) |
| $E_{16}$   | 610,0 (0,19) | 610,0 (0,17) | 610,0 (0,40) |
| $E_{17}$   | 644,5 (0,19) | 644,5 (0,22) | 644,4 (0,34) |
| $E_{18}$   | 654,0 (0,49) | 654,0 (0,34) | 654,0 (0,26) |
| $E_{19}$   |              |              | 678,0 (0,04) |
| $E_{20}$   |              | 725,0 (0,06) | 725,0 (0,08) |

Спектры ИЛ образца  $CaF_2 - U$ , полученные при различных температурах и ускоряющем напряжении 3000 В, приведены в Табл. 1. Приводимые в таблице значения спектральных характеристик показывают, что при повышении температуры образца почти все линии испытывают смещение на величину, не превышающую 0,5 нм.

В Табл. 2 приведены сведения о спектрах при температуре  $T = 120$  К и ускоряющих напряжениях 1000, 2000 и 3000 В. В ячейках таблиц приводятся длины волн, на которые приходятся максимумы полос, а в скобках – их интенсивности.

## 2.2. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ $NaF - U$

Возбуждение ФЛ образца  $NaF - U$  проводилось в тех же режимах, что и для образца  $CaF_2 - U$ , а также при температуре 423 К. Обработка спектра, полученного при температуре 120 К, по методу Аленцева-Фока показывает, что в нём можно выделить восемь узких полос  $E_1...E_8$  с максимумами при:  $E_1 - 512,0$  нм (0,05);  $E_2 - 536,6$  нм (0,15);  $E_3 - 552,0$  нм (1,0);  $E_4 - 563,8$  нм (0,7);  $E_5 - 575,0$  нм (0,9);  $E_6 - 590$  нм (0,3);  $E_7 - 597,0$  нм (0,27) и  $E_8 - 620,0$  нм (0,1) (в скобках указаны относительные интенсивности полос). Эти результаты представлены на Рис. 4. При повышении температуры число полос, составляющих спектр, уменьшается. Так при 423 К в спектре ФЛ остаются только два интенсивных максимума:  $E_3$  при 558,0 нм (1,0) и  $E_5$  при 581,0 нм (0,45). Следует также отметить, что с повышением температуры образца  $NaF - U$  все полосы испытывают систематический длинноволновый сдвиг, сопровождающийся уменьшением интенсивности свечения.

Как показали результаты экспериментов, спектр ИЛ зависит не только от условий, в которых происходит возбуждение фотоэмиссии (ускоряющего напряжения и температуры образца), но и от длительности воздействия пучка ионов. Так в начале воздействия потоком ионов на образец  $NaF - U$  спектр ИЛ представлен теми же полосами, что и спектр ФЛ, но с иным соотношением интенсивностей полос (см. Рис. 4,а,б). Например, при температуре образца 120 К и ускоряющем ионы напряжении в 2000 В наиболее интенсивной является полоса с длиной волны в максимуме 590,8 нм ( $E_6$ ), в то время как ФЛ при той же температуре имеет наиболее интенсивную полосу с длиной волны в максимуме 552,0 нм ( $E_3$ ).

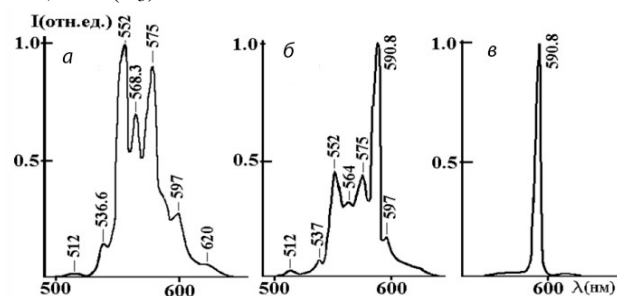


Рис. 4. Спектры люминесценции  $NaF - U$  при 120 К: ФЛ ( $\lambda_{max} = 365$  нм) (а); ИЛ в начале возбуждения (энергия ионов водорода 2000 эВ) (б); спустя 30 мин после возбуждения ионами (в)

При длительном воздействии ионного пучка на образец, полосы, за которые ответственны примеси урана, гаснут, и спустя ~ 30 минут (см. Рис. 4,с) после начала воздействия ионами в спектре ИЛ остаётся только одна весьма узкая линия (полуширина  $86 \text{ см}^{-1}$  при 120 К), максимум которой приходится на длину волны  $\lambda_{\text{max}}$  около 590,0 нм. Однако спектр ФЛ при фотовозбуждении  $\text{NaF} - U$  после столь длительного воздействия ионами остаётся неизменным.

Следует отметить, что данная линия смещается в длинноволновую область, как с повышением температуры образца, так и с повышением энергии ионов (например, для образца, находящегося при 120 К, от 590,2 нм при ускоряющем напряжении 500 В до 591,2 нм при 3000 В). Измерения показывают, что темп смещения линии ИЛ с температурой (в среднем  $0,07 \text{ см}^{-1}/\text{K}$ ) примерно на порядок меньше, чем темп температурного смещения полос спектра ФЛ.

При взаимодействии пучка ионов водорода с образцом  $\text{NaF} - U$  на поверхности последнего могут происходить процессы, приводящие к разрушению в тонком приповерхностном слое урановых центров свечения (спектр "объёмной" ФЛ при этом не изменяется). Кроме того, такое взаимодействие может привести к образованию связанных с поверхностью атомов натрия, т.е. к образованию поверхностных дефектов в структуре образца. Эти дефекты, вероятно, отвечают за интенсивность свечения ИЛ с длиной волны  $\lambda_{\text{max}}$ , близкой к линии излучения свободного атома  $\text{Na}$  (дублет с центром тяжести около 589,3 нм). Тот факт, что линии в спектре ИЛ несколько смещены относительно линии свободного атома  $\text{Na}$ , а также зависимость положения линии от температуры кристалла указывают на то, что при ИЛ излучает атом, связанный с поверхностью. Отнесение этой линии к свечению атома  $\text{Na}$  подтверждается прямым экспериментом с нелегированным ураном  $\text{NaF}$ , в спектре ИЛ которого с самого начала присутствует единственная жёлтая линия, совпадающая с аналогичной линией спектра ИЛ кристалла  $\text{NaF}$ .

Эти же обстоятельства приводят к различным темпам температурного смещения спектральных линий, так как спектры ИЛ и ФЛ обусловлены разными центрами свечения.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате выполненных оптических исследований ураносодержащих соединений можно сделать выводы:

- Спектр фотолюминесценции зависит только от температуры и не зависит от длительности обработки поверхности ионным пучком.
- Спектр ИЛ зависит от температуры образцов и энергии ионов.
- Характер спектра ИЛ претерпевает существенное изменение в зависимости от обработки поверхности ионным пучком. При длительной обработке ионами до 3 кэВ полностью исчезают характерные линии урановых центров свечения.

- Ионная модификация поверхности ураносодержащих материалов приводит к полному вытеснению с поверхностного слоя соединений урана.

- Дальнейшее развитие приведенного метода активной диагностики позволит применять его для проведения количественного анализа ураносодержащих соединений.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Аналитическая химия урана*. М.: Изд. АН СССР, 1962, 432 с.
2. *Аналитическая химия урана и тория* / Пер. с англ. под ред. Палея П.Н. М.: изд. ИЛ, 1956, 366 с.
3. В.К. Марков и др. *Уран, методы его определения*. М.: «Атомиздат», 1964, 502 с.
4. А.Н. Несмеянов. *Радиохимия*. М. «Химия», 1978, 560 с.
5. G.K. Wehner. Cone formation as a result of whisker growth on ion bombarded metal surface // *J. Vac. Sci. Technol.* 1985, A3(4), p. 1821-1835.
6. *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой* / Под ред. Р. Бериша, в. 2. М.: «Мир», 1986, 484 с.
7. Л.Б. Беграмбеков. Эрозия и трансформация поверхности при ионной бомбардировке // *Итоги науки и техники. Сер. Пучки заряженных частиц*. 1993, т. 7, с. 4-57.
8. В.В. Стыров, В.И. Тютюнников. Спектры поверхностной люминесценции  $\text{ZnS-Tm}^{3+}$  при возбуждении атомами и ионами водорода низких энергий // *Неорганические материалы*. 1992, т. 28, № 12, с. 2354-2360.
9. М.Д. Габович. *Плазменные источники ионов*. Киев: «Наукова думка», 1964, 224 с.
10. Э.Г. Раков. *Химия и технология неорганических фторидов*. М.: Изд-во МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990, 162 с.
11. Н.П. Юшкин, Н.В. Волкова, Г.А. Маркова. *Оптический флюорит*. М.: «Наука», 1983, 136 с.
12. П. Прингсгейм. *Флуоресценция и фосфоресценция*. М.: изд. ИЛ, 1951, 604 с.
13. Л.В. Володько, А.И. Комяк, Д.С. Умрейко. *Ураниловые соединения*. Минск: изд. БГУ им. В.И. Ленина, 1981, т. 1, 235 с.
14. Е. Рабинович, Р. Белфорд. *Спектроскопия и фотохимия уранила*. М.: «Атомиздат», 1968, 233 с.
15. Т.А. Дик, М.В. Никанович, Д.С. Умрейко. Спектрально-структурный анализ состояния нитратогрупп в  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  // *Журн. прикл. спектроскопии*. 1988, т. 48, № 5, с. 752-757.
16. М.В. Фок. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщенного метода Аленцева // *Тр. ФИАН СССР*. 1972, т. 59, с. 3-24.
17. Е.Е. Букке, Т.И. Вознесенская, И.П. Голубева, Н.А. Горбачёва, З.П. Илюхина, М.В. Фок. Применение обобщенного метода Аленцева для анализа спектра сине-голубой люминесценции  $\text{ZnS}$  // *Тр. ФИАН СССР*. 1972, т. 59, с. 25-38.

Статья поступила в редакцию 04.10.2013

## ACTIVE DIAGNOSTICS URANIUM-CONTAINING COMPOUNDS WITH THE USE OF ION LOW-ENERGY BEAMS

*Yu.E. Kolyada, V.I. Tyutyunnikov, V.I. Fedun*

The paper presents the results on the use of low-energy ion beams for the diagnosis of uranium-containing compounds. The optical spectral characteristics obtained by the reaction of the accelerated ions with the surface  $CaF_2 - U$  and  $NaF - U$  significantly different from the spectra data of the obtained data on at fotovozdeystvii samples. The spectra ionoluminescence much more intense photoluminescence spectra become narrower and more "resolved." The results open perspectives for further development work in the field of active diagnosis uranium-bearing compounds.

## АКТИВНА ДІАГНОСТИКА УРАНОВМІСТНИХ СПОЛУК З ВИКОРИСТАННЯМ ІОННИХ ПУЧКІВ НИЗЬКИХ ЕНЕРГІЙ

*Ю.Є. Коляда, В.І. Тютюнников, В.І. Федун*

Представлено результати з використання іонних пучків низьких енергій для діагностики урановмістних сполук. Оптичні спектральні характеристики, що отримані при взаємодії прискорених іонів з поверхнею  $CaF_2 - U$  і  $NaF - U$  значно відрізняються від спектрів, отриманих при фотодії на дані зразки. Спектри іонолюмінесценції, значно інтенсивніше спектрів фотолюмінесценції, стають більш вузькими і більш "дозволеними". Отримані результати відкривають перспективи подальшого розвитку робіт в області активної діагностики урановмістних сполук.