

7. Ananthanarayanan V. // Z. Phys. 1961. Vol.163. P.144.
8. Ananthanarayanan V., Danti A. // J. Mol. Spectrosc. 1966. Vol.20. P.88.
9. Singh B., Gupta S.P., Khanna B.N. // Pramana. 1980. Vol.14. P.509.
10. Багавантам С., Венкатарайуду Т. Теория групп и ее применение к физическим проблемам. М., 1959.
11. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991.
12. Ramakrishnan V., Nayar V.U., Aruldas G. // Infrared Phys. 1985. Vol.25. P.607.
13. Nakagawa I., Shimanouchi T. // Spectrochim. Acta. 1964. Vol.20. P.429.
14. Adams D.M. // J. Chem. Soc. A 1971. Vol.17. P.2801.
15. Choi B.K., Labbe H.J., Lockwood D.J. // Sol. Stat. Commun. 1990. Vol.74. P.109.
16. Jayakumar V.S., Sekar G., Rajagopal P., Aruldas G. // Phys. Stat. Sol. A 1988. Vol.109. P.635.

Поступила в редакцию 09.11.98.

УДК 535.343; 541.422.4

А.П.ЗАЖОГИН

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ УРАНИЛА, ЭКСТРАГИРУЕМЫХ ТРИАЛКИЛФОСФАТАМИ

The composition of uranyl complexes extracted by trialkyl phosphates has been studied by the spectral-luminescence method. It has been found that uranyl nitrate is extracted by triethyl- and tributyl phosphates in neutral form, and by tripropyl phosphate in the cationic form. Uranyl perchlorate is extracted by all trialkyl phosphates in the cationic form.

За последние годы получен большой экспериментальный материал по изучению ионных химических реакций в неводных растворителях. Из его анализа следует исключительно важная роль эффектов сольватации исходных веществ и продуктов их взаимодействия, поскольку ионы в растворах всегда реагируют в сольватированной форме. Кроме того, так как большинство реакций сопровождается изменением сольватной оболочки, то сведения о составе и строении сольватированных ионов являются одним из основных условий для понимания любого из химических процессов, протекающих в растворах. В то же время следует отметить, что, несмотря на большую важность изучения сольватации ионов в растворах, особенно в смешанных растворителях, теория таких систем развита еще недостаточно.

Наиболее практически важным типом экстракции является извлечение соли в органическую фазу, происходящее благодаря ее сольватации или незаряженному хелату. Определение оптимальных условий проведения процесса экстракции, направленный поиск экстагентов, комплексообразователей затруднены отсутствием адекватной теории экстракции, что приводит к малоэффективным поискам, к опробованию как различных реагентов, так и их концентраций. Триалкилфосфаты, и особенно ТБФ, наиболее широко и давно используются в качестве эффективных экстрагентов как ураниловых соединений, так и ряда других металлов. В то же время полной ясности, какими свойствами триалкилфосфатов определяется эффективность экстракции, нет. Центральной проблемой здесь остается вопрос о том, какие свойства растворителя определяют предпочтительность сольватации.

Первоначально [1] предполагалось, что уранилнитрат экстрагируется трибутилфосфатом (ТБФ) из водного раствора в органический только в виде $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$. Но, как показали дальнейшие экспериментальные исследования, задача оказалась не совсем простой. Так, в работе [2] при описании экстракции уранилнитрата чистым ТБФ было сделано предположение о том, что уранилнитрат экстрагируется как в виде $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$, так и в виде $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{ТБФ}$. В более поздних работах [3,4] в результате как химических, так и спектроскопических (ИК спектроскопия) исследований были сделаны предположения о том, что уранилнитрат экстрагируется как с двумя, так и, по-видимому, с тремя молекулами ТБФ. Как видно из этого

краткого анализа, ясности в вопросе даже о количестве молекул ТБФ, экстрагирующих уранилнитрат из водного раствора в органический, нет.

При проведении наших спектроскопических исследований использовались 0,5 М растворы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде и следующие триалкилфосфаты: триэтилфосфат (ТЭФ), трипропилфосфат (ТПФ), трибутилфосфат ТБФ, триизобутилфосфат (ТиБФ) и тригексилфосфат (ТГсФ). Для уменьшения вязкости триалкилфосфатов их разбавляли органическими разбавителями (бензол, ацетон, CCl_4). Как выяснилось во время проведения предварительных опытов, значительно удобнее оказалось работать с растворами триалкилфосфатов в бензоле. Соотношение триалкилфосфата с бензолом бралось равным $\text{ТаФ} : \text{бензол} = 3:7$ [1].

Спектры люминесценции экстрактов регистрировались при $T=77\text{K}$. В связи с тем, что спектры растворов уранила с ТиБФ и ТГсФ практически полностью совпадают со спектрами растворов уранила с ТБФ, мы отдельно на них останавливаться не будем. Как видно из приведенных на рис.1 и рис.2 начальных участков спектров, положение полос, их количество в спектрах существенно зависит как от природы нейтрального лиганда (ТЭФ, ТПФ и т.д.), так и от природы ацидолиганда (NO_3^- , ClO_4^-).

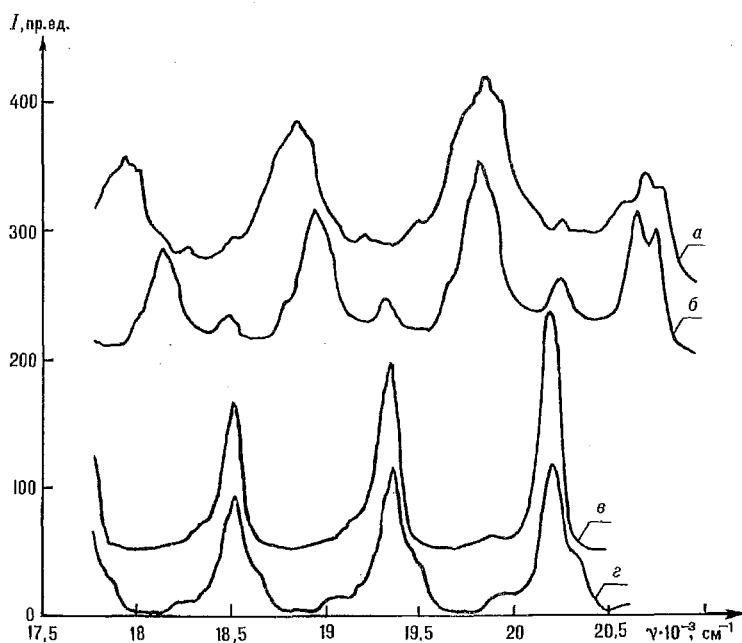


Рис.1. Спектры люминесценции экстрактов уранилнитрата:
а – ТЭФ, б – ТБФ, в – ТБФ (после прогрева при 90°C) и г – ТПФ

Для выяснения особенностей формирования спектров рассмотрим их подробнее. Как видно из рис.1б, где приведен спектр раствора уранилнитрата в ТБФ, в коротковолновой области наблюдаются две полосы $\nu_{00}=20730\text{ cm}^{-1}$ и $\nu_{00}=20640\text{ cm}^{-1}$ примерно одинаковой интенсивности. В области колебательных частот $\nu_1 \text{ UO}_2^{2+}$ наблюдается широкая полоса с максимумом при 19814 cm^{-1} . Примерно посередине между этими полосами наблюдается еще одна полоса средней интенсивности с частотой 20216 cm^{-1} . В то же время следует отметить, что в спектре кристаллических образцов уранилнитрата с 2ТБФ присутствует только одна полоса с частотой 20640 cm^{-1} .

Спектры системы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{ТЭФ}$, экстрагированной из водного раствора уранилнитрата, приведен на рис.1а. Из спектра видно, что в коротковолновой области наблюдаются три полосы с частотами 20740 cm^{-1} , 20673 cm^{-1} и 20573 cm^{-1} примерно равной интенсивности. В области вибронных переходов наблюдается

очень широкая полоса с максимумом при 19844 см^{-1} . Примерно посредине, как в предыдущем случае, находится еще одна полоса с частотой 20248 см^{-1} .

Спектр раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в ТПФ приведен на рис. 1г. Из его сравнения с предыдущими видно, что положение полос существенно изменилось. Наиболее коротковолновые полосы сдвинулись в длинноволновую область и начальная полоса с максимумом при 20206 см^{-1} практически совпадает с полосами 20216 см^{-1} и 20248 см^{-1} для ТБФ и ТЭФ соответственно, что дает возможность предположить их одинаковую природу.

Спектры люминесценции экстрактов уранилперхлората из водного раствора приведены на рис. 2. Как видно, наиболее простой спектр наблюдается для ТПФ. Имеется одна полоса с коротковолновой стороны с $\nu_{00}=20174\text{ см}^{-1}$ и соответствующая ей вибронная полоса с частотой 19335 см^{-1} . Полосы в спектрах растворов ТБФ и ТЭФ сдвинуты, по сравнению со спектром в ТПФ, в коротковолновую сторону примерно на 250 см^{-1} , а ширина этих полос значительно больше. Следует отметить, что при уменьшении количества ТБФ в спектре экстракта (рис. 2в) появляются две системы полос, положение одной из них совпадает с положением полос в спектре (рис. 2а), а положение второй — с положением полос в спектре, изображенном на рис. 2б.

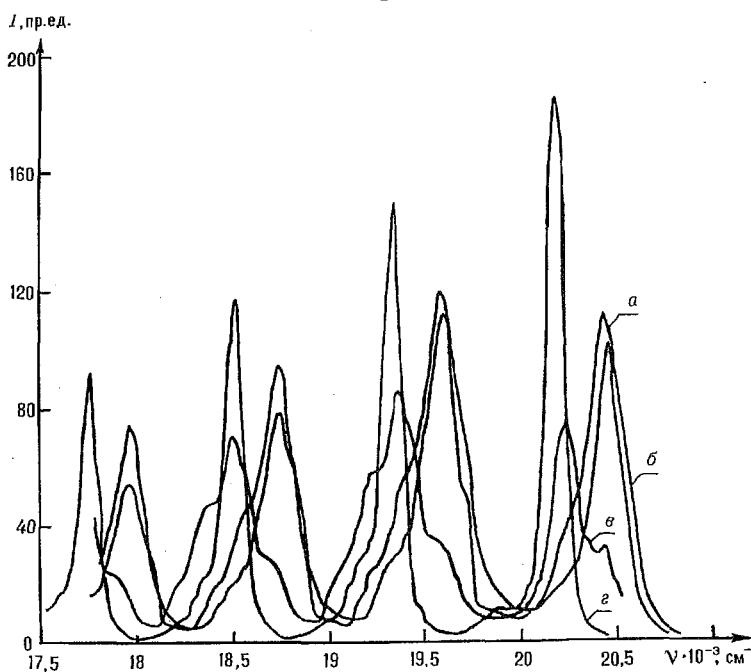


Рис. 2. Спектры люминесценции экстрактов уранилперхлората:

а — ТБФ 30%, б — ТЭФ, в — ТБФ 15% и г — ТПФ

Здесь следует отметить, что, нагревая раствор уранилнитрата в ТБФ до температуры порядка $90-95^\circ\text{C}$, удается перевести уранилнитрат в состояние, при котором весь спектр существенно смещается в длинноволновую сторону (см. спектр на рис. 1в). Соответствующие частоты равны 20210 см^{-1} , 20135 см^{-1} и 19304 см^{-1} . При сравнении этого спектра со спектром рис. 1г для ТПФ видно их хорошее подобие.

Если обратиться к спектрам люминесценции растворов уранилнитрата в ТБФ, видим, что в зависимости от количества добавляемого экстрагента в спектрах можно выделить полосы, принадлежащие нескольким комплексам ($\nu_{00}=20730\text{ см}^{-1}$, $\nu_{00}=20640\text{ см}^{-1}$ и $\nu_{00}=20216\text{ см}^{-1}$). Сопоставление полученных результатов с установленной закономерностью положения полос чисто электронных переходов в спектрах уранилов от значения донорного числа растворителя, а также, если координационная сфера иона уранила смешанная,

от суммарного донорного числа лигандов, окружающих ион уранила [5], позволяет считать, что комплекс с частотой $\nu_{00}=20640\text{ см}^{-1}$ представляет собой уранилнитрат с двумя молекулами ТБФ. Здесь следует подчеркнуть, что аналогичные частоты ν_{00} и частоты вибронных переходов на ν_1 имеет спектр мелкокристаллического образца $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$. Тогда полосу с $\nu_{00}=20730\text{ см}^{-1}$ можно отнести к комплексу, содержащему одну молекулу ТБФ и одну молекулу H_2O ($\Sigma\text{DN}=63,5$), т.е. комплексу $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ТБФ} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Подтверждением вхождения молекулы H_2O в координационное окружение иона уранила служит появление в ИК спектре полос в области валентных (3450 см^{-1}) и деформационных (1620 см^{-1}) колебаний координированной воды. Полосу с $\nu_{00}=20216\text{ см}^{-1}$, согласно значению суммарного донорного числа $\Sigma\text{DN}(\text{ТБФ})=118$, можно отнести к комплексу уранила типа $\text{UO}_2^{2+} \cdot 5\text{ТБФ}$.

Аналогичные комплексы образуются и в системе уранилнитрата с триэтилфосфатом, так как их спектры практически совпадают. Некоторое расхождение в частотах (увеличение) может быть обусловлено несколько меньшим значением донорного числа триэтилфосфата ($\text{DN}=23$).

Как уже отмечалось, спектры (люминесценции, электронного поглощения и ИК поглощения) системы уранилнитрат – трипропилфосфат существенно отличаются от рассмотренных выше для ТБФ и ТЭФ. Аналогичное рассмотрение с использованием указанных зависимостей позволяет объяснить строение образующихся комплексов. Комплекс с $\nu_{00}=20206\text{ см}^{-1}$, положение полос которого близко к вышеизложенным, можно отнести к типу $\text{UO}_2^{2+} \cdot 5\text{ТПФ}$, а комплекс с $\nu_{00}=20350\text{ см}^{-1}$ имеет структуру $\text{UO}_2^{2+} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{ТПФ}$. Подтверждением образования указанных комплексов служит и анализ спектров уранилперхлората с аналогичными триалкилфосфатами. Из сопоставления характеристик триалкилфосфатов, таких как ϵ и DN и спектральных данных, можно высказать предположение о том, что наблюдаемое отличие в составе экстрагируемых комплексов уранилнитрата обусловлено в первую очередь более высокой диэлектрической постоянной ϵ для ТПФ при примерно равном значении DN .

Анализ спектров для системы $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{ТБФ}$ позволяет предположить, что сольватная сфера иона уранила образована молекулами H_2O и ТБФ. Так, полученное значение $\nu_{00}=20406\text{ см}^{-1}$ для иона уранила в этой системе хорошо совпадает с рассчитанным значением ν_{00} по [4] для комплекса $\text{UO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{ТБФ}$ ($\Sigma\text{DN}=101$). Вторая полоса (рис.2а) с $\nu_{00}=20216\text{ см}^{-1}$, практически совпадающая с аналогичным значением в спектре $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{ТБФ}$, может быть отнесена к комплексу $\text{UO}_2^{2+} \cdot 5\text{ТБФ}$. Аналогичные комплексы образуются и в системе уранилперхлорат – триэтилфосфат, так как их спектры подобны.

Анализ спектров люминесценции растворов уранилперхлората с трипропилфосфатом с учетом предыдущего анализа позволяет сделать заключение об образовании в этой системе комплекса $\text{UO}_2^{2+} \cdot 5\text{ТПФ}$ ($\Sigma\text{DN}=121$).

Данные для ТБФ хорошо согласуются с результатами работы [6], где получена экспериментальная зависимость количества экстрагированного уранила от количества ТБФ. Наличие в экстрактах уранилнитрата трибутилфосфатом, при большом его количестве комплексов в виде $\text{UO}_2^{2+} \cdot 5\text{ТБФ}$, объясняет результаты работы [3], где предполагалось наличие "лишних" молекул ТБФ. Так, согласно [6], соотношение $\text{UO}_2 : \text{ТБФ} = 2,17$ соблюдается практически во всех насыщенных экстрактах, независимо от исходной концентрации ТБФ.

На основании проведенных исследований можно заключить, что экстракция $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ осуществляется частично по различным механизмам: для системы с уранилнитратом более вероятен механизм экстракции нейтральных комплексов, для уранилперхлората – механизм экстракции уранила в ионной форме. Так же по различным механизмам происходит процесс экстракции с участием ТБФ, ТЭФ и ТПФ. В заключение можно сделать вывод о том, что даже небольшие изменения отдельных характеристик

конкурирующих нейтральных лигандов могут привести к сдвигу равновесия и образованию иных комплексов уранила.

1. Комплексные соединения урана / Отв. ред. И.И. Черняев. М., 1964.
2. Фомин В.В. Химия экстракционных процессов. М., 1960.
3. Ягодин Г.А., Сергиевский В.В., Евдокимова Л.В., Бабенко Л.И. // Докл. АН СССР. 1981. Т.28. №3. С.695.
4. Химия урана / Отв. ред. Б.Н.Ласкорин. М., 1989.
5. Зажогин А.П., Серафимович А.И., Комяк А.И. // Журн. прикл. спектр. 1994. Т.60. №1-2. С.94.
6. Шевченко В.Б., Судариков Б.Н. Технология урана. М., 1961.

Поступила в редакцию 09.11.98.

УДК 521.315.592

Л.А.КАЗАКЕВИЧ, П.Ф.ЛУТАКОВ

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ НАПРЯЖЕНИЙ, СОЗДАВАЕМЫХ АТОМАМИ МАГНИЯ, НА ОБРАЗОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ

The effect of impurity magnesium on the accumulation processes of compensating radiation defects in epitaxial Si layers was studied. Increase of the *A*- and *E*-centres production rates during additional doping of epitaxial layers by magnesium was discovered. The results obtained are explained taking into account compensation by magnesium atoms of the surface-induced elastic stress fields.

Дополнительное легирование кремния примесями обычно приводит к изменению процессов дефектообразования при облучении частицами высоких энергий, потому что примесные атомы эффективно взаимодействуют с первичными радиационными дефектами (РД), образуя различного рода комплексы [1,2]. Кроме того, из-за различия атомных радиусов кремния и легирующих элементов в кристаллической решетке могут возникать упругие (деформационные) напряжения, что может оказать существенное влияние на пространственное перераспределение, кинетику миграции и взаимодействия компонент пар Френкеля [3,4]. В данной работе изучалось влияние примеси магния на образование в кремнии компенсирующих РД.

Эксперименты выполнялись на легированных фосфором слоях *n*-кремния ($\rho=1 \div 20$ Ом·см), полученных методом эпитаксии из газовой фазы на инверсных подложках. В процессе выращивания эпитаксиальные слои дополнительно легировались магнием. Магний, являясь элементом второй группы таблицы Менделеева, создает в запрещенной зоне кремния два донорных энергетических уровня $E_c - 0,25$ эВ и $E_c - 0,11$ эВ [5]. По их концентрации и определялось содержание магния в исследуемых материалах, которое находилось в пределах $N_{Mg} = (4 \div 8) \cdot 10^{13}$ см⁻³. В качестве контрольных использовались эпитаксиальные слои кремния, выращенные в идентичных условиях, но без легирования магнием. Облучение осуществлялось ($T_{обл.} \leq 50^\circ\text{C}$) α -частицами от изотопного источника ²¹⁰Po или γ -квантами ⁶⁰Co. Для экспериментов подбирались слои толщиной $d=8 \div 10$ мкм, которая не превышала длину пробега бомбардирующих α -частиц. На различных этапах облучения выполнялись холловские измерения (метод Ван-дер-Пау) температурных зависимостей концентрации носителей заряда в интервале $T_{изм.}=80 \div 400$ К.

Из анализа полученных результатов был определен энергетический спектр уровней компенсирующих РД, который оказался одинаковым в исследуемых и контрольных слоях. Наиболее эффективно при обоих видах облучения образуются дефекты, вносящие в запрещенную зону энергетические уровни $E_c - 0,18$ эВ и $>E_c - 0,30$ эВ. Эксперименты по отжигу РД с этими уровнями позволили связать их с *A*- и *E*-центрами соответственно [1-3]. При этом концентрации *N* образующихся *A*- и *E*-центров практически линейно растут при увеличении интегрального потока Φ α -частиц и γ -квантов, что дает возможность рассчитать скорости η образования РД в исследуемых и контрольных слоях, так как $\eta=N/\Phi$. На рисунке приведены