

УДК 535.373:536.55

В.И. ПОКАТАШКИН, А.Л. КРАСОВСКИЙ, С.Д. УМРЕЙКО, Л.Ф. БОНДАРЕВА

ИЗМЕРЕНИЕ КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР С ПОМОЩЬЮ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ МНОГОЦЕНТРОВОЙ СТРУКТУРЫ

Cryogenic temperature measurement possibilities using multi-center nature of the uranyl crystal luminescence have been described. Some experimental methods of temperature measurements based on the different energy transfer mechanisms between difference optics centers have been discussed.

В криогенной технике для измерения температур от 4,2 К и выше применяются угольные, платиновые и железородиевые термометры сопротивления, а также используются *p-n*-переходы в диодах и транзисторах на основе кремния или германия. На практике часто возникает необходимость фиксировать низкие температуры дистанционно, без использования электрокоммуникаций. В этом случае наиболее предпочтительным является оптический способ. Известен запатентованный оптический метод измерения температуры в диапазоне 77÷670 К с применением фосфоресцентного материала, когда датчиками являются кристаллофосфоры, активированные редкоземельными элементами [1]. Однако измеряемое отношение интенсивностей двух спектрально изолированных по-лос свечения фосфоресцентного материала при $T < 150$ К изменяется весьма слабо, а невысокая эффективность люминесценции кристаллофосфора затруд-

няет их регистрацию, - все это приводит к значительному росту погрешности измерений или делает их вообще невозможными. В этом отношении комплексные соединения уранила (КСУ) обладают рядом свойств, позволяющих использовать их в качестве оптических термодатчиков вплоть до температуры жидкого гелия. Наиболее важными проявлениями таких свойств являются хорошо детализированные при низких температурах спектры люминесценции большинства КСУ с квантовым выходом, приближающимся к единице, высокая концентрация поглощающих оптических центров и их эффективный обмен энергией с излучающими центрами различной природы [2].

Примером подобного рода соединений могут служить кристаллы $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$. Их различные поглощающие и излучающие центры имеют практически одинаковые значения частот полносимметричного ν_1 и антисимметричного ν_3 валентных колебаний уранила, что в спектрах люминесценции проявляется в виде серий линий, сдвинутых относительно друг друга. Замещение Rb другим щелочным металлом приводит к некоторому смещению спектра и изменению термолюминесцентных зависимостей. Так, причиной возникновения новых серий и сдвигов линий является образование новых (примесных) центров свечения за счет локальных нарушений кристаллического поля основного кристалла из-за химических, структурных, радиационных и других дефектов [3-5]. Многоцентровость кристаллической структуры свойственна не только нитратам, но и большинству других комплексных соединений уранила. Кинетические исследования люминесценции таких соединений показали наличие эффективного переноса энергии от основного кристалла к дополнительным центрам свечения [2]. Несмотря на относительно малую концентрацию дополнительных (примесных) центров свечения ($\approx 10^{-2} \div 10^{-3}$), они хорошо проявляются в спектрах люминесценции за счет активного обмена энергией электронного возбуждения с основным кристаллом. Большое время жизни первого возбужденного электронного состояния (в соответствии с правилом Лапорта) и разнохарактерность дополнительных оптически активных центров, свойственных соединениям с различной координацией уранила, позволяют осуществляться разным механизмам преобразования энергии электронного возбуждения перед актом высвечивания.

Экспериментальные исследования температурно-зависимых спектрально-кинетических характеристик ряда КСУ были проведены с использованием криостатных систем Oxford Instruments и «Круз-2». Возбуждение люминесценции осуществлялось УФ- и лазерным перестраиваемым излучением. Для калибровки датчиков использовался железородиевый (ТСЖРН-1) термометр сопротивления. Спектры и кинетические кривые регистрировались на приборах Spex-Ramallog и ДФС-12.

В люминесценции ряда КСУ наблюдается значительная температурная зависимость интегральной интенсивности свечения основного кристалла (матрицы) и дополнительных оптически активных центров (дефектов). Важной особенностью люминесценции ураниловых соединений является малое или сравнимое с временем жизни первого возбужденного состояния время перераспределения энергии электронного возбуждения между центрами свечения различной природы [2]. Для большинства соединений уранила при температуре, близкой к гелиевой, вклад суммарной интенсивности свечения дополнительных центров в интегральную интенсивность свечения кристалла достигает максимума. Обобщенное выражение температурной зависимости отношения интегральных интенсивностей для двух типов центров кристалла (например, матрица+дефектные центры одного типа) в предположении установившегося между ними термодинамического равновесия имеет вид:

$$I_1/I_2 = n_1/n_2 \exp(-\Delta E/kT), \quad (1)$$

где I_1 и I_2 - интегральные интенсивности свечения выбранных центров, n_1 и n_2 - их концентрация в кристалле, ΔE - разность энергий чисто электронных переходов выбранных центров, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура.

На практике соотношение (1) позволяет измерять температуру с использованием того или иного многоцентрового соединения уранила путем определения отношения интенсивностей двух выделенных линий спектра люминесценции (например, ν_1), принадлежащих разным центрам, и сравнивая его с известной калибровочной кривой. Такие измерения возможны при достаточно большой величине ΔE , когда взаимное влияние рассматриваемых линий не сказывается на погрешности измерения их интенсивности.

Для некоторых соединений уранила наблюдается большая величина крутизны температурной зависимости отношения интенсивностей свечения выбранных центров. Это обуславливает их высокую дифференциальную чувствительность $S_{\text{лиф}}$, которая определяется как производная функции $I_1/I_2=f(T)$. В силу общего характера нелинейной зависимости I_1/I_2 от температуры $S_{\text{лиф}}$ меняется в широких пределах для разных КСУ и участков температурной шкалы. При этом динамический диапазон отношений I_1/I_2 в (1) связан с возможностью корректного нахождения каждой из интенсивностей на практике, что ограничивает интервал измеряемых температур с использованием данного соединения. Этот интервал связан с разностью энергий чисто электронных переходов выбранных центров свечения соотношением:

$$\Delta E \approx kT. \quad (2)$$

Установлено, что чем больше в спектрах люминесценции значение ΔE между измеряемыми линиями основного кристалла и линиями выбранных дефектных центров, тем шире диапазон и выше температура, которую позволяет регистрировать люминесцентный датчик.

В качестве характерного примера рассмотрим уранилтринитрат калия $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_6$, синтезированный по стандартной методике [6] и имеющий значение частоты ν_1 первого электронно-колебательного перехода основного кристалла (матрицы), равное $20\,315\text{ см}^{-1}$. Кроме линий основного кристалла в спектре люминесценции наблюдаются и другие, принадлежащие двум примесным центрам разной природы. Значение частоты ν_1 центров первого типа (I) составляет $20\,248\text{ см}^{-1}$, второго типа (II) - $20\,040\text{ см}^{-1}$; величины ΔE для основного кристалла (матрицы) и примесных центров свечения I и II типов соответственно равны 67 и 275 см^{-1} . На рис. 1 (кривые 1, 3) представлены градуировочные графики температурной зависимости отношения измеренных интенсивностей линий ν_1 оптических центров I, II типов и основного кристалла. Люминесцентные датчики на основе примесных центров свечения I типа ($\Delta E=67\text{ см}^{-1}$) имеют высокую чувствительность и позволяют измерять достаточно низкие температуры (см. рис. 1, кривая 1). Однако использование этих датчиков вблизи температуры кипения жидкого гелия ведет к неоднозначным результатам, и они могут применяться лишь для измерения температур $>8\text{ К}$. Датчики с использованием центров свечения II типа ($\Delta E=275\text{ см}^{-1}$) позволяют фиксировать достаточно высокие температуры ($\sim 140\div 230\text{ К}$), но обладают значительно меньшей чувствительностью и большей погрешностью измерений (кривая 3).

Расширение верхнего предела измеряемых температур связано с развитием многоцентровой модели свечения ураниловых соединений, основанной на синтезе твердых растворов замещения изоморфных соединений уранила [7] и разработке методов контроля концентрации примесных центров в полученных образцах. Улучшение параметров люминесцентных датчиков связано с контролируемым изменением в заданных пределах концентрации их примесных центров. Введение, например, в кристаллизационный раствор рубидийуранилнитрата

($\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$) некоторого количества изоморфного соединения $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$, обеспечивающего содержание в конечном продукте 98,5 мас. % исходного вещества и 1,5 мас. % примеси, приводит к более чем 10-кратному увеличению количества дополнительных центров в кристалле, что существенно влияет на динамику перераспределения энергии электронного возбуждения перед актом высвечивания. Дальнейшее увеличение в кристаллизационном растворе цезий-содержащих компонентов ведет к еще большему увеличению в кристалле количества дополнительных центров. Однако только при определенном соотношении молекул основного кристалла ($\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$) и дополнительных центров ($\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$) достигается наибольший диапазон отношений интенсивностей двух сравниваемых линий в спектре люминесценции датчика. Для твердого раствора $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ интервал измеряемых температур увеличивается от $10 \div 25$ до $10 \div 70$ К при росте содержания цезия от 0 до 1,5 мас. %. Аналогично для твердого раствора $(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$: рост числа ионов аммония в кристалле ведет к увеличению количества дополнительных центров и расширению диапазона измеряемых температур от $10 \div 30$ до $10 \div 60$ К (кривая 2). Максимум достигается при соотношении ионов аммония и рубидия 1:49.

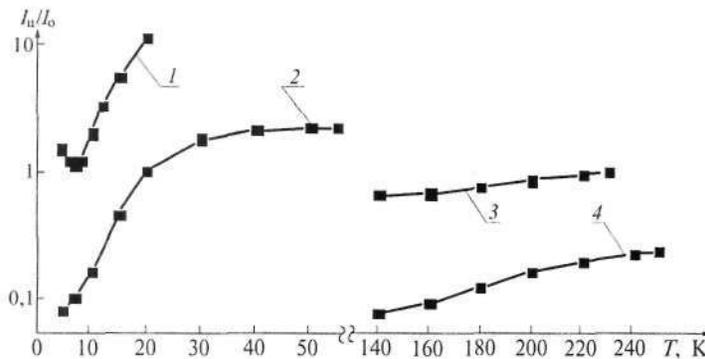


Рис. 1. Градуировочные графики температурной зависимости отношения интенсивностей свечения дополнительных центров I_u и основного кристалла I_0 температурных датчиков на основе: 1 – $\text{KUO}_2(\text{NO}_3)_3$ (центры I типа), 2 – $(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ (твердый раствор замещения), 3 – $\text{KUO}_2(\text{NO}_3)_3$ (центры II типа), 4 – $\text{UO}_2\text{Cl}_4(\text{PyH})_2$ (неэквивалентные молекулы в элементарной ячейке кристалла)

Некоторые соединения уранила ($\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2\text{Cl}_4(\text{PyH})_2$) имеют неэквивалентные молекулы (анионные комплексы) в элементарной ячейке кристалла, отличающиеся энергией чисто электронного перехода [8]. Разность энергий первых чисто электронных переходов таких молекул (оптически активных центров) для различных соединений колеблется в пределах от единиц до сотен обратных сантиметров. Наиболее ярко такие свойства проявляются в кристаллах уранилхлорида с пиридином. В элементарную ячейку кристалла этого соединения могут входить две молекулы с различным строением внешней координационной сферы. Цискоординация двух органических катионов PyH^+ к анионному комплексу $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ образует молекулу с меньшей величиной энергии первого чисто электронного перехода ($\nu_0 = 19\,817 \text{ см}^{-1}$); транскоординация (катионы PyH^+ координированы к противоположащим атомам хлора анионного комплекса $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$) ведет к образованию молекулы со значительно большей величиной ν_0 ($20\,067 \text{ см}^{-1}$). Разность частот ν_0 этих молекул составляет $\approx 250 \text{ см}^{-1}$. Значительное отличие в строении молекул $\text{UO}_2\text{Cl}_4(\text{PyH})_2$, большая разность энергий возбужденных чисто электронных состояний для цис- и трансизомеров позволяют использовать их для измерения достаточно высоких температур. Кривая 4 отражает график температурной зависимости

отношения интенсивностей свечения выбранных линий (ν_i) цис- и трансмолекул уранилхлорида с пиридином.

На примере исследования соединений $(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ и $\text{UO}_2\text{Cl}_4(\text{PyH})_2$, калибровочные кривые которых располагаются в разных температурных диапазонах и имеют различную крутизну, можно вывести определенную закономерность: чувствительность люминесцентных датчиков довольно высока в области относительно низких температур ($\sim 4,2 \div 50$ К) и значительно ниже при более высоких ($-140 \div 240$ К). Так, чувствительность датчика $S_{\text{лиф}}$ на основе твердого раствора $(\text{NH}_4)_x\text{Rb}_{1-x}\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ меняется в широких пределах $0,08 \div 0,58 \text{ К}^{-1}$, достигая максимума при $T=15$ К. Для датчика на основе неэквивалентных молекул $\text{UO}_2\text{Cl}_4(\text{PyH})_2$ $S_{\text{лиф}}$ принимает значения $\approx 0,1 \div 0,168 \text{ К}^{-1}$ с максимумом при $T=165$ К.

Многоцентровая в большинстве случаев структура строения КСУ, обуславливающая зависящий как от температуры, так и от времени обмен энергией электронного возбуждения между оптически активными центрами перед высвечиванием, позволяет установить зависимость между этими величинами и использовать ее для температурных измерений. На основе кинетики высвечивания в отдельных линиях спектра люминесценции соединений уранила многоцентровой структуры, принадлежащих разным электронным переходам, разработан способ измерения низких температур. При наличии в кристалле нескольких оптически активных центров наблюдаются процессы переноса энергии электронного возбуждения как с высокорасположенного уровня на низлежащий, так и наоборот - с нижнего уровня на более высокий. Эти процессы зависят от температуры и влияют на характер кинетики линий, принадлежащих кристаллу с оптическими центрами разной природы. Методом селективного возбуждения энергетических состояний кристалла (перестраиваемый лазер на красителе кумарин-102, длительность импульса возбуждения ~ 1 мкс) установлено, что кинетика люминесценции спектральных линий, соответствующих излучению с уровней энергии, принадлежащих разным центрам, зависит как от энергии возбуждения, так и от температуры. При возбуждении высокоэнергетичного уровня кристалла соответствующая компонента спектра затухает по закону, близкому к экспоненциальному, а люминесценция более длинноволновых компонент вначале разгорается, а затем затухает, причем время ее затухания

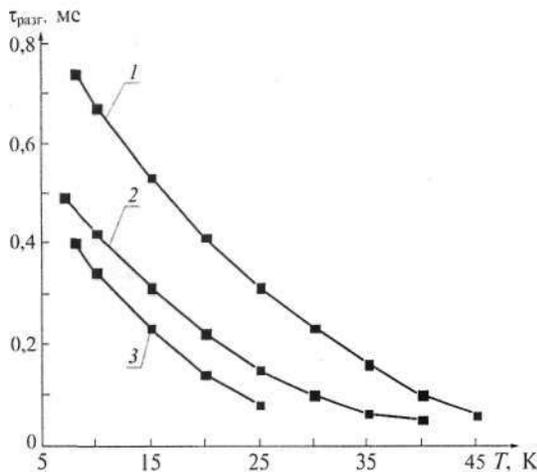


Рис. 2. Градуировочные кривые зависимости времени разгорания люминесценции от температуры для: 1 – аммонийуранилпропионата (переход $21\ 026 \text{ см}^{-1}$), 2 – натрийуранилацетата (переход $21\ 110 \text{ см}^{-1}$), 3 – натрийуранилпропионата (переход $21\ 145 \text{ см}^{-1}$)

значительно превышает время затухания возбуждаемой (коротковолновой) компоненты. Для низкоэнергетичного уровня соответствующая компонента спектра люминесценции затухает по экспоненциальному закону, а коротковолновые компоненты вначале разгораются, а затем затухают.

На рис. 2 представлены градуировочные кривые зависимости времени разгорания люминесценции от температуры для двух КСУ. Молекулы аммонийуранилпропионата для излучения люминесценции имеют три исходных уровня энергии: $21\ 048$, $21\ 034$, $21\ 026 \text{ см}^{-1}$. Кри-

вая 1 получена при возбуждении уровня с энергией 21 048 см⁻¹ и отражает температурную зависимость времени достижения максимальной интенсивности линии люминесценции с энергией 21 026 см⁻¹. В спектре люминесценции натрийурилата также выявлены три исходных уровня энергии: ~21 145, ~21 140, 21 110 см⁻¹. Кривая 2 показывает температурную зависимость разгорания люминесценции с уровня 21 110 см⁻¹ при селективном лазерном возбуждении уровня 21 140 см⁻¹. Кривая 3 характеризует температурную зависимость переноса энергии электронного возбуждения вверх: регистрируется динамика изменения интенсивности перехода с энергией 21 145 см⁻¹ при возбуждении чисто электронного уровня с энергией 21 110 см⁻¹. Как видно из рис. 2, наилучшими характеристиками обладает датчик на основе аммонийурилатпропионата, который позволяет измерять температуру в диапазоне 4,2÷45 К.

1. Пат. 2374624 Французской Республики, МКИ G 01K 11/20, 1978. Способ и устройство для измерения температуры оптическим путем с использованием фосфоресцирующих материалов / Ускерсхейм К.А., Альв Р.В.
2. Сытько В.В., Умрейко Д.С. Фотоника соединений шестивалентного урана. Гомель, 2000.
3. Умрейко Д.С., Зажогин А.А., Зажогин А.П. и др. // ЖПС. 2002. Т. 69. № 4. С. 506.
4. Сытько В.В., Покаташкин В.П., Умрейко Д.С. // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 1.2003. № 1. С. 3.
5. Зажогин А.П., Сытько В.В., Умрейко Д.С. // ЖПС. 2004. Т. 71. № 6. С. 827.
6. Черняев И.И. Комплексные соединения урана. М., 1964.
7. Зажогин А.П., Комяк А.А., Сытько В.В. и др. // ЖПС. 2003. Т. 70. № 1. С. 62.
8. Бойков В.Н., Красовский А.Н., Умрейко Д.С. // ЖПС. 1988. Т. 49. № 3. С. 491.

Поступила в редакцию 06.09.2004.

Виктор Иннокентьевич Покаташкин - кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Национального научно-исследовательского центра мониторинга озоносферы (ННИЦМО БГУ).

Александр Николаевич Красовский - кандидат физико-математических наук, директор ННИЦМО БГУ.

Сергей Дмитриевич Умрейко - научный сотрудник ННИЦМО БГУ.

Лариса Федоровна Бондарева - младший научный сотрудник лаборатории радиолографии НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ.