HAL
open science

Centres luminogènes dans les fluorures activés à l'uranium

W.A. Runciman

To cite this version:

W.A. Runciman. Centres luminogènes dans les fluorures activés à l'uranium. Journal de Physique et le Radium, 1956, 17 (8-9), pp.645-648. 10.1051/jphysrad:01956001708-9064500 . jpa-00235506

HAL Id: jpa-00235506

https://hal.science/jpa-00235506

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CENTRES LUMINOGÈNES DANS LES FLUORURES ACTIVÉS A L'URANIUM

Par W. A. RUNCIMAN,
Atomic Energy Research Establishment, Harwell.

Summary. — The idea of localised charge compensation is introduced, and used to obtain probable atomic configurations in uranium-activated fluorides, particular attention being given to uranium-activated sodium fluoride. High- dispersion fluorescence and absorption spectra of various sodium fluoride phosphors are shown and discussed. There are large effects due to other impurities present and also to cooling down from 77 °K to 4,2 °K.

1. **Introduction.** — Pour faire une étude détaillée d'un centre luminogène, il faut connaître la configuration atomique près de l'ion fluorescent. Lorsque la charge ionique de l'ion fluorescent n'est pas la même que celle des ions du réseau, on a admis [1] que la compensation de la charge s'effectue localement, soit par des lacunes dans le réseau, soit par l'occupation des positions normales par des ions compensateurs. Cette idée d'une compensation localisée de charge a conduit à proposer des configurations probables dans les oxydes, uranates et fluorures phosphorescents. Par exemple selon cette hypothèse l'ion U^{6+} dans un fluorure de calcium activé à l'uranium, $CaF_2(U)$ est entouré de quatre ions oxygène et quatre ions fluor. Dans cette configuration, qui résulte du travail précédent de Kröger [2] sur la compensation de charge, chaque groupe de quatre ions constitue un tétraèdre régulier. Pourtant il n'est pas toujours possible de trouver une telle disposition symétrique pour le centre.

A cause de l'importance de la méthode de fusion du fluorure de sodium pour la microanalyse de l'uranium [3], en quantités qui peuvent ne pas dépasser 10^{-10} gramme, on a examiné les fluorures alcalins activés à l'uranium, et particulièrement le fluorure de sodium, NaF(U). Une étude détaillée de cette substance semblait intéressante, car on sait depuis longtemps [4] que NaF(U) a une brillante fluorescence jaune-verte quand on l'excite aux rayons ultra-violets, et que le spectre se résout bien en raies à la température de l'azote liquide.

2. **Configurations atomiques dans les « phosphores » NaF(U).** — On a suggéré antérieurement que le centre dans NaF(U) est un groupe uranyle $(UO_2)^{2+}$ ou un groupe UF_6 ; cependant aucune de ces deux hypothèses ne semble expliquer d'une manière satisfaisante à la fois la couleur et la répétition des groupes de raies avec une fréquence de 720 cm^{-1} environ. En utilisant le principe de la compensation localisée de charge, on a proposé une nouvelle solution de ce problème [5]. Si un ion hexavalent d'uranium remplace un ion sodium, *il y a un grand écart à la neutralité électrique* qui pourrait être compensé soit par cinq lacunes d'ions positifs, soit par le remplacement de cinq ions fluor par des ions oxygène.

Comme on ne peut former NaF(U) fluorescent si l'oxygène est absent, la compensation par des lacunes d'ions positifs ne paraît pas à envisager dans le centre luminogène. En raison de la simplicité du spectre de fluorescence, il est probable que le voisinage de l'ion uranium a un haut degré de symétrie, et *on suggère que les six ions fluor voisins soient tous remplacés par des ions oxygène.* De semblables groupes octaèdre se rencontrent dans les oxydes [1] et uranates [6] luminescents des alcalino-terreux, et en ces cas la fluorescence a la même couleur et approximativement la même fréquence de répétition. Les centres de ce type se formeront plus facilement dans les fluorures que dans les autres halogénures, car l'ion O^{--} ($r = 1{,}40$ Å) et l'ion F^- ($r = 1{,}36$ Å) ont des rayons presque égaux [7]. Ainsi s'explique le fait que les fluorures donnent les spectres les plus intenses et les mieux résolus parmi les halogénures alcalins et alcalino-terreux [4].

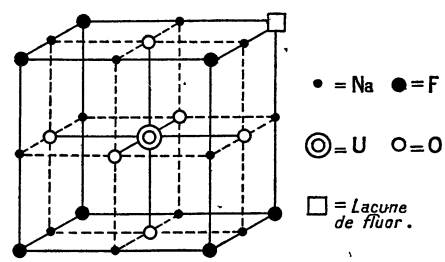

FIG. 1. — Le centre NaF(U).

Le centre postulé a une charge négative — 1, qui peut être compensée soit par une lacune d'ion négatif dans une position (111) (*fig.* 1), soit par un ion divalent dans une position (110) (*fig.* 2). La compensation par des ions trivalents ou tétravalents peut aussi se rencontrer, et l'on peut facilement suggérer des modèles de centres où les ions d'impuretés se trouvent dans les positions voisines des ions positifs.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphysrad:01956001708-9064500

Avec une concentration élevée en uranium, il semble qu'on rencontrera la paire symétrique de centres $NaF(U_2)$ (*fig.* 3). Dans ce centre, les deux ions uranium sont exactement compensés par dix ions oxygène, qui occupent toutes les positions les plus voisines d'ions négatifs. On ne pourra observer de tels centres dans le spectre de fluorescence s'ils éteignent tout le rayonnement qu'ils absorbent.

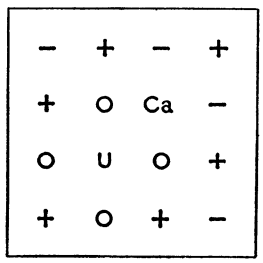

FIG. 2.
Le centre NaF(U, Ca).

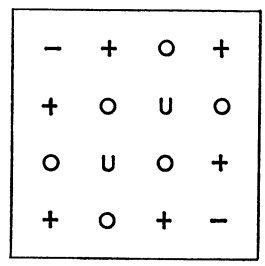

FIG. 3.
Le centre $NaF(U_2)$.

Dans les figures 2 et 3, des ions oxygène se trouvent aussi au-dessus et au-dessous du plan du diagramme, aux positions des ions uranium.

3. **Spectres des phosphores NaF(U) à basse température.** — On a obtenu les spectres de fluorescence et d'absorption avec un spectrographe de Littrow, ayant une dispersion de 8 Å/mm environ à 5 500 Å. Les échantillons étaient scellés dans des tubes de verre ; ceux-ci contenaient de l'hélium à une pression de quelques mm de mercure ; l'hélium servait à égaliser la température du tube et de l'échantillon. Les tubes étaient immergés soit dans de l'azote liquide (77 °K) soit dans de l'hélium liquide (4,2 °K) pendant les observations. Pour le travail avec l'hélium liquide, on a employé un vase Dewar double, dont l'extérieur contenait de l'azote liquide. On utilisait une lampe à vapeur de mercure à haute pression (80 watts), avec une ampoule en verre noir, pour exciter les spectres de fluorescence. Pour les mesures d'absorption, la source était une lampe à ruban (108 watts, 6 volts) ; on a trouvé que les spectres d'absorption pouvaient s'obtenir, soit par réflexion, soit par transmission à travers la poudre ; cette seconde méthode donne les meilleurs résultats, mais il faut exposer les plaques plus longtemps.

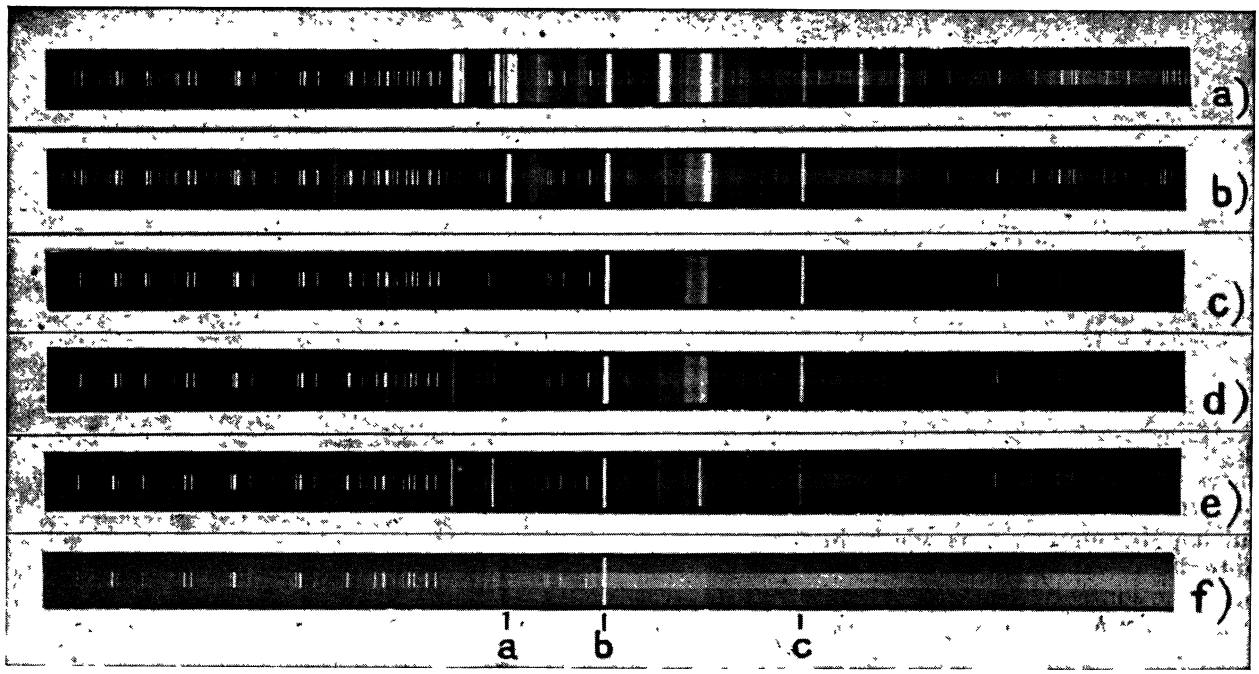

PLANCHE 1. — Spectres de fluorescence et d'absorption à température basse. Les concentrations des ions, activateur et d'impureté, et les temps d'exposition, sont donnés entre parenthèses. Des plaques Ilford Astra III ont été employées ; des spectres de comparaison, donnés par un arc au fer, ont été superposés aux spectres de fluorescence, en utilisant un diaphragme de Hartmann.

a) Émission de NaF(U) impur à 77 °K (0,1 % U ; 60 min).
b) Émission de NaF(U) pur à 77 °K (0,01 % U ; 6 min.)
c) Émission de NaF(U) pur à 4,2 °K (0,01 % U ; 8 min).
d) Émission de NaF(U, Ca) à 4,2 °K (0,01 % U, 0,2 % Ca ; 8 min).
e) Émission de NaF(U, Si) à 4,2 °K (0,01 % U, 0,75 % Si ; 32 min).
f) Absorption de NaF(U) pur à 4,2 °K (0,01 % U ; 30 min).

a = 18 091 cm^{-1} b = 17 748 cm^{-1} c = 17 037 cm^{-1}.

Tous les phosphores ont été préparés en chauffant les mélanges à l'air en creuset de platine pendant une heure à 900° C. Les premiers échantillons ont été faits avec NaF impur, et les spectres de fluorescence obtenus à 77 °K sont assez complexes ; la fréquence de répétition est 720 cm^{-1} environ (pl. 1*a*). Plus tard, on a obtenu du NaF pur, et les spectres de fluorescence observés étaient bien plus simples (pl. 1*b*). A 4,2 °K, le spectre est encore simplifié ; en particulier, une raie intense sur deux disparaît du spectre. Les autres raies intenses forment une série unique dont la fréquence de répétition est 710 cm^{-1} environ, et cette fréquence est probablement celle de la vibration entièrement symétrique du groupe UO_6.

L'explication la plus simple de la disparition de la moitié des raies intenses à 4,2 °K est qu'elles seraient dues à des transitions depuis un niveau vibrationnel excité. Les fréquences des raies principales en cm^{-1} peuvent alors être exprimées par :

$$\nu = 17748 - 709\,\nu_1 + 343\,\nu_2$$

où $\nu_1 = 0,1$ ou 2 et $\nu_2 = 0$ ou 1.

Cette situation contraste avec celle pour CaO(Bi) [8, 9] où le spectre à 77 °K est constitué par une semblable double série de raies, mais qui subsistent toutes à 4,2 °K. Pour CaO(Bi), par conséquent, il faut représenter les raies par une équation où les deux signes sont négatifs, à savoir :

$$\nu = 25717 - 493\,\nu_1 - 195\,\nu_2.$$

Nous avons préparé des phosphores à fluorure de sodium contenant Ca, Si et d'autres éléments, pour trouver l'origine des raies additionnelles dans le spectre du NaF(U) impur. Les planches 1*d*, 1*e* montrent les émissions de NaF(U,Ca) et NaF(U,Si) à 4,2 °K ; on voit que les positions des raies additionnelles qui apparaissent avec l'impureté ne dépendent pas de celle-ci, quoique leur intensité relative dépende de la nature et de la concentration d'impureté. On peut admettre que les raies additionnelles caractérisent le groupe UO_6 non perturbé, mais qu'elles n'apparaissent avec une intensité appréciable que lorsque le centre est déformé par l'ion d'impureté voisin. Dans le cas où la compensation est produite par une lacune dans NaF(U) pur, il se peut que la déformation du groupe UO_6 produite par la lacune soit peu importante puisqu'aucun des ions du groupe UO_6 n'est son voisin immédiat (*fig.* 1).

Les spectres d'absorption de ces phosphores ont été étudiés par les méthodes de réflexion et de transmission. Le spectre d'absorption de NaF(U) pur à 4,2 °K (pl. 1*f*) a été obtenu par transmission. Il y a une forte raie d'absorption à 18 091 cm^{-1}, qui correspond à la première des raies d'émission disparaissant à 4,2 °K. Cependant on ne sait pas encore si la raie à 17 748 cm^{-1} est une raie de résonance. Aucune absorption n'a été remarquée, mais l'absorption pourrait bien être supprimée par l'émission à la même longueur d'onde. On constate que les raies d'absorption se présentent à des énergies plus basses que certaines des raies de fluorescence additionnelles, associées à la présence d'impuretés ; ce fait pourrait impliquer l'existence de plus d'une transition électronique contribuant à l'émission dans cette région du spectre. Comme dans les composés d'uranyle, des groupes nouveaux de raies d'absorption se présentent à des énergies bien plus élevées et sont certainement dus à des états électroniques hautement excités.

4. **Discussion.** — Les spectres pourraient s'interpréter par l'interaction des ions d'activateurs et d'impuretés. L'énergie d'interaction peut être assez petite ; en ce cas, il faut ajouter une assez grande quantité d'impureté. Il est fort improbable que ces résultats puissent s'expliquer par une répartition de hasard des ions activateurs et d'impureté. Cette conclusion est à rapprocher des théories récentes sur la sensibilisation et l'extinction des phosphores.

A températures très basses, on réduit la largeur des bandes d'émission, ou on élimine les ions qui sont dans des états vibrationnels excités avant la transition électronique. Ce deuxième effet se produit nettement dans NaF(U) .On peut voir sur les spectres que la réduction de la largeur des bandes entre 77 °K et 4,2 °K est petite. Cependant, dans d'autres phosphores, on a trouvé une réduction considérable de la largeur des bandes, par exemple, dans les cas où il y a activation par Eu^{++}.

On a trouvé récemment que les impuretés peuvent entraîner l'apparition de raies additionnelles à une longueur d'onde encore plus courte que celle d'aucune des raies de fluorescence figurant dans les spectres ci-joints. Cela explique sans doute le renforcement anormal qu'on a trouvé en utilisant la méthode fluorométrique pour mesurer l'uranium [10], parce que les photomultiplicateurs employés sont plus sensibles aux longueurs d'ondes plus courtes.

Les spectres de NaF(U) montrent une grande diversité, qui pourrait s'expliquer par l'absence d'une compensation complète de la charge du groupe UO_6, tandis que dans le système CaF_2(U), où le groupe symétrique UO_4 produit une compensation complète de la charge, les impuretés semblent produire des effets moins grands sur les spectres. Des investigations préliminaires indiquent que les « phosphores » KF(U) et LiF(U) ont des spectres semblables à ceux de NaF(U) ; pourtant nous effectuons actuellement une investigation approfondie de tous les fluorures activés à l'uranium.

DISCUSSION

1. *Prof. P. Pringsheim.* — Avez-vous une idée de la raison pour laquelle les bandes de fluorescence de NaF(U) subissent une translation vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux bandes de fluorescence de la plupart des sels d'uranyle ? Dans le premier cas la couleur est jaune ($\lambda > 5\,300$ Å), dans le second elle est verte ($\lambda = 4\,500$ à $5\,700$ Å). La fluorescence de U dans LiF est également verte, tandis qu'elle est jaune dans le tungstate de magnésium.

Dr W. A. Runciman. — Bien que les traits généraux de la luminescence ne soient pas changés, il y a des déplacements nets de longueur d'onde lorsqu'on passe de NaF(U) à LiF(U) : Ce sont les ions positifs du réseau qui sont les plus proches voisins du groupement UO_6, et la transition électronique responsable de la luminescence est attribuée à une modification de la distribution des électrons de liaison. Contrairement à un travail antérieur, je trouve que le déplacement pour LiF est vers le bleu : en conséquence de ce glissement, vers les courtes longueurs d'onde, ce phosphore n'est pas aussi bien excité par la radiation 3 650 Å. Du fait de la coordination différente dans les sels d'uranyle, $MgWO_4$(U) et NaF(U), il n'y a pas de raison pour que les solides activés à l'uranium aient la même couleur que les sels d'uranyle, qui ont eux-mêmes une couleur variable.

2. *Dr E. Grillot* (Paris). — Par application du principe de « compensation de charge », Runciman envisage la possibilité de formation dans son luminophore de grosses agglomérations constituées par un atome d'uranium et six atomes d'oxygène ou par deux atomes d'uranium et dix atomes d'oxygène. Ces groupements, qui rappellent un peu les centres de Lenard, devraient conduire à des distorsions du réseau, décelables par la diffraction X.

Le principe de « compensation de charge », souvent évoqué au cours de ce Colloque, a été proposé par Kröger et Hellingman à partir de dosages chimiques, par exemple sur ZnS(Cu, Cl) et il a été ensuite étendu par Kröger et Dikhoff au cas des co-activateurs trivalents. La compensation de charge par deux sortes d'ions étrangers doit donc conserver un caractère arithmétique, un peu comme les lois stoechiométriques de la Chimie.

Or, de nombreuses exceptions ont été relevées. Pour l'activation du sulfure de cadmium (poudre ou microcristaux), avec Ag comme avec Cu l'addition d'un coactivateur est inutile. Pour ZnS le traitement par un fondant est généralement nécessaire (mais n'est pas indispensable comme N. Riehl et H. Ortmann nous l'ont montré hier). Mais, à l'aide de microdosages radiochimiques qui seuls donnent la précision nécessaire à ces mesures, Mme M. Grillot a montré que le traitement par le fondant pouvait être préalable et qu'ensuite, dans un produit contenant $3{,}8.10^{-5}$ ion-g Cl par mole ZnS, on pouvait faire pénétrer dans le réseau cristallin, à 500° seulement, jusqu'à 21.10^{-5} ion-g Cu par mole ZnS, soit plus de cinq fois plus. Tcherepniev et Dobroloubskaia ont utilisé comme fondant du borax, de l'acide borique, du sulfate de sodium, du phosphate disodique pour lesquels la compensation de charge par deux sortes d'ions étrangers n'apparaît pas clairement. Enfin, Kröger et Dikhoff d'une part ont constaté qu'avec 2 % de ZnO l'activation au cuivre se faisait sans fondant et d'autre part ont préparé des ZnS activés à Cu, Ag ou Au avec des proportions très variables de co-activateur trivalent (allant par exemple jusqu'à 10 fois plus d'Al que d'Ag).

Il apparaît donc que le principe de compensation locale de charge par deux sortes d'ions étrangers au réseau ne présente pas, comme une loi chimique de combinaison stoechiométrique, un caractère aussi général qu'on l'admet souvent. Quant à la compensation locale de charge par des lacunes du réseau, bien moins aisément susceptible de vérification, son mécanisme paraît moins compliqué et elle semble plus vraisemblable. D'autres considérations d'ordre cristallo-chimique, par exemple concernant la disposition des nuages électroniques selon la nature plus ou moins ionique ou covalente des liaisons chimiques de l'activateur, peuvent cependant lui être opposées.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Runciman (W. A.), Conférence sur la Luminescence, Cambridge, *British J. App. Physics*, 1955, supp. n° 4, 78.

[2] Kröger (F. A.), *Physica*, 1948, **14**, 488.

[3] Price (T. R.), Ferretti (B. J.) et Schwarz (S.), *Ann. Chem.*, 1953, **25**, 322.

[4] Slattery (M. K.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1929, **19**, 175.

[5] Runciman (W. A.), *Nature*, 1955, **175**, 1082.

[6] Steward (E. G.) et Runciman (W. A.), *Nature*, 1953, **172**, 75.

[7] Pauling (L.), *The Nature of Chemical Bond*, 1945, p. 346.

[8] Ewles (J.) et Lee (N. J.), *J. Electrochem. Soc.*, 1953, **100**, 392. 399, 402.

[9] Runciman (W. A.), *Proc. Phys. Soc.*, 1955, **68** A, 647.

[10] Jacobs (S.), CRL/AE, 1950, 54.