

МЕХАНИЗМЫ РЕКОМБИНАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МЕТАФОСФАТЕ КАЛИЯ

А.С. Балтабеков, Л.М. Ким, А.Д. Тулегулов

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, г. Караганда

Проведено исследование рекомбинационной люминесценции в чистых и активированных ионами Tl^+ , Mn^{2+} или NO_3^- в KPO_3 . Показано, что в кристалле и стекле рекомбинационные процессы активируются при разных температурах. Установлено, что пик ТСЛ при 100К в кристаллическом метафосфате калия обусловлен дырочным механизмом рекомбинации. В стеклообразном KPO_3 пик ТСЛ при 260К связан с электронным механизмом рекомбинации.

Метафосфат калия KPO_3 (соль Курроля) относится к группе соединений, обладающих в одном и том же температурном диапазоне две различные устойчивые структурные модификации – кристаллическая и стеклообразная [1]. В кристаллической структуре каждый фосфатный анион связан с двумя другими, и они образуют полимероподобные цепи. В стеклообразном состоянии анионы ориентированы случайным образом и не связаны друг с другом, т.е. полимероподобные цепи разрушены. Это позволяет ставить задачи по изучению влияния типа структурной модификации на протекание радиационно-стимулированных процессов.

В настоящее время в кристаллическом и стеклообразном KPO_3 методом ЭПР установлен один тип радиационных дефектов – PO_3^0 , представляющим собой автолокализованную дырку [2,3]. Анализ литературных данных показал, что рекомбинационные процессы в этом соединении не изучены.

Целью данной работы является установление механизмов рекомбинации радиационных дефектов в метафосфате калия в различных структурных модификациях.

Порошкообразные образцы были получены термической дегидратацией монокристаллов KDP. Известно [4], что при температуре $350^\circ C$ дигидрофосфат калия полностью теряет кристаллическую воду. Согласно литературным данным [2], после дегидратации KDP получается кристаллическая соль Курроля. При нагревании выше $600^\circ C$ и быстром охлаждении соль Курроля переходит в стеклообразное состояние [3]. Нами тип полученного образца контролировался рентгеновскими методами. Образцы, активированные различными ионами, получены дегидратацией монокристаллов KDP, содержащих соответствующие примесные ионы.

Облучение изучаемых образцов проводилось рентгеновскими лучами. Использован аппарат УРС-55а с молибденовой трубкой. Напряжение на рентгеновской трубке было 30 кВ, ток – $0.1 \div 10$ мА. Дозы облучения определялись с помощью ферросульфатного дозиметра Фрике [5].

На рисунке 1 приведена характерная кривая термостимулированной люминесценции (ТСЛ) для чистого кристаллического метафосфата калия. Из рисунка видно, что после облучения образца рентгеновскими лучами при 80К, кривая ТСЛ имеет доминирующий пик рекомбинационной люминесценции с максимумом при 100К. В области 200-240К наблюдается слабое свечение. Спектральный состав основного пика ТСЛ состоит из одиночной полосы излучения с максимумом 3.1 эВ. Изотермической отжиг предварительно облученного кристаллического KPO_3 при 90К, измерения кривых ТСЛ при различных дозах облучения показали, что пик ТСЛ при 100К является элементарным.

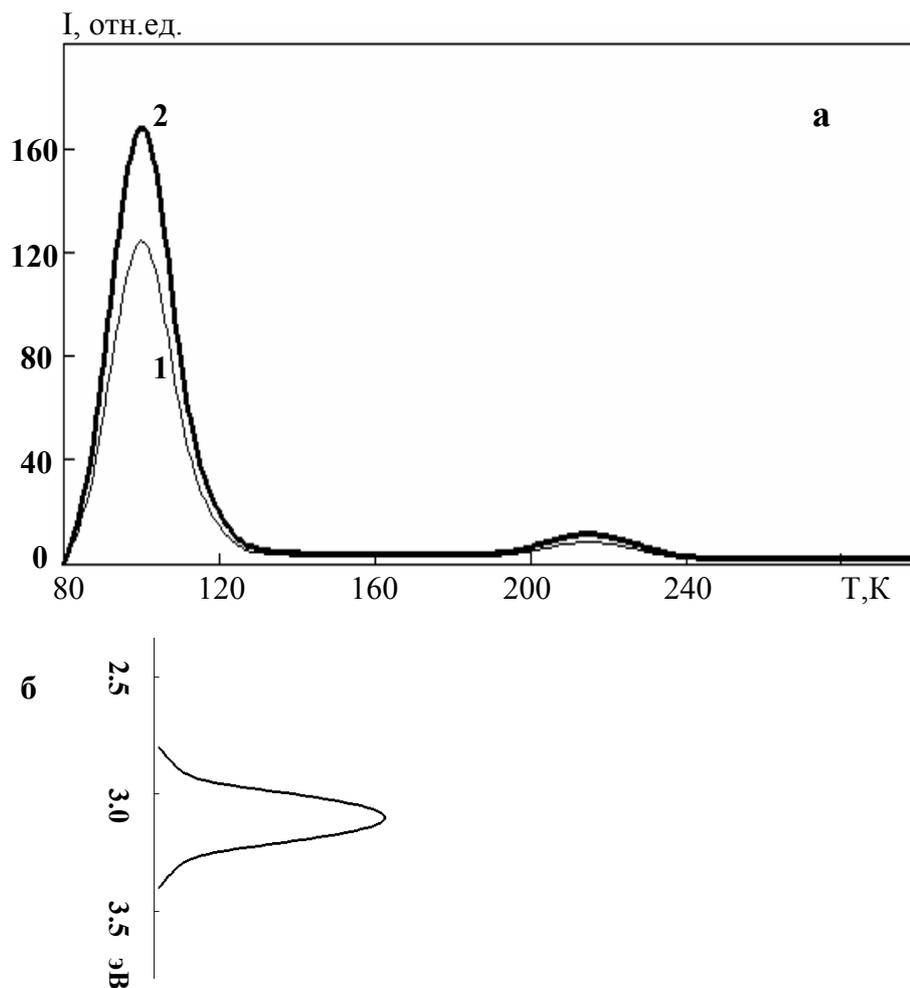


Рисунок 1 - (а) - Кривые ТСЛ метафосфата калия в кристаллическом состоянии. 1 – доза облучения 100 Гр, 2 – 300 Гр. б – спектральный состав пика ТСЛ.

При измерении температурной зависимости рекомбинационной люминесценции стеклообразного метафосфата калия получен результат приведенный на рисунке 2. Сравнение кривых ТСЛ на рисунках 1 и 2 показывает, что в стеклообразном образце одиночный пик ТСЛ смещается в сторону высоких температур. Его максимум приходится на 260К. Спектральный состав пика рекомбинационного свечения с максимумом при 260К такой же, как у пика ТСЛ при 100К в кристаллическом метафосфате калия.

Выше уже упоминалось, что в метафосфате калия установлен дырочный центр типа PO_3^0 . При облучении рентгеновскими квантами их возникновение, очевидно, связано с ионизацией анионов. Следовательно, в данном соединении должны быть ловушки для свободных электронов. В кристаллах KDP по литературным данным установлены дефекты PO_3^{2-} [6]. Предполагается, что они возникают в результате захвата в кристалле KDP электронов дорадиационными ионами PO_3^- . Это позволяет предполагать, что рекомбинационные процессы в метафосфате калия связаны с взаимодействием дырочных центров PO_3^0 с электронными PO_3^{2-} .

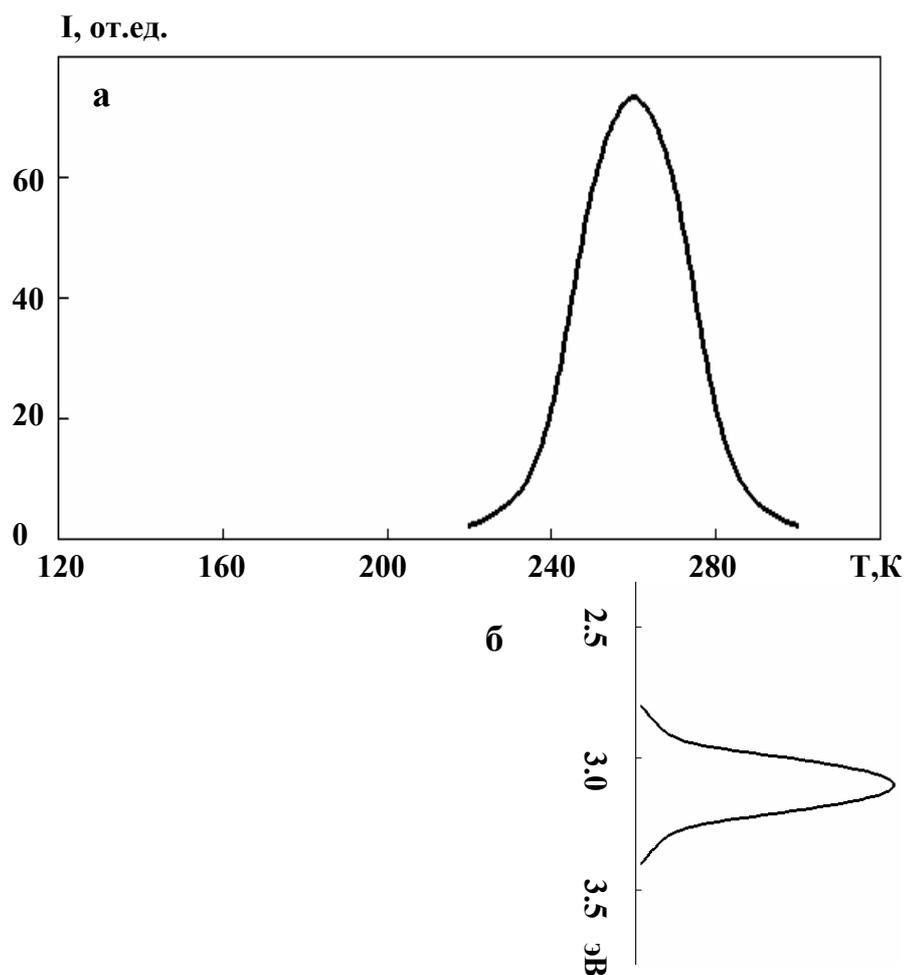


Рисунок 2 - Кривая ТСЛ (а) и спектральный состав (б) пика ТСЛ для стеклообразного KPO_3 . Доза облучения 500 Гр.

Таким образом, мы связываем возникновение рекомбинационной люминесценции в метафосфате калия с термической активацией электронов или дырок. Порошкообразные образцы характеризуются высокой степенью до радиационной дефектностью. Обрывы полимероподобных цепей, очевидно, препятствуют миграции по ним электронов и дырок. Следовательно, появление слабого свечения в области 200-240К в кристаллическом образце можно связать с до радиационной дефектностью, приводящей к частичной разупорядоченности анионной подрешетки.

При образовании электронных и дырочных центров часть из них, близко расположенные, сразу же рекомбинируют. Поскольку миграция радиационно-наведенных центров в стекле затруднена, следует ожидать, что в стекле скорость накопления светосуммы в пиках ТСЛ должна быть выше, чем в кристалле. Экспериментально нами установлено, что накопление светосуммы в пике ТСЛ при 260К в стеклообразном образце больше, чем в кристаллическом в пике свечения при 100К.

Для установления знака рекомбинационного процесса были изучено влияние на рекомбинационные процессы примесных ионов. Кристаллические и стеклообразные образцы были получены при дегидратации монокристаллов $KDP-Mn^{2+}$, $KDP-Tl^{+}$ и $KDP-NO_3^{-}$.

Для всех кристаллических образцов были получены кривые ТСЛ, подобные приведенной на рисунке 3. Наличие примесных ионов не приводит к появлению новых пиков ТСЛ. Меняется спектральный состав рекомбинационного свечения. Например, в $KDP-Tl^{+}$ спектральный состав пика ТСЛ с максимумом при 100К содержит две полосы излучения при 3.1 эВ и 3.76 эВ. Первая полоса излучения характерна для матрицы, а вторая – для внутрицентральной люминесценции ионов одновалентного таллия [7]. При облучении ионизирующей радиацией ионы таллия могут быть ловушками для электронов и дырок.

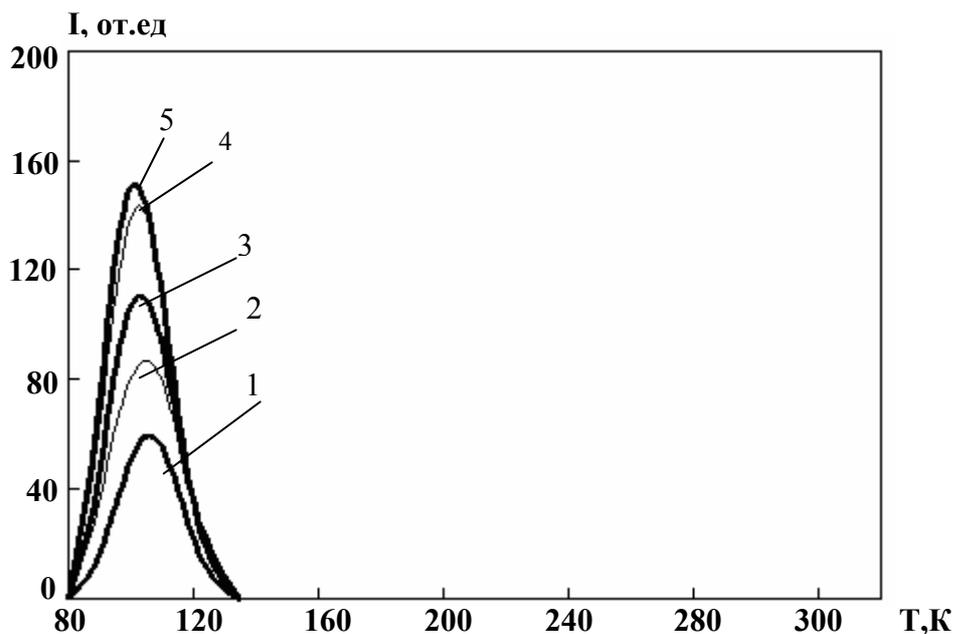


Рисунок 3. Кривая ТСЛ KDP активированного ионами марганца после предварительного термообработки до 350°С. Дозы облучения – 40 Гр (1), 60 Гр (2), 80 Гр (3), 100 Гр (4), 120 Гр (5).

Установлено, что после облучения рентгеновскими лучами выход фотолюминесценции ионов одновалентного таллия уменьшается по сравнению с тем, что было до облучения. Это объясняется тем, что при воздействии ионизирующей радиации происходит изменение зарядового состояния примесных ионов. Появление в пике ТСЛ при 100К примесной люминесценции показывает, что радиационно-наведенные примесные центры являются центрами рекомбинации.

Нитратные анионы NO_3^{-} являются эффективными ловушками для свободных электронов [8]. Поскольку вид кривых ТСЛ у кристаллических образцов $KDP-Mn^{2+}$, $KDP-Tl^{+}$ и $KDP-NO_3^{-}$ одинаков, можно сделать вывод, что механизм рекомбинационной люминесценции при 100К дырочный. В это температурной области происходит термическая активация миграции автолокализованных дырок.

На рисунке 4 приведена кривая ТСЛ для стеклообразного метафосфата калия, активированного ионами таллия. Из рисунка видно, что наличие примесных ионов приводит к появлению нового пика ТСЛ. Он проявляется в виде плеча на высокотемпературном крыле пика ТСЛ матрицы. Изотермическим отжигом при 260К его удалось выделить (кривая 2).

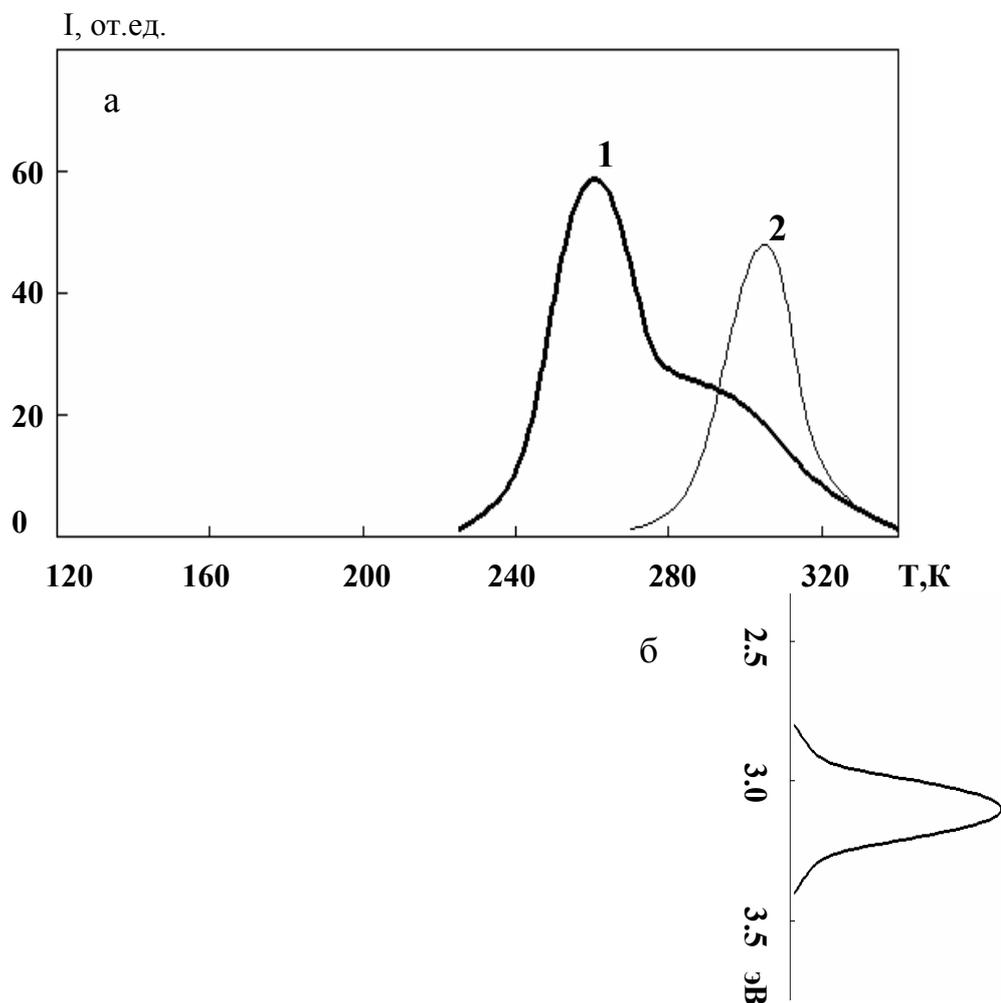


Рисунок 4 - Кривая ТСЛ (а) и спектральный состав (б) пика ТСЛ для кристалла $\text{KPO}_3\text{-Tl}^+$. Доза облучения 0.5 кГр

Оказалось, что спектральный состав нового пика свечения с максимумом при 305К совпадает со спектральным составом пика ТСЛ матрицы. Следовательно, можно утверждать, что в стеклообразном образце ионы таллия не являются центрами рекомбинации.

На рисунке 5 приведена зависимость выхода люминесценции одновалентного таллия от температуры нагревания. Измерения проводились следующим образом: при 80К образец $\text{KPO}_3\text{-Tl}$ облучался рентгеновскими лучами; измерялась интенсивность примесной фотолюминесценции; затем образец нагревался до определенной температуры и вновь охлаждался до 80К; снова измерялась интенсивность примесной люминесценции и т.д. Поскольку образцы были порошкообразные, то измерение спектров оптического поглощения затруднено. О концентрации примесных ионов можно судить по выходу люминесценции. Из рисунка видно, что при нагревании образца до 305К происходит увеличение выхода примесной люминесценции. Следовательно, при облучении происходит изменение зарядового состояния части ионов таллия, которые распадаются в области 305К.

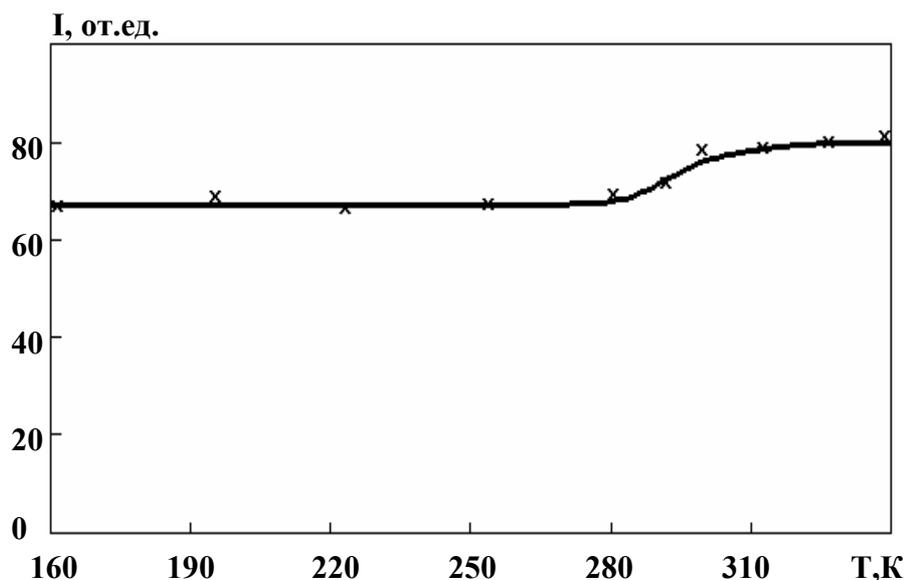


Рисунок 5 - Температурная зависимость выхода примесной люминесценции у предварительно облученного $\text{KPO}_3\text{-Tl}^+$

Аналогичные результаты были получены для KDP-NO_3^- в стеклообразном состоянии. Наличие примесных анионов приводит к появлению нового пика ТСЛ при 175К. Спектральный состав пиков ТСЛ при 175К и 260К одинаков и состоит из одной полосы излучения с максимумом при 3.1 эВ. Полученные результаты позволяют утверждать, что механизм рекомбинационного процесса при 260К в стеклообразном метафосфате калия является электронным, т.е. подвижный электрон рекомбинирует с неподвижной дыркой.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что в кристаллическом метафосфате калия в области 100К реализуется дырочный механизм рекомбинационного процесса. В стеклообразном состоянии разупорядочение анионной подсистемы препятствует миграции дырок. Механизм рекомбинационного процесса становится электронным.

Литература

1. Кузьменков М. И., Печковский В.В., Плышевский С. В., Химия и технология метафосфатов - Минск, 1985. - С.25-64.
2. Hukuda K., Nakahara M., Kusumo N. ESR studies on gamma-irradiated $(\text{KPO}_3)_n$ //J. Polymer Science: Polymer Physic. – 1970.- V.8, N.3 – p. 447-453.
3. Nakai Y. Electron Paramagnetic Resonance Study of γ -Ray Irradiated Phosphate Glasses// Bull. Chem. Soc. Japan – 1964 - Vol. 37, No. 7. – p.1084-1085
4. Лепилина Р.Г., Смирнова Н.М. Термограммы неорганических фосфатных соединений. - Ленинград: Наука, 1984. – 270 с.
5. Штольц В., Бернхардт Р. Дозиметрия ионизирующих излучений. – Рига: Зинатне, 1982. – 142 с.
6. Tsushida K., Abe P., Naito M. Paramagnetic centers in potassium dihydrogen phosphate//Phys. Soc. Japan – 1973. – Vol.35, №3. – P.806-810.
7. Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Балтабеков А.С., Тагаева Б.С., Рекомбинационная люминесценция в кристаллах $\text{KPO}_3\text{-Tl}$ // Тезисы IV Уральского семинара ТТД-2008 по люминесцентным материалам и твердотельным детекторам ионизирующей излучения. – Екатеринбург, 2008.-С.125.

8. Нурахметов Т. Электронные возбуждения и радиационные дефекты в гранецентрированных ШГК и сульфатах щелочных и щелочноземельных металлов: Автореф. дис. ... докт. наук. – Алматы, 2001. – 23 с.

КАЛИЙ МЕТАФОСФАТЫНДАҒЫ РЕКОМБИНАЦИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТЕРДІҢ МЕХАНИЗМДЕРІ

А.С. Балтабеков, Л.М. Ким, А.Д. Төлегұлов

Таза және Tl^+ , Mn^{2+} немесе NO_3^- иондарымен активтенген KPO_3 -ғы рекомбинациялық люминесценцияға зерттеу жүргізілді. Кристалл мен шыныда рекомбинациялық процестер әртүрлі температурада белсенді болатыны көрсетілді. Кристалдық калий метафосфаттағы ТСЛ-ң 100К шыңы рекомбинацияның кемтікті механизміне негізделген. Шынытәріздес KPO_3 -гі ТСЛ-ң 260К шыңы рекомбинацияның электронды механизміне байланысты.

THE MECHANISMS OF RECOMBINATION PROCESSES IN POTASSIUM METAPHOSPHATE

A.S. Baltabekov, L.M. Kim, A.D. Tulegulov

The research of recombination luminescence in pure and doped by Tl^+ , Mn^{2+} or NO_3^- ions in KPO_3 is carried out. It is shown, that in a crystal and glass the recombination processes are activated at different temperatures. It is established, that the TL at 100K in crystal of potassium metaphosphate is caused by hole the mechanism of recombination. In glasslike KPO_3 the TL peak at 260K is connected to the electronic mechanism of recombination.