

УДК 535.37:535.34:539.19

Т.А. Кукетаев, А.С. Балтабеков, Ж.М. Мурат, А.А. Султанов
Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан, г. Караганда

ТСЛ в кристаллах K_2SO_4 с примесью ионов никеля и марганца

Аннотация. В работе изучена рекомбинационная люминесценция кристаллов K_2SO_4 -Mn и K_2SO_4 -Ni. Установлено, что примесные ионы образует радиационно-наведенные центры, влияние на распределение светосумм по пикам ТСЛ матрицы. Это связывается дорадиационной дефектностью кристаллов. По этому влиянию установлено, что ионы марганца и никеля замещают катионы кристаллической решетки сульфата калия селективно.

Ключевые слова: люминесценция кристаллов, дефектность, кристаллическая решетка.

Ионы никеля и марганца имеют недостроенную валентную оболочку из **d-электронов**. Такие ионы относят к группе ионов переходных металлов. Известно [1], что ионы никеля или марганца входят в кристаллическую решетку сульфата калия в виде Me^{2+} . Они замещают катионы K^+ . Особенностью строения кристаллической решетки сульфата калия является наличия двух типов катионных узлов. Они различаются по кислородному окружению. У одного типа узлов координационное число равно 9, у второго 10 [2]. В работе [1] показано, что у этих примесных ионов в данной матрице в области ее прозрачности имеются полосы оптического поглощения. Наличие примесного поглощения позволяет отследить их влияние на радиационные процессы. Кроме того, эти гетеровалентные примеси создают кристаллах K_2SO_4 дополнительные катионные вакансии. В кристаллах сульфата калия методом ЭПР установлен электронно-избыточный радиационный дефект O^- [3]. Ранее было показано, что ион кислорода стабилизируется в решетке сульфата калия за счет катионного окружения [4]. Поскольку особенностью строения кристаллической решетки сульфата калия является наличие двух неэквивалентных катионных узлов, возможно образования O^- , различающихся по уровню термической стойкости. Очевидно, возникновение катионных вакансии приведет к перераспределению

ионов кислорода по уровню термической стойкости. В свою очередь это отразится на распределения светосумм по пикам термостимулированной люминесценции (ТСЛ).

Целью данной работы является изучение влияния дорадиационной дефектности на рекомбинационную люминесценцию.

Основным методом исследования была термоактивационная спектроскопия. Образцы облучались при температуре жидкого азота рентгеновскими лучами аппаратом УРС-55а. Использовано рентгеновская трубка с молибденовым антикатодом. Ток в трубке 10 мА при напряжении 35кВ. Кристаллы сульфата калия выращивались из насыщенных водных растворов методом изотермического испарения растворителя в термостате при 40°C. Образцы допировались добавлением в исходный раствор сульфатных солей никеля и марганца в количестве 0,1 моль%.

На рисунке 1 приведены характерные кривые ТСЛ для кристаллов K_2SO_4 -Mn и K_2SO_4 -Ni. Мы сравнили полученные кривые ТСЛ с кривой ТСЛ для чистого сульфата калия, взятой из работы [5]. Видно, что наличие примесных ионов приводят к существенному изменению вида кривых ТСЛ. В кристаллах сульфата калия, активированных марганцем или никелем, появляются новые пики ТСЛ в области 160К и 240К, соответственно.

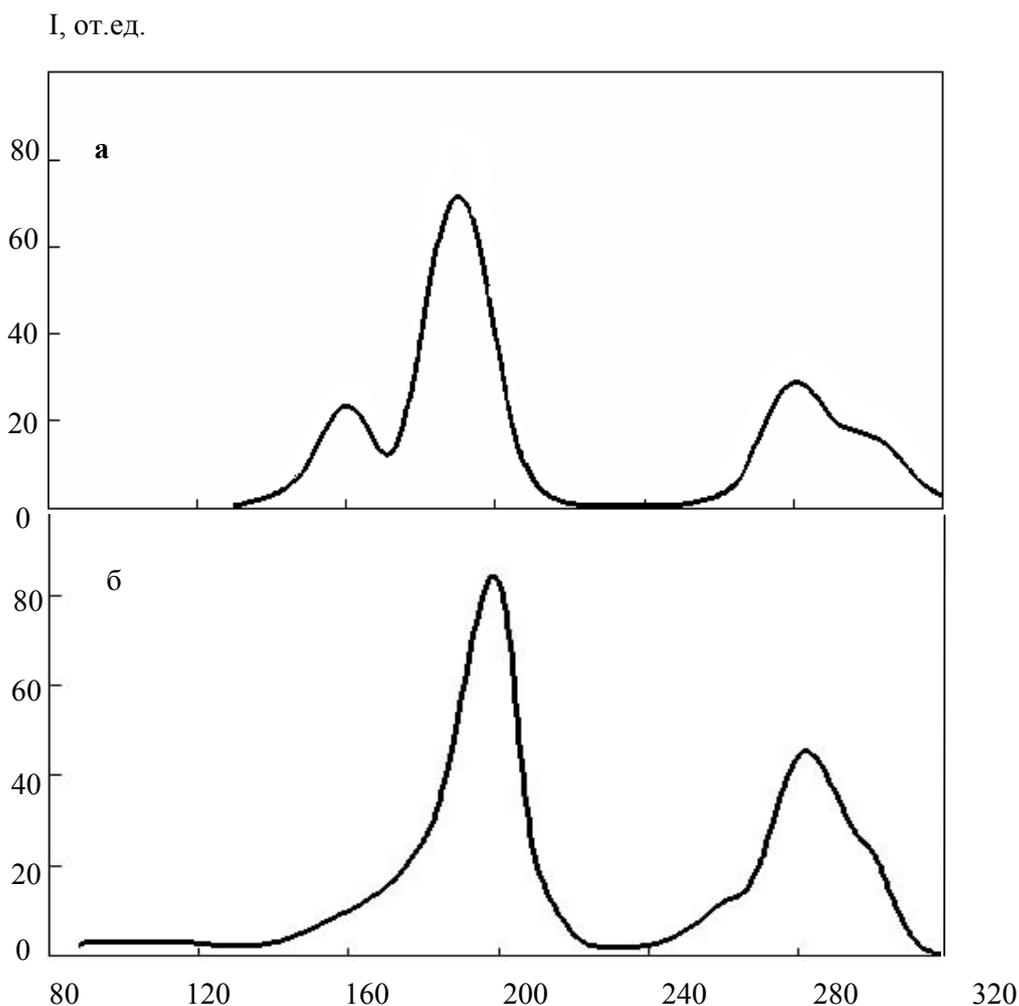


Рисунок 1 – Кривые ТСЛ для кристалла $K_2SO_4-Mn^{2+}$ (а) и $K_2SO_4Ni^{2+}$ (б)

Для того, чтобы выяснить природу новых пиков ТСЛ в активированных кристаллах мы измерили спектр поглощения до и после облучения рентгеновскими квантами. Получены результат приведен на рисунке 2а. Из рисунка видно, что после облучения оптическая плотность в полосах примесного поглощения уменьшается. Это однозначно показывает, что количество поглощающих центров уменьшилось. Этому имеется единственная объяснение, что при облучении изменилось зарядное состояние примесных ионов. Они либо ионизируются, либо играет роль ловушек для электронов. Кроме того появилось новая полоса поглощения при 5.5 эВ. Эта радиационно-наведенная полоса поглощения отжигается частично при области 190К и полностью в области 260-300К, то есть где наблюдается пики ТСЛ ма-

трицы. Сульфат калия не окрашивается. Однако известно [6], что кристаллах, активированных ионами кобальта также появляется радиационно-наведенная поглощения, которая отжигается при температурах, указанных выше. В работе [6] данная полоса поглощения связывается с дефектом SO_3^- , возмущенного примесным ионом. Поэтому мы связываем полосу поглощения при 5.5 эВ с дефектом SO_3^- находящегося рядом с ионом Mn^{2+} . Аналогичные результаты получены для кристаллов, активированных ионами никеля. В кристаллах K_2SO_4-Ni подобная радиационно-наведенная полоса поглощения наблюдается при 5.39 эВ.

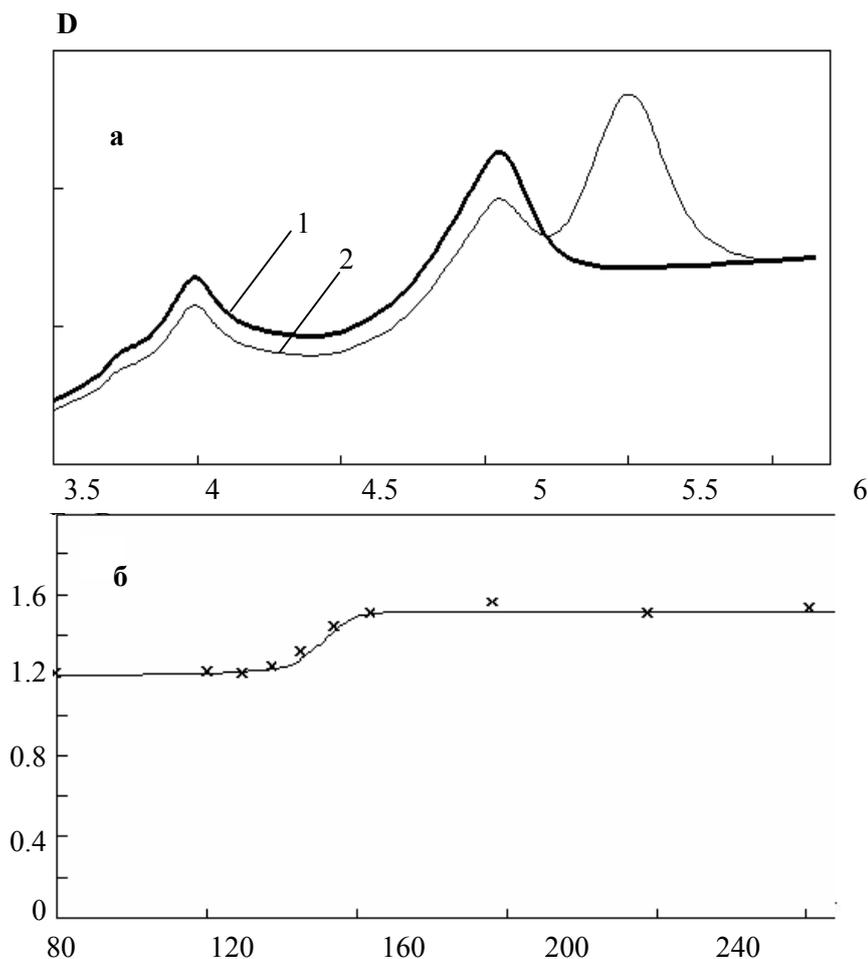


Рисунок 2 – Спектр поглощения кристаллов $K_2SO_4-Mn^{2+}$ (а) до (1) и после (2) облучения рентгеновскими квантами и температурная зависимость в полосе примесного поглощения с максимумом 5.0 эВ после облучения дозой 350 кГр (б)

На рисунке 2б приведена температурная зависимость оптической плотности в полосе примесного поглощения для облученного образца. Установлено, что концентрация двухвалентных примесных ионов восстанавливается в области 160К. Следовательно, новый пик ТСЛ с максимумом при 160К в кристалле $K_2SO_4-Mn^{2+}$ связан с распадом дефектов SO_3^- , возмущенных ионами марганца.

В активированных кристаллах изменилось распределение светосумм по пикам ТСЛ матрицы.

Влияние ионных марганца и никеля на рекомбинационную люминесценцию связано с образованием примесных радиационно-наведенных дефектов и с дорадиационной дефектностью кристаллической решетки. Первые дают в активированных кристаллах новые пики свечения на кривой ТСЛ. Образование дополнительных ка-

тионных вакансий приводит к перераспределению светосумм в пиках ТСЛ матрицы.

Интересно отметить, что в области 240-300К в чистых кристаллах сульфата калия доминирующим пиком является пик свечения при 300К. В активированных кристаллах сульфата калия доминирующим пиком в этом температурном диапазоне становится пик при 280К. Известно [5], что в области 240-300К такое же явление наблюдается в кристаллах $K_2SO_4-Cu^{2+}$. Ионы двухвалентным меди имеют на валентной оболочке 9 d-электронов. Следовательно, по электронной структуре ионы Cu^{2+} можно отнести к ионам переходных металлов. В работе [7] показано, что ионы Cu^{2+} замещают катионы селективно. Они преимущественно замещают катионы с большим координационным числом. Поскольку перераспределение светосумм по пикам ТСЛ ма-

трицы мы связываем с образованием катионных вакансий, то аналогии, наблюдаемые в сульфате калия, активированных медью, никелем и марганцем, позволяют утверждать, что ионы Mn²⁺ и Ni²⁺ тоже замещают катионы селективно.

Таким образом, по влиянию ионов переходных металлов на распределения светосумм в пиках ТСЛ матрицы предполагается, что примесные ионы Mn²⁺ и Ni²⁺ занимают в кристаллической решетке катионные узлы с большей координацией по атомам кислорода. В этом случае вакансии также будут распределены селективно.

Литература

1 Меерсон Е.Е., Мурашова З.Ф. Некоторые спектрально-люминесцентные характеристики ионов группы железа в кристаллах сульфата калия – Алматы (Деп. в КазНИИТИ, 10.08.93. N3918-Ка92).

2 Александров К.С., Безносиков Б.В. Структурные фазовые переходы в кристаллах

(семейство сульфата калия). – Новосибирск: Россия, 1993. – 287с.

3 Byberg J.L. O⁻ detected by EPR as a primary electron-excess defect in x-irradiated K₂SO₄//J. Chem.Phys., 1986. – 84, 11. – P. 6083-6085.

4 Ким Л.М. Радиационное дефектообразование в сульфатах по механизму диссоциативного захвата электронов//Материалы 3-й республиканской научно-технической конференции “Проблемы современной науки: актуальность, направления, перспективы” – Усть-Каменогорск, 2002. – С.250-252.

5 Махметов Т.С. Механизмы рекомбинационной люминесценции в K₂SO₄ и K₂SO₄-Cu²⁺: автореф. канд. дис. – Караганда, 1998. – 17 с.

6 Radhakrishna S., Pande K.P. Optical and electrical properties of some sulphates doped with cobalt//J. Phys.Chem.Solids – 1973. – v. 34, n.8. – p. 2037-2044.

7 Абдусабиров Р.Ю., Грязнов Ю.С., Зарипов М.М. Электронный парамагнитный резонанс ионов Cu²⁺ в K₂SO₄. // ФТТ. – 1970. – Т.12, В.2. – С.657-658.

Көкетай Т.А., Балтабеков А.С., Мұрат Ж.М., Сұлтанов А.А.

Термостимулденген люминесценцияның K₂SO₄ кристалдарындағы никель және марганец иондарының қоспасы

Жұмыста K₂SO₄-Mn пен K₂SO₄-Ni кристалдарының рекомбинациялық люминесценциясы талқыланды. Қоспа иондарының радиациялық-бағытталған орталықтар құрайтыны анықталды. Матрицаның термостимулденген люминесценция шындырының әсері бойынша жарық жиынтықтарының үлестірілуі бұл кристалдардың радиациялыққа дейінгі ақауымен байланыстырылады. Бұл ықпал бойынша марганец және никел иондары ретінде таңдаулы калий сульфатының кристалдық торының орнын катиондар басатыны анықталды.

Түйін сөздер: кристалдардың люминесценциясы, ақау, кристалдық тор.

Kuketayev T.A., Baltabekov A.S., Murat Zh.M., Sultanov A.A.

TL in K₂SO₄ crystals with impurity nickel and manganese ions

In work the recombinational luminescence of K₂SO₄-Mn and K₂SO₄-Ni crystals is studied. It is established that impurity ions forms the radiation induced centers and influence on distribution lightsum on TL peaks of a matrix. It is communicated with unradiation defects in crystals. On this influence it is established that ions of manganese and nickel replace cations to a crystal lattice of potassium sulfate selectiv.

Keywords: luminescence of crystals, defects, crystal lattice.