

КОНДЕНСАЦИЯ ЛАНҒАН КҮЙДЕГІ ЗАТТАРДЫҢ ФИЗИКАСЫ ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.37:535.34:539.19

А.С.Балтабеков, Т.А.Кукетаев, А.Д.Тулугулов

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМОВ РЕКОМБИНАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В СОЛЯХ КУРРОЛЯ С РАЗЛИЧНЫМИ МОДИФИКАЦИЯМИ

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

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 100 K in crystal of potassium metaphosphate is caused by hole the mechanism of recombination. In glasslike KPO_3 the TL peak at 260 K is connected to the electronic mechanism of recombination.

Метафосфат калия KPO_3 (соль Курроля) относится к группе соединений, обладающих в одном и том же температурном диапазоне двумя различными устойчивыми структурными модификациями — кристаллической и стеклообразной [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 , представляющий 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 °С дигидрофосфат калия полностью теряет кристаллическую воду. Согласно литературным данным [2], после дегидратации монокристаллов KDP получается кристаллическая соль Курроля. При нагревании выше 600 °С и быстром охлаждении соль Курроля переходит в стеклообразное состояние [3]. Тип полученного образца контролировался нами рентгеновскими методами. Образцы, активированные различными ионами, были 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÷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 80 К, кривая ТСЛ имеет доминирующий пик рекомбинационной люминесценции с максимумом при 100 К. В области 200–240 К наблюдается слабое свечение. Спектральный состав основного пика ТСЛ состоит из одиночной полосы излучения с максимумом 3,1 эВ. Мы вы-

полнили изотермический отжиг предварительно облученного кристаллического KPO_3 при 90 К. В дальнейшем измерения кривых ТСЛ при различных дозах облучения показали, что пик ТСЛ при 100 К является элементарным.

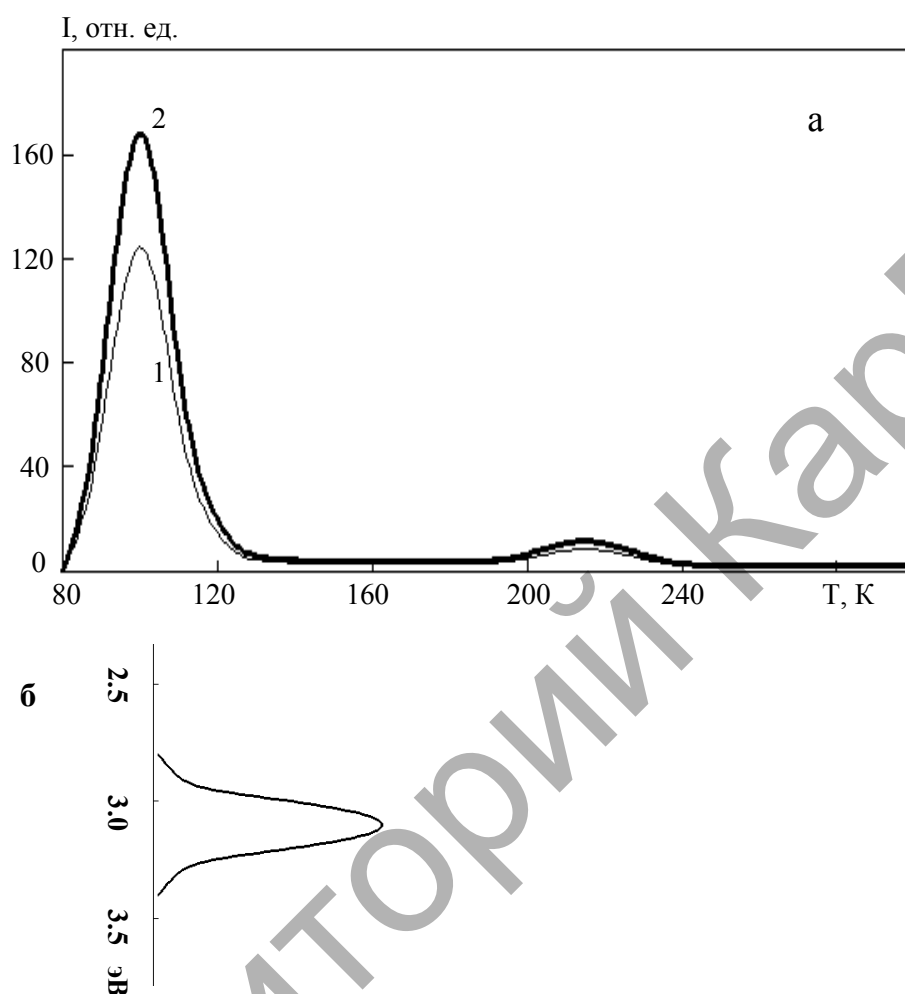


Рис. 1. (а) — Кривые ТСЛ метафосфата калия в кристаллическом состоянии: 1 — доза облучения 2 кГр; 2 — 6 кГр; (б) — спектральный состав пика ТСЛ

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 260 К. Спектральный состав пика рекомбинационного свечения с максимумом при 260 К такой же, как у пика ТСЛ при 100 К 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 КДР, по литературным данным, установлены дефекты PO_3^{2-} [6]. Предполагается, что они возникают в результате захвата в кристалле КДР 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-} .

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

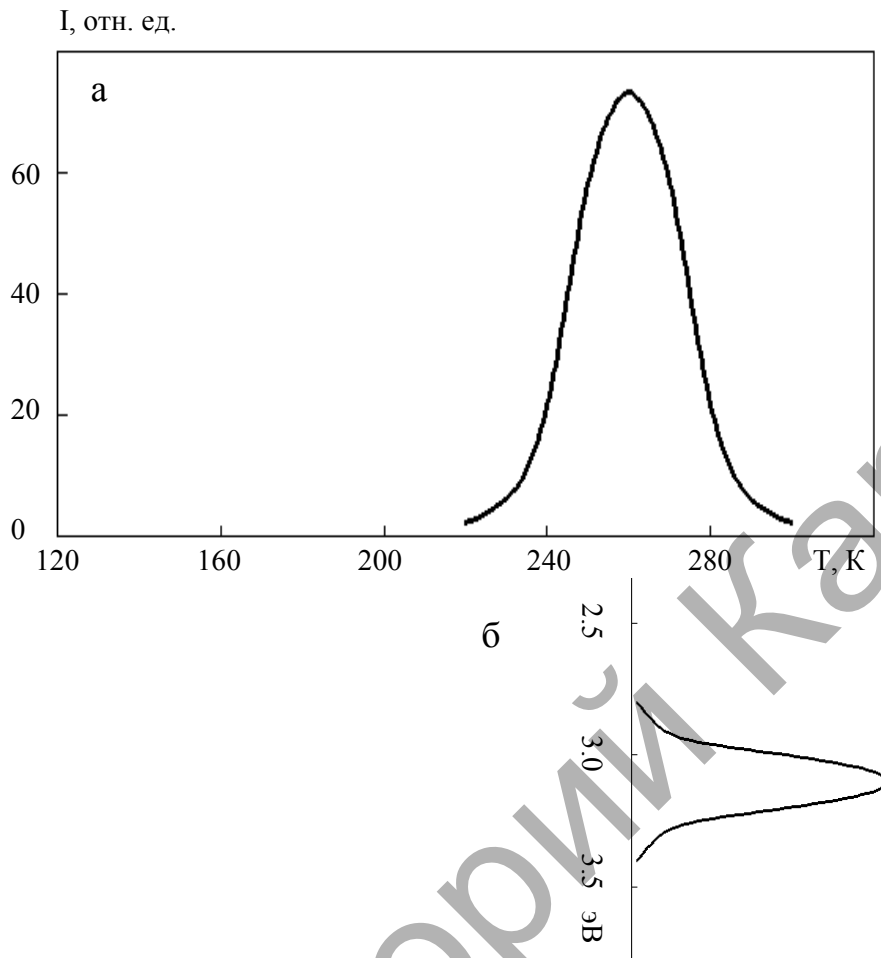


Рис. 2. Кривая ТСЛ (а) и спектральный состав (б) пика ТСЛ для стеклообразного KPO_3 . Доза облучения — 4 кГр

При образовании электронных и дырочных центров часть из них, близко расположенных, сразу же рекомбинирует. 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 260 К в стеклообразном образце больше, чем в кристаллическом в пике свечения при 100 К.

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 приведенным 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 100 К содержит две полосы излучения при 3,1 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. 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 100 К примесной люминесценции показывает, что радиационно-наведенные примесные центры являются центрами рекомбинации.

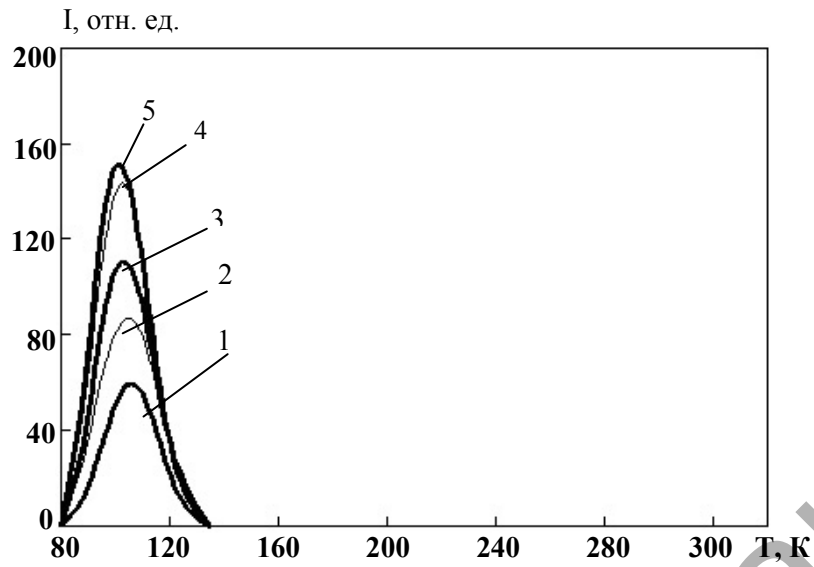


Рис. 3. Кривая ТСЛ КДР, активированного ионами марганца, после предварительной термообработки до 350 °С. Дозы облучения — 50 Гр (1); 75 Гр (2); 100 Гр (3); 125 Гр (4); 150 Гр (5)

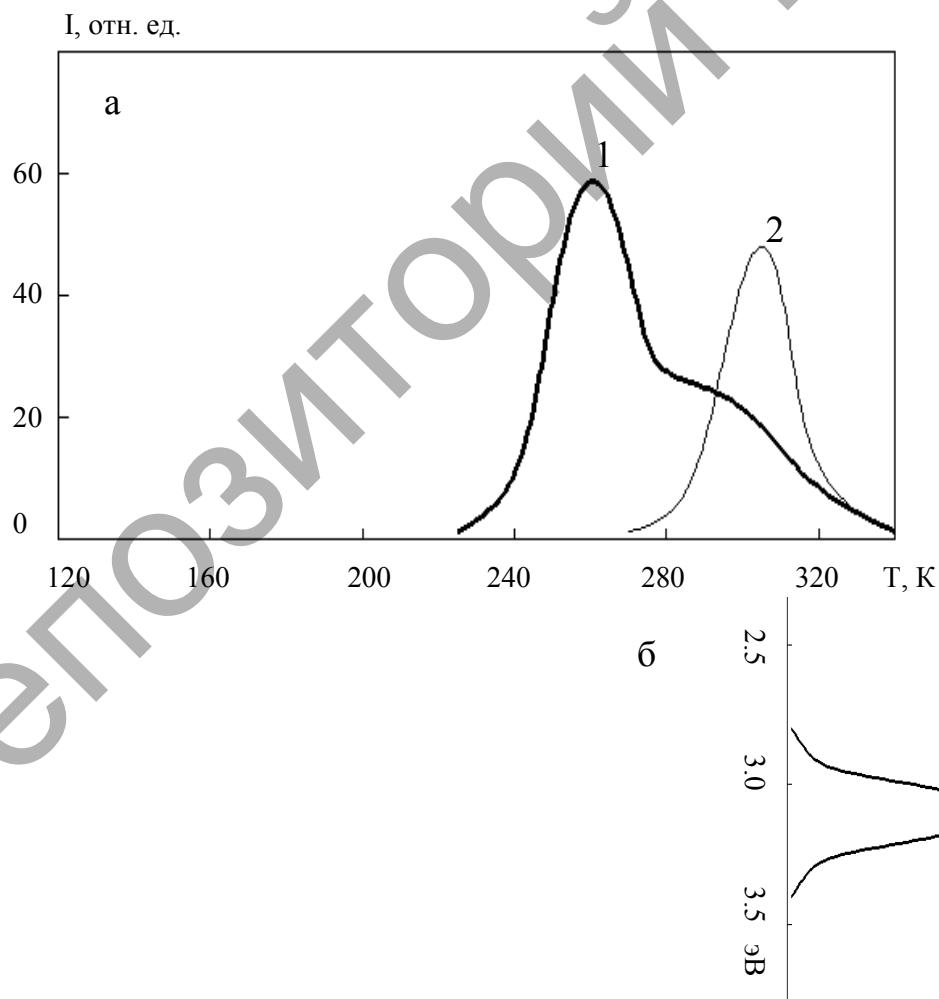


Рис. 4. Кривая ТСЛ (а) и спектральный состав (б) пика ТСЛ для кристалла $\text{KPO}_3\text{-Tl}^+$. Доза облучения — 4 кГр

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 100 К дырочный. В этой температурной области происходит термическая активация миграции автолокализованных дырок.

На рисунке 4 приведена кривая ТСЛ для стеклообразного метафосфата калия, активированного ионами таллия. Из рисунка 4 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 260 К его удалось выделить (кривая 2). Оказалось, что спектральный состав нового пика свечения с максимумом при 305 К 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 80 К образец $\text{KPO}_3\text{-Tl}$ облучался рентгеновскими лучами; измерялась интенсивность примесной фотолюминесценции; затем образец нагревался до определенной температуры и вновь охлаждался до 80 К; 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 5 видно, что при нагревании образца до 305 К происходит увеличение выхода примесной люминесценции. Следовательно, при облучении происходит изменение зарядового состояния части ионов таллия, которые распадаются в области 305 К.

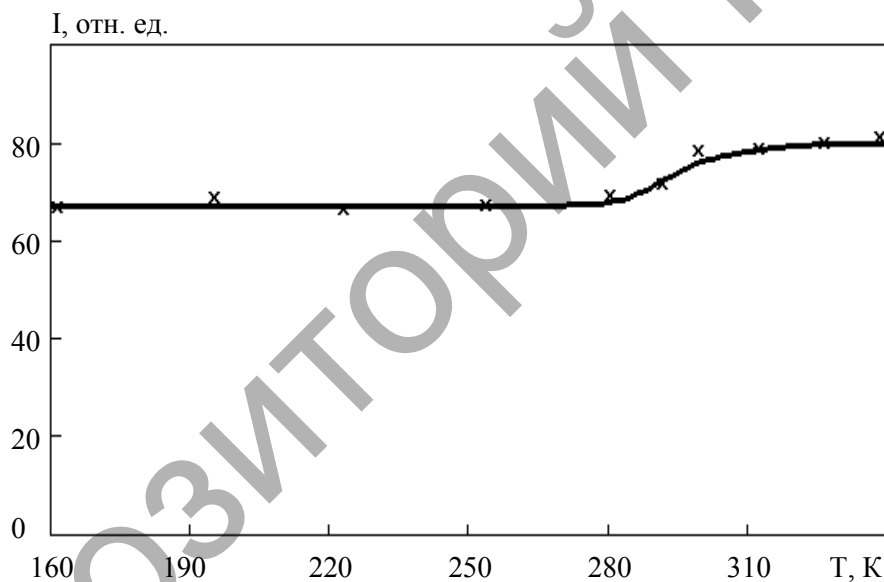


Рис. 5. Температурная зависимость выхода примесной люминесценции у предварительно облученного $\text{KPO}_3\text{-Tl}^+$

Аналогичные результаты были получены для KDP-NO_3^- в стеклообразном состоянии. Наличие примесных анионов приводит к появлению нового пика ТСЛ при 175 К. Спектральный состав пиков ТСЛ при 175 К и 260 К одинаков и состоит из одной полосы излучения с максимумом при 3,1 эВ. Полученные результаты позволяют утверждать, что механизм рекомбинационного процесса при 260 К 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 100 К реализуется дырочный механизм рекомбинационного процесса. В стеклообразном состоянии разупорядочение анионной подсистемы препятствует миграции дырок. Механизм рекомбинационного процесса становится электронным.

Список литературы

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. — Vol. 8. — № 3 — P. 447–453.
3. Nakai Y. Electron Paramagnetic Resonance Study of γ -Ray Irradiated Phosphate Glasses // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1964. — Vol. 37. — № 7. — P. 1084–1085.
4. Лепилина Р.Г., Смирнова Н.М. Термограммы неорганических фосфатных соединений. — Л.: 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 $\text{KPO}_3\text{-Ti}$ // Тезисы IV Уральского семинара ТГД-2008 по люминесцентным материалам и твердотельным детекторам ионизирующих излучений. — Екатеринбург, 2008. — С. 125.
8. Нурахметов Т. Электронные возбуждения и радиационные дефекты в гранцентрированных ШГК и сульфатах щелочных и щелочноземельных металлов: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Алматы, 2001. — 23 с.

УДК 539.12.04

К.Б.Бижанова¹, К.Ш.Шункеев²¹Каспийский государственный университет технологии и инжиниринга им. Ш.Есенова, Актау;²Актюбинский государственный педагогический институт

АССОЦИАЦИЯ МЕЖДОУЗЕЛЬНЫХ АТОМОВ ГАЛОГЕНА В КРИСТАЛЛАХ KCl В ПОЛЕ ПРИМЕСИ ЛЕГКИХ КАТИОНОВ-ГОМОЛОГОВ

Абсорбциялық спектроскопия әдісімен KCl кристалдарында түйінаралық галоген атомдарының (H-центрлер) қоспалы жеңіл катион (Li, Na) және $\text{Sr}^{++}\text{v}_c^-$ диполь құрамына кіретін катиондық вакансия өрісінде әсерлесуінен туатын X_3^- -радиациялық ақауларының табиғаты зерттелді. Эксперименттер мен есептеулер нәтижелері KCl-Li және KCl-Sr кристалдарында $(\text{Cl}_3^-)_{\text{aca}} \text{Li}_i^+ \text{Cl}_i^-$, сондай-ақ $(\text{Cl}_3^-)_{\text{aca}} \text{Sr}_c^+ \text{Cl}_i^-$ радиациялық ақаулары сәйкес $\text{Li}_{ic}^+ \text{v}_c^-$, $\text{Sr}^{++}\text{v}_c^-$ дипольдар өрісінде түйінаралық галоген атомдарының (H-центрлер) әсерлесу кезінде, ал KCl-Na кристалындағы $(\text{Cl}_3^-)_{\text{aca}} \text{Na}_i^+ \text{Cl}_i^-$ радиациялық ақаулары түйінаралық галоген атомдарының (H-центрлер) кристалда өздігінен қармалған аниондық экситондардың ыдырауы кезінде пайда болған $\text{v}_c^- \dots \text{Na}_i^+$ өрісінде әсерленуінен пайда болатындығы тағайындалды.

Using the methods of absorption spectroscopy the creation mechanisms of X_3^- -centers in KCl crystals at the association of interstitial halogen atoms (H-centers) in the field of cation-homologs of minor radius (Li, Na) and cation vacancies (in $\text{Sr}^{++}\text{v}_c^-$ dipoles) are studied. On the basis of experimental and calculation data it was registered that $(\text{Cl}_3^-)_{\text{aca}} \text{Li}_i^+ \text{Cl}_i^-$ and $(\text{Cl}_3^-)_{\text{aca}} \text{Sr}_c^+ \text{Cl}_i^-$ -centers in KCl-Li and KCl-Sr crystals (H-centers) in the dipole field $\text{Li}_{ic}^+ \text{v}_c^-$ and $\text{Sr}^{++}\text{v}_c^-$, accordingly, and $(\text{Cl}_3^-)_{\text{aca}} \text{Na}_i^+ \text{Cl}_i^-$ -centers in KCl-Na crystals are created at the association of the interstitial halogen atoms (H-centers) in the field of $\text{v}_c^- \dots \text{Na}_i^+$ preliminary created in the lattice at the decay of the self-trapped anion excitons.

Введение

В настоящее время процессы радиационного дефектообразования в щелочно-галоидных кристаллах (ШГК) принято интерпретировать как безызлучательную релаксацию автолокализованных экситонов в анионной подрешетке, ведущую к рождению междуузельных атомов галоида (H-центров), и электронов, локализованных в поле анионной вакансии (F-центров) [1].