

Т.Ә.Көкетай¹, Б.С.Тағаева¹, Е.Т.Тұрмұхамбетова², А.Қ.Түсіпбекова¹, Ж.М.Мұрат¹

¹Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті;

²Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы
(E-mail: aintus_070482@mail.ru)

Никель және марганец қоспасы бар K_2SO_4 кристалдарының термоинталандырылған люминесценциясы

Мақалада $K_2SO_4-Mn^{2+}$ және $K_2SO_4-Ni^{2+}$ кристалдарының рекомбинациялық люминесценциясы зерттелді. Қоспалық иондардың радиация әсерінен пайда болатын орталықтарды түзетіні көрсетілген. Негізгі кристалдың термоинталандырылған люминесценциясының шырдары бойынша жарық жиынтығының үлестірілуіне қоспалық иондардың ықпалы көрсетілді. Бұл кристалдардың радиацияға дейінгі ақаулығымен байланысты. Осы ықпал арқылы калий сульфаты кристалдық торының катиондарының орнын марганец және никель иондары таңдамалы түрде ауыстыратыны анықталды.

Кілт сөздер: иондық кристалдар, калий сульфаты, термоинталандырылған люминесценция, қоспалық иондар, ақаулар.

Никель және марганец иондары толық толтырылмаған валенттік қабықшасы бар d -электрондардан тұрады. Бұндай иондар өтпелі металдар иондары тобына жатады. Никель немесе марганец иондары калий сульфаты кристал торына екі валентті Me^{2+} түрінде енетіні белгілі [1]. Олар K^+ катиондық түйіндерінің орнын басады. Екі типтік катиондық түйіндерінің бар болуы калий сульфаты кристалдық торының құрылымының ерекшелігі болып табылады. Олар оттегімен қоршау арқасында ерекшеленеді. Координациялық сан түйіндердің бір типі үшін 9-ға, ал екінші типі үшін 10-ға тең [2]. Берілген матрицада аталған қоспалық иондардың мөлдірлік аймағында оптикалық жұтылу жолақтары бар екендігі [1] көрсетілген. Қоспалық жұтылудың бар болуы олардың радиациялық процестерге ықпал етуін бақылауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар бұл гетеровалентті қоспалар K_2SO_4 кристалдарында қосымша катиондық вакансиялар туғызады. Калий сульфаты кристалдарында электронды-парамагнитті резонанс (ЭПР) әдісі арқылы электронды-артық радиациялық O^- ақауы анықталды [3]. Бұдан бұрын оттегі ионы калий сульфаты торында катиондық қоршау арқасында тұрақтанатыны көрсетілген [4]. Калий сульфатының кристалдық торының құрылымдық ерекшелігі екі эквивалентті емес катиондық түйіндерінің бар болуында. Осыған байланысты онда термиялық төзімділік деңгейлері әр түрлі болатын O^- ақауы түзілуі мүмкін. Сонда катиондық вакансиялардың пайда болуы, оттегі иондарының термиялық төзімділік деңгейі бойынша таралып орналасуына әкелетіні айқын. Ал бұл жарық жиынтықтарының термоинталандырылған люминесценцияның (ТҮЛ) шырдары бойынша үлестірілуіне әсер етеді.

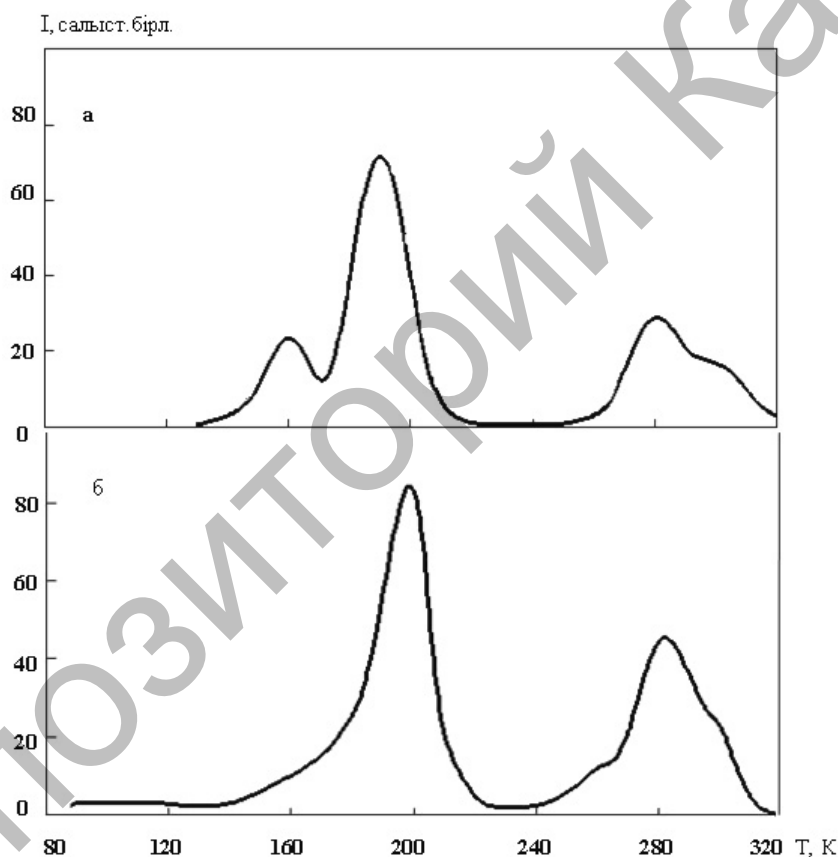
Осы мақаланың мақсаты радиацияға дейінгі ақаулықтың рекомбинациялық люминесценцияға ықпалын зерттеу болып табылады.

Термоактивациялық спектроскопия әдістері негізгі зерттеу әдісі ретінде қолданылды. Үлгілер УРС-55а аппараты арқылы сұйық азот температурада рентген сәулелерімен сәулеленді. Молибденнен жасалған антикатода бар рентген түтікшесі қолданылды. 35 кВ кернеу шамасы үшін рентген түтікшесіндегі ток күші $I = 10$ мА. Калий сульфатының кристалдары екі валентті марганец пен никель иондарымен белсендірілген ерітінділерден өсірілді. Бұл ерітінділер дистилденген су мен аса таза реактивтер негізінде дайындалды. Калий сульфаты кристалдары ерітіндінің изотермиялық булану әдісі арқылы термостатта 40 °С температурада қаныққан сулы ерітінділерден өсірілді. Үлгілер бастапқы ерітінділерге пайыздық мөлшері 0,1 моль% болатын никель және марганецтің сульфат тұздарының қосылуымен дайындалды. ТҮЛ қисықтарын өлшеу кезінде қыздыру жылдамдығы 9 К/мин болып, дифференциалды мыс-константантты терможұп көмегімен реттелді. Терможұптың бір ұшы зерттелетін үлгіге жалғанып, екінші ұшы үнемі суытылатын арнайы ыдыстың ішінде орналастырылды. Терможұп көмегімен тіркелген сигнал цифрлық вольтметрге берілді. Зерттелетін кристаллофосфордың сәулеленуі ФЭУ-92 типті фотоэлектрондық көбейткішпен тіркелді. Фотоэлектрондық көбейткіш көмегімен алынған сигнал тұрақты ток күшейткішінің кірісіне беріліп, аналогты-цифрлық түрлендіргіш арқылы компьютерде өңделіп жазылды.

ТҮЛ шындырының спектралдық құрамын зерттеу үшін МУМ монохроматоры қолданылды. Монохроматор зерттелетін үлгі орналасқан криостат пен фотоэлектрондық көбейткіштің арасында орнатылды. Тәжірибе өткізу барысында қажет температура шамасында двигатель іске қосылып, оның көмегімен сәулелену спектрі толқын ұзындығы бойынша құраушыларға жіктелді. Берілген тәжірибелік сұлба бойынша рентген люминесценциясының сәулеленуінің спектралды құрамы да зерттелді.

Тәжірибе кезінде жұтылған рентген сәулеленуінің мөлшерін анықтау үшін Фрике химиялық дозиметрі қолданылды. Оның көрсетулері жұтылған сәулелену мөлшерінің дозасының қуатынан $10^5 \text{ Гр}\cdot\text{с}^{-1}$ дейін байланыссыз болады. Фрике дозиметрінің өлшеу дәлдігі шамамен алғанда $\pm 5\%$ құрайды.

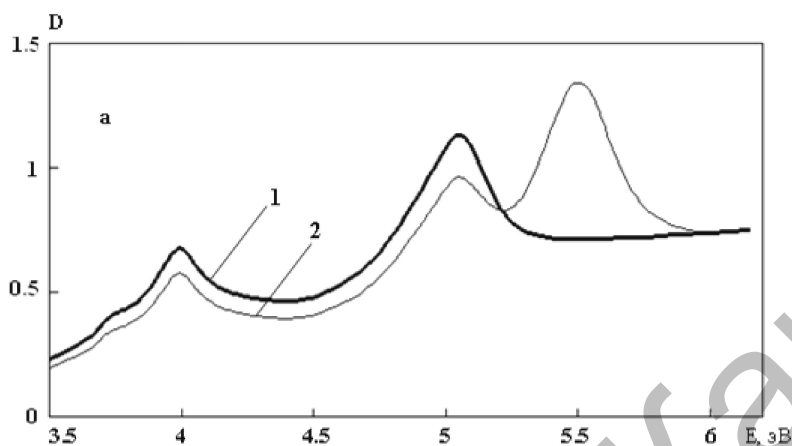
Төмендегі 1-суретте $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Mn}^{2+}$ және $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Ni}^{2+}$ кристалдары үшін сипаттамалық ТҮЛ қисықтары келтірілген. Берілген үлгілер үшін алынған ТҮЛ қисықтары [5] жұмыстан алынған таза калий сульфаты ТҮЛ қисықтарымен салыстырылды. Бұдан қоспалық иондардың бар болуы ТҮЛ қисығының түрінің айтарлықтай өзгеруіне әкеледі деген тұжырым жасауға болады. Марганец және никель иондарымен белсендірілген калий сульфаты кристалдарында ТҮЛ жаңа шындыры сәйкесінше 160 және 260 К аймағында пайда болады.



1-сурет. $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Mn}^{2+}$ (а) және $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Ni}^{2+}$ (б) кристалдары үшін ТҮЛ қисықтары

$\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Mn}^{2+}$ кристалы үшін ТҮЛ қисығының жаңа шындырының табиғатын анықтау мақсатында рентген кванттарымен сәулеленуге дейінгі және кейінгі жұтылу спектрі өлшенді. Алынған нәтиже 2-суретте көрсетілген. Оптикалық тығыздықтың қоспалық жұтылу жолақтарында сәулеленуден кейін төмендеуін байқауға болады. Бұл жұтылу орталықтарының мөлшері азайғанын көрсетеді. Берілген құбылысты сәулелену кезінде қоспалық иондардың зарядтық күйінің өзгерісімен ғана түсіндіруге болады. Қоспалық иондар не ионизацияланады, не электрондар үшін қармағыштар болып келеді. Сонымен қатар үлгіні сәулеленуден кейін 5,5 эВ кезінде жаңа жұтылу жолағы пайда болады. Бұл радиациялық-келтірілген жұтылу жолағы жартылай 190 К аймағында және матрицаның ТҮЛ шындыры байқалатын 260–300 К аймағында толығымен көрінбей кетеді. Калий сульфаты боялмайды.

Дегенмен, [6] бойынша кобальт ионымен белсендірілген кристалдарда жоғарыда көрсетілген температура аралығында да көрінбей кететін радиациялық-келтірілген жұтылу жолағы пайда болатыны белгілі. [6] жұмыста берілген жолақ қоспалық ионымен қоздырылатын SO_3^- ақауымен байланыстырылады. Сол себептен біз 5,5 эВ энергияда пайда болатын жұтылу жолағын Mn^{2+} ионы маңында орналасқан SO_3^- ақауымен байланыстырамыз.



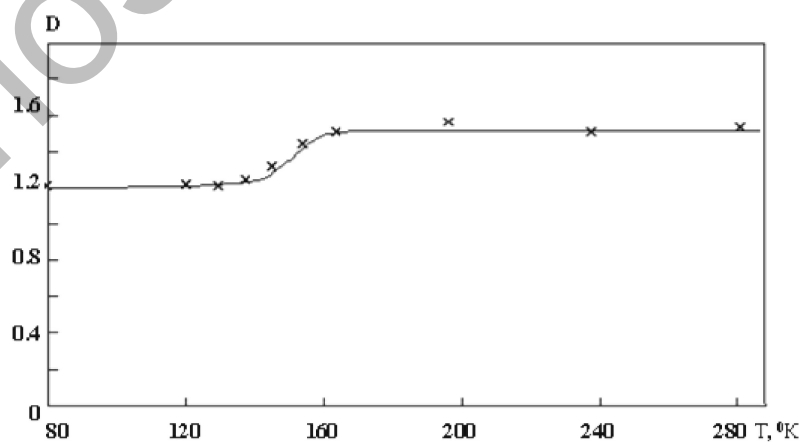
2-сурет. $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Mn}^{2+}$ кристалының рентген кванттарымен сәулеленуге дейінгі (1) және сәулеленуден кейінгі (2) жұтылу спектрлері

Никель иондарымен белсендірілген кристалдар үшін де тура осындай нәтижелер алынды. Бірақ $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Ni}^{2+}$ кристалдары үшін радиациялық-келтірілген жолақ 5,39 эВ байқалды.

Төмендегі 3-суретте сәулеленген үлгі үшін қоспалық жұтылу жолағындағы оптикалық тығыздықтың температурадан тәуелділігі келтірілген. Екі валентті қоспалық иондарының концентрациясы шамамен 160 К аймағында қалпына келетіні анықталды. Сонда $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Mn}^{2+}$ кристалында пайда болған максимумы 160 К температурада болатын ТЫЛ қисығының жаңа шыңы марганец иондары қоздыратын SO_3^- ақаулардың ыдырауымен байланысқан.

Белсендірілген кристалдарда матрицаның ТЫЛ шыңдары бойынша жарық жиынтықтарының үлестірілуі өзгерді.

Марганец пен никель қоспалық иондарының рекомбинациялық люминесценцияға ықпалы қоспалық радиациялық-келтірілген ақаулардың түзілуімен және кристалдық тордың радиацияға дейінгі ақаулығымен байланысты. Бірінші құбылыс белсендірілген кристалдардың ТЫЛ қисықтарындағы сәулеленудің жаңа шыңдарының қалыптасуын тудырады. Ал қосымша катиондық вакансиялардың түзілуі матрицаның ТЫЛ шыңдарында жарық жиынтықтарының үлестірілуіне әкеледі.



3-сурет. $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Mn}^{2+}$ кристалының мөлшері 350 кГр сәулеленуден кейінгі максимумы 5,0 эВ болатын қоспалық жұтылу спектріндегі оптикалық тығыздығының температуралық тәуелділігі

Таза калий сульфаты кристалдарында 240–300 К аймағында 300 К температурадағы жарықталу шыңы доминантты болып келетінін атап өтуге болады. Белсендірілген калий сульфаты кристалдары үшін алынған ТЫЛ қисығындағы берілген температуралық аралықта 280 К температурадағы шың доминантты болады. Ал [5] бойынша 240–300 К аймағында аталмыш құбылыс $K_2SO_4-Cu^{2+}$ кристалдары үшін байқалады. Екі валентті мыстың иондарының валенттік қабықшасында 9 *d*-электроны бар болғандықтан, электрондық құрылымы бойынша Cu^{2+} иондарын өтпелі металдар иондары қатарына жатқызуға болады. [7] жұмыста Cu^{2+} иондары катиондардың орнын таңдамалы түрде ауыстыратыны көрсетілген. Олардың координациялық саны жоғары болатын катиондардың орнын басу басымырақ болады. Берілген жұмыста матрицаның ТЫЛ шыңдары бойынша жарық жиынтықтарының үлестірілуі катиондық вакансиялардың түзілуіне тәуелді деп айтылды. Сондықтан мыс, никель, марганецпен белсендірілген калий сульфатында байқалатын ұқсас құбылыстар Mn^{2+} және Ni^{2+} иондары катиондардың орнын таңдамалы түрде ауыстырады деп тұжырымдауға мүмкіндік береді.

Сонымен, өтпелі металдар иондары матрицаның ТЫЛ шыңдары бойынша жарық жиынтықтарының үлестірілуіне әсер етеді. Бұл арқылы Mn^{2+} және Ni^{2+} қоспалық иондары кристалдық торда оттегі атомдары бойынша координациялық саны жоғары катиондық түйіндердің орнын басады деп айтуға болады. Бұл жағдайда вакансиялар таңдамалы түрде үлестіріледі деп тұжырымдалады.

Әдебиеттер тізімі

- 1 *Меерсон Е.Е., Мурашова З.Ф.* Некоторые спектрально-люминесцентные характеристики ионов группы железа в кристаллах сульфата калия / Деп. в КазНИИНТИ, 10.08.93. N3918-Ка92.
- 2 *Безносиков Б.В., Александров К.С.* Кристаллохимические закономерности изменения структур, родственных типу $\alpha-K_2SO_4$. — Красноярск, 1985 — 44 с. (Препринт / АН СССР, Сиб. отд. Ин-та физики; № 304 Ф).
- 3 *Byberg J.L.* O⁻ detected by EPR as a primary electron-excess defect in X-irradiated K_2SO_4 // J. Chem. Phys. — 1986. — Vol. 84, No. 11. — P. 6083–6085.
- 4 *Ким Л.М.* Радиационное дефектообразование в сульфатах по механизму диссоциативного захвата электронов // Проблемы современной науки: актуальность, направления, перспективы: Материалы 3-й респ. науч.-техн. конф. — Усть-Каменогорск, 2002. — С. 250–252.
- 5 *Махметов Т.С.* Механизмы рекомбинационной люминесценции в K_2SO_4 и $K_2SO_4-Cu^{2+}$: Автореф. дис. ... канд. наук. — 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. — Vol. 34, No. 8. — P. 2037–2044.
- 7 *Абдусабиров Р.Ю., Грязнов Ю.С., Зарипов М.М.* Электронный парамагнитный резонанс ионов Cu^{2+} в K_2SO_4 // ФТТ. — 1970. — Т. 12, Вып. 2. — С. 657–658.

Т.А.Көкетай, Б.С.Тағаева, Е.Т.Турмухамбетова, А.К.Тусупбекова, Ж.М.Мурат

Термостимулированная люминесценция кристаллов K_2SO_4 с примесью ионов никеля и марганца

В статье изучена рекомбинационная люминесценция кристаллов $K_2SO_4-Mn^{2+}$ и $K_2SO_4-Ni^{2+}$. Установлено, что примесные ионы образуют радиационно-наведенные центры, изучено влияние примесных ионов на распределение светосумм по пикам кривой термостимулированной люминесценции (ТСЛ) матрицы. Это связано с дорадиационной дефектностью кристаллов. По этому влиянию доказано, что ионы марганца и никеля замещают катионы кристаллической решетки сульфата калия селективно.

T.A.Koketai, B.S.Tagayeva, E.T.Turmukhambetova, A.K.Tussupbekova, Zh.M.Murat

Thermally stimulated luminescence of K_2SO_4 crystals with impurity nickel and manganese ions

In work the recombination luminescence of crystals of $K_2SO_4-Mn^{2+}$ and $K_2SO_4-Ni^{2+}$ is studied. It is established that doped impurity ions forms the radiation induced centers. Influence on distribution lightsum on thermally stimulated luminescence (TL) curve peaks of a matrix. It is communicated with irradiation defects in crystals. On this influence it is established that ions of manganese and nickel replace cations to a crystal lattice of potassium sulphate selective.

References

- 1 Meyerson E.E., Murashova Z.F. *Dep. in KazNIINTI*, Almaty, 10.08.93. N3918-Ka92.
- 2 Beznosikov B.V., Aleksandrov K.S. *Preprint*, AN USSR, Siberian br. Inst. of Physics, Krasnoyarsk, 1985, № 304 F, 44 p.
- 3 Byberg J.L. *J. Chem. Phys.*, 1986, 84, 11, p. 6083–6085.
- 4 Kim L.M. *Problems of a modern science: an urgency, directions, prospects*: Materials of the 3rd Republican scientific-technical conferences, Ust-Kamenogorsk, 2002, p. 250–252.
- 5 Makhmetov T.S. *Mechanisms of recombination luminescence in K_2SO_4 and $K_2SO_4-Cu^{2+}$* , Cand. of sciences Dis. abstracts, Karaganda, 1998, 17 p.
- 6 Radhakrishna S., Pande K.P. *J. Phys. Chem. Solids*, 1973, 34, 8, p. 2037–2044.
- 7 Abdusabirov R.Yu., Gryaznov Yu.S., Zaripov M.M. *Solid State Physics*, 1970, 12, 2, p. 657–658.

Репозиторий Қарғу