

А.К.Салькеева¹, Л.М.Ким², А.Д.Тулегулов², Е.Т.Турмухамбетова³

¹Карагандинский государственный технический университет;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

³Казахский национальный технический университет им. К.И.Сатпаева, Алматы

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛ СТРУКТУРНОЙ ВОДЫ В СУЛЬФАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Мақалада Sm немесе Gd иондарымен белсендірілген K₂SO₄ және LiKSO₄ кристалдарының оптикалық қасиеттеріне салыстырмалы талдау жүргізілді. Калий сульфатында табиғаты бір қоспа иондары екі типті люминесценция орталықтарын, ал литий сульфатында бір типті орталық түзеді. Екі типті люминесценция орталықтарының түзілуі зарядты локальді компенсациялау кезіндегі су молекулаларының әсерінен деп түсіндіріледі. LiKSO₄ кристалдарында су молекулаларының болуы термостимульденген люминесценция (ТСЛ) қисықтарында байқалады. Дегенмен олар қоспа орталықтарының оптикалық қасиеттеріне әсер етпейді. Олай болса, бұл кристалда зарядты компенсациялау механизмі локальді емес.

In work the comparative analysis of optical properties K₂SO₄ and LiKSO₄ doped by ions Sm or Gd is carried out in this work. In potassium sulphate the impurities ions of one nature are formed the two kinds of centres, and in LiKSO₄ one kind. The formation of two kinds of the luminescence centres is explained by influence of water molecules at local indemnification of a charge. In crystals LiKSO₄ presence of water molecules show on TL curves. However they do not influence optical properties of the impurity centres. Hence, in the given crystal the mechanism of charge indemnification is unlocal.

В работе [1] приводятся результаты изучения оптических и радиационных свойств моногидрата сульфата лития, активированного ионами трехвалентного самария. Особенностью примесных ионов редкоземельных элементов является экранировка валентными электронами *f*-обложки. Оптические свойства ионов самария в матрице сульфата лития слабо изменяются при дегидратации моногидрата. В данном случае речь идет о кристаллической воде, т.е. ее молекулы образуют собственную подрешетку. Слабые изменения оптических свойств примесных ионов самария при дегидратации моногидрата лития связываются с тем, что молекулы кристаллической воды не находятся в ближайшей координационной сфере.

Объектами исследования данной работы являются кристаллы сульфата калия и сложного литий-калий сульфата, активированного ионами самария и гадолиния. В данных кристаллах ионы трехвалентного редкоземельного элемента являются гетеровалентной примесью. Следовательно, их вхождение в кристаллическую решетку приводит к возникновению дополнительных катионных вакансий, компенсирующих избыточные заряды. При росте кристаллов из водных растворов в эти вакансии могут захватываться молекулы воды. В этом случае кристаллы содержат структурную воду. Нейтральные молекулы воды в ионной кристаллической решетке, занимая катионные вакансии, могут выполнять роль компенсатора избыточного заряда. Существуют локальный и нелокальный механизмы компенсации избыточного заряда примесных ионов. При локальной компенсации, например, вакансия располагается рядом с примесным ионом, при нелокальной — она может быть в любом месте. Главное, чтобы сохранялась электронейтральность кристалла в целом.

Целью данной работы является изучение оптических свойств сульфата калия и литий-калия, активированных ионами самария и гадолиния.

Монокристаллы K₂SO₄ выращивались из насыщенных водных растворов при 40 °С методом изотермического испарения растворителя. Активатор добавлялся в исходный раствор в виде хлоридов трехвалентного самария или гадолиния. Повышенная температура роста должна препятствовать гидратации. По всем литературным данным, сульфат калия не гидратируется. Однако исследования спектров возбуждения и фотолюминесценции кристаллов K₂SO₄-Sm и K₂SO₄-Gd показали [2], что примесные ионы образуют в данной матрице два типа центров свечения, имеющих различные спектры излучения и возбуждения фотолюминесценции. Длительная термическая обработка этих образцов при 600 °С приводит к исчезновению одного типа примесных центров [3]. В сульфате калия имеются два неэквивалентных катионных узла. Термический отжиг одного типа примесных центров позволяет предполагать, что образование двух типов примесных центров ионами одной природы связано с разными способами компенсации избыточного заряда — катионными вакансиями, молекулами структурной воды или их комбинацией. Изменение элементного состава образцов при термической

обработке ярко проявляется при измерении кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) [3].

Для того чтобы убедиться в том, что примесные ионы входят в кристаллическую решетку матрицы, нами были измерены оптические спектры поглощения. На рисунке 1 представлены полученные при комнатной температуре результаты. Спектр поглощения измерен относительно неактивированного кристалла. Для измерения спектров поглощения были подготовлены тонкие пластины кристаллов толщиной менее 0,3 мм. Использование тонких кристаллов и измерение спектров поглощения относительно неактивированного образца позволило в УФ-области, где сигнал относительно слабый, выявить поглощение примесными ионами.

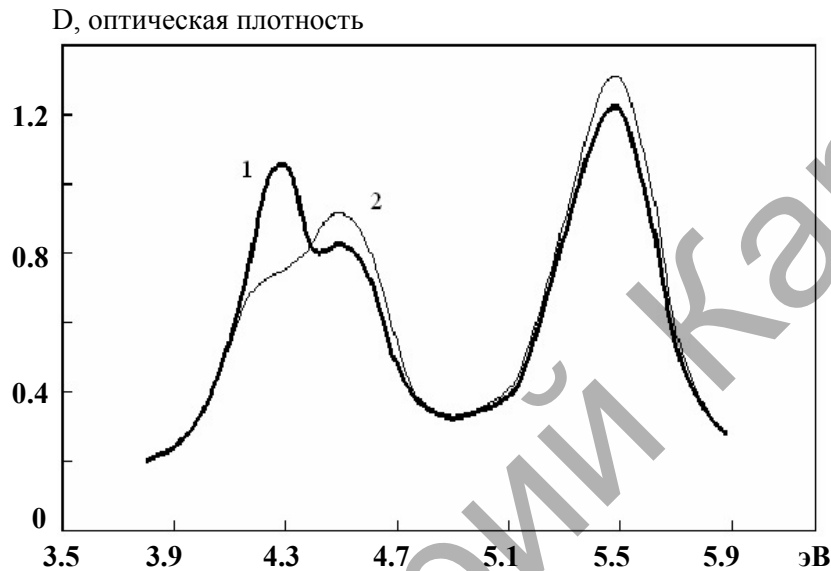


Рис. 1. Изменение оптической плотности до (1) и после термической обработки (2) кристалла $K_2SO_4-Sm^{3+}$

На рисунке 1(1) представлен спектр поглощения монокристалла K_2SO_4 , активированного ионами трехвалентного иона самария (0,1 моль %). Из рисунка видно, что в области 3,9–6 эВ в активированном кристалле сульфата калия наблюдаются три полосы оптического поглощения. При комнатной температуре их максимумы находятся при 4,30, 4,48 и 5,49 эВ. Поскольку в кристаллах K_2SO_4 и K_2SO_4-Cl подобных оптических полос поглощения нет, их появление мы связываем с трехвалентными ионами самария. Доказательством этого утверждения является корреляция оптической плотности в указанных полосах поглощения с концентрацией примесных ионов в исходном растворе.

Спектр поглощения кристалла K_2SO_4-Gd при комнатной температуре имеет три полосы поглощения с максимумами при 4,36, 4,58 и 5,54 эВ. Сравнение спектров поглощения для монокристалла сульфата калия, активированного ионами самария и гадолиния, показывает их качественное подобие. В обоих кристаллах наблюдается по три полосы поглощения. Максимумы полос поглощения у ионов гадолиния в матрице сульфата калия незначительно смещены в сторону более коротких длин волн по сравнению с полосами поглощения самария.

Два типа примесных центров в матрице сульфата калия, активированных трехвалентными ионами самария или гадолиния, могут возникнуть по двум причинам: из-за неэквивалентности катионных узлов кристаллической решетки или существенных различий в ближайшем окружении примесных ионов.

На рисунке 1(2) представлен спектр поглощения кристалла K_2SO_4-Sm при комнатной температуре после термической обработки при температуре 200 °С в течение суток. Более длительная термическая обработка невозможна, так как резко уменьшается прозрачность. Образцы становятся матовыми. Нагревание монокристалла, активированного ионами самария, до более высокой температуры приводит к их разрушению. Интересно отметить, что подобного не происходит у неактивированных кристаллов. Из рисунка видно, что после термической обработки интеграл полосы поглощения с максимумом при 4,30 эВ уменьшается, а у оптических полос с максимумами при 4,48 и 5,49 эВ увеличи-

вается. Отметим, что площадь под кривой оптических полос поглощения не меняется. Аналогичный результат был получен для монокристаллов сульфата калия, активированного ионами гадолиния.

Если появление двух типов центров свечения связано с замещением примесными ионами катионов в неэквивалентных узлах, возникает вопрос: «каким образом ионы самария или гадолиния перескакивают при нагревании из одного катионного узла в другой?». Кроме того, как следует из полученных результатов, этот процесс имеет определенную направленность.

На рисунке 2 представлены спектры излучения сульфата калия, активированного ионами самария, измеренные для порошкообразных образцов. Использование порошкообразных образцов даёт дополнительную информацию для анализа. Эти образцы были получены из исходных кристаллов. В работе [2] показано, что люминесцентные свойства монокристаллов и порошков одинаковы. При температуре 80 К образцы возбуждались квантами с энергией 4,40 эВ. При таком выборе полосы возбуждения в спектре фотолюминесценции хорошо проявляются обе полосы излучения. Термическая обработка проводилась при 600 °С. Из рисунка видно, что с увеличением длительности термической обработки в обоих образцах интенсивность длинноволновой люминесценции уменьшается до полного исчезновения. Подобное поведение спектра излучения предполагает, что в активированных кристаллах исчезает длинноволновая полоса поглощения. Перескоком примесных ионов из катионного узла одного типа в другой объяснение данного явления представляется маловероятным. Кристаллы выращиваются в условиях термодинамического равновесия. Если при более высоких температурах термодинамическое равновесие достигается перескоком примесных ионов из катионных узлов одного типа в другой, то при понижении температуры должны идти релаксационные процессы, возвращающие систему в исходное состояние. Экспериментально установлено, что после термической обработки и длительного хранения образца при комнатной температуре в сухой атмосфере исходный вид спектров излучения не восстанавливается.

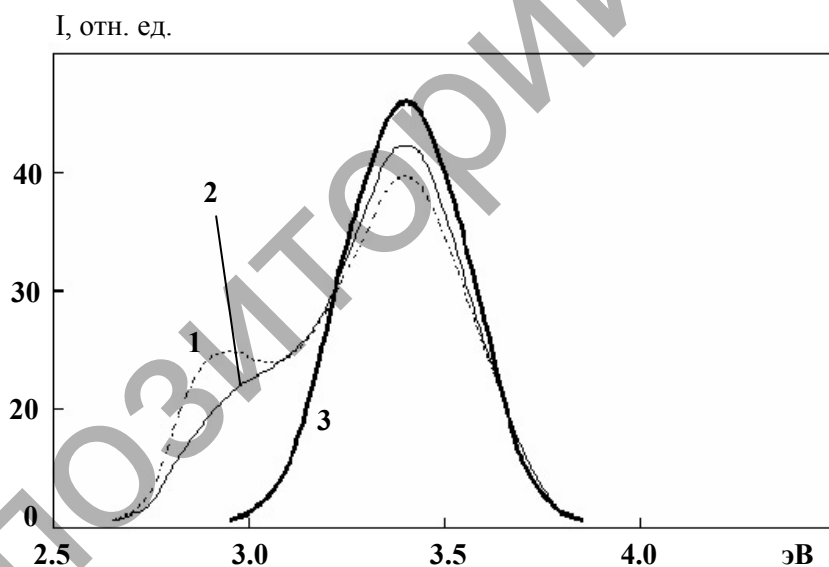


Рис. 2. Спектр излучения K_2SO_4-Sm до (1) и после термической обработки. Длительность термической обработки 1 час (2) и 3 часа (3)

Результаты, аналогичные приведенному на рисунке 2, получены для порошкообразных образцов для сульфата калия, активированного ионами гадолиния.

Трехвалентные ионы Sm и Gd замещают в кристаллической решетке изучаемой матрицы катионы K^+ . Для компенсации избыточного заряда на каждый примесный ион должны возникать две катионные вакансии. Влияние термической обработки на спектрально-люминесцентные свойства сульфата калия, активированного ионами самария или гадолиния, нами связывается с наличием в кристаллической решетке молекул воды. В две расположенные рядом катионные вакансии, которые компенсируют избыточный заряд примесного иона, может быть захвачена молекула воды. Молекула структурной воды не имеет электрического заряда. Поэтому, когда молекулы воды размещаются в катионной подрешетке, они компенсируют избыточный заряд гетеровалентного примесного катиона. Строение кристаллической решетки сульфата калия и размеры молекулы воды позволяют этому реа-

лизироваться. При термической обработке часть или все молекулы структурной воды удаляются. Это и приводит к изменениям в спектрах оптического поглощения, возбуждения и излучения фотолюминесценции.

Особенностью редкоземельных элементов является незаполненная f -оболочка, которая экранируется валентной электронной оболочкой. Из этого следует, что небольшие вариации в ближайшем окружении примесных редкоземельных элементов не сильно влияют на их оптические свойства. Изменения координационного числа по атомам кислорода у катионных узлов не должны приводить к столь существенным различиям в оптических свойствах двух типов примесных центров. Молекулы воды обладают дипольным моментом. В результате они могут взаимодействовать с примесными редкоземельными ионами, что и приводит к наблюдаемым оптическим спектрам. При термической обработке образцов примесные центры, взаимодействующие с молекулами структурной воды, исчезают. Существенные различия в оптических спектрах двух типов примесных центров, создаваемых ионами одной природы, позволяют утверждать, что компенсация избыточного заряда имеет локальный характер.

В отличие от спектров поглощения для сульфатов калия, активированных ионами самария или гадолиния в матрице LiKSO_4 , у этих примесных ионов наблюдается одна оптическая полоса.

На рисунке 3 приведены спектры возбуждения и излучения фотолюминесценции кристаллов $\text{LiKSO}_4\text{-Sm}$ и $\text{LiKSO}_4\text{-Gd}$ при 80 К. Люминесценция кристалла $\text{LiKSO}_4\text{-Sm}$ при фотовозбуждении имеет максимум при 3,85 эВ. Полоса излучения примесных ионов самария не меняется при изменении энергии возбуждающих квантов в пределах полосы поглощения. Это подтверждается измерениями спектра возбуждения для данной люминесценции.

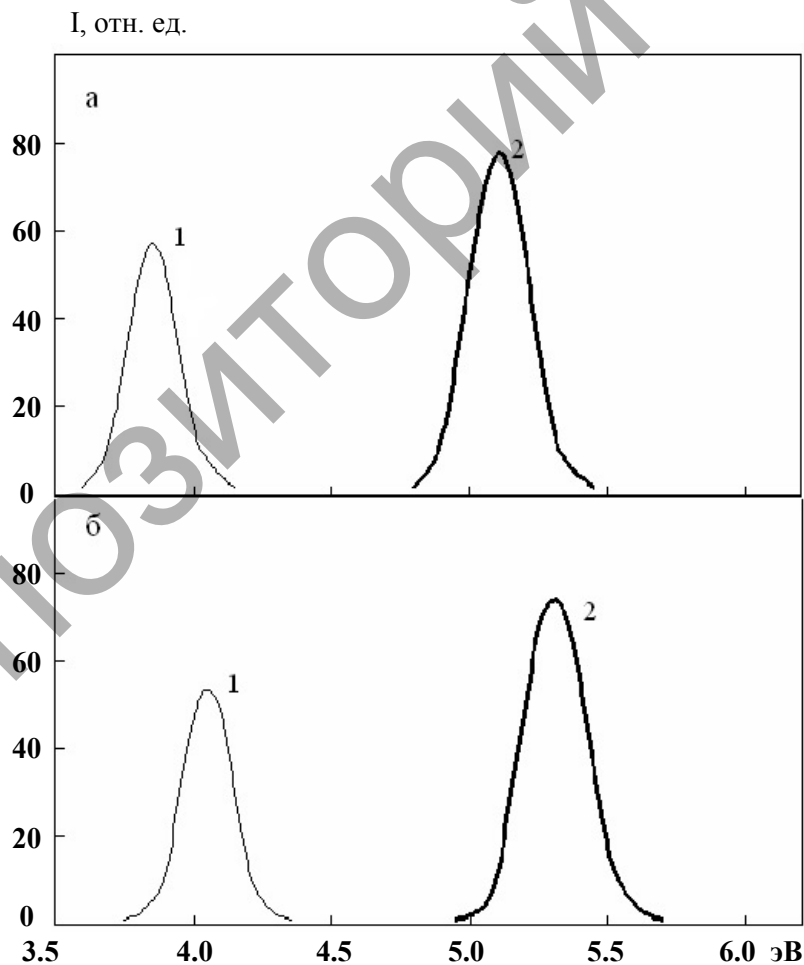


Рис. 3. Спектры излучения (1) и возбуждения фотолюминесценции при 80 К для кристаллов $\text{LiKSO}_4\text{-Sm}$ (а) и $\text{LiKSO}_4\text{-Gd}$ (б)

Аналогичные результаты получены при измерениях спектров излучения и возбуждения фотолюминесценции в кристаллах $\text{LiKSO}_4\text{-Gd}$. Максимум полосы излучения наблюдается при температуре жидкого азота при 4,05 эВ.

Независимость спектров излучения от энергии падающих квантов в пределах оптической полосы примесного поглощения позволяет утверждать, что в изучаемых кристаллах образуется один тип примесных центров люминесценции.

В кристалле LiKSO_4 два неэквивалентных катионных узла: один имеет тетраэдрическое, а второй октаэдрическое окружение из атомов кислорода. Примесные ионы замещают в решетке катионы. Избыточный заряд компенсируется катионными вакансиями. В решетке сульфата калия имеет место локальная компенсация избыточного заряда примесных ионов. Приведенные экспериментальные результаты показывают, что в кристаллах LiKSO_4 ионы самария и гадолиния создают один тип центров люминесценции.

Примесные ионы редкоземельных элементов менее чувствительны к изменениям в ближайшем окружении, чем ионы другого типа. Образование одного типа центров свечения предполагает ряд альтернативных гипотез или их комбинации: примесные ионы замещают катионы только в определенных узлах кристаллической решетки, кристаллы LiKSO_4 с примесными ионами не гидратируются; с этими примесными ионами реализуется нелокальная компенсация заряда.

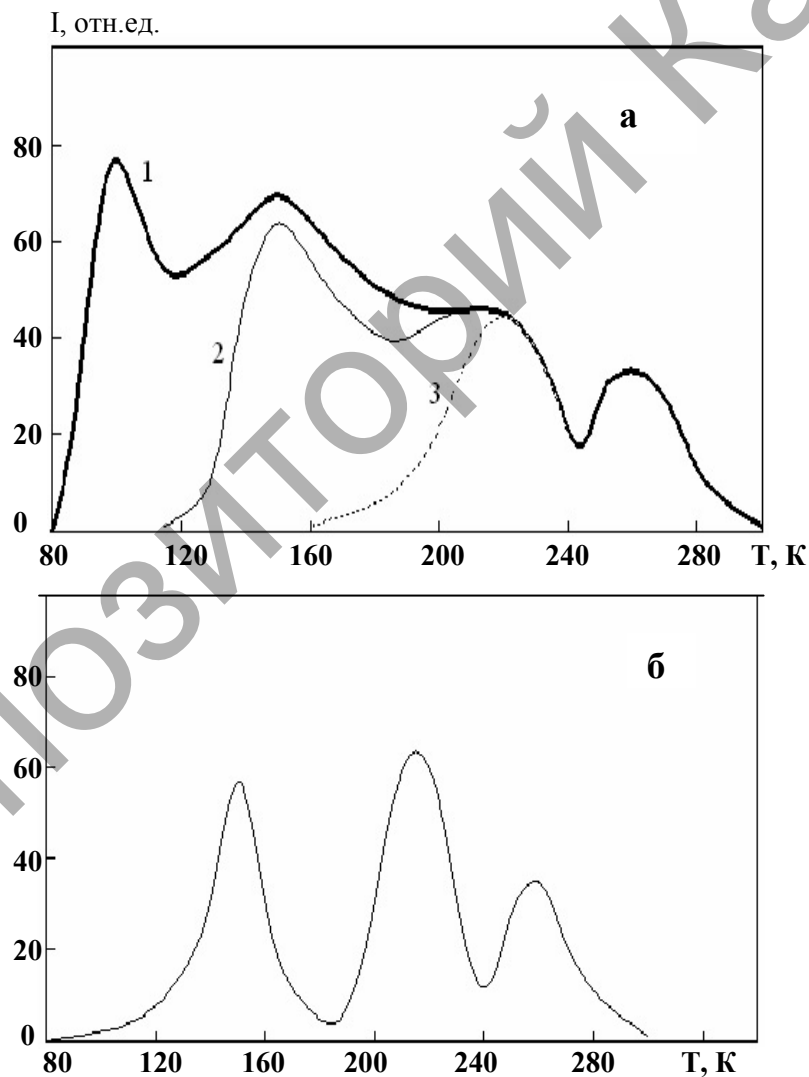


Рис. 4. *а* — кривые ТСЛ для $\text{LiKSO}_4\text{-Sm}$ при дозе облучения 50 кГр (1) и после изотермического отжига при 100 (2) и 150 К (3); *б* — кривые ТСЛ для кристаллов $\text{LiKSO}_4\text{-Sm}$ после термической обработки. Доза облучения — 10 кГр

При гидратировании активированных кристаллов сульфата калия их спектрально-люминесцентные свойства меняются при термической обработке. Кристаллы LiKSO_4 , активированные ионами самария и гадолиния, подвергались длительной (до 24 ч) термической обработке при температурах 250–300 °С, а порошкообразные — при 600 °С или переплавлялись. Измерения спектров поглощения для монокристаллов или спектров излучения и возбуждения фотолуминесценции дали результаты, не показывающие влияния термической обработки на оптические свойства образцов.

Влияние термической обработки проявляется при измерении кривых ТСЛ. На рисунке 4а представлены кривые ТСЛ для монокристалла LiKSO_4 , активированного ионами самария. На кривой ТСЛ имеется четыре выраженных пика рекомбинационного свечения. Их максимумы находятся при 100, 150, 220 и 260 К. Введение примесных ионов привело к появлению двух новых пиков рекомбинационного свечения при 100 и 220 К.

На рисунке 4б представлена кривая ТЛС для кристалла $\text{LiKSO}_4\text{-Sm}$ после облучения рентгеновскими лучами, подвергнутого термической обработке. Видно, что при этом исчезает пик свечения с максимумом при 100 К.

Введение ионов гадолиния в кристаллы литий-калий сульфата приводит к появлению, как и в случае ионов самария, двух новых пиков рекомбинационной люминесценции с максимумами при 100 и 230 К.

В кристаллах LiKSO_4 , активированных ионами самария и гадолиния, появляется один и тот же пик свечения с максимумом при 100 К. Как упоминалось выше, активация примесными ионами объектов исследования проводилась хлоридами редкоземельных элементов. Примесные ионы хлора не дают новых пиков ТСЛ в изучаемой матрице [3].

Из рисунков видно, что для кристаллов с примесью ионов самария или гадолиния термическая обработка приводит к одному и тому же результату. Исчезает пик рекомбинационной люминесценции с максимумом при 100 К. Это позволяет, по аналогии с сульфатом калия, связать его появление с распадом дефектов, возникающих при радиолизе молекул структурной воды.

В отличие от сульфата калия молекулы структурной воды не проявляются в спектрах поглощения, излучения и возбуждения фотолуминесценции примесных центров. В кристаллах LiKSO_4 , активированных ионами самария или гадолиния, примесные ионы образуют один тип центров люминесценции. Гетеровалентные примесные ионы приводят к возникновению дополнительных вакансий в кристаллической решетке матрицы. Наличие молекул структурной воды, которое проявляется на кривых ТСЛ, и отсутствие их влияния на оптические свойства примесных центров позволяют утверждать, что в кристаллах $\text{LiKSO}_4\text{-Sm}$ и $\text{LiKSO}_4\text{-Gd}$ компенсация избыточного заряда является не локальной, т.е. катионные вакансии могут образовываться в любом узле катионной подрешетки, а не только в ближайшем окружении примеси.

Таким образом, в кристаллах K_2SO_4 и LiKSO_4 , активированных ионами самария и гадолиния, молекулы структурной воды частично компенсируют избыточный заряд у примесных ионов. В сульфате калия локальная компенсация заряда приводит к появлению двух типов центров люминесценции, образованных примесными ионами одной природы. В смешанном сульфате лития и калия компенсация заряда нелокальная. Поэтому влияние молекул структурной воды в оптических свойствах активированных кристаллов не проявляется.

Список литературы

1. Бахытжан А.Б. Особенности оптических и радиационных процессов в кристаллах сульфата лития: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Алматы, 2006. — 16 с.
2. Ким Л.М., Салькеева А.К. Влияние ионов самария и гадолиния на радиолиз сульфата калия // Вестн. КарГУ. Сер. Химия. — 2007. — С. 14–18.
3. Салькеева А.К., Ким Л.М., Кукетаев Т.А. Влияние термической обработки на рекомбинационную люминесценцию сульфата калия, активированного ионами трехвалентного гадолиния // Изв. вузов. Сер. Физика. — 2006. — Т. 49. — № 6. — С. 89–90.