

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

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

**ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
НА НАКОПЛЕНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В СУЛЬФАТАХ КАЛИЯ**

Мақалада калий сульфатындағы Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} және Mn^{2+} қоспа иондарының радиациялық ақаулардың жинақталуына әсері туралы зерттеу салыстырмалы түрде жүргізілді. Ортақ заңдылықтар табылды: 200 К-гі ТСЛ шыңының жарық қосындысы 280–300 К-гі шыңдарға қатысты өседі, осы ТСЛ шыңдарындағы жарық қосындысының қатынастары сәулелену дозасына тәуелсіз. Барлық қоспа орталықтары электрондар үшін тұзақтар болып табылады. Ертеректе Cu^{2+} иондарында зарядты компенсациялау локальді екендігі тағайындалған. Олар катиондар түйіндерін алмастырып, 10 оттегімен байланыста болады. Біз осы жағдайды барлық ауыспалы металдар иондарына тән деп есептейміз.

In this work the comparative study of influence on accumulation radiation defects in potassium sulphate by impurity ions Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Mn^{2+} is carried out. The general laws were established: the in TL peak at 200 K grows about the relation in peaks at 280–300 K, the relation of lightsum in these TL peaks does not vary from a dose of an irradiation. All these impurity ions are traps for electrons. At ions Cu^{2+} it was determined the a charge local indemnification and it replace of cations in site with an oxygen environment 10. We consider that it can be attributed to all ions of transitive metals.

Особенностью строения кристаллов сульфата калия является наличие двух неэквивалентных катионных узлов, различающихся координацией по атомам кислорода [1]. Для одного катионного узла координационное число по атомам кислорода равно 9, а для другого — 10. При облучении этих кристаллов рентгеновскими лучами в них образуются дефекты, рекомбинация которых дает наблюдаемую люминесценцию. Кривые термостимулированной люминесценции (ТСЛ) кристаллов K_2SO_4 , облученных рентгеновскими лучами при 80 К, в температурном интервале от 80 К до 350 К имеют два пика свечения [2]. Первый, низкотемпературный, наблюдается в области 200 К и является одиночным. Второй, высокотемпературный, лежит в области 280–300 К, является сложным и образуется в результате наложения двух близко расположенных по температуре пиков ТСЛ. Спектральный состав этих пиков рекомбинационной люминесценции одинаков и состоит из двух полос излучения с максимумами при 2,6 эВ и 3,1 эВ [2]. В работе [3] из результатов квантово-химических расчетов предполагается, что причиной возникновения термостимулированной люминесценции в сульфате калия является взаимодействие SO_3^- с O^- -центрами и SO_3^{2-} с O^0 -центрами. O^- является единственным установленным электронно-избыточным центром в кристаллах сульфатов щелочных металлов [4]. Атомарный кислород может возникать при миграции иона кислорода [5].

O^- -центры локализуются в кристаллической решетке рядом с ионами SO_3^{2-} [4]. Квантово-химическими расчетами показано, что в локализации иона кислорода определяющую роль играют ближайшие катионы. Известно, что расстояние анион-катион в решетке сульфата калия варьируется. В работе [6] эти длины связи разбиваются на три группы. В результате возникают ионы O^- , обладающие различным уровнем термической стабильности. Ранее было установлено [7], что отношение накопленной светосуммы в пиках ТСЛ при 280–300 К и 200 К в чистых кристаллах сульфата калия не зависит от дозы облучения и равно 0,21–0,22. Установлено, что это наблюдается при таких дозах облучения, при которых накопление светосуммы от них линейно. Данный факт свидетельствует о том, что распределение радиационных дефектов по уровням термической стабильности не зависит от дозы облучения. Оно определяется распределением дефектов по уровням термической стабильности, т.е. вероятностью образования дефектов в зависимости от их окружения. Возникновение дорадиационной дефектности кристаллической решетки приводит к изменениям этих вероятностей, что должно отразиться на распределении накопления радиационных дефектов по возможным положениям в кристалле, т.е. на распределении светосумм по пикам ТСЛ.

Рекомбинационная люминесценция кристаллов сульфата калия, активированных ионами двухвалентной меди, подробно изучалась в [2]. На рисунке 1 приведены кривые ТСЛ $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Cu}^{2+}$, измеренные при разных дозах облучения. В этом кристалле введение примесных ионов не приводит в температурном диапазоне 80–350 К к появлению новых пиков ТСЛ. Сравнение кривых ТСЛ неактивированного кристалла K_2SO_4 и $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Cu}^{2+}$ позволяет выявить влияние гетеровалентной катионной

примеси на рекомбинационные процессы в облученных кристаллах. Существенным отличием кривых ТСЛ для K_2SO_4 и $K_2SO_4-Cu^{2+}$ является перераспределение интенсивности люминесценции. Отношение светосумм пиков ТСЛ при 200 К и в области 280–300 К в активированном кристалле увеличивается.

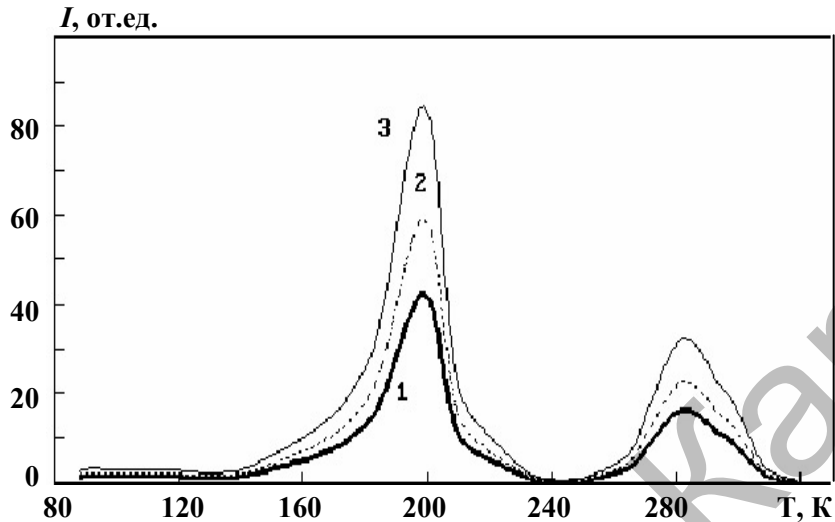


Рис. 1. Кривые ТСЛ $K_2SO_4-Cu^{2+}$ при дозах облучения 50 кГр (1), 100 кГр (2) и 150 кГр (3)

Для активированного в пределах использованных доз облучения кристалла отношение светосумм в пиках ТСЛ остается постоянным. Кривая 1 представляет собой кривую ТСЛ при облучении кристалла дозой 50 кГр, 2 — 100 кГр, 3 — 150 кГр. Отношение светосумм низкотемпературных пиков ТСЛ к высокотемпературным для 1, 2 и 3 кривой составляет ~2,3; 2,35 и 2,7 соответственно. Отношение светосумм низкотемпературных пиков ТСЛ к высокотемпературным было рассчитано для кристаллов $K_2SO_4-Cu^{2+}$, с разной концентрацией примеси в маточных растворах, при тех же дозах облучения. Для кристалла с концентрацией примеси 0,5 моль % отношения светосумм составили ~1,6; 1,58 и 1,61, для 0,02 моль % ~1,19; 1,17 и 1,18, для 0,01 моль % ~0,98; 1,0 и 0,97. Приведенные данные показывают, что с увеличением концентрации примеси отношение светосумм растет. Известно [2], что в интервале концентраций до 5 моль % в маточном растворе, в решетку K_2SO_4 входит 20 % от исходного количества ионов меди.

Ионы двухвалентной меди селективно замещают катионы [8]. Они занимают катионные узлы кристаллической решетки с большей координацией по атомам кислорода. В результате в кристалле возникает только определенный набор возможных катионных вакансий, которые локально компенсируют избыточный заряд примесного иона [8]. В итоге это меняет возможное распределение по уровням термической стабильности электронно-избыточных ионов кислорода, что и приводит к наблюдаемому перераспределению светосумм по пикам ТСЛ.

На рисунке 2 представлена кривая ТСЛ кристалла $K_2SO_4-Mn^{2+}$. Сравнение этой кривой с кривой ТСЛ неактивированного K_2SO_4 показывает, что введение активатора также приводит к перераспределению интенсивности люминесценции в наблюдаемых пиках ТСЛ. Появляется новое слабое свечение в области 160 К. Но качественно влияние примесных ионов Mn^{2+} и Cu^{2+} на рекомбинационное свечение матрицы подобно. С увеличением дозы облучения светосумма пика ТСЛ при 160 К растет и при определенной дозе наступает насыщение. Для кристаллов с различной концентрацией примеси насыщение наступает при различных дозах облучения. Следовательно, пик ТСЛ при 160 К можно связать с примесным центром, который либо захватывает электрон, либо ионизируется под действием рентгеновских лучей, как и в случае с ионами меди. В работе [9] показано, что эти примесные ионы в матрице сульфата калия являются ловушками для электронов. Установлено, что отношение светосумм по пикам ТСЛ матрицы так же остается неизменным. Для отношения светосумм в пиках ТСЛ при 200 К и 280–300 К для кристалла, выращенного при добавлении в исходный раствор сульфата марганца в количестве 0,1 моль %, она составляет 1,10, 1,15 и 1,12 при дозе облучения 50 кГр, 100 кГр и 150 кГр соответственно.

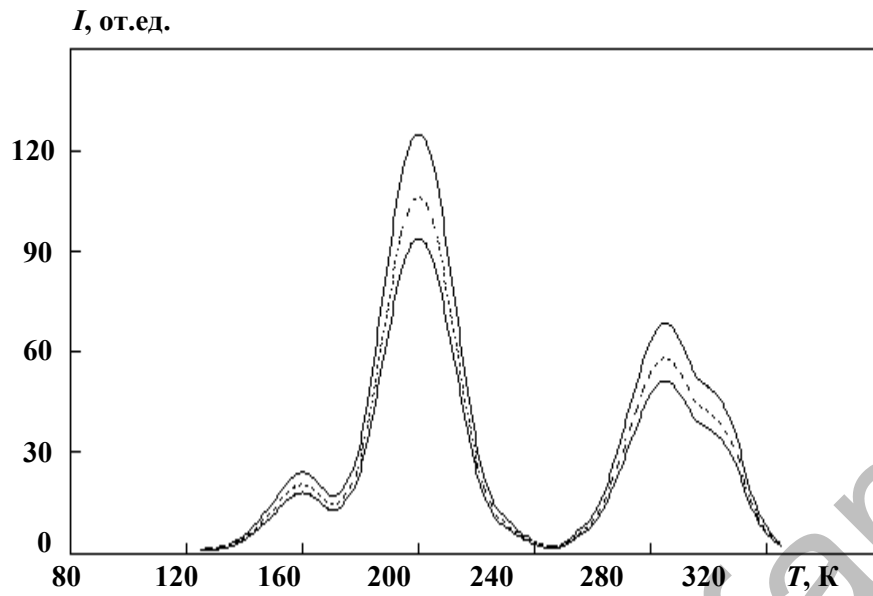


Рис. 2. Кривые ТСЛ K_2SO_4 , активированные ионами марганца. Доза облучения — 50 кГр (1), 100 кГр (2), 150 кГр (3)

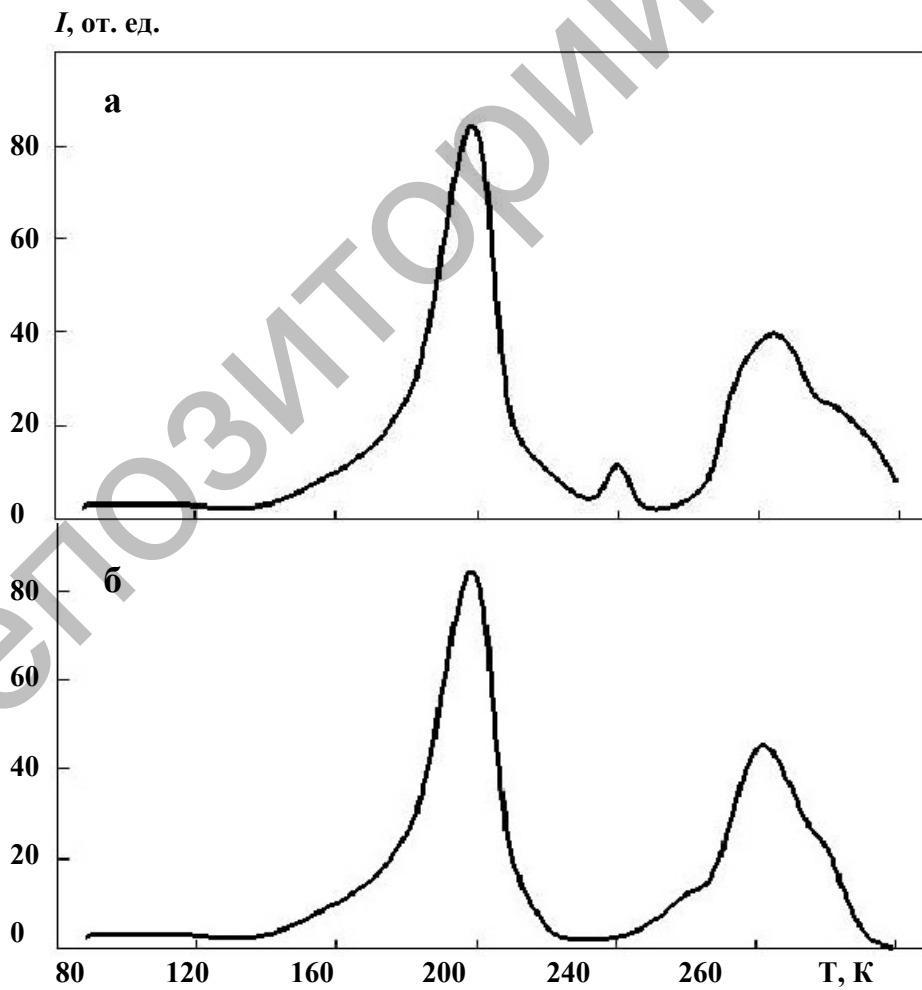


Рис. 3. Кривые ТСЛ для кристаллов $K_2SO_4-Co^{2+}$ (а) и $K_2SO_4-Ni^{2+}$ (б)

Пик ТСЛ при 160 К связан с изменением зарядового состояния примесных ионов марганца при облучении рентгеновскими квантами. Это было установлено измерениями спектров поглощения [9].

Были измерены кривые ТСЛ для кристаллов $K_2SO_4-Co^{2+}$ и $K_2SO_4:Ni^{2+}$. Введение ионов Co^{2+} или Ni^{2+} , так же как и Cu^{2+} , приводит к перераспределению интенсивности люминесценции в пиках ТСЛ матрицы (см. рис. 3). У кристаллов $K_2SO_4-Co^{2+}$ в области 240 К появляется новый пик свечения. При дозах облучения 50 кГр, 100 кГр и 150 кГр отношение светосумм в пиках ТСЛ матрицы при 200 К и 280–300 К составляет 1,16, 1,20 и 1,18 соответственно. Концентрация сульфата никеля в исходном растворе была 0,1 моль%.

На рисунке 3(б) представлены кривые ТСЛ для сульфата калия, активированного добавлением в исходный водный раствор сульфата никеля (0,1 моль%). Введение ионов никеля приводит к появлению нового пика свечения, который проявляется в виде «плеча» на низкотемпературном крыле пика ТСЛ с максимумом при 280–300 К. Для этого образца при дозах облучения 50 кГр, 100 кГр и 150 кГр отношение светосумм пика ТСЛ при 200 К к пику свечения при 280–300 К составляет 1,20, 1,14 и 1,16 соответственно.

Приведенные выше результаты показывают, что влияние ионов переходных металлов на накопление светосумм в пиках рекомбинационной люминесценции матрицы подобно. Ионы Cu^{2+} имеют недостроенную d -оболочку. Следовательно, их можно также отнести к группе ионов переходных металлов. В работе [2] было установлено, что ионы Cu^{2+} в матрице сульфата калия являются ловушками для электронов. Ранее было показано, что ионы никеля и марганца при облучении образцов ионизирующей радиацией также являются ловушками для электронов [9]. Все это позволяет высказать предположение, что структура примесных центров, образованных в сульфате калия двухвалентными ионами меди, кобальта, марганца и никеля, подобна. У всех ионов компенсация заряда, и все они замещают катионы в узлах решетки с большей координацией по кислороду.

Таким образом, установлены общие закономерности влияния ионов Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} на рекомбинационное свечение кристалла K_2SO_4 . Они заключаются в том, что накопление светосуммы в пиках ТСЛ матрицы при 200 К увеличивается по отношению к высокотемпературным пикам. В пределах доз облучения, где наблюдается линейность накопления радиационных дефектов, соотношение светосумм в пиках ТСЛ матрицы остается неизменным, и для всех рассмотренных кристаллов ее значение близко по величине. Известно, что ионы двухвалентной меди имеют локальную компенсацию заряда, и они замещают катионы в узлах кристаллической решетки с большей координацией по кислороду. Следовательно, это можно отнести и к остальным примесным ионам переходных металлов.

Список литературы

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). — Новосибирск, 1993. — 286 с.
2. Махметов Т.С. Механизмы рекомбинационной люминесценции в K_2SO_4 и $K_2SO_4:Cu^{2+}$: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Караганда, 1998. — 20 с.
3. Кукетаев Т.А., Ким Л.М., Оразбаев А.Х. Механизмы рекомбинационной люминесценции в сульфате калия // Вестн. Мин-ва науки и высш. образования РК. — 1999. — № 2 — С. 32–37.
4. Byberg J.L. O detected by EPR as a primary electron-excess defect in X-irradiated K_2SO_4 // Chem. Phys. — Vol. 84. — № 11. — P. 6083–6085.
5. Оразбаев А.Х. Механизмы рекомбинации и преобразования радиационных дефектов в кристаллах $K_2SO_4-NH_4$: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Караганда, 2001 — 18 с.
6. Ogg A. The crystal structure of the isomorphous sulphates of potassium, ammonium, rubidium and caesium // Philosophical magasin. — 1928. — Vol. 5. — № 2. — P. 354–367.
7. Мурашова З.Ф. Радиационные свойства кристаллов K_2SO_4 , активированных гетеровалентными ионами: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Караганда, 2002. — 18 с.
8. 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.
9. Ким Л.М., Балтабеков А.С., Махметов Т.С. Особенности влияния ионов переходных металлов на рекомбинационные процессы в кристаллах сульфата калия // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 2008. — № 2(50). — С. 4–8.