

Литература:

1. Nelson Y. Garces Analysis of Paramagnetic Point Defects in KH_2PO_4 and KTiOPO_4 Crystals. Morgantown, West Virginia, 2000.
2. Kim L.M, Tagaeva B.S. Optical properties the KDP crystals doped by tallium ions// Eurasian physical technical journal. 2007. - С.37-39.
3. Александров К.С., Безносиков Б.В. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия).-Новосибирск: Россия, 1993. - 287с.
4. Van Khiem T., Nouilhat A. The Free Exciton in KI . II Coexisten Cl with the Self-trapped Exciton // J .Phys. Soc.Japan, 1981. - 50, 1. - P.127-128.
5. Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Оразбаев А.Х. Взаимодействие иона кислорода с дефектами анионной подрешетки сульфатов // Научно-технический прогресс – основа развития рыночной экономики: Матери-алы междунар. науч. конф. – Караганда, 1997. – с. 15-17.
6. Jia Wie-yi, Wang H., Shen J., Huang Y., Gu B. Optical rotation and phase transitions of LiKSO_4 crystal//Acta phys.sin., 1984. - 33,12. - P.1765-1770.
7. I.M. Pritula et al./ Optical Materials 35 (2013) 2429–2434.
8. Baltabekov A.S., Kuketaev T.A., Tulegulov A.D., Kim L.M. The feature of defects formation in crystallohydrates by x-ray and UV-light // Mat. the 9 Int. Conf. ICPADM-2009. - Harbin, 2009. – Vol.3. - P. 1248-1249.
9. Baltabekov A.S., Tagaeva B. S., Koketajtegi T.A., Kim L.M. The nature of the color centers in KDP crystals// «International Conference Functional Materials and Nanotechnologies FMNT – 2011». - Рига, 2011. -295 p.
10. Kim L.M, Tagaeva B.S. Influence of copper ions on recombinational processes in KDP // Eurasian physical technical journal. - 2009. - №1. - С.11-15.
11. R. Robert et al. / Physica B 405 (2010) 20–24.
12. G. Li et al. / Journal of Crystal Growth 274 (2005) 555–562.
13. P.V. Dhanaraj et al. / Journal of Crystal Growth 310 (2008) 5341–5346.
14. Y. Asakuma et al. / Applied Surface Science 255 (2009) 4140–4144.
15. Y. Asakuma et al. / Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 851 (2008) 225–231.
16. P. Singh et al. / Optik 124 (2013) 1609– 1613.
17. P. Rajesh A. Silambarasan P. Ramasamy.
18. Y. ENQVIST *et al.* Trans IChemE, Vol 81, Part A, November 2003.
19. V.M. Puzikov, V.I. Salo, M.I. Kolybaeva, et al., KDP/DKDP Single Crystals for Power Lasers. Grown, Property, Applications, Institute for Single Crystals, Kharkov, 2004, pp. 336.
20. J. Zhang et al. Growth habit and transparency of sulphate doped KDP crystal/ Materials Letters 61 (2007) 2703–2706.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФАТА КАЛИЯ С ПРИМЕСЬЮ ИОНОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Лущик А.Ч., д.ф.-м.н., професор*;
 Көкетай Т.Ә., д.ф.-м.н., професор**;
 Тусупбекова А.К., магистр физики**; Тагаева Б.С., к.ф.-м.н., доцент**;
 Балтабеков А.С., к.ф.-м.н., доктор PhD**; Сыздыкова З.Р.**;
 Ибраева А.Д.**; Мусенова Э.К.**; Салькеева А.К.***

*Тартуский университет, г. Тарту, Эстония;

** Карагандинский государственный университет им.академика Е.А.Букетова;

*** Карагандинский государственный технический университет
 г. Караганда, Республика Казахстан

В работе методами оптической и термоактивационной спектроскопии экспериментально исследованы спектрально-люминесцентные свойства кристаллов сульфата калия, активированных ионами европия. Исследована природа полосы излучения с максимумом при 3.1 эВ и соответствующей ей полосы возбуждения с максимумами при 3.8 эВ и 4.4 эВ. Экспериментально установлено, что термическая обработка кристаллов $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3$ не приводит к перераспределению интенсивностей оптических полос в спектрах излучения и возбуждения фотолюминесценции.

Ключевые слова: кристалл сульфата калия, люминесценция, ионы редкоземельных элементов.

Исследуемые образцы были получены выращиваем монокристаллов из насыщенных водных растворов при добавлении в них нитрата трехвалентного европия $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ и посредством

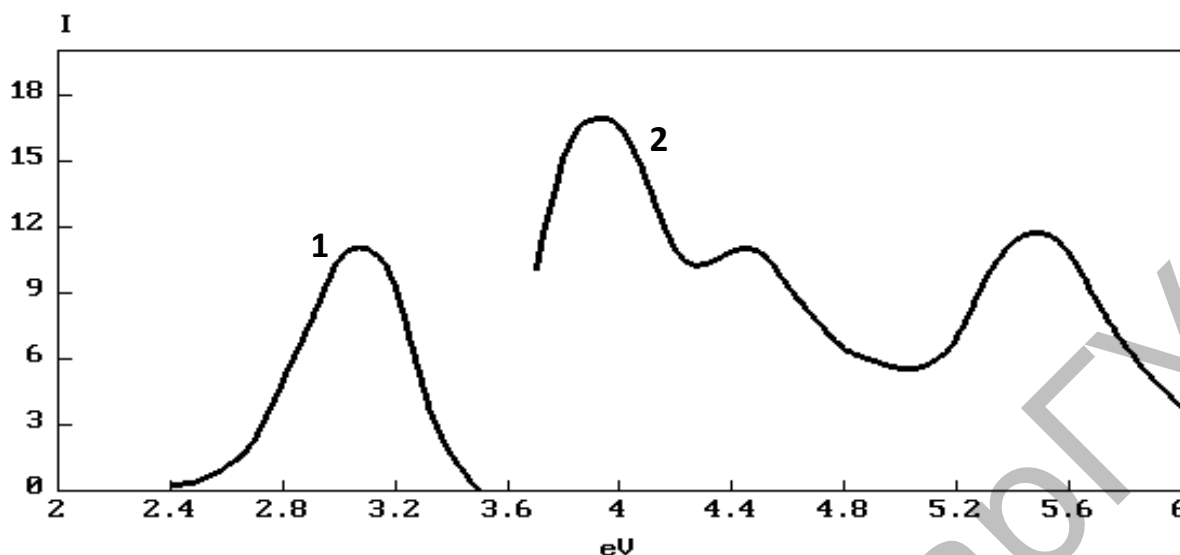


Рисунок 1. Спектры излучения (1) и возбуждения фотолюминесценции (2) для кристаллов $K_2SO_4-Eu(NO_3)_3$, измеренные при комнатной температуре.

высокотемпературной прокалики порошкообразного сульфата калия с добавлением окиси трехвалентного европия (Eu_2O_3).

На рисунке 1 приведены спектры излучения и возбуждения фотолюминесценции кристаллов $K_2SO_4-Eu(NO_3)_3$, измеренные при комнатной температуре. Концентрация нитрата трехвалентного европия составляла в исходном растворе 0.1 моль% от количества сульфата калия. Интенсивность как и на последующих рисунках представлена в отн. ед. Наблюдается одна полоса излучения с максимумом при 3.10 эВ. Эта люминесценция возбуждается при облучении кристаллов в оптических полосах с максимумами при 3.8 эВ, 4.4 эВ и 5.3 эВ. Спектр излучения измерен при возбуждении фотонами с энергией 4.0 эВ. Измерение представленного на рисунке спектра возбуждения проводилось при регистрации излучения 3.20 эВ. Наиболее эффективно фотолюминесценция при данных условиях возбуждается в длинноволновой полосе - с максимумом при 3.8 эВ. Для установления природы оптических полос были выращены монокристаллы сульфата калия при добавлении в исходный раствор KNO_3 . Экспериментально установлено, что в этих кристаллах сульфата калия оптических полос в спектрах излучения и возбуждения фотолюминесценции, приведенных на рисунке 1, не наблюдается. Кристаллы $K_2SO_4-KNO_3$ в диапазоне 200-800 нм не имеют полос поглощения. Следовательно, в кристаллах $K_2SO_4-Eu(NO_3)_3$ наблюдаемая фотолюминесценция обусловлена ионами европия.

При комнатной температуре в кристаллах сульфата калия, активированных ионами европия, полосы излучения 3.1 эВ и поглощения с максимумом при 3.85 эВ, 4.43 эВ и 5.33 эВ наблюдались ранее в работе [1]. Таким образом, наши результаты, представленные на рисунке 1 и результаты работы [1] достаточно хорошо согласуются. Однако, между представленным результатом и литературным имеется одно важное противоречие. Мы активировали образцы нитратной солью трехвалентного европия. В работе [1] образцы были активированы ионами двухвалентного европия. В работе [1] предполагается, что кроме двухвалентного европия, с наличием которого авторы связывают появление полосы фотолюминесценции с максимумом при 3.1 эВ, в образце имеются ионы трехвалентного европия. Однако полосы поглощения 3.85 эВ, 4.43 эВ и 5.33 эВ не соотнесены по типам примесных центров.

На рисунке 2 представлен спектр излучения фотолюминесценции, который измерялся при возбуждении кристалла в полосе с максимумом при 5.3 эВ. При 80К в спектре излучения появляется вторая полоса с максимумом при 3.5 эВ. Полосы излучения с максимумами 3.1 эВ и 3.5 эВ значительно перекрываются. Приведенный на рисунке 2 спектр возбуждения измерен при регистрации излучения с энергией фотонов 3.5 эВ. Из рисунка видно, что имеется две оптические полосы возбуждения фотолюминесценции с максимумами 4.4 эВ и 5.3 эВ. Фотолюминесценция сульфата калия с максимумом полосы излучения при 3.5 эВ ранее не была обнаружена и,

соответственно, не обсуждалась. В работе [1] указывалось, что в полосе 5.33 эВ люминесценция при комнатной температуре не возникает.

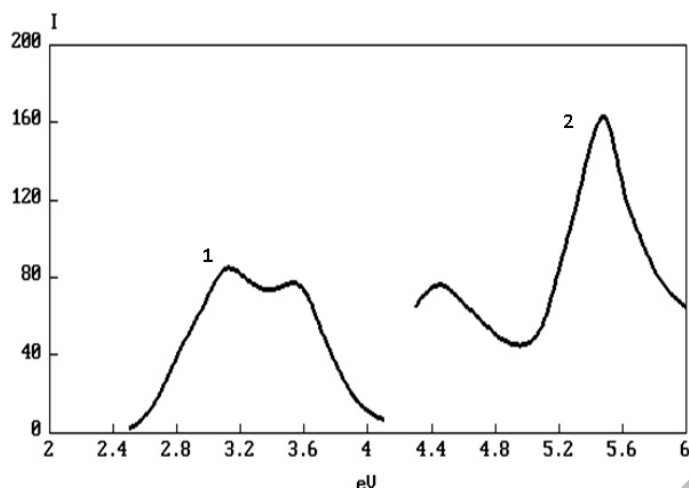


Рисунок 2. Спектр излучения (1) и возбуждения фотолюминесценции (2) для кристалла $K_2SO_4-Eu(NO_3)_3$, измеренные при температуре жидкого азота

На рисунке 3 приведены спектры возбуждения фотолюминесценции, измеренные при температуре жидкого азота. Кривая 1 представляет собой спектр возбуждения, измеренный при регистрации излучения с энергией фотонов 2.9 эВ, кривая 2 - 3.65 эВ. Длинноволновое излучение эффективно возбуждается в оптической полосе с максимумом при 3.8 эВ. Излучение с максимумом при 3.5 эВ наиболее эффективно возбуждается при температуре жидкого азота в оптической полосе с максимумом при 5.3 эВ. Из приведенного результата следует, что в матрице сульфата калия ионы европия образуют два типа примесных центров люминесценции. Спектры излучения и возбуждения разбиваются на две группы.

Формирование двух типов примесных центров люминесценции может быть обусловлено несколькими причинами. Во-первых, примесные ионы европия замещают катионы матрицы. Особенностью кристаллической решетки сульфата калия является наличие двух неэквивалентных катионных узлов. Они различаются числом атомов кислорода в ближайшем окружении. Координационное число для одного типа катионных узлов равно 9, для второго - 10 [2]. Во-вторых, ионы европия для изучаемой матрицы являются гетеровалентными примесями. Следовательно, их вхождение в кристаллическую решетку сульфата калия приводит к появлению дополнительных катионных вакансий. По всем имеющимся литературным данным кристаллы K_2SO_4 не гидрируются. Однако, наличие большого числа вакансий при росте кристаллов из водных растворов может приводить к появлению в них молекул структурной воды. Подобное явление наблюдается, например, при активации кристаллов сульфата калия, выращенных из насыщенных водных растворов, при их активации галогенидами трехвалентного самария и гадолиния [3].

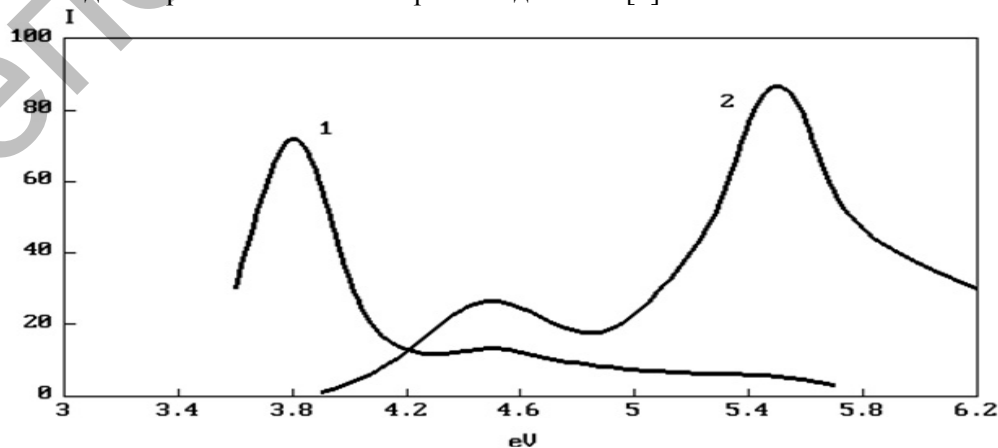


Рисунок 3. Спектры возбуждения фотолюминесценции $K_2SO_4-Eu(NO_3)_3$ при температуре жидкого азота. Кривая 1 - спектр возбуждения, измеренный при регистрации излучения с энергией фотонов 2.9 эВ, кривая 2 - 3.65 эВ.

Таким образом, локальная компенсация избыточного заряда гетеровалентной примеси может осуществляться не только катионными вакансиями, но и нейтральными молекулами воды, захваченными этими вакансиями. Различный механизм компенсации заряда может приводить к появлению центров люминесценции, обладающих разными свойствами. Последней причиной может быть изменение валентности ионов европия. Известно, редкоземельные элементы обладают переменной валентностью. Трехвалентное состояние для всех редкоземельных ионов, за исключением церия, является наиболее устойчивым. В связи с тем, что в процессе синтеза кристаллофосфора возможно образование Eu^{2+} причиной появления двух типов примесных центров люминесценции может быть изменение валентного состояния редкоземельного элемента.

Наличие молекул структурной воды в сульфате калия, активированного ионами самария и гадолиния, действительно приводит к появлению двух типов примесных центров люминесценции. После термической обработки этих образцов наблюдается изменения в величине интегралов оптических полос излучений: один возрастает, второй - уменьшается [4]. Эти изменения существенно зависят от температуры термической обработки и ее длительности. Наиболее наглядно влияние предварительной термической обработки проявляются при изучении рекомбинационных процессов. Кривые термостимулированной люминесценции претерпевают значительные качественные изменения, которые связываются с удалением молекул структурной воды [4]. Экспериментально установлено, что термическая обработка кристаллов $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3$ не приводит к перераспределению интенсивностей оптических полос в спектрах излучения и возбуждения фотолюминесценции. Кривые ТСЛ так же не претерпевают качественных изменений. Следовательно, появление двух типов примесных центров люминесценции не связано с молекулами структурной воды. Отсутствие качественных изменений после термической обработки на кривой ТСЛ предполагает отсутствие гидратации кристаллов $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3$.

Люминесценция редкоземельных ионов во многих матрицах обусловлена разрешенными в дипольном приближении $d \rightarrow f$ переходами. Электронная структура подобных примесных ионов слабо чувствительна к небольшим искажениям или изменениям в ближайшем окружении к ним. Поэтому формирование двух центров люминесценции ионами европия в матрице сульфата калия представляется маловероятной из-за наличия двух неэквивалентных катионных узлов, а в сочетании с вышеописанными результатами по влиянию предварительной термической обработки, из-за возможной гидратации кристаллов.

Из всех перечисленных причин образования в сульфате калия ионами европия двух типов центров люминесценции наиболее предпочтительным остается изменение валентности примесных ионов. Причины преобразования части трехвалентного европия в двухвалентное состояние в процессе приготовления образцов пока остаются не выясненными. Однако, это положение позволяет снять противоречие с результатами работы [1]. В работе [1] образцы изначально активировались ионами двухвалентного европия. К сожалению авторы этой работы не дали описания методики приготовления образцов. О наличии трехвалентного европия в [1] предполагается по изменению оптической плотности в полосе примесного поглощения при облучении γ -квантами и в результате анализа механизмов рекомбинационных процессов. Авторы данной работы указывают на незначительную возможную концентрацию европия в трехвалентном состоянии. Мы изначально пытались ввести в матрицу ионы трехвалентного европия.

Таким образом, полосу излучения с максимумом при 3.1 эВ и соответствующую ей полосу возбуждения с максимумами при 3.8 эВ и 4.4 эВ мы соотносим с примесными ионами европия в двухвалентном состоянии. Полосу излучения с максимумом при 3.5 эВ и оптические полосы в спектре возбуждения с максимумом при 5.3 эВ связаны с примесными ионами европия в трехвалентном состоянии.