

References

1. Daniel Cer, *RANDU.java*, <http://cer.freeshell.org/renma/highlight/renma/Randu/Randu.java>, 2005.
2. Donald E. Knuth. *The Art of Computer Programming*. — Vol. 2: Seminumerical Algorithms, 3rd edition. — Boston, Addison-Wesley, 1998.
3. Mads Haahr *True Random Number Service*, <http://random.org>
4. NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>
5. *Wolfram MathWorld*, <http://mathworld.wolfram.com/CentralLimitTheorem.html>
6. Oshanin G., Voituriez R., Nechaev S. *et al.* Random patterns generated by random permutations of natural numbers, 2006, <http://www.citebase.org/abstract?id=oai:arXiv.org:cond-mat/0609718>

УДК 535.37:535.34:539.19

Фотолюминесценция сульфатов щелочных металлов, активированных ионами редкоземельных элементов

Photoluminescence of alkaline metals sulfates doped by ions of rare-earth elements

Салькеева А.К.¹, Кокетайтеги Т.А.², Ким Л.М.², Балтабеков А.С.², Тагаева Б.С.²¹ Карагандинский государственный технический университет;² Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: abskargu@mail.ru)

Зерттеу нысандары Sm және Gd иондарымен активтендірілген K₂SO₄ және LiKSO₄ кристалдары мен ұнтақтары болып табылады. Калий сульфаттары кристалдарында аталған қоспалық иондар екі түрлі люминесценция орталықтарын түзетіні тағайындалды. Қыздыру барысында бір түрдегі орталық қайтымсыз түрде екіншіге ауысады. LiKSO₄ кристалдарында жерде сирек кездесетін элементтердің иондары бір түрлі орталықтар түзеді. K₂SO₄ кристалдарында екі түрлі орталықтардың түзілуі гидратациямен немесе зарядтың локальді механизм бойынша компенсациялануымен байланыстырылады. LiKSO₄ кристалдарында зарядтың компенсациялану локальді емес.

The objects of research are crystals and powders K₂SO₄ and LiKSO₄, activated by ions Sm and Gd. It is established that in crystals of potassium sulfate these impurity ions form two types of luminescence centers. At heating one kind transforms to another irreversibly. In LiKSO₄ ions of rare-earth elements form one kind of the centers. Formation of two kinds of the centers in crystals K₂SO₄ contacts hydration or the local mechanism of charge indemnification. In LiKSO₄ the mechanism of charge indemnification is not local.

При активации диэлектрических кристаллов гетеровалентными примесными ионами возникают дополнительные вакансии, компенсирующие избыточные заряды. Компенсация может быть локальной, когда вакансии располагаются в ближайшем окружении примесного центра, и нелокальной. Примесные ионы, взаимодействующие с окружением, образуют центр люминесценции. Следовательно, механизм компенсации избыточного заряда оказывает существенное влияние на оптические характеристики примесных центров свечения. Например, при локальной компенсации заряда в галоидах щелочных металлов, активированных двухвалентными катионами, центр свечения рассматривается как диполь $Me^{2+}V_c^-$ [1].

Объектами исследования в данной работе являются сульфаты щелочных металлов, активированные трехвалентными ионами самария и гадолиния. Исходные кристаллы K₂SO₄ и LiKSO₄ были выращены из насыщенных водных растворов методом изотермического испарения растворителя при 40°C. Активаторы добавлялись в исходный раствор в виде водорастворимых солей. Выбор редкоземельных ионов (РЗИ) в качестве люминесцентных зондов обусловлен тем, что их оптические свойства формируются f-d переходами [2]. Они экранируются валентными электронами, поэтому только сильное возмущение в ближайшей координационной сфере оказывает влияние на оптические характеристики примесных центров. По всем справочным данным указанные выше сульфаты щелочных металлов не гидратируются. Введение в кристаллическую решетку трехвалентных примесных ионов

приводит к образованию большого числа дополнительных вакансий. При росте образцов из водных растворов в эти вакансии могут захватываться молекулы воды. Эти нейтральные молекулы могут выполнять роль компенсатора избыточного заряда у примесных ионов. При термической обработке молекулы воды частично можно удалить. Об этом свидетельствуют изменения кривых термостимулированной люминесценции сульфата калия и литий-калий сульфата, активированных ионами РЗИ, до и после подобной процедуры [3, 4].

Спектрально-люминесцентные исследования проведены по стандартной методике. Для фотовозбуждения образцов использована лампа ЛД (D)-400. Во все приведенные ниже спектры возбуждения люминесценции и излучения внесены аппаратные поправки, учитывающие спектральное распределение лампы возбуждения и спектральную чувствительность ФЭУ [5].

Измерения спектров поглощения полученных монокристаллов при комнатной температуре показали, что в кристалле K_2SO_4-Sm имеются три полосы оптического поглощения. Их максимумы находятся при 4,30; 4,48 и 5,49 эВ. В спектре поглощения кристалла K_2SO_4-Gd в области прозрачности матрицы появились также три полосы поглощения с максимумами при 4,36; 4,58 и 5,54 эВ. Для обоих образцов $LiKSO_4$, активированных ионами самария и гадолиния, в области прозрачности матрицы наблюдаются широкие полосы оптического поглощения с максимумами при 5,15 и 5,27 эВ соответственно.

На рисунке 1 приведены спектры излучения и возбуждения фотолюминесценции для кристалла K_2SO_4-Sm . При возбуждении кристалла сульфата калия, активированного ионами самария, в полосах поглощения возникает фотолюминесценция. На рисунке 1 а представлен спектр излучения, измеренный при возбуждении данного образца в области 4,1 эВ, т.е. на длинноволновом крае первой полосы поглощения. В этом случае в основном возбуждается излучение, максимум которого находится при 3,12 эВ. Вид коротковолнового крыла данной полосы излучения показывает наличие второй, более коротковолновой полосы фотолюминесценции. Здесь же приведен спектр возбуждения для полосы излучения с максимумом при 3,12 эВ, измеренный при регистрации излучения в области 3,0 эВ.

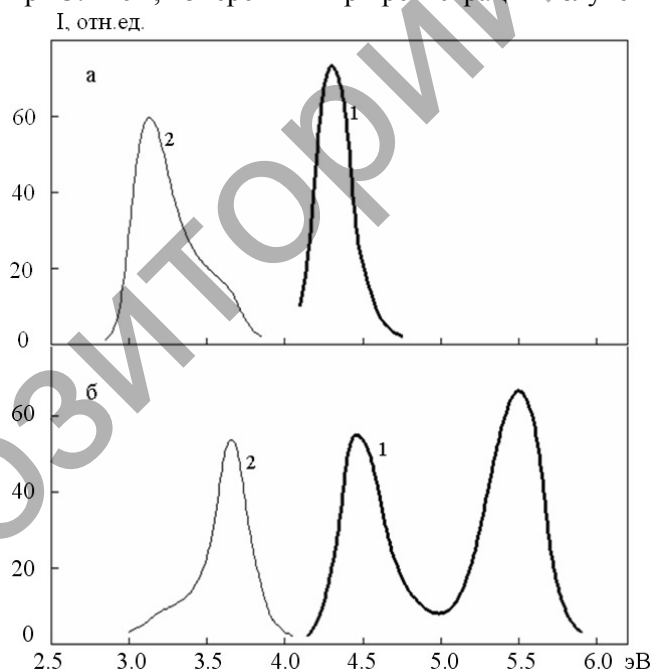


Рис. 1. Спектры возбуждения (1) и излучения (2) при 80 К для кристалла K_2SO_4-Sm

Такой способ измерения спектра возбуждения обусловлен стремлением уменьшить влияние второй полосы в спектре фотолюминесценции данного кристалла. На рисунке 1 б приведены спектры излучения и возбуждения фотолюминесценции для второй полосы излучения. Спектр излучения измерялся при возбуждении кристалла K_2SO_4-Sm в области 5,55 эВ. Доминирующая полоса излучения в этом случае имеет максимум при 3,54 эВ. Спектр возбуждения для этой полосы фотолюминесценции измерен при регистрации сигнала в области 3,65 эВ. Сравнение результатов, приведенных на рисунке 1 а, б, показывает, что длинноволновая фотолюминесценция эффективно возбуждается в первой (длинноволновой) полосе поглощения, в двух остальных полосах поглощения возбуждается более коротковол-

новое излучение. Таким образом, спектры поглощения, возбуждения и излучения люминесценции показывают наличие в изучаемой матрице двух типов центров свечения ионов самария. Для кристалла K_2SO_4-Gd были проведены измерения спектров излучения и возбуждения фотолюминесценции. Как и в кристаллах, активированных ионами самария, наблюдаются две полосы излучения. Их максимумы лежат в области 3,30 эВ и 3,75 эВ. Первая полоса излучения является доминирующей при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения.

Таким образом, ионы гадолиния, подобно ионам самария, образуют два типа примесных центров. Этот вывод согласуется с результатами измерений кривых температурного тушения фотолюминесценции. Они для двух наблюдаемых полос излучения качественно различны. На рисунке 2 приведены кривые температурного тушения фотолюминесценции кристалла K_2SO_4-Gd . Выход свечения в полосе излучения фотолюминесценции с максимумом при 3.30 эВ практически не зависит от температуры в области 80–160 К, а затем испытывает температурное тушение. Излучение с максимумом 3.75 эВ испытывает сильное температурное тушение в области 80–240 К, и выше 240К практически не наблюдается. Различный вид кривых температурной зависимости относительного квантового выхода фотолюминесценции представляет собой дополнительный и неоспоримый аргумент в пользу существования в изучаемом образце двух типов примесных центров свечения. Установлено, что кривые температурного тушения, как и в случае образцов с примесью ионов самария, не описываются эмпирическим законом Мотта.

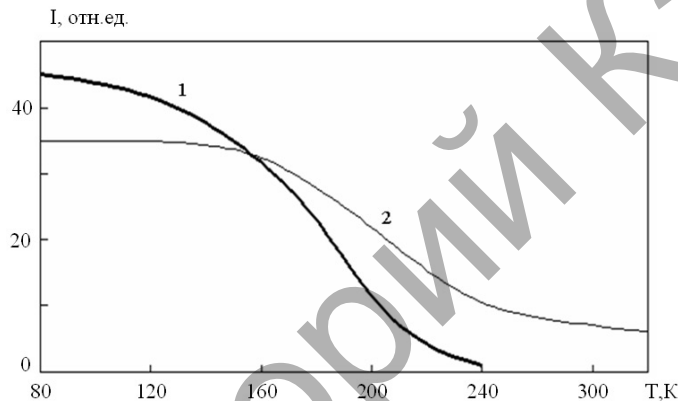


Рис. 2. Кривые температурного тушения фотолюминесценции кристалла K_2SO_4-Gd в коротковолновой (1) и длинноволновой (2) полосах излучения

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

На рисунке 3 представлены спектры излучения сульфата калия, активированного ионами самария. Эти результаты получены на порошкообразных образцах 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 практически до полного исчезновения. Подобное поведение спектра излучения предполагает, что в активированных кристаллах исчезают длинноволновые полосы 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.

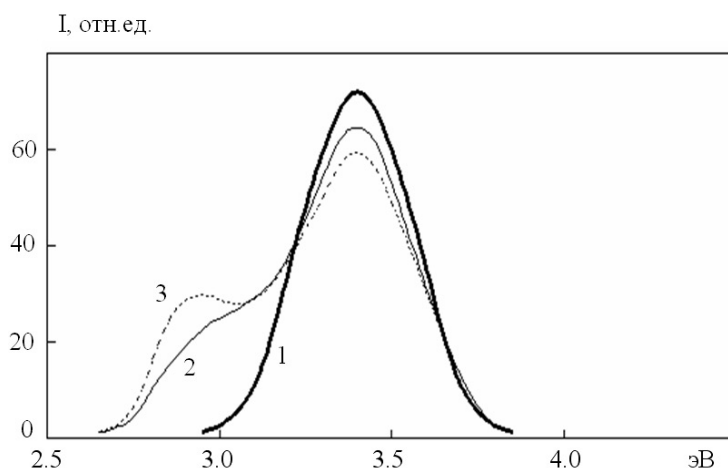


Рис. 3. Спектр излучения кристалла K_2SO_4-Sm до (1) и после термической обработки при $600^\circ C$. Длительность термической обработки составляет 1 час (2) и 3 часа (3)

Результаты, аналогичные приведенным на рисунке 3, 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 реализоваться. 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. Молекула воды обладает 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.

На рисунке 4 приведены спектры возбуждения и излучения фотолюминесценции кристаллов $LiKSO_4-Sm$ и $LiKSO_4-Gd$ при $80 K$.

Люминесценция кристалла $LiKSO_4-Sm$ 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.

Аналогичные результаты получены при измерениях спектров излучения и возбуждения фотолюминесценции в кристаллах $LiKSO_4-Gd$. Максимум полосы излучения наблюдается при температуре жидкого азота при 4.05 эВ.

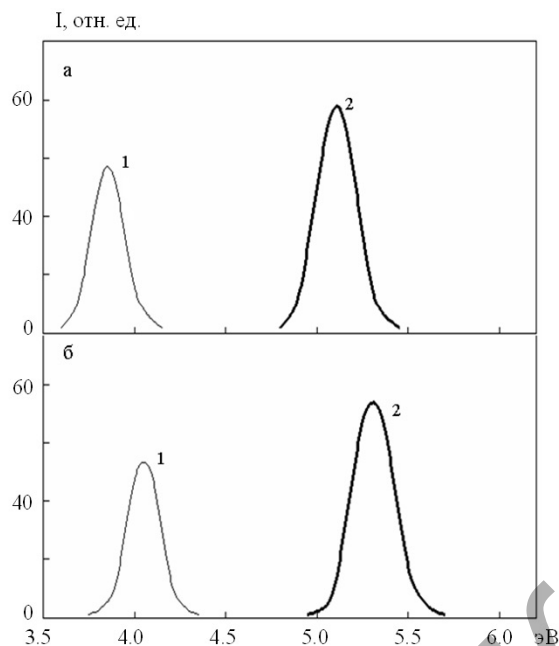


Рис. 4. Спектры излучения (1) и возбуждения (2) при 80 К для кристаллов $\text{LiKSO}_4\text{-Sm}$ (а) и $\text{LiKSO}_4\text{-Gd}$ (б)

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, и асимметрия формы полос поглощения обусловлена особенностями взаимодействия ионов редкоземельных элементов с кристаллообразующими частицами матрицы.

В кристалле LiKSO_4 два неэквивалентных катионных узла: один имеет тетраэдрическое, а второй — октаэдрическое окружение из атомов кислорода [6]. Примесные ионы замещают в решетке катионы. Избыточный заряд компенсируется катионными вакансиями. В решетке сульфата калия имеет место локальная компенсация избыточного заряда примесных ионов. В сульфате калия ряд наблюдаемых явлений объясняется тем, что локальная компенсация избыточного заряда примесных ионов осуществляется молекулами структурной воды. В результате в этом кристалле возникают два типа примесных центров свечения с различными спектрально-люминесцентными свойствами. 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.

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 часов) термической обработке при температурах 250–300 К, а порошкообразные — при 600 °С или переплавлялись. Измерения спектров поглощения для монокристаллов или спектров излучения и возбуждения фотолюминесценции дали результаты, аналогичные приведенным на рисунке 4. Следовательно, объекты исследования в процессе роста из насыщенных водных растворов не гидратируются или наблюдается незначительное гидратирование. Однако известно, что кривые термостимулированной люминесценции данных образцов качественно сильно меняются при термической обработке [3, 4].

Таким образом, в кристаллах сульфата калия реализуется локальный механизм компенсации избыточного заряда, а в сложном сульфате лития и калия — нелокальный. В первом образце молекулы воды играют роль компенсатора заряда.

Данная работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований МОН РК по гранту № Ф. 05–08.

References

1. *Gurvich A.M.* Introduction in physical chemistry of crystalphosphors. — M.: Nauka (Russia), 1982. — 375 p.
2. *Marphumi A.S.* Spectroscopy, luminescence and the radiating centers in minerals. — M.: Nedra (Russia), 1975. — 324 p.
3. *Salkeeva A.K., Kim L.M., Kuketaev T.A.* Influence of thermal processing on recombination luminescence of potassium sulfate doped by ions of gadolinium // *Izvestiya Vuzov*. — Fizika (Russia). — 2006. — Vol. 49. — № 6. — P. 89–90.
4. *Kim L.M., Salkeeva A.K.* Influence of ions of a samarium and a gadolinium on radiolysis potassium sulfate // *Vestnik KarGU. Ser. Chemistry (Kazakhstan)*. — 2007. — P. 14–18.
5. *Epstein M.I.* Spectral measurements in the electrovacuum technics. — M.: Nauka (Russia), 1970. — 160 p.
6. *Aleksandrov K.S., Beznosikov B.V.* Structural phase transitions in crystals (family of potassium sulfate). — Novosibirsk: Nauka (Russia), 1993. — 287 p.

УДК 538.95.405

Влияние ионного облучения на структуру и свойства композиционных покрытий

Influence of an ionic irradiation on structure and properties of composite coverings

Юров В.М.¹, Вертягина Е.Н.², Гученко С.А.¹¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: exciton@list.ru);²Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана (E-mail: Vertyagina_EN@enu.kz)

Мақалада композиттік көпфазалық жамылғысын иондық сәулелендіру нәтижесі берілген. Жамылғы бетін зерттеу үшін NT-206 атомдық-күштік микроскоп қолданылды. Иондық-плазмалық қондырғымен көпфазалық жамылғылар алынды. Жамылғыны сәулелендіру қуыс катоды бар иондар қорек көзі көмегімен аргон иондарымен жүзеге асты. Иондық сәулелендіруден кейін жамылғының құрылымы және механикалық қасиеті өзгереді, бірақ әр түрлі жамылғы әрқалай өзгеріске ұшырайды. Радиацияның үлкен дозасымен сәулелендіру кезіндегі ақаулар топтануы құрылуының статистикалық моделі ұсынылады.

In the present work the research of ionic irradiation of the composite multiphase coverings are presented. For research of the covering surfaces the atomic-power microscope NT-206 was used. We used sedimentation of multiphase coverings on ionic-plasma installation. The irradiation of coverings was carried out by ions of argon by means of a source of ions with the hollow cathode. After the ionic irradiation the structure and mechanical properties of coverings have changed, but character of changes differs for various coverings. The statistical model for formation of defect congestion is offered for the case of the big doses of radiation.

Введение

Основное влияние ионной бомбардировки на свойства покрытий осуществляется на стадии их зарождения вследствие релаксации напряжений в области ионного удара и перестройки кристаллической структуры. При этом на поверхности образуются точечные дефекты, которые являются активными центрами адсорбции. Важную роль также играет подвижность адатомов на поверхности (поверхностная диффузия), которая усиливается при низкоэнергетической бомбардировке растущей пленки ионами инертного газа. Увеличить количество образующихся точечных дефектов можно увеличением либо энергии потока ионов, либо плотности тока ионов. Одновременно с образованием дефектов идет и обратный процесс их рекомбинации — «отжиг», который снижает концентрацию дефектов. В результате этих двух процессов устанавливается равновесное количество центров зародышеобразования, на которое можно влиять, изменяя параметры ионного облучения.

В настоящей работе приведены результаты исследования ионного облучения композиционных многофазных покрытий, о структуре и свойствах которых мы сообщали в работах [1–4].