

Министерство образования и науки Республики Казахстан
Карагандинский государственный университет имени Е.А.Букетова

Балтабеков А.С., Көкетай Т.Ә.

**РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В АКТИВИРОВАННЫХ
КРИСТАЛЛАХ СУЛЬФАТА И ФОСФАТА КАЛИЯ**

Монография

Репозиторий КГУ

Рецензенты:

Акилбеков А.Т. – доктор физико-математических наук, профессор, профессор Евразийского национального университета имени Л.Н.Гумилева;

Ибраев Н.Х. – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики и нанотехнологий Карагандинского государственного университета имени Е.А.Букетова

УДК 530.1

ББК 22.3

Б 20

Балтабеков А.С., Көкетай Т.Ә. Рекомбинационные процессы в активированных кристаллах сульфата и фосфата калия: Монография – Караганда: 25.10 2019. – 138 стр.

В монографии обобщены результаты экспериментальных исследований и литературных данных по исследованию влияния ионов переходных и редкоземельных металлов на радиационно-стимулированные процессы в кристаллах сульфата и фосфата калия. Рассмотрены строение, оптические и радиационные свойства сульфатов и фосфатов щелочных металлов. Установлены общие закономерности влияния примесных ионов на рекомбинационные процессы в матрицах и обсуждены механизмы рекомбинационных процессов с их участием.

Монография предназначена для физиков, научных сотрудников НИИ, студентов, магистрантов и докторантов, занимающиеся с радиационной физикой твердого тела.

УДК 530.1

ББК2 2.3

ISBN 9789965-39-849-0

© Балтабеков А.С., Көкетай Т.Ә.,
2019

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

KDP (KH_2PO_4) - дигидрофосфат калия
ЩГК – щелочно-галоидные кристаллы
АГК – аммонийно-галоидные кристаллы
Гр – Грей
D – оптическая плотность или доза облучения (подписано)
 e^- – электрон
 h^+ - дырка
Me – металл
АЦП – аналого-цифровой преобразователь
ДТА – дифференциальный термический анализ
К – Кельвин
ЛД – дейтериевая лампа
отн.ед. – относительные единицы
ОСЧ – особо чистый
РЛ – рентгенолюминесценция
РЗЭ – редкоземельные элементы
ТСЛ – термостимулированная люминесценция
T – термодинамическая температура
 T_m – термодинамическая температура, при которой рассматриваемая физическая величина достигает максимального значения
УФ – ультрафиолет
Ф – световой поток
ФЛ – фотолюминесценция
ФЭУ – фотоэлектронный умножитель
эВ – электрон-вольт
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
I – интенсивность излучения
k – постоянная Больцмана
G – радиационно-химический выход
C, моль% – концентрация примеси в растворе
S – светосумма

ВВЕДЕНИЕ

Диэлектрические кристаллы являются одним из важнейших конструкционных материалов в современной технике. Область их применения постоянно расширяется, более сложными становятся условия эксплуатации. Возникающие при этом проблемы требуют прогнозирования поведения конструкционных материалов в экстремальных условиях, модификации физических свойств или создания новых материалов со специфическими характеристиками.

Наиболее простым методом изменения оптических, механических и электрофизических свойств кристаллов является введение различных примесей замещения или воздействием ионизирующей радиацией. Однако для направленной модификации необходимо глубокое понимание процессов взаимодействия излучения с веществом. Наиболее ярким проявлением этого является создание дефектов кристаллической решетки в результате радиационно-химических процессов. Знание механизмов их создания и преобразования позволит вести направленный поиск радиационно-стойких или радиационно-чувствительных материалов, которые используются в качестве конструкционных в различных областях техники.

Сульфаты калия по типу химической связи и строению кристаллической решетки подобны около 2000 соединениям. Они обладают уникальными физическими свойствами. Сульфаты щелочных металлов представляются перспективными для создания новых оптически активных сред.

Кристаллы дигидрофосфата калия обладают нелинейными оптическими свойствами. В современных приборах нашли применение разнообразные монокристаллические элементы из KDP. Под действием радиации они окрашиваются. Знание механизмов создания и распада этих структурных дефектов являются научной основой для разработки методов модификации их свойств и прогнозирования поведения в сложных условиях. При нагревании кристаллы KDP дегидратируются и превращаются в соль Курроля, которая является представителем широкой группы соединений – метафосфатов. Их особенностью являются существование двух устойчивых состояний в одном и том же температурном диапазоне - кристаллическое и стеклообразное. Это позволяет ставить разнообразные задачи и о роли и влиянии ближнего и дальнего порядка на различные физические процессы.

Ионы переходных металлов являются одним из традиционных активаторов для изучения спектрально-люминесцентных и радиационных свойств кристаллов. Кроме того, на примесных ионах с недостроенной d-оболочкой созданы лазерные системы.

Редкоземельные элементы нашли широкое применение при синтезе промышленных люминофоров и оптически активных сред, например, стекла для лазерной техники. Кроме того, из-за особенности своего электронного строения, они используются в качестве люминесцентных зондов для изучения различных физических процессов. Главной особенностью редкоземельных

элементов является то, что электронные переходы, которые проявляются при спектроскопических исследованиях, экранируются валентными электронами. Из-за такой экранировки оптические свойства редкоземельных ионов слабо зависят от строения кристаллов, в которые эти примесные ионы введены. Редкоземельные элементы обладают свойствами переменной валентности поэтому данное соединение методом спектроскопии кристаллов изучается валентном состоянии от +1 до +3. В работе для активации кристаллов KDP использовались соли $MeCl_3$ (Me – ион металла). Следовательно, исходное состояние редкоземельных ионов является Me^{+3} .

Анализ литературных данных показал, что оптические и радиационные свойства монокристаллов сульфата калия, активированных ионами переходных и редкоземельных металлов, изучены недостаточно, а кристаллы KDP и метафосфат калия с этими примесями практически не изучались.

Все выбранные для изучения соединения объединяет наличие собственных каналов для стока свободных электронов.

Монография посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию роли и влиянию примесных ионов переходных и редкоземельных металлов на рекомбинационные процессы в сульфатах и фосфатах калия.

Монография состоит из четырех глав. В первой главе приведен литературный обзор по изучению строения, оптических и радиационных свойств чистых и активированных сульфатов и фосфатов щелочных металлов. Во второй главе обсуждаются методы получения объектов и методика проведения экспериментов. В третьей, четвертой и пятой главах обсуждаются полученные результаты исследований по изучению рекомбинационных процессов в кристаллах K_2SO_4 , KDP и KPO_3 , активированных ионами переходных и редкоземельных металлов.

1 СТРОЕНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И РАДИАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТОВ И ФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Объектами исследования являются кристаллы сульфата калия, дигидрофосфата калия и метафосфата калия, активированных двухвалентными ионами переходных металлов. Все эти соединения объединяют общий характер химической связи – ионно-ковалентный. Ковалентная связь реализуется в сложных анионах SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и PO_3^- . Первые два имеют тетраэдрическое строение, а последний – пирамидальное. Данный раздел посвящен обзору, в котором приводятся литературные данные по строению и физическим свойствам объектов исследования.

1.1 Строение кристаллической решетки сульфатов и фосфатов щелочных металлов

1.1.1 Строение кристаллической решетки сульфатов щелочных металлов

Общее число соединений со структурой типа K_2SO_4 превышает 130, а число ожидаемых 2000 [1-4]. Элементарная ячейка K_2SO_4 [3, с.25] содержит четыре формульные единицы. Размеры элементарной ячейки следующие: $a = 0,5731$ нм; $b = 1,008$ нм; $c = 0,7424$ нм [3, с.26]. Ось " c " является осью псевдогексагональной симметрии. Группа SO_4^{2-} в кристаллах сульфата калия образует жесткий тетраэдр с ионом серы в центре и ионами кислорода в вершинах. В работе [5] приводятся данные рентгеноструктурного анализа по сульфатам щелочных металлов, согласно которым, ион SO_4^{2-} в этих соединениях имеет правильное тетраэдрическое строение. Если рассматривать центр ячейки как начало координат, то ионы серы, калия и по два кислорода из тетраэдра SO_4 расположены на двух параллельных плоскостях отражения $(100)_{1/4}$ и $(100)_{-1/4}$ [3, с.30]. В тетраэдре SO_4 расстояние S – O порядка 0.15 нм. Координаты атомов по отношению к центру элементарной ячейки представлены в таблице 1.1.

Ионы K^+ находятся в кристалле сульфата калия в двух неэквивалентных положениях K_1 и K_2 различающихся окружением. Расстояние между атомными центрами ионов $\text{K}_1(\text{K}_\alpha)$ и $\text{K}_2(\text{K}_\beta)$, и атомами кислородного окружения приведены в таблице 1.1. Кристаллы сульфата калия имеют заметное преобладание повторного двойникования в виде трех компонент, взаимопроникновение которых приводит к наблюдаемой форме в виде простых гексагональных призм.

В монографии [3, с.120], посвященной структурным фазовым переходам в кристаллах семейства сульфата калия приведено подробное описание структуры $\beta - \text{K}_2\text{SO}_4$. $\beta - \text{K}_2\text{SO}_4$ имеет ромбическую (псевдогексагональную) решетку с пространственной группой симметрии $D_{2h}^{16} - \text{P}_{\text{mcn}}$.

Схематическое изображение структуры типа $\beta - \text{K}_2\text{SO}_4$ приведено на рисунке 1.1. Направление Z на рисунке совпадает с направлением оси псевдо-

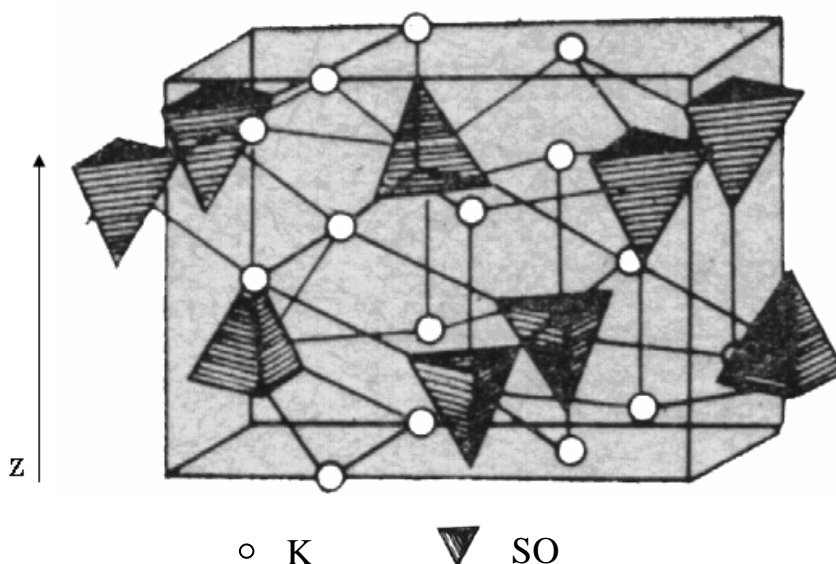


Рисунок 1.1 - Структура типа β -K₂SO₄

Примечание – получено из источника [5]

Таблица 1.1 - Координаты атомов по отношению к центру элементарной ячейки

Кристалл	Атом	Количество в элементарной ячейке	Координаты в долях a, b и c.
K ₂ SO ₄	S	4	0.250 0.417 0.250
	O	4	0.250 0.417 0.048
	O	4	0.250 – 0.443 0.317
	O	8	0.037 0.347 0.317
	K ₁	4	0.250 0.417 – 0.317
	K ₂	4	0.250 – 0.317 0.00
Примечание - использовано из источника [3]			

гексагональной симметрии "с". Для β – K₂SO₄ центры тетраэдрических групп находятся в положениях $(0.25 \pm 0.02)c$ и $(0.75 \pm 0.02)c$. Среди ближайших соседей того же тетраэдра ($Z = 0.77$) два "смотрят" вверх, а четыре – вниз, а у другого тетраэдра ($Z = 0.23$) с вершиной вниз, четыре соседа направлены вверх, а два вниз. Следующие по дальности соседи рассматриваемой Т-группы тоже разнонаправлены вдоль Z. И лишь третьи соседи на расстояниях $\pm Z$ от рассматриваемого тетраэдра расположены тождественно во всех колонках вдоль Z.

Катион K_1 имеет координацию – 10, катион K_2 – 9 по атому кислорода. Тетраэдры SO_4 расположены основаниями в слое K_1O_3 , а вершинами в слое K_2O . Поскольку слои K_2O почти плоские и смещены относительно друг друга в плоскости $X-Y$, в пределах одной элементарной ячейки мотив расположения атомов в одном слое "правый", а в другом "левый" и ионы одного слоя расположены против пустот следующего слоя K_2O . Слой K_1O_3 зажат между слоями K_2O , имеющими зигзагообразные щели. Вследствие этого, а также от того, что плоские слои K_1O_3 и K_2O не согласуются по размерам при наложении друг на друга, слои K_1O_3 деформируются, они становятся гофрированными. Таким образом, размеры элементарной ромбической ячейки определяются: параметр c – упаковкой ионов в слое K_1O_3 ; параметр b – упаковкой ионов в слое K_1O_3 с учетом его гофрированности, параметр a – взаимной упаковкой слоев K_1O_3 и K_2O .

Кристаллы сульфата калия являются классическим высокотемпературным ($T=587^\circ C$) сегнетоэластиком [6], у которого фазовый переход 1-го рода имеет некоторые черты фазового перехода 2-го рода. Низкотемпературная орторомбическая фаза P_{mnc} ($\beta-K_2SO_4$) переходит в гексагональную высокотемпературную PG_3/mmc ($\alpha-K_2SO_4$) через промежуточную несоразмерную фазу [6]. Температура плавления кристаллов сульфата калия $1069^\circ C$ [7]. Температура кипения $t_{кип} > 1700^\circ C$. Растворимость при $20^\circ C$ $S = 11,1$ гр./100 мл H_2O [7]. Кристаллы сульфата калия обладают малой ионной проводимостью порядка 10^{-14} ($\Omega \text{ см}^{-1}$) при комнатной температуре [8,9]. Плотность при $20^\circ C$ составляет 2.662 г/см^3 [10]. Показатели преломления: $n_p=1/494$; $n_m=1/495$; $n_g=1/497$ [10].

В литературе, в основном, приводятся данные по исследованиям чистых и активированных кристаллов сульфата калия, выращенных из водных растворов. При повышении температуры происходит переход с переориентировкой T -групп, при понижении температуры – обратный переход. Условия существования α – фазы для кристаллов сульфата калия $> 832 \text{ K}$ [6]. Необходимо отметить, что рост монокристаллов сульфата калия из расплава невозможен, так как при полиморфном фазовом переходе $\alpha - \beta$ кристалл разрушается.

1.1.2 Строение дигидрофосфата и метафосфата калия

Дигидрофосфат калия KH_2PO_4 при комнатной температуре кристаллизуется в тетрагональной структуре. Тетрагональная фаза принадлежит нецентросимметричной точечной группе $\bar{4}2m$ и, следовательно, обладает пьезоэлектрическими свойствами. При 123 K кристалл испытывает фазовый переход, имеющую ромбическую симметрию и относящуюся к точечной группе mm . Полярная ось при этом направлена вдоль оси C тетрагональной фазы. Сегнетоэлектрическую активность KDP впервые обнаружили Буги и Шеррер в 1935г., после чего было опубликовано очень большое число работ, посвященных исследованию свойств этого кристалла [11,

с.72]. Позже был обнаружен высокотемпературный фазовый переход в области 473К, не являющийся сегнетоэлектрическим [12, с.73].

В сегнетоэлектрической фазе симметрия кристалла понижается до орторомбического класса C_{2v} . Данный кристалл характерен тем, что имеет одно направление полярной оси, которая ориентируется по тетрагональной оси четвертого порядка. При таком изменении симметрия $D_{2d} \rightarrow C_{2v}$, сопровождающем фазовый переход, не происходит изменения числа атомов в элементарной ячейке кристалла.

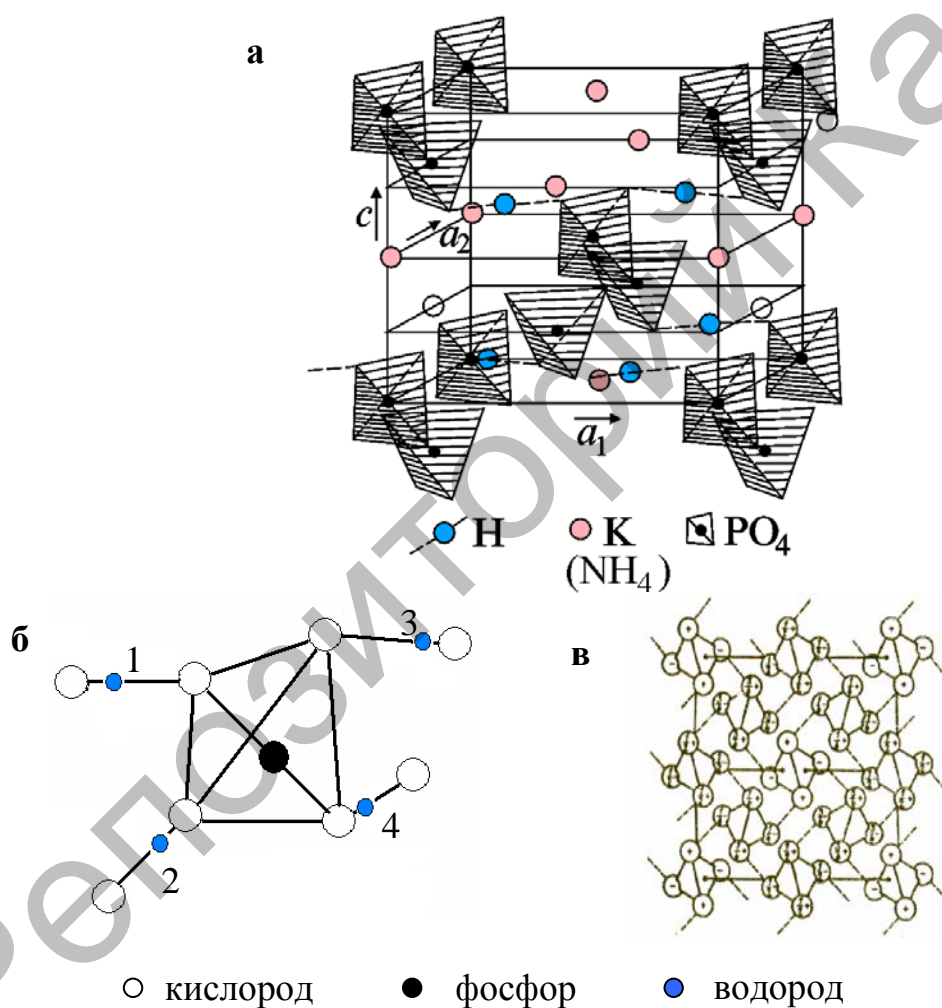
С точки зрения классификации фазовых переходов, указанный переход относится к числу переходов типа «порядок- беспорядок». Принадлежность к указанному классу связана с особенностями структуры в обеих фазах. Тщательные структурные исследования, проведенные нейтронографическим методом [11, с.75], позволяют схематически представить себе кристалл дигидрофосфата калия следующим образом (см., рисунок 1.2). Каждый атом фосфора окружен четырьмя атомами кислорода, расположенными в вершинах почти каждого правильного тетраэдра, образуя группу PO_4^- . Эти группы PO_4^- образуют тетрагональную решетку типа алмаза, причем каждый ион PO_4^- тетраэдрически связан с четырьмя другими такими же ионами. Эта связь осуществляется (помимо атомов калия) посредством атомов водорода, которые как показывают нейтронографические исследования, располагаются по два вблизи каждой группы PO_4^- . При этом имеются четыре возможных полных положения равновесия для каждого атома водорода (обозначены цифрами на рис.1.2,б). Выше температуры Кюри эти положения заселены так, что одинаково вероятны одновременное расположение водородов в местах (1-3, 2-4, 1-4, 2-3)- вблизи одного верхнего и одного нижнего атомов кислорода. Этому рассеянию соответствует термин «беспорядок». Такое статическое распределение атомов водорода по этим двум положениям обуславливают отсутствие электрического момента в веществе.

Ниже температуры Кюри появляются некая асимметрия заселенности, проявляющаяся в преимущественном расположении атомов водорода вблизи определенных пар атомов кислорода (либо 1-2, либо 3-4), что свидетельствует термину «порядок». При этом появляется спонтанная поляризация, знак которой, зависит от того, какая заселенность преобладает (вблизи верхних положений 1-2 или нижних 3-4). Упорядочивание положений водородов сопровождается смещением вдоль оси «с» тяжелых ионов калия и фосфора, которые по многим данным и отвечают за возникновение спонтанной поляризации. Однако имеется и другая точка зрения, трактующая появление спонтанной поляризации, как результат параллельной ориентации собственных дипольных молекулярных ионов $H_2PO_4^-$. [12, с.34]

Как правило, водородные связи не дают непосредственного вклада в спонтанную поляризацию кристалла, если они направлены под углом близким к 90° к направлению спонтанной поляризации, вызванной смещениями другим ионов. Но упорядочение протонов на водородных связях является как бы «спусковым механизмом» фазового перехода.

Кристаллическая решетка KDP выше температуры Кюри состоит из ионов K^+ и почти правильных тетраэдрических групп PO_4^{3-} . Атомы калия и фосфора лежат на осях четвертого порядка друг под другом на расстоянии, равном половине параметра элементарной ячейки в направлении оси z . «Нижние» атомы кислорода тетраэдров одной колонки групп PO_4 находятся на одном уровне с «верхними» атомами кислорода тетраэдров соседней колонки. Так образуется сетка тетраэдров PO_4 , связанных между собой симметричными водородными связями $O-H\dots O$ (рис.1.2в.). Каждая группа PO_4 связана водородными связями с четырьмя другими тетраэдрами. Вся сетка водородных связей почти параллельна плоскости (001) [12, с.34].

В таблице 1.2 приведены значения параметров ячейки при разных температурах.



а – общий вид, б - четыре возможные полные положения равновесия для каждого атома водорода, в – сетка тетраэдров PO_4

Рисунок 1.2 - Общий вид структуры кристалла KH_2PO_4 [14].

Фазовый переход сопровождается изменением и аномальным поведением многих физических свойств кристалла. Прежде всего, обращают на себя внимание диэлектрические свойства, в частности диэлектрическая проницаемость ϵ . В высокотемпературной фазе ее значения, измеренные вдоль тетрагональности ϵ_0 и вдоль перпендикулярных полярной оси осей второго порядка ϵ_a , мало отличаются друг от друга (при $T=300$ приблизительно в 2 раза) и одинаково слабо зависят от температуры. Однако при приближении температуры к точке Кюри различные ϵ_a и ϵ_c проявляются резко. ϵ_c - проходит в

Таблица 1.2 - Параметры элементарной ячейки KN_2PO_4 при различных температурах [12, с.34]

Температура, К	Пространственная группа	Параметры ячейки		
		a	b	c
295	F4d2	10,534	-	6,959
132	F4d2	10,495	-	6,919
77	Fdd2	10,458	10,54	6,918
126	F4d2	10,48	-	6,9
116	Fdd2	10,44	10,53	6,9
Примечание - использовано из источника [12, с.34]				

точке перехода через острый и высокий максимум ($\sim 10,5$) в то время как ϵ_a - слабо меняет свой ход. При снижении температуры ϵ_c возрастает по гиперболическому закону, достигая при температуре перехода, T_c очень больших значений – порядка 10^5 . Ниже температуры перехода ϵ_c спадает весьма быстро, но без скачка. Этот спад может быть объяснен по аналогии с эффектом диэлектрического насыщения, наблюдающимся выше точки Кюри. Эффект состоит в том, что диэлектрическая проницаемость уменьшается, когда кристалл поляризуется во внешнем постоянном электрическом поле. В сегнетоэлектрической области имеется спонтанная поляризация, а ее возрастание с понижением температуры также вызывает уменьшение ϵ_a .

Экспериментальные данные свидетельствуют так же об аналогичном ходе вблизи температурного перехода пьезоэлектрических и упругих модулей кристалла. Так пьезоэлектрический модуль d_{36} связывающий сдвиговые направления плоскости a b (в полярной оси C) с поляризацией вдоль оси C поданным [12] имеет в интервале температур от комнатных до близких к T_c температурную зависимость хорошо описываемую законом Кюри-Вейсса, в виде:

$$d_{36} = d_{36}^0 + \frac{B}{T - T_0} \quad (1.1)$$

где - $d_{36}^0 = -8 \times 10^{-8}$ эл.стат.ед., $B = 1,26 \times 10^{-4}$ эл.стат.ед. Вблизи точки Кюри можно пренебречь не зависящим от температуры членом d_{36}^0 .

Температурная зависимость удельной теплоемкости была исследована в [13, с.62]. Аномалия теплоемкости имеет вид очень узкого и высокого пика скачек теплоемкости, измерений весьма мал (~ 10 Дж/град моль).

Обобщая экспериментальные данные по теплоемкости поляризации, а также коэффициенту линейного расширения можно предположить, что ее сегнетоэлектрический фазовый переход в KDP относится к переходам второго рода.

Одним из методов физико-химического анализа, применяемых при исследовании неорганических и органических веществ, является дифференциальный термический анализ (ДТА). Сущность термического анализа заключается в определении температур, при которых изменяется физическое состояние вещества или его химический состав, например: энергия (дифференциальный термический анализ), размеры (дилатометрия), электрическая проводимость, вязкость, объем выделяющегося газа (термогазоволюмография), масса (термогравиметрия) и др. Метод дифференциального термического анализа используется для идентификации вещества, качественного и количественного анализов, определения термических констант, изучения кинетики и теплот фазовых превращений и химических реакций и т. д. Он с успехом применяется, например, для оценки термической устойчивости соединений; для изучения процессов дегидратации, разложения, полимеризации, полиморфных превращений; для расшифровки структуры и состава исходного вещества и продуктов его термической обработки; для термодинамических расчетов и др. Дифференциальный термический анализ позволяет одновременно определять две, три и более характеристики термического превращения вещества.

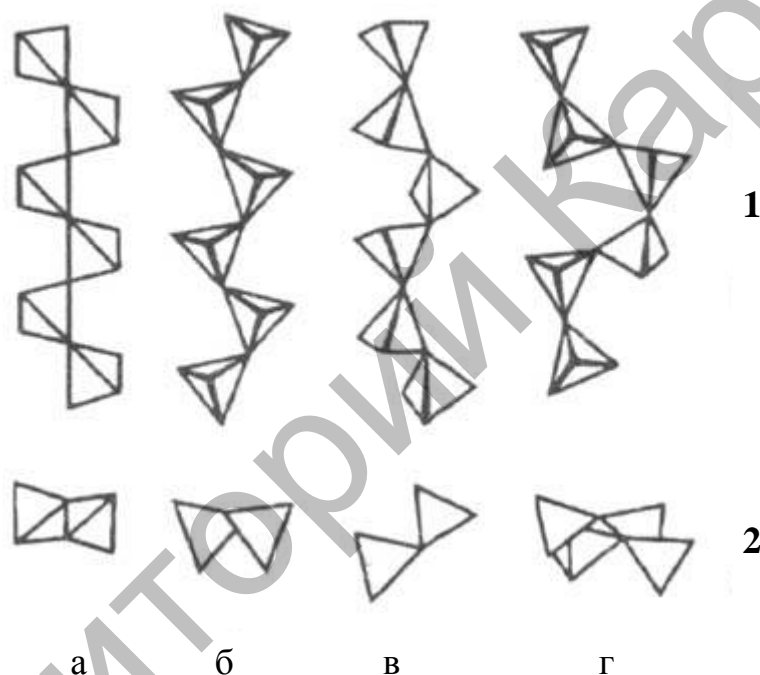
В справочнике [14] представлены литературные данные о термографических исследованиях более 470 неорганических фосфатов. В основу систематизации приведенных данных положен порядок расположения элементов в группах Периодической системы Менделеева и общепринятое деление солей на основные, средние, кислые, простые и смешанные.

Кривые нагревания дигидрофосфата показывают, что разложение соли $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ протекает в интервале температур $192\text{--}342^\circ\text{C}$ и проходит в две ступени [14, с.5]. Первая ступень дегидратации заканчивается при температуре 290°C с потерей массы 6.7% (теоретическая потеря массы 6.62%). Максимальная скорость второй ступени дегидратации $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow 2\text{KPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ наблюдается при 325°C . Общая потеря массы для суммарного процесса $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{KPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ составляет 13.4% (теоретическая - 13.24%).

На кривой ДТА дигидрофосфата калия наблюдаются эндотермические эффекты — при $180, 215, 240, 340, 440, 645$ и 800°C . Дифференциальная кривая показывает, что обезвоживание происходит не равномерно, а скачками. При температуре 240°C и несколько выше происходит потеря 6.6% массы пробы, что составляет половину количества содержащейся в ней воды, при этом образуется кислый дифосфат $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. При дальнейшем повышении температуры происходит разложение $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на KPO_3 и H_2O . При 340°C соль

становится безводной (потеря массы равна 13.16%). Этот эффект отвечает превращению $\text{KН}_2\text{PО}_4$ в соль Курроля. Термические эффекты при 440 и 645°C соответствуют уже полиморфным превращениям соли Курроля. Эффект при 440°C отвечает превращению первой модификации во вторую, а эффект при 645 °C — второй модификации в третью. Плавление соли происходит при 800°C [14, с.30].

Соль Курроля относится к группе метафосфатов, которые в кристаллическом состоянии в литературе иногда называют полифосфатами — $(\text{KPO}_3)_n$. На рисунке 1.3 приведены особенности строения метафосфатов щелочных металлов в кристаллическом состоянии. Видно, что пирамидальные анионы образуют полимероподобные цепи.



1 – проекция перпендикулярная оси цепочки

2 – проекция параллельная оси цепочки

а – полифосфат рубидия; б – полифосфат лития и калия; в – полифосфат натрия и высокотемпературная соль Мадрелла; г-полифосфаты свинца и кальция

Рисунок 1.3 – Типы анионных цепочек кристаллических фосфатов [15]

Примечание - использовано из источника [15]

При высокотемпературной термической обработке с последующим быстрым охлаждением метафосфат калия образует стеклоподобное вещество [15-18]. Полимерные цепи распадаются. Ближайшие анионы образуют короткие цепочки, состоящие из 3-5 ионов PO_3^- [16-18], либо они полностью несвязаны, т.е. анионные подсистемы разупорядочиваются.

Возможность существования метафосфата калия в одном и том же температурном диапазоне в кристаллическом и стеклообразном состояниях

позволяют ставить задачи о влиянии порядка-беспорядка на протекание различных физических процессов.

1.2 Оптические свойства чистых и активированных сульфатов щелочных металлов

Сульфаты щелочных металлов являются широкозонными диэлектриками. Ширина запрещенной зоны, например, в кристаллах K_2SO_4 составляет при комнатной температуре 8.5 эВ [19, с.624]. Согласно теоретическим расчетам значений электронных термов аниона SO_4^{2-} самыми высоколежащими заполненными электронными состояниями будут состояния $2a_1$, а нижними пустыми – $4t_2$ [20, с.1881]. Энергия переходов между ними составляет 10 эВ. По последним данным зонно-структурных расчетов [21] известно, что, действительно, верхняя валентная и нижняя зоны проводимости образованы энергетическими уровнями сульфатного аниона. Ширина запрещенной зоны составляет в центре первой зоны Бриллюэна 9.5 эВ, в точке R – около 8.5 эВ. Энергия Маделунга для кристалла K_2SO_4 составляет ~11.6 эВ [22, с.604]. Зона проводимости сульфатов образована $4t_2$ -состояниями аниона с примесью s-состояний катионов. Верхняя валентная зона образована $2a_1$ -, $3t_2$ - и t_1 -состояниями аниона SO_4^{2-} .

Энергетический спектр сульфатов щелочных металлов экспериментально изучался только в нескольких работах. Одной из наиболее ранних работ по изучению электронной структуры сульфатов щелочных металлов является [22]. В работе [22, с.605] приведены результаты по исследованию спектров отражения монокристаллов K_2SO_4 и Rb_2SO_4 при температуре 78К в интервале 8-11 эВ. Структуры спектров отражения данных кристаллов подобны. В длинноволновой области обоих спектров отчетливо выражен пик с максимумом при $E \sim 8.6$ эВ. Структура спектров отражения мало меняется при замене катиона основания.

На кривых спектров отражения сульфата калия [22, с.605] имеется характерная «ступенька» при 9.4 эВ, которая связывается с началом межзонных переходов в кристалле. Длинноволновые максимумы сопоставляются с переходами катиона в экситонные состояния, и энергия связи экситона в K_2SO_4 составляет 0.8 эВ. Структура оптических полос в длинноволновой части спектра обусловлена расщеплением экситонных уровней в кристаллическом поле низкой симметрии.

В работе [23] приведены данные по исследованию спектров отражения полированных кристаллов сульфата калия. В интервале энергий 6-11 эВ при температуре 78К, в спектрах отражения наблюдается коротковолновая полоса, имеющая ряд пиков с одним из максимумов при 10.2 эВ, плавно переходящая в характерную «ступеньку» с максимумом при 9.4 эВ, и широкая структурная длинноволновая полоса с максимумом при 8.6 эВ. Авторы предполагают, что коротковолновые максимумы связаны с переносом заряда с аниона на катион, а характерную «ступеньку» связывают с переходами типа зона-зона. Пик длинноволновой полосы с максимумом при $E_{\max} \approx 8.6$ эВ считается

обусловленным возбуждением аниона, т.е. связывается с молекулярным экситоном Френкеля. Приведенный в данной работе [23, с.121] спектр РЛ сульфата калия, измеренный при 4.2К, состоит из полос с максимумами при 3.8 эВ, 3.1 эВ, 2.6 эВ и 2.3 эВ. Температурная зависимость интенсивности люминесценции обеих полос в интервале температур свыше 50К аналогична и при этом наблюдается быстрое тушение полос в интервале до 150К. От 4.2К до 50К коротковолновое излучение незначительно тушится, длинноволновое разгорается. Авторами этой работы приводятся результаты измерения спектров возбуждения стационарной люминесценции сульфата калия при 78К. Свечение коротковолновой полосы с наибольшей эффективностью возбуждается в области экситонного и фундаментального поглощения. Природу коротковолновой полосы связывают с излучательной рекомбинацией экситона. Значительные стоксовые потери обусловлены сильной экситон-фононной связью и свидетельствуют в пользу того, что излучательный переход экситона происходит после колебательной релаксации возбужденного состояния, то есть из автолокализованного состояния. Грубая оценка квантового выхода экситонного свечения дает величину $\eta \approx 0.1$. Длинноволновое свечение возбуждается в области фундаментального поглощения и связано, по мнению авторов работы [23, с.122], с миграцией энергии от основания, благодаря подвижности экситонов или электронно-дырочных пар, к неконтролируемой примеси или собственному дефекту. Излучения с максимумами 2.6 эВ и 3.1 эВ обусловлены излучательной рекомбинацией собственных дефектов матрицы, природа которых авторами работы [23, с. 122] не уточняются.

В работе [19, с.625] представлены результаты по измерению оптических спектров зеркального отражения в частично поляризованном свете и рассчитаны оптические постоянные монокристаллов сульфата калия для трех кристаллофизических направлений в области энергий фотонов падающего света от 4 до 22 эВ. Спектры отражения измерены при комнатной температуре для угла падения $\alpha = 70^\circ$, близкого к углу Брюстера. Расчеты оптических постоянных для сульфата калия выполнены авторами методом Крамерса-Кронига. Анализ рассчитанных спектров s- и p-компонент коэффициентов отражения R_s и R_p для данного кристалла показал, что отношение R_s/R_p , характеризующее степень поляризации спектров оптических постоянных, имеет следующие значения: в области 4-10 эВ отношение $R_s/R_p \geq 10$, в области 10-13 эВ – $R_s/R_p \geq 5$ и в области 13-22 эВ – $R_s/R_p \geq 2$. По области в 4-13 эВ можно уверенно судить о поляризационных отличиях в спектрах отражения поверхностей образцов сульфата калия различной кристаллографической ориентации. Спектры отражения монокристаллов сульфата калия для различных направлений электрического вектора характеризуются богатой структурой и значительной анизотропией, которая удовлетворительно согласуется с неполяризованными спектрами, приведенными в работе [19, с.624]. Известно [19, с.626], что экситонное возбуждение иона K^+ проявляется в спектрах отражения при значениях энергий падающих квантов в области $E > 20$ эВ, в связи с чем значительную часть особенностей в данном спектре

связывают с анионом SO_4^{2-} . Авторы работы [19, с.627] установили, что максимумы в спектрах отражения в области 8-9 эВ связаны с возбуждением молекулярного экситона Френкеля, которое должно проявляться в спектрах сульфата калия анизотропно. В спектрах отражения данного соединения, приведенных в работе [19, с.627], наблюдаются максимумы первой экситонной полосы при различных энергиях возбуждающих фотонов. Максимумы отражения в области 9.5-10.5эВ характеризуются сложной структурой с несколькими (2 или 3) компонентами. Наиболее длинноволновая компонента (при $E \cong 9.6$ эВ) этого максимума характеризуется отчетливой анизотропией. Максимум кривой полосы отражения в области 12-13 эВ не имеет четкой структуры.

Некоторая степень анизотропии отражения света наблюдается и для полосы с максимумом в области $E \cong 16$ эВ. Согласно данным авторов работы [24, с.27], анизотропия эффективной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{0\text{эфф}}$ для максимально достигнутой энергии падающих фотонов $E=22$ эВ $\epsilon_{0\text{эфф}}^{(y)} < \epsilon_{0\text{эфф}}^{(x)} < \epsilon_{0\text{эфф}}^{(z)}$ соответствует анизотропии показателей преломления в области прозрачности кристалла сульфата калия $n_y < n_x < n_z$ [23]. Такая же корреляция анизотропии наблюдается относительно показателей преломления и эффективного числа электронов $N_{\text{эфф}}$. В области прозрачности сульфата калия имеется тенденция сближения кривых дисперсии показателей преломления n_x и n_y при увеличении энергии фотонов падающего света. Данный факт объясняется авторами работы [23, с.122] тем, что при приближении к первой экситонной полосе поглощения в области 8-9 эВ со стороны меньших значений энергий падающего света анизотропия показателей преломления все больше определяется параметрами ближайшего экситонного осциллятора. Наличие в спектре отражения, приведенного в работе [24, с.32], наиболее длинноволнового максимума при $E=8.5$ эВ для поляризации электрического вектора $E//Y$ предопределяет для $E//Y$ большую дисперсию dn/dE , чем для $E//X$. Авторы предполагают существование изотропной точки $n_x=n_y$ в области прозрачности (при $E < 7.6$ эВ) кристаллов сульфата калия. Из данных по зависимости $\epsilon_{0\text{эфф}}(E)$ следует, что в области $E < 22$ эВ не исчерпаны все оптические переходы, вносящие существенный вклад в значение показателя преломления в области прозрачности кристалла. Это объясняется тем, что $\sqrt{\epsilon_{0\text{эфф}}(22\text{эВ})} < n(4\text{эВ})$, а $n(4\text{эВ}) \cong 1.5$, и что в исследуемом спектральном диапазоне не наблюдается насыщения зависимости $\epsilon_{0\text{эфф}}(E)$.

По другим сульфатам щелочных металлов подобных сведений практически нет. В работе [25] впервые были измерены спектры поглощения кристаллов LiKSO_4 . Оценка ширины запрещенной зоны лежит в пределах 8-9 эВ.

Исследования спектрально-люминесцентных свойств сульфатов щелочных металлов проводились эпизодически и известен лишь ряд работ, где приводятся результаты по изучению активированных различными ионами кристаллов сульфатов калия, аммония и т.д.

Наиболее изученными являются кристаллы K_2SO_4 , активированные ионами таллия. В работе [26, с.89] приведены спектры оптического поглощения, возбуждения и излучения фотолюминесценции для кристалла $K_2SO_4-Tl^+$. В спектре оптического поглощения наблюдается при 90К активаторная полоса с максимумом при 5.75 эВ и 7.35 эВ, в которой возбуждается люминесценция с максимумом излучения при 4.2 эВ. При увеличении концентрации ионов таллия дополнительно появляются полосы поглощения при 5.65 и 4.4 эВ, в которых возбуждается излучение при 3.5 эВ. Авторы работы [26, с.90] предполагают, что коротковолновая группа полос поглощения связана с переходами в ионе таллия в положении K_1 (координационное число катионного узла -10), а остальные - в положении K_2 (координационное число катионного узла - 9). Полоса поглощения при 5.75 эВ имеет явно сложный вид, связанный с расщеплением возбужденного уровня в кристаллическом поле низкой симметрии.

В работах [27, 28] исследована фотолюминесценция кристаллов сульфата калия, активированных ионами одновалентного таллия. Получено, что в полосах поглощения при 5.77 эВ и 5.88 эВ возбуждается внутрицентровая люминесценция с максимумом излучения при 4.2 эВ. Эти полосы возбуждения связываются с А-полосой ионов таллия, занимающих два неэквивалентных катионных узла. Кроме того в спектре возбуждения имеется широкая оптическая полоса в области 6.8-7.8 эВ. Авторы [27,28] связывают ее с В- и С-полосами ртутеподобных ионов. В них так же возбуждается люминесценция при 4.2 эВ, что согласуется с сделанными предположениями об их природе. Необходимо отметить, что при фото- возбуждении кристалла сульфата калия в фундаментальной полосе поглощения, примесная люминесценция не наблюдается. Это противоречит утверждению, что в сульфате калия наблюдается эффективный перенос энергии электронными возбуждениями [22,29]. Данные результаты в основном согласуются с [26, 30-33].

В работах [30-33] ионы таллия были изучены в матрице сульфата калия более подробно. Показано, что длинноволновая группа полос поглощения связана с образованием парных примесных центров. Это согласуется с данными работы [26, с.90], где указано, что длинноволновая группа активаторных полос возбуждения фотолюминесценции появляется при увеличении концентрации примесных ионов таллия. В [33] впервые приведены установленные основные параметры ионов таллия в кристаллах K_2SO_4 . Из температурных измерений оптических спектров ионов таллия в матрице сульфата калия определены частоты их колебаний и факторы Хуанга-Риса электрон-фононного взаимодействия. В совокупности с данными о температурном тушении фотолюминесценции они показывают о наличии двух типов примесных центров люминесценции. Показано, что ионы таллия образуют в кристаллах K_2SO_4 центры малого радиуса.

Сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$ изоморфен сульфату калия [3, с. 89]. В работе [34] исследовался спектр поглощения ионов таллия в сульфате аммония. Показано, что наблюдаемые полосы поглощения связаны с А-полосой ионов

таллия. Образцы резались в плоскости b-c и поглощение измерялось при облучении кристалла плоско-поляризованным светом. При поляризации падающего света параллельно оси "a" максимум полосы поглощения при 288К лежит при 214 нм, параллельно оси "b" - 212 нм и "c" - 216 нм. Первая и последняя полосы слабо асимметричны. При понижении температуры до 77К полоса поглощения плоско-поляризованного света параллельно оси "c" расщепляется на две; для поляризации вдоль оси "a" проявляется "плечо" со стороны высоких энергий; для поляризации вдоль оси "b" при высоких и низких температурах наблюдается одна узкая полоса.

Силы осцилляторов равны 0.081, 0.079 и 0.076, соответственно для a-, b- и c-поляризаций. Авторы [34, с.279] связывают данные полосы поглощения с A-полосой ионов таллия. Наблюдаемое расщепление не связано с динамическим эффектом Яна-Теллера, т.к. вырождение возбужденного p-состояния таллиевого центра снимается кристаллическим полем. Проведенный авторами [34, с.281] анализ показал, что в сульфате аммония ионы таллия одинаково замещают неэквивалентные катионы.

В работах [35-37] приведены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств ртутеподобных ионов, в том числе и таллия, в сложном сульфате $\text{LiKSO}_4\text{-Tl}^+$. Установлено, что спектры излучения и возбуждения фотolumинесценции ионов таллия в данной матрице разбиваются на две группы. Это связано с тем, что в кристалле LiKSO_4 имеются два различных катиона, которые занимают различные пустоты, образованные сульфатными анионами. Известно [3], что ионы лития находятся в тетраэдрических пустотах, а ионы калия – в октаэдрических. В спектре поглощения наблюдаются три оптические полосы с максимумами при 5.3 эВ, 5.6 эВ и 5.75 эВ. Полоса поглощения с максимумом при 5.3 эВ связана с A-полосой иона таллия, замещающего литий, а при 5.6 эВ и 5.75 эВ – с A-полосой иона таллия, замещающего калий.

Особенностью кристаллов литий-калий сульфата является наличие в них в температурном диапазоне 80-300К двух полиморфных фазовых переходов [3, с.123]. Обнаружено [36, с.45], что длинноволновая полоса поглощения ионов таллия в данном кристалле в температурном диапазоне 180-250К, т.е. в сегнетоэлектрической фазе, расщепляется. Это интерпретируется как проявление динамического эффекта Яна-Теллера. Установлено, что и в этой матрице свойства ионов таллия могут быть описаны в приближении примесных центров малого радиуса.

В [8] приведены данные по оптическим свойствам кристалла K_2SO_4 , активированного ионами Co^{2+} , полученные при 77К и при комнатной температуре. При комнатной температуре наблюдаются полосы поглощения при 4.57 эВ, 4.96 эВ и 5.85 эВ (см. рис. 1.4). Поскольку в чистом кристалле в этой области полос поглощения нет, наблюдаемые оптические полосы связываются с активаторным поглощением. Оптическая плотность полос поглощения растет с ростом концентрации примесных центров, что подтверждает их природу. При увеличении концентрации Co^{2+} в сульфате

калия обнаруживается новая полоса при 1.60 эВ, которая связывается авторами [8, с.2039] с агрегатными примесными центрами. При понижении температуры происходит "голубое" смещение и появляются новые полосы поглощения. Увеличение числа полос поглощения при понижении температуры связано с уменьшением ширины оптической полосы, что приводит к проявлению расщеплений, не наблюдаемых при более высокой температуре. Установлено, что сайт-симметрия примесного центра D_{2h} или ниже.

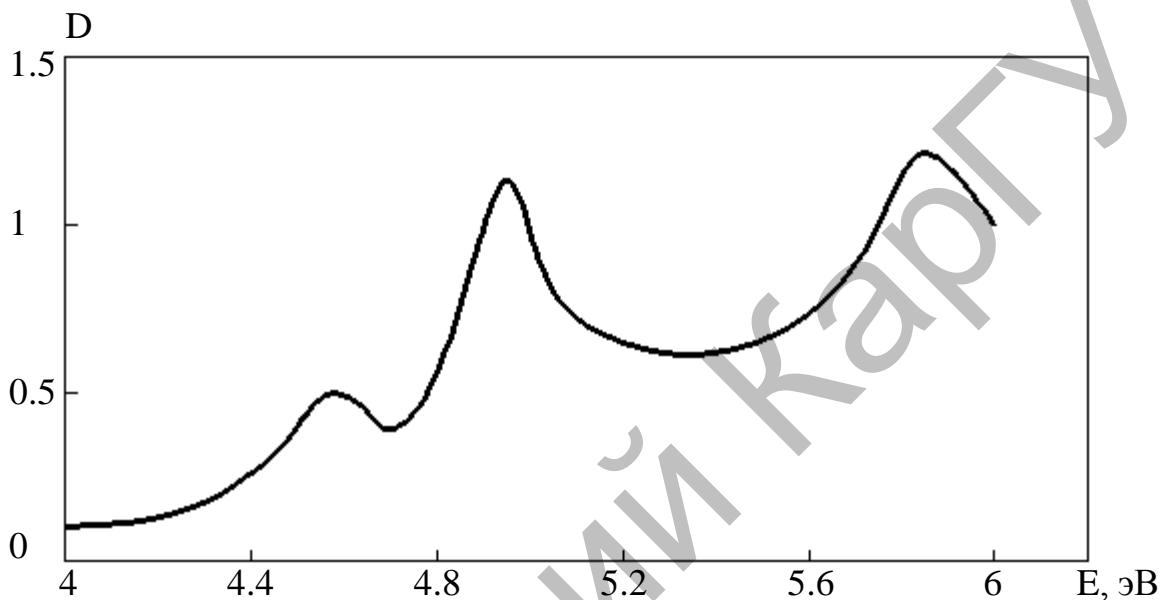


Рисунок 1.4 – Спектр поглощения кристаллов $K_2SO_4-Cu^{2+}$

Примечание - Использовано из источника [8]

В работах [38-41] приводятся результаты исследования спектров поглощения сульфата калия, активированного ионами двухвалентной меди и никеля при комнатной температуре.

Двухвалентные ионы меди имеют недостроенную d-оболочку, поэтому их можно отнести к ионам переходных металлов. Ионы меди в сульфате калия имеют две полосы поглощения: при 240 нм и широкую полосу в области от 650 нм в сторону длинных волн [39]. Длинноволновое поглощение ионов меди в сульфате калия аналогично полосе поглощения в кристалле $LiKSO_4-Cu^{2+}$ [41]. Они связываются с d-d переходами. Возбужденное состояние в кристаллическом поле низкой симметрии расщепляется на три уровня, что приводит к возникновению широкой полосы поглощения. В смешанном литий-калий сульфате так же обнаружено поглощение в УФ-области спектра [44]. В ближней ультрафиолетовой области найдено две полосы поглощения при 225 нм и 300 нм, которые связываются с переносом заряда с лигандов O^{2-} на центральный ион Cu^{2+} . Однако серьезных аргументов для подтверждения такой природы полос поглощения в УФ-области спектра не приводится.

Измерения фотопроводимости в полосе 240 нм в кристалле $K_2SO_4-Cu^{2+}$ и проведенный авторами [38, 40] анализ показал, что полоса поглощения при 240

нм не связана с переносом заряда. В [39, 44] она связывается с переходами между термами 2D и 4F двухвалентной меди. В результате тщательных измерений спектров поглощения определена сила осцилляторов для данного перехода в матрице сульфата калия. Она определялась методом растворения кристаллов в воде, измерением спектров поглощения растворов и сравнением со спектрами поглощения эталонных растворов для определения концентрации активатора в кристалле. Ее величина 0.11 характерна для полностью разрешенных переходов.

Ион Cu^{2+} является парамагнитным. В работе [45] методом ЭПР установлено, что в кристаллах $K_2SO_4-Cu^{2+}$ имеется три типа парамагнитных центров. Образование трех типов дефектов замещения объясняется зарядовой компенсацией, которая осуществляется за счет катионной вакансии. Показано, что ионы двухвалентной меди селективно замещают катионы. Они занимают катионный узел K_1 . Образование трех типов дефектов замещения объясняется зарядовой компенсацией, которая осуществляется за счет катионной вакансии в положении K_2 .

Из других ионов переходных металлов в решетке сульфата калия в литературе имеются сведения о спектрах ЭПР Mn^{2+} [46]. Авторами работы показано, что эти примесные ионы образуют несколько типов парамагнитных центров в решетке сульфата калия. Это связано с вариацией положения катионной вакансии, которая компенсирует избыточный заряд гетеровалентной примеси. Механизм компенсации заряда примесного иона, по мнению авторов работы [46] локальный.

1.3 Радиационно-стимулированные процессы в сульфатах щелочных металлов

1.3.1 Радиационные дефекты в сульфатах

При воздействии ионизирующей радиации неактивированные сульфаты щелочных металлов не окрашиваются, т.е. в области прозрачности их спектров не появляются радиационно-наведенные полосы поглощения. Поэтому некоторое время они считались радиационно-стойкими [29]. Исследования методами ЭПР показали, что в данных соединениях в результате воздействия ионизирующих излучений возникают различные радикалы. В работе [47] обобщены наиболее ранние результаты исследований радиационных дефектов в сульфатах. Методом ЭПР установлено, что в этих соединениях при воздействии ионизирующей радиации возникают парамагнитные центры типа SO_4^- и SO_3^- занимающие анионный узел. Оба этих ионы играют роль дырочных центров.

В работе [48] показано, что центр SO_4^- является первичным, а центр SO_3^- частично возникает в результате преобразования иона SO_4^- на пост-радиационной стадии. Авторами работы [49] по результатам исследований кристалла $CaSO_4$ был сделан аналогичный вывод.

Очевидно, что дырочный центр SO_4^- возникает в результате ионизации сульфатного аниона и представляет собой автолокализованную дырку. В работах [50-52] предложен механизм образования дырочных дефектов SO_3^- . Он возникает в результате взаимодействия атомарного кислорода с SO_4^{2-} . В работах [53, 54] установлено, что накопление дефектов SO_3^- в кристаллах LiKSO_4 происходит по следующим двум механизмам: первый – структурно-чувствительный, второй – нет. Очевидно, процесс миграции атома кислорода является структурно-чувствительным. В качестве структурно-нечувствительного канала образования дефектов SO_3^- предлагается ионизация ионов SO_3^{2-} [54].

В сульфате калия сигнал ЭПР от центра SO_4^- регистрируется до температуры 415K [55]. Литературных данных о термической стабильности иона SO_3^- в матрице сульфата калия нет. Дефекты SO_4^- и SO_3^- регистрируются методом ЭПР во всех сульфатах щелочных металлов.

В кристалле LiKSO_4 энергии активации термического разрушения радикалов SO_4^- и SO_3^- равны соответственно 0.64 и 1.07 эВ [56]. Приведенные цифры указывают на то, что SO_3^- -центр термически более стабилен, чем SO_4^- .

В кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, изоструктурном кристаллу K_2SO_4 , методом ЭПР в анионной подрешетке установлены центры типа SO_3^- и NSO_4^{2-} , центр SO_4^- не зарегистрирован [57, 58]. Образование центра NSO_4^{2-} предполагает отрыв от иона аммония четырех атомов водорода. Этот процесс представляется маловероятным. Можно предположить, что дефект NSO_4^{2-} представляет собой ион NH_3^+ , где неспаренный электрон взаимодействует с азотом и сульфатным анионом.

В работе [8, с.2041] приведены данные по исследованию ряда сульфатов с примесными ионами, облученных рентгеновскими лучами. В результате облучения в течение 30 минут в спектре поглощения кристалла $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Co}^{2+}$, измеренном при температуре жидкого азота, появляется радиационно-наведенная полоса с максимумом длины волны поглощенного излучения при 235 нм. Она обусловлена дефектом SO_3^- . Сделанный вывод подтверждается анализом результатов оптических измерений при вариации концентрации активатора и дозы облучения, а также характером спектров ЭПР. Так как в неактивированном сульфате калия собственные радиационно-наведенные дефекты не дают полос поглощения в области прозрачности кристалла, то авторы работы [8, с.2042] предполагают, что полоса поглощения с максимумом при 235 нм связана с ионом SO_3^- , возмущенным примесным центром. Однако в этом случае имеется альтернатива. Ион Co^{2+} является гетеровалентной примесью замещения. Можно предположить, что рассматриваемая полоса поглощения связана с ионом SO_3^- , возмущенным катионными вакансиями. Однако в работе [33] показано, что наличие дорадиационных катионных вакансий не приводит к появлению радиационно-наведенных полос поглощения.

В работах [60, 61] установлено, что при 80K в облученных рентгеновскими лучами кристаллах $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Cu}^{2+}$ возникает радиационно-наведенная полоса

поглощения с максимумом при 221 нм. Ее появление также связывается с дефектом SO_3^- , возмущенным гетеровалентным примесным ионом. Отметим, что при активации сульфата калия двухвалентными ионами свинца и олова радиационно-наведенных полос поглощения не появляется [37, 61].

В облученном кристалле сульфата калия методом ЭПР регистрируется сигнал, который связывается с дефектом O_3^- [62]. Дефект термически стабилен до 390К и располагается в анионной подрешетке. Литературных данных о механизме образования ионов O_3^- нет. Все упомянутые собственные радиационно-наведенные дефекты SO_4^- , SO_3^- и O_3^- являются дырочными.

Автор работы [63, с.6083] предположил, что электронно-избыточный центр в K_2SO_4 не может быть зафиксирован при температуре жидкого азота из-за диффузности распределения неспаренной плотности или из-за очень коротких времен спин-решеточной релаксации. В работе приведены данные по исследованию кристаллов K_2SO_4 методом ЭПР при температуре 26К. Зарегистрирован ряд сигналов, три из которых приписаны иону O^- . Из анализа результатов автор сделал вывод, что дефект O^- представляет собой комплекс вида $(\text{O}^-, \text{SO}_3^{2-})$. Предполагается, что электронно-избыточный центр образуется в результате диссоциативного захвата электрона сульфатным анионом. В работе [64] квантово-химическими методами расчетов показано, что этот процесс идет по непрямому механизму диссоциативного захвата электронов. Ион O^- стабилизируется рядом с центром SO_3^{2-} за счет ближайших катионов. Глубина потенциальной ямы энергии взаимодействия иона кислорода с ближайшим окружением определяется геометрией последнего. Площадь под кривой спектра ЭПР для ионов O^- практически равна сумме площадей кривых спектров ЭПР остальных дефектов [63, с.6084].

В работе [65] методом ЭПР исследованы кристаллы $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Tl}^+$, подвергнутые облучению ионизирующей радиацией при температуре жидкого азота. Установлено, что в результате воздействия высокоэнергетических квантов образуется радиационно-наведенный примесный центр вида Tl^{2+} , т.е. активатор эффективно захватывает дырку. В сульфатах при воздействии ионизирующей радиации происходит ионизация активатора и возникает дырочный примесный центр; отсутствие электронного активаторного центра свидетельствует о наличии в сульфате калия другого, более эффективного стока для свободных электронов, чем их захват примесным центром.

При 77К стабильность центров Tl^{2+} высокая. Сигнал ЭПР от него регистрировался после 10-дневного хранения облученного образца в жидком азоте [65, с. 619]. Интенсивность основных линий спектра ЭПР резко уменьшается в области температур 250-260К. Анализ полученных результатов показал, что ионы Tl^{2+} имеют нелокальную компенсацию заряда. Необходимо отметить, что электронные центры типа Tl^0 в кристаллах сульфатов щелочных металлов не обнаружен. Это является свидетельством о наличии в этих соединениях собственных эффективных стоков для свободных электронов.

В работе [66] методом ЭПР установлено, что в кристаллах литий-калий сульфата, активированных ионами одновалентного таллия, в результате

воздействия ионизирующей радиации обнаружены только центры Tl^{2+} . Такое поведение ионов таллия в радиационных полях в матрицах сульфатов щелочных металлов отличается от ЩГК, где они образуют центры Tl^0 и Tl^{2+} [67, с.189]. В работе [33, с.152] проведено изучение влияния ионов таллия на накопление светосуммы в пиках термостимулированной люминесценции матрицы. Проведенный анализ этих результатов показал, что в данной матрице под действием ионизирующей радиации возникают центры Tl^{2+} .

В кристалле $K_2SO_4-Ag^+$ после облучения рентгеновскими лучами по спектрам ЭПР установлено наличие электронного центра Ag^0 , который стабилен до температур в области 410-420К [68].

В работе [56] методом ЭПР изучены кристаллы литий-калий сульфата и литий-натрий сульфата, активированные двухвалентными ионами меди и марганца. Установлено, что после облучения ионизирующими квантами количество парамагнитных центров SO_3^- и SO_4^- в них значительно увеличивается по сравнению с беспримесными образцами. Насыщение по их концентрации в зависимости от экспозиционной дозы облучения в активированных кристаллах наступает позже, чем в беспримесных. В работе это связывают с тем, что активаторные ионы играют роль ловушек для электронов. Это согласуется с тем фактом, что после облучения сигнал ЭПР от примесных ионов уменьшается, что свидетельствует об изменении их зарядового состояния.

В работе [69] предложена модель электронно-избыточного центра по аналогии с F-центром в ЩГК.

Предполагается, что после отрыва атома кислорода от сульфатного аниона электрон захватывается кислородной вакансией. Однако прямых экспериментальных данных, доказывающих существование подобного радиационного дефекта в сульфатах, нет.

Таким образом, в облученных кристаллах сульфатов щелочных металлов установлено следующие радиационные дефекты: дырочные SO_3^- и SO_4^- , электронно-избыточный центр O^- и комплементарный ему ион SO_3^{2-} .

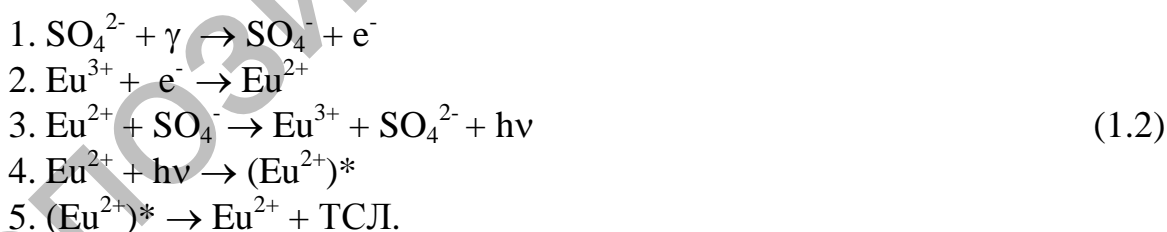
1.3.2 Механизмы рекомбинационных процессов

Рекомбинационная люминесценция в сульфатах щелочных металлов изучалась в основном на примере сульфата калия. Одной из первых работ, в которой дана модель рекомбинационного процесса в сульфате калия является [70]. В работе [70] изучена термостимулированная люминесценция (ТСЛ) кристаллов $K_2SO_4-Eu^{2+}$, облученных при комнатной температуре. Кристаллы, активированные ионами двухвалентного европия, имеют полосу поглощения в области 5.33 эВ, слабые полосы около 3.85 эВ и 4.3 эВ. При облучении оптическая плотность полосы поглощения при 5.33 нм растет. После термоотжига до 460К величина оптической плотности восстанавливается до первоначальной величины. Спектр возбуждения люминесценции имеет максимум в области 3.88 эВ. В основной полосе поглощения 5.33 эВ фотолюминесценция не возбуждается. Максимум спектра излучения при

фотовозбуждении в оптической полосе 3.88 эВ находится при комнатной температуре при 3.1 эВ. Данная полоса примесной люминесценции элементарная.

На кривой ТСЛ для кристалла $K_2SO_4-Eu^{2+}$ после 3-х часового облучения γ -квантами при комнатной температуре имеется интенсивный пик свечения с максимумом при 365К и слабое свечение около 420К с "плечом" около 440К [70, 62, с.681]. Авторам удалось разделить высокотемпературный пик свечения на два с максимумами при 415К и 435К. Энергии активации пиков свечения при 365К, 415К и 435К равны соответственно 1.06 эВ, 1.23 эВ и 0.92 эВ. Спектральный состав всех пиков термостимулированного свечения одинаков и имеет вид одиночной полосы с максимумом при 3.1 эВ. Для объяснения наблюдаемых явлений в [70, с.682] предположили, что кроме двухвалентных ионов европия в кристалле имеются примесные центры более высокой валентности - Eu^{3+} . Данное предположение позволяет объяснить поведение оптической плотности активаторной полосы поглощения, которая растет с увеличением дозы облучения. В [70, с.683] считают, что при облучении идет ионизация анионного комплекса SO_4^- . Образовавшийся свободный электрон захватывается трехвалентным ионом европия и переходит в двухвалентное состояние. При повышении температуры до 360К, где имеется пик ТСЛ, двухвалентный ион европия взаимодействует с дефектом SO_4^- . Электрон от примесного иона передается анионному дырочному дефекту. Происходит восстановление аниона с образованием трехвалентного европия. Излучение, возникающее при рекомбинации электрона с дыркой, перепоглощается двухвалентным активатором, переводя его в возбужденное состояние.

Таким образом, наблюдаемое излучение связано с релаксацией Eu^{2+} из возбужденного состояния $4f^65d$ в основное $4f^7$. Предложенная схема рекомбинационного излучения имеет следующий вид:

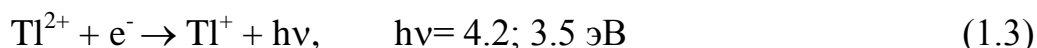


Стадии 1 и 2 соответствуют моменту облучения кристалла, стадии, 4 и 5 обуславливают процесс термостимулированной люминесценции, имеющей вид сенсibilизированной люминесценции. Роль сенсibilизатора играет ион активатора. Стадии 3-5 выглядят достаточно обоснованными. Известно, что в неактивированном сульфате калия при низких температурах имеется собственное излучение в области 3.8 эВ, которое связывается с излучением экситонов [26, с.122]. При фотовозбуждении это излучение эффективно возбуждается на краю фундаментальной полосы поглощения. Систему $(SO_4^-e^-)$ можно рассматривать как экситон. Однако, экситонное излучение с ростом температуры быстро затухает в области 100К [26, с.122]. Следовательно, на

стадии 3 нет рекомбинационного излучения, и на стадии 4 нет процесса реабсорбции. Поскольку энергия перехода экситона совпадает с энергией возбуждения активатора, здесь возможна резонансная передача энергии. Однако явление автолокализации экситонов в сульфате калия не установлено. При «сборке» локализованной дырки и электрона возможно возникновение нерелаксированного или частично релаксированного экситона. Поэтому передача энергии возможна за счет миграции экситонов и их взаимодействия с примесными центрами свечения. В предложенной модели авторами работы [70, с.680] наиболее слабым моментом является предположение о наличии в кристалле ионов активатора с валентностью большей, чем 2. Кроме того, в [70, с.683] упомянуто, что при активировании сульфата калия другими ионами металлов наблюдаются те же три пика ТСЛ. В работе [23, с.123] установлено, что в спектре рентгенолюминесценции кроме полосы излучения при 3.8 эВ наблюдаются излучения с максимумами при 3.1 эВ, 2.6 эВ и 2.3 эВ при температуре 4К. Таким образом, наблюдаемое в [70, с.123] излучение совпадает с собственной полосой излучения сульфата калия.

В работе [26, с.90] проведены измерения кривых ТСЛ сульфата калия, активированных ионами таллия, после облучения при температуре жидкого азота. Кривая ТСЛ имеет максимумы в области 200К, 270К, 300К и 370К. Наиболее интенсивным излучением обладает пик с максимумом при 300К. Второй и четвертый пики свечения имеют приблизительно одинаковые интенсивности и наименее яркое свечение у низкотемпературного пика.

Первый пик на кривой ТСЛ имеет излучение в виде одиночной полосы с максимумом при 2.3 эВ. Эта полоса излучения присутствует во всех пиках ТСЛ. В области 260К добавляется излучение при 4.2 эВ, интенсивность которого меньше, чем у длинноволнового излучения. При 300К соотношение интенсивностей полос излучения при 2.3 эВ и 4.2 эВ обратное. Это соотношение сохраняется и при 350К. Однако здесь возникает новая полоса излучения при 3.5 эВ, которая является наиболее интенсивной. Поскольку известно [65, с.620], что ионы таллия в сульфате калия образуют преимущественно дырочные центры, авторы [26, с.91] предположили, что свечение при 3.5 эВ и 4.2 эВ связаны с электронным рекомбинационным процессом по реакции:



Возникновение двух полос излучения в одном рекомбинационном процессе в [26, с.90] связывается с тем, что ионы таллия могут располагаться в двух неэквивалентных катионных узлах.

Ход кривой термообесцвечивания радиационно-наведенной полосы поглощения при 3 эВ согласуется с поведением интенсивности сигнала ЭПР от Tl^{2+} в работе [65, с.619]. Однако в данной работе авторы не установили природу электронных ловушек, которые подвергаются термическому опустошению при нагревании.

В [71, с.84] измерены спектры ТСЛ смешанного литий-натрий сульфата, активированного ионами двухвалентного марганца и меди. При активации данного кристалла ионами марганца наблюдаются пики ТСЛ в области 135К, 180К и 225К. Наиболее интенсивным из них является высокотемпературный пик. В $\text{LiNaSO}_4\text{-Cu}^{2+}$ наблюдается кривая ТСЛ с максимумами свечения при 190К, 240К и 315К. Однако механизмы возникновения термостимулированного свечения не обсуждаются. Экспериментально показано, что в результате облучения ионизирующей радиацией происходит перезарядка примесных ионов. В [71, с.85] предполагается, что двухвалентные ионы марганца и меди являются ловушками для электронов. Влияние примесных ионов на радиационные процессы сводится к утверждению, что активированные кристаллы LiNaSO_4 становятся более радиационно-чувствительными.

В работе [71] приводятся результаты изучения влияния двухвалентных ртутеподобных ионов олова и свинца на рекомбинационные процессы в сложном литий-калий сульфате. По влиянию наличия примесных ионов на накопление светосумм в пиках ТСЛ матрицы, спектров рентгенолюминесценции, изменений в спектрах оптического поглощения до и после облучения делается вывод и том, что данные примесные ионы являются ловушками для электронов.

В работе [73] рекомбинационная люминесценция в сульфате калия связывается с термической активации миграции ионов O^- . Поскольку в кристаллической решетке K_2SO_4 длина связи К-О варьируется (см. таблицу 1.1) возможно образования дефектов O^- , различающиеся по уровню термической стабильности. Электронно-избыточный центр при миграции взаимодействует с дырочными дефектами и дает наблюдаемую люминесценцию. Таким образом, один и тот же рекомбинационный процесс может быть термический активирован в различных температурных диапазонах. В работах [74] показано влияние до радиационных катионных вакансий на распределение светосумм по пикам ТСЛ в кристаллах K_2SO_4 и LiKSO_4 . Это косвенно подтверждает предложенную модель рекомбинационного процесса.

В работе [60] показано, что радиационно-наведенная полоса поглощения с максимумом при 221 нм в кристалле $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Cu}^{2+}$, которая обусловлена возмущенном примесными ионами дырочным центром SO_3^- , имеет две стадии термообесцвечивания: в области 190К и в области 280-300К. При этих же температурах наблюдаются пики ТСЛ матрицы [60]. Данный факт имеет объяснение в рамках модели рекомбинационного процесса, предложенной в работе [75].

На наш взгляд, в настоящий момент имеется принципиальное понимание основных механизмов рекомбинации радиационных дефектов матрицы. В то же время, роль и влияние примесных ионов на радиационно-стимулированные процессы изучены недостаточно.

1.3.3 Спектрально-люминесцентные свойства ионов редкоземельных элементов в кристаллах

Спектрально-люминесцентные исследования редкоземельных ионов в матрицах сульфатов щелочных металлов практически не изучены. Нам известна единственная работа, где приводятся данные по спектрам поглощения и фотолюминесценции сульфата калия, активированного ионами Eu^{2+} [70]. При комнатной температуре в данном кристалле наблюдаются три полосы поглощения с максимумами при 3.85 эВ, 4.3 эВ и 5.33 эВ. Поскольку в данных областях спектра чистые кристаллы прозрачны, наблюдаемые полосы излучения связаны с наличием примесных ионов. В полосах поглощения возбуждается фотолюминесценция с максимумом при комнатной температуре при 3.1 эВ. В работе [70] указано, что данное свечение наиболее эффективно возбуждается в области 3.88 эВ. Данные результаты хорошо согласуются с спектрально-люминесцентными исследованиями, проведенными в работах [69-71]. Однако, в отличие от [70] в этих работах кристаллы сульфата калия изначально активировались трехвалентными ионами европия. Поскольку авторы работы [70] предполагают, что в их образцах имеются ионы Eu^{3+} , то наблюдаемые полосы поглощения связаны с этим примесным центром.

Ионы редкоземельных элементов в различных матрицах или их соединения являются предметом интенсивных исследований. Это связано с тем, что подобные соединения являются эффективными люминофорами различного назначения [76-80].

В оптических спектрах соединений, содержащих ионы с f^n -конфигурацией, наблюдаются как запрещенные f-f-переходы, так и разрешенные $4f^n - 4f^{n-1}5d6s$ -переходы. В отличие от f-f-переходов, переходы на уровни смешанных конфигураций часто дают широкие интенсивные полосы поглощения и излучения. Для трехвалентных редкоземельных ионов (РЗИ) эти полосы локализуются в далекой УФ- области и часто перекрываются собственным поглощением кристаллов [81]. Исключение составляют ионы $\text{Ce}^{3+}(4f^1)$ и $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$, у которых уровни смешанных конфигураций расположены относительно низко [82].

В ряд соединений редкоземельные ионы входят в двухвалентном состоянии ($\text{CaF}_2\text{-Pr}^{2+}, \text{Dy}^{2+}, \text{Ho}^{2+}, \text{Sm}^{2+}, \text{Eu}^{2+}, \text{RMgF}_2\text{-Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$ и т.д.). Удаётся активировать не только кристаллы с двухвалентными катионами, такие как MeF_2 , где образующиеся центры обладают кубической симметрией, но и щелочно-галлоидные кристаллы (ЩГК), где в результате локальной компенсации избыточного заряда образуются анизотропные центры [83, 84], а также и аммонийно-галлоидные кристаллы [85-87].

Наиболее характерной чертой энергетических схем двухвалентных редкоземельных ионов следует считать относительно низкое расположение термов смешанных конфигураций (например, $4f5d$ и $4f6s$ и т.д.), обусловленное слабостью связи добавочного 4f-электрона. В результате этого в оптических спектрах, наряду с типичными для редких земель запрещенными переходами в

пределах конфигурации $4f^n$, проявляются переходы в смешанные конфигурации $4f^{n-1}5d$ и т.д. Эти переходы разрешены правилом Лапорта ($\Delta l = -1$, четность состояний различна) и обнаруживаются в виде широких интенсивных полос поглощения в относительно длинноволновой области спектра. Так как эти полосы активны в процессе накачки лазерных материалов, исследование оптических свойств кристаллов, содержащих редкоземельные ионы, представляет особый интерес.

Силы осцилляторов этих полос на 3-4 порядка превышают силы осцилляторов для запрещенных переходов $4f-4f$. Спектральные смещения $f-d$ полос при изменении кристаллической основы, составляющие $100-1000 \text{ см}^{-1}$, также значительно превышают аналогичные смещения для переходов (10 см^{-1}). В низкотемпературных спектрах некоторых двухвалентных редкоземельных ионов (Sm^{2+} , Eu^{2+}) на фоне широких полос появляются узкие линии, образующие отчетливые электронно-колебательные последовательности [83, 84].

В основном состоянии ион Eu^{2+} с конфигурацией $4f^7$ имеет терм $^8S_{7/2}$. Фундаментальные исследования оптических спектров Eu^{2+} в кристаллах со структурой типа флюорита MeF_2 ($\text{Me}=\text{Ca}$, S_2 , Ba) проведены Феофиловым с сотрудниками [82]. В спектре поглощения данных соединений при комнатной температуре наблюдаются две широкие полосы. В гомологическом ряду $\text{Ca} \rightarrow \text{Ba}$ длинноволновая полоса смещается в коротковолновую, а коротковолновая в длинноволновую область спектра.

Интенсивная широкая полоса люминесценции обнаружена в кристаллах CaF_2 и SrF_2 при 77 К. Кристаллы $\text{BaF}_2 - \text{Eu}^{2+}$ не люминесцируют.

Исследование люминесценции Eu^{2+} в щелочно-галогенидных фосфорах обнаружило широкую люминесцентную полосу в синей области [83, 84], которая была связана с $d \rightarrow f$ переходом в ионе Eu^{2+} . В спектрах поглощения ЩГК, содержащих ионы Eu^{2+} , имеются две широкие полосы в УФ-области, которые обусловлены переходом с основного $^8S_{7/2}$ уровня на два подуровня $5d$ -состояния. При изменении аниона в ряду $\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$ максимум коротковолновой полосы смещается от 240 до 255 нм в калиевых солях и от 235 до 265 нм – в натриевых. Смещение длинноволновой полосы незначительно. Это связывается с тем, что в возбужденном состоянии $5d$ функция нижнего примесного уровня практически не смешивается с анионными функциями; функция, соответствующая верхнему уровню, смешивается с функциями лигандов [83]. При изменении катиона K^+ на Na^+ коротковолновая полоса не смещается, а длинноволновая смещается на 5 нм в сторону длинных волн. Излучение в синей области возбуждается в обеих полосах поглощения.

Спектры поглощения двухвалентных редкоземельных ионов в различных основаниях ряда MeF_2 схожи между собой лишь с довольно значительным (сотни см^{-1}) сдвигом «аналогичных» линий и полос. Длинноволновые полосы смещаются, как правило, в коротковолновую сторону при увеличении постоянной кристаллической решетки, коротковолновые полосы испытывают смещение в противоположном направлении. Сходство структуры спектров

поглощения в рядах $\text{MeF}_2\text{-TR}^{2+}$ свидетельствуют о тождественности структуры активаторных центров.

Несмотря на полную аналогию спектров поглощения данного иона TR^{2+} в различных основах ряда MeF_2 , в люминесцентных характеристиках некоторых из них наблюдаются существенные различия. Так, например, в спектрах люминесценции $\text{CaF}_2\text{-Sm}^{2+}$ при низких температурах обнаруживается сравнительно узкая линия около 708 нм и слабо структурированная более длинноволновая полоса. Спектры излучения $\text{SrF}_2\text{-Sm}^{2+}$ и $\text{BaF}_2\text{-Sm}^{2+}$ существенно отличаются от этого спектра и, будучи схожи между собой, состоят при низкой температуре из нескольких очень узких линий и ряда более широких полос. Кроме того, эти монокристаллы существенно отличаются и по температурной области существования люминесценции. Так, если свечение $\text{CaF}_2\text{-Sm}^{2+}$ хотя и сильно потушенное, наблюдается и при комнатной температуре, то для наблюдения свечения Sm^{2+} в кристаллах SrF_2 и BaF_2 необходимо их глубокое охлаждение. При активации монокристаллов европием сходными оказываются спектральные характеристики яркого сильного излучения $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$ и $\text{SrF}_2\text{-Eu}^{2+}$. Свечение $\text{BaF}_2\text{-Eu}^{2+}$ несмотря на большое сходство спектров поглощения всех трех кристаллов, не удалось наблюдать даже при гелиевых температурах.

Люминесцентные свойства $\text{MeF}_2\text{-TR}^{2+}$, как показал Феофилов [82], существенным образом зависят от относительного положения уровней $4f^n$ и $4f^{n-1}5d$ -конфигураций: 1) если нижайший возбужденный уровень $4f^n$ конфигурации лежит выше нижайшего $4f^{n-1}5d$ уровня, то последний — оказывается излучательным, и люминесценция в этом случае обусловлена разрешенными электродипольными $d-f$ переходами на уровни основной конфигурации $4f$, она характеризуется малой длительностью $\tau \approx 10^{-6}\text{-}10^{-7}$ с и развитой электронно-колебательной структурой спектра (из-за большой разницы в равновесной конфигурации решетки в $4f$ и $4f5d$ -состояниях TR^{2+}); примером этой ситуации служит $\text{MeF}_2\text{-Eu}^{2+}$; $\text{CaF}_2\text{-Sm}^{2+}$; 2) во многих TR^{2+} и MeF_2 возбужденные уровни $4f$ находятся ниже уровней $4f5d$ и являются излучательными; люминесценция в этом случае является магнито-дипольной $f-f$ люминесценцией с большим временем затухания и узколинейчатыми спектрами ($\text{MeF}_2\text{-Ho}^{2+}$, Er^{2+} , Tm^{2+}); 3) возможен промежуточный случай, когда излучательные уровни $4f$ находятся лишь немного ниже — с остояний, люминесценция зависит от относительной заселенности $4f^n$ и $4f5d$ уровней и поэтому при разных температурах может иметь преимущественно $f-f$ характер (Sm^{2+} в SrF_2 , BaF_2).

Оптические свойства Eu^{2+} центра в АГК были исследованы в работах [77, 78]. Спектр поглощения состоит из одной полосы для $\text{NH}_4\text{Cl-Eu}^{2+}$ с максимумом 5,15 эВ и полушириной $\delta = 0,17$ эВ. Это отлично от ЩГК и кристаллов щелочно-земельных фторидов, где наблюдается две полосы поглощения, связанные с расщеплением $5d$ уровня на два подуровня в поле кристалла. Другое отличие заключается в том, что в ЩГК уже при $T = 90$ К в спектрах поглощения проявляется электронно-колебательная структура,

которую связывают с расщеплением $4f^n$ уровня, с колебанием решетки. В $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{Eu}^{2+}$ и в других активированных АГК такого расщепления не наблюдается.

Спектр поглощения кристалла $\text{NH}_4\text{Br}-\text{Eu}^{2+}$ выглядит сложнее. Помимо основной полосы с максимумом 4,85 эВ здесь наблюдаются полосы 5,1 и 5,25 эВ, сильно зависящие от термической обработки кристалла. Аналогичные явления проявляются в NH_4Br и с другими редкоземельными активаторами, что позволяет авторов работы [87] связывать дополнительные полосы поглощения с образованием агрегатов из примесно-вакансионных диполей.

Спектр $\text{NH}_4\text{I}-\text{Eu}^{2+}$ так же, как и в случае $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{Eu}^{2+}$, состоит из одной полосы с максимумом 4,3 эВ. При изменении аниона в ряду $\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$ максимум полосы поглощения Eu^{2+} центра в АГК смещается от 240,7 до 288,5 нм.

Значительный сдвиг активаторных полос поглощения в гомологическом ряду $\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$ авторы [87] объясняют различной степенью «смешивания» волновых функций возбужденного состояния примеси с волновыми функциями анионов, а также из-за значительного изменения постоянной решетки в NH_4I по сравнению с NH_4Cl . Кроме того, расчет общего сдвига возбужденного $5d$ уровня в поле кристалла АГК, выполненный в работе [85], опираясь на теорию возмущения, показал, что в решетке NH_4Cl по сравнению с решеткой NH_4Br сдвиг происходит в коротковолновую сторону. Предполагается, что общий сдвиг $4f$ уровня существенно меньше, чем сдвиг $5d$ -уровня, поэтому полосы поглощения в NH_4Cl должны лежать в более коротковолновой области, чем в NH_4Br , что и наблюдается в эксперименте.

В отличие от спектров поглощения АГК и ЩГК, где для коротковолновых полос наблюдается большое сходство, спектры излучения Eu^{2+} центра в АГК значительно отличаются от таковых в ЩГК. Это свидетельствует о том, что для возбужденных состояний Eu^{2+} центра в АГК заметный вклад вносят и состояния ионов галоида. В гомологическом ряду $\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$ полоса излучения сдвигается вслед за полосами поглощения с ростом температуры в длинноволновую сторону. Спектр возбуждения $\text{NH}_4\text{Br}-\text{Eu}^{2+}$ можно разделить на две области – длинноволновую, состоящую из трех полос (4,85 эВ; 5,1 эВ; 5,25 эВ) и коротковолновую, максимум которой сильно смещается при изменении температуры. Коротковолновая полоса лежит вблизи экситонной полосы поглощения и сопоставляется околоактиваторным экситонам, передающим энергию европию. При возбуждении в длинноволновых полосах наблюдается одна полоса излучения с максимумом 3,0 эВ, которая при нагревании смещается в длинноволновую сторону.

При возбуждении в коротковолновой полосе наряду с указанной полосой излучения наблюдается излучение с максимумом 2,7 эВ. Спектр люминесценции кристаллов йодистого аммония, активированного европием, состоит из одной полосы $E_{\text{max}} = 2,66$ эВ при $T = 80$ К. При увеличении температуры максимум полосы смещается в коротковолновую сторону.

1.4 Оптические свойства и радиационные дефекты в фосфатах калия

Из всех существующих фосфатов щелочных металлов мы ограничимся рассмотрением дигидрофосфата калия (KDP) и метафосфата калия (KPO₃). Данный выбор связан с тем, что в кристаллах KDP аналогично сульфатам щелочных металлов имеются тетраэдрические анионы. Главным структурным отличием является наличие в KDP двух катионных подрешеток, образованных ионами калия и протонами. Метафосфат калия является производным от дигидрофосфата калия. В разделе 1.1 упоминалось, что метафосфат калия получается в результате термической дегидратации кристаллов KDP. Особенностью полученного соединения является существования двух стабильных модификации в сильно перекрывающихся температурных диапазонах. Поскольку мы проводим исследования в области температур 80-350К, то в одном и том же температурном диапазоне KPO₃ может быть в кристаллическом или стеклообразном состояниях. Образование типа структурного состояния определяется условиями термической обработки исходных кристаллов KDP.

1.4.1 Оптические свойства KDP

Монокристаллы таких соединений, как дигидрофосфат калия KН₂РO₄, дигидрофосфат аммония (NH₄)H₂PO₄, их дейтерированные аналоги, ниобат лития и т.д., используются для генерации второй, третьей и четвертой гармоник в лазерной технике [88]. Нелинейные оптические процессы обусловлены нелинейностью поляризации среды под действием интенсивного электромагнитного поля. На кристаллах KDP впервые были разработаны параметрические генераторы, в которой энергия мощной падающей волны с частотой ω_p передается слабым волнам на частотах ω_1 и ω_2 , удовлетворяющим соотношению $\omega_p = \omega_1 + \omega_2$ [89].

Исследования нелинейных оптических свойств KDP ведется до сих пор, хотя о них известно почти пятьдесят лет. Например, в работе [90] изучена нелинейная угловая дисперсия KDP при генерации третьей гармоники. В работе [91] определены квадратичные электрооптические коэффициенты в дигидрофосфате калия.

В связи развитием нанофизики и нанотехнологий ведутся исследования нелинейных оптических свойств с использованием наноразмерных частиц. В работе [92] приводятся результаты по генерации второй гармоники в нанопроволоках KDP и нитрита натрия. Нанопроволоки созданы на основе природных асбестовых нанотрубок из расплава или растворов. Показано, что в этом случае вторая гармоника поляризована и ее интенсивность существенно выше, чем у монокристаллов.

Кристаллы KDP оптически активны (вращении в плоскости поляризации). Установлено, что оптическая активность вдоль направлений «а» и «b» одинакова [93]. В работе [94] проведено исследование оптической активности KН₂РO₄ с примесью ионов K⁺, Rb⁺, NH₄⁺ и AsO₄³⁻. Показано, что кристаллы с

примесными катионами оптически менее активны, чем с примесными анионами.

В работе [95] проведено исследование двухфотонного поглощения для ряда нелинейных кристаллов на длине волны 248 нм, в том числе KDP. Установлено, что для монокристалла KDP длиной 15 мм $\alpha = 0.23 \text{ см}^{-1}$.

Если нелинейные явления в кристаллах KDP хорошо изучены и поняты, то электронный спектр данного соединения практически не изучен. Нет общепринятых данных даже по ширине запрещенной зоны для данного кристалла. Например, в работе [96] сообщается, что край пропускания находится в области 176 нм, т.е. 7.04 эВ. В работе [97, 98] при возбуждении KDP в вакуумной УФ-области спектра при низких температурах обнаружена люминесценция с максимумами при 5.24 эВ и 5.10 эВ. Авторы данной работы связывают это свечение с переходами из низших спин-синглетного и триплетного состояний автолокализованного экситона, расщепленных обменным взаимодействием. В результате дана оценка ширины запрещенной зоны 8.0-8.8 эВ. Это значение существенно превосходит приведенное выше. Монотонное повышение эффективности возбуждения фотолюминесценции при энергиях падающих квантов выше 18 эВ отнесено к проявлению процессов размножения электронных возбуждений. Пороговая энергия размножения электронных возбуждений зависит от соотношения эффективных масс электронов и дырок [99]. Кроме того, эффект размножения электронных возбуждений приводит не к монотонному, а резкому увеличению квантового выхода люминесценции. Выводы работ [97, 98] основываются на том, что зона проводимости в кристаллах KDP формируется электронными уровнями атомов водорода. Это противоречит результатом, приведенным в работе [100, с.224107/5], где показано, что электронная плотность с атомов водорода практически полностью смещена к ближайшим атомам кислорода. Электроны могут локализоваться на протонах, т.е. водород в решетке KDP является ловушкой для электронов. В кристаллах со сложными анионами, например, сульфатах щелочных металлов, верхняя валентная зона и первая зона проводимости формируются электронными уровнями анионов [21]. Автолокализованная дырка в KDP представляет собой квазимолекулярный комплекс (В-радикал), что аналогично сульфатам, возможно, электронные уровни анионов и здесь формируют валентную зону и зону проводимости.

Известно, что вхождение ионов марганца и меди в решетку KDP может быть различным. Для кристаллов KH_2PO_4 с примесью Cu^{2+} наблюдается два типа спектров ЭПР в зависимости от аниона, сопровождающего в растворе ион меди. Наиболее подробно изучен спектр ЭПР иона Cu^{2+} в кристалле KH_2PO_4 [101]. Выяснилось, что при концентрации в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, меньше чем 5 моль% от KH_2PO_4 , ион Cu^{2+} замещает K^+ и одновременно удаляется один из соседних протонов. Это соответствует как бы переходу к соединению CuHPO_4 . При концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ больше чем 5 моль% ион Cu^{2+} все равно замещает K^+ , но из решетки удаляется один из соседних атомов калия. Это уже в пределе должно привести к соединению $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Резкое изменение спектра ЭПР

иона Cu^{2+} происходит, если в исходный раствор добавляется CuSO_4 . В этом случае так же, как и при добавлении в раствор MnSO_4 [102], объяснение вида спектра возможно лишь при допущении, что двухзарядный ион меди входит в этом случае в межузلية кристаллической структуры. Однако, в работах [101, 102] не приводятся данные о способах введения примесных ионов в KDP.

В работе [103] приведен ряд результатов по исследованию смешанных монокристаллов KDP-ADP, активированных ионами таллия. Авторами данной работы установлено, что в кристаллах KDP с примесью ионов таллия при комнатной температуре наблюдаются полосы поглощения в области 206-210 нм и 225-230 нм. В работе [104, 105] приводятся данные по изучению оптических свойств KDP и ADP, активированные ионами Tl^+ . В данной работе с ионами таллия в кристаллах KDP при комнатной температуре связывают полосу поглощения с максимумом при 218 нм. Результаты оптических измерений в работе [104, 105] находятся в хорошем согласии с данными в работе [106]. Однако вопрос о природе наблюдаемых полос поглощения в этих работах не обсуждается. В работе [107] утверждается, что примесная полоса поглощения ионов таллия в матрице KDP является А-полосой.

В работе [108] изучены кристаллы KDP, активированные ионами трехвалентного церия. Установлено, что эти примесные ионы напрямую не встраиваются в решетку дигидрофосфата калия. Их удалось ввести только в виде металлоорганического комплекса. При комнатной температуре наблюдается фотолюминесценция с максимумом при 380 нм.

Анализ литературных данных показывает, что исследования спектрально-люминесцентных свойств кристаллов KDP носит эпизодический характер и направлены на практическое применение. Природа возникающих оптических полос и примесных центров люминесценции остается не установленной. В последнее время появились работы по KDP, выращенным с различными органическими красителями для создания новых лазерных сред (см., например, [109]).

1.4.2 Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов, активированных ионами таллия

Одними из примесных ионов, которыми активировались кристаллы дигидрофасфата калия, являются ионы одновалентного таллия. Ионы Tl^+ относятся к группе ртутеподобных, имеющих на валентной оболочке ns^2 электронов. В настоящее время оптические (или люминесцентные) свойства данной группы ионов наиболее изучены. Поэтому они могут быть использованы в качестве люминесцентных зондов для исследования свойств матричных кристаллов.

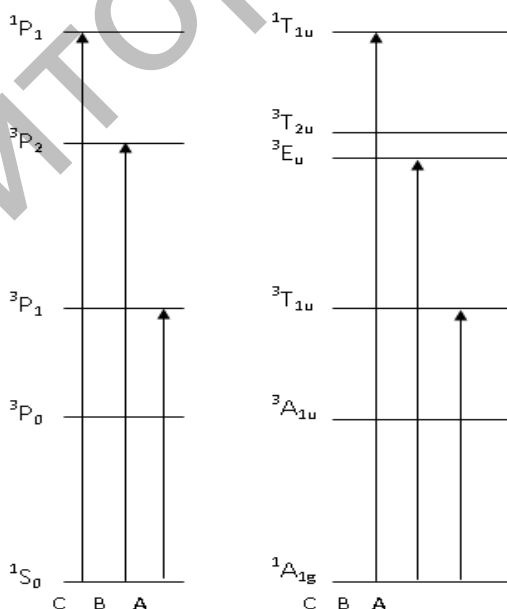
Для кристаллов KH_2PO_4 ионы таллия являются изовалентными примесными активаторами. Спектроскопия его в газовой фазе хорошо известна [110]. Основное состояние иона: $6s^2 - ^1S_0$. Потенциал ионизации равен 6.1083 эВ. Систематика ближайших возбужденных уровней ионов таллия, находящегося в газовой фазе, приведена в таблице 1.1 [110].

Схема расщепления энергетических уровней Tl^+ в свободном состоянии и в полях кубической симметрии приведена на рисунке 1.1 [111].

В настоящее время свойства ртутеподобных ионов наиболее изучены в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК). В спектрах поглощения ЩГК, активированных ртутеподобными ионами, наблюдаются три группы оптических полос. Они получили названия А-, В- и С-полос. По литературным данным [111], например, А-, В-, С- и D-полосы поглощения, наблюдаемые в спектре кристаллофосфора $KCl-Tl^+$, отвечают следующим электронным переходам (указаны максимумы полос при комнатной температуре):

А-полоса:	${}^1A^{1g} \rightarrow {}^3T^{1u} - 5.02 \text{ эВ.}$
В-полоса:	${}^1A^{1g} \rightarrow {}^3E^u; {}^3T^{2u} - 5.96 \text{ эВ.}$
С-полоса:	${}^1A^{1g} \rightarrow {}^1T^{1u} - 6.35 \text{ эВ.}$
Д-полоса:	участвуют состояния типа ${}^1T^{1u}$; на окружающих ионах – околоактиваторное возбуждение.

Первый экситонный пик поглощения кристалла KCl имеет максимум при температуре жидкого азота при энергии падающих квантов 7.76 эВ [112]. Сопряженная А-полоса излучения (${}^3T^{1u} \rightarrow {}^1A^{1g}$) лежит при 4.06 эВ, а С-полоса излучения (${}^1T^{1u} \rightarrow {}^1A^{1g}$) – при 5.0 эВ.



Слева – схема расщепления энергетических уровней свободного иона Tl^+ , справа – схема их расщепления в кристаллических полях кубической симметрии [113].

Рисунок 1.1 – Схемы расщепления

Таблица 1.1 - Низколежащие электронные термы иона Tl^+ [110].

Терм возбужденного состояния	Положение электронного уровня (см ⁻¹)
6p (³ P ₀)	49 448
6p (³ P ₁)	52 390
6p (³ P ₂)	61 722
6p (¹ P ₁)	75 660
7s (³ S ₁)	105 220

Для центров люминесценции в ЩГК (на примере KCl-Tl⁺) модель центра и интерпретация электронно-колебательных полос были даны Зейтцем [114]. Основой для идентификации спектров поглощения служила идея Зейтца о соответствии полос поглощения электронным переходам в свободном ионе. Вильямс [115-120] на примере KCl-Tl⁺ впервые произвел расчет оптических свойств собственно примесного центра малого радиуса с сильным электрон-фононным взаимодействием. В этих работах впервые были получены теоретические потенциальные кривые для основного и возбужденного состояний ртутеподобного центра люминесценции. Расчеты А-полос поглощения и излучения на основании данной теории привели к неплохому согласию с экспериментом. Спин-орбитальное взаимодействие в центрах типа KCl-Tl⁺ подробно рассмотрено Ноксом [121]. В работах [122,123] был проведен квантово-механический расчет для А-полосы в KCl-Tl⁺ с учетом эффекта Яна-Теллера (ЭЯТ), а также рассмотрен ряд оптических проявлений этого эффекта. Наличием эффекта Яна-Теллера для возбужденных состояний удалось объяснить наблюдаемую структуру А- и С-полос поглощения в KCl-Tl⁺ [122]. Наиболее полно центры типа Tl⁺ получили свою теоретическую интерпретацию в работе [124]. В работе [125] приведены результаты исследования кристаллов KI-Tl⁺. Данные сил осцилляторов следующие: переходу ¹A^{1g} → ¹T^{1u} (С-полоса) соответствует сила осциллятора f = 0.80 (λ_{max} = 233 нм), переходу ¹A^{1g} → ³T^{1u} (А-полоса) – f = 0.17 (λ_{max} = 282 нм), переходам ¹A^{1g} → ³E^u и ¹A^{1g} → ³T^{2u} – f = 0.011 (λ_{max} = 244 нм).

В процессе исследования были открыты сложные таллиевые центры, состоящие из двух ионов Tl⁺, близко расположенных друг к другу в решетке кристалла. Согласно результатам работ авторов [122-125] оптические плотности полос поглощения с максимумами вблизи λ = 233 нм, λ = 244 нм и λ = 285 нм линейно зависят от концентрации ионов Tl⁺ в кристалле. Полоса поглощения с максимумом вблизи λ=250 нм квадратично зависит от концентрации ионов Tl⁺. Наибольшую интенсивность имеет полоса с λ_{max}=233 нм (силы осцилляторов 0.80), меньшую интенсивность – полоса λ_{max}=282 нм (силы осцилляторов 0.17) и на порядок меньшую интенсивность имеет полоса с λ_{max}=244 нм. Был сделан вывод, что оптическая полоса с λ_{max}=233 нм

соответствует переходу ${}^1A^{1g}({}^1S^0) \rightarrow {}^1T^{1u}({}^1P_1)$. Полоса поглощения с максимумом при $\lambda_{\max}=282$ нм соответствует запрещенному по спину переходу ${}^1A^{1g}({}^1S^0) \rightarrow {}^3T^{1u}({}^3P_1)$. Самая слабая по интенсивности оптическая полоса с максимумом при $\lambda_{\max}=244$ нм соответствует запрещенному по спину и по моменту переходу ${}^1A^{1g}({}^1S^0) \rightarrow {}^3T^{2u}({}^3P_2)$. Электронный переход ${}^1A^{1g}({}^1S^0) \rightarrow {}^3A^{1u}({}^3P_0)$ не наблюдается. За полосу поглощения с максимумом при $\lambda_{\max}=250$ нм ответственны, по мнению авторов работ [122-125], парные центры Tl^+-Tl^+ .

В работах [125] приведены результаты исследований магнитного кругового дихроизма в кристаллах $KI-Tl^+$, $KBr-Tl^+$ и $KCl-Tl^+$. Измерение спектров магнитного кругового дихроизма в области В-полосы поглощения Tl^+ в хлориде калия показало, что В-полоса имеет синглетную структуру для Tl^+ -центра. Было показано, что В-полоса связана с переходами $(a^{1g})^2 \rightarrow a^{1g}t^{1u}$, причем возбужденное состояние расщеплено вследствие Ян-Теллеровского взаимодействия с неполносимметричными по отношению к положению примесного центра T^{2g} -колебаниями. В-состоянию соответствуют три поверхности адиабатического потенциала, отдельное проявление которых в спектрах зависит от энергетического расстояния между ними. D-полоса поглощения не связана с электронными переходами в примесном центре. Считается, что ее возникновение обусловлено возникновением локальных или квазилокальных электронных уровней в матрице, возмущенной примесным ионом. Наличие D-полос поглощения естественно вытекает из модели поля лигандов.

В работе [112] показано, что в кристаллах $KCl-Tl^+$ и $RbCl-Tl^+$ Tl^+ -центры возбуждаются не только в собственных полосах поглощения, но и горячими электронами проводимости. Горячие электроны проводимости создавались ВУФ-радиацией. Показано, что переходы примесного центра в возбужденные 3P_1 -, 3P_2 - и 1P_1 -состояния обусловлены разными пороговыми значениями энергий квантов возбуждающего облучения.

Аммонийно-галлоидные кристаллы (АГК) являются ближайшим аналогом ЩГК по типам строения кристаллической решетки и химической связи. Для данной группы соединений свойства ионов таллия изучены достаточно подробно [115]. В оптических спектрах АГК, активированных ионами одновалентного таллия, обнаружены А-, В- и С-полосы. В целом поведение и свойства данных примесных ионов в этой матрице аналогичны подобным в ЩГК. Имеется одно качественное различие, связанное с тем, что наиболее интенсивной оптической полосой поглощения в галоидах аммония является А-полоса. А-полоса поглощения связана с частично запрещенным по спину электронным переходом. Увеличение интенсивности данной оптической полосы по сравнению с остальными связывается с влиянием комплексных катионов NH_4^+ [126].

Установлено, что ионы таллия в решетках галоидов щелочных металлов и аммония образуют примесные центры малого радиуса [29, 41, 74].

Среди соединений с тетраэдрическими анионами ионы таллия наиболее полно изучены в сульфатах щелочных металлов. Имеется ряд работ, содержащих результаты по спектрально-люминесцентным свойствам кристаллов $K_2SO_4-Tl^+$.

В работе [127] приведены данные, полученные методами абсорбционной спектроскопии, для кристаллов сульфата калия, активированных ионами таллия. Его монокристаллы были выращены из водных растворов. При введении примеси таллия в спектрах поглощения наблюдаются полосы поглощения с максимумами при $h\nu_m^x \cong 5.75$ эВ и $h\nu_m^x \cong 7.35$ эВ. Они связываются с электронными переходами в Tl^+ -ионе. При оптическом возбуждении кристаллов $K_2SO_4-Tl^+$ в этих полосах поглощения наблюдается внутрицентровая люминесценция. Максимум энергии данного свечения находится при $h\nu_m^l = 4.2$ эВ. С увеличением концентрации ионов таллия появляются дополнительные полосы поглощения в области ~ 5.65 эВ и ~ 4.4 эВ. Интеграл этих полос поглощения зависит от концентрации примесных ионов. В этих полосах возбуждается излучение, максимальное значение энергии которого составляет $h\nu_m^l \cong 3.5$ эВ. Особенностью строения кристаллической решетки сульфата калия является наличие двух неэквивалентных катионных узлов [128]. Авторы [127] предполагают, что полосы поглощения с максимумами при $h\nu_m^x \cong 5.75$ эВ и $h\nu_m^x \cong 7.35$ эВ и излучения при 4.2 эВ соответствуют переходам в ионах Tl^+ в положении K_1 . Полосы поглощения с максимумами при $h\nu_m^x \cong 4.4$ эВ и $h\nu_m^x \cong 5.65$ эВ и излучения при 3.5 эВ соответствуют переходам в ионах Tl^+ в положении K_2 .

В работе [128] установлено, что ионы таллия занимают различные катионные узлы в кристалле сульфата аммония равновероятно. Кристаллические решетки K_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ изоморфны. В сульфате аммония, активированного ионами таллия, наблюдается одиночная полоса поглощения, которая интерпретируется как А-полоса. В работе [129] установлено, что полосы поглощения, которые возникают в сульфате калия при увеличении концентрации количества ионов таллия, обусловлены образованием сложных примесных центров, в частности – димеров. Известно [130], что ионы таллия в матрицах ЩГК и АГК имеют тенденцию к образованию парных центров, спектрально-люминесцентные характеристики которых существенно отличаются от аналогичных характеристик одиночных центров. На основе экспериментальных результатов в работе [130], согласующихся с данными, приведенными в работе [128], показано, что ионы таллия в матрице сульфата калия образуют центры свечения малого радиуса.

В работе [131] приведены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств ртутеподобных ионов, в том числе и таллия, в сложном сульфате $LiKSO_4-Tl^+$. Установлено, что спектры излучения и

возбуждения фотолюминесценции ионов таллия в данной матрице разбиваются на две группы. Это связано с тем, что в кристалле LiKSO_4 имеются два различных катиона, которые занимают различные пустоты, образованные сульфатными анионами. Известно [131], что ионы лития находятся в тетраэдрических пустотах, а ионы калия – в октаэдрических. На рисунке 1.2 представлен спектр поглощения для кристалла $\text{LiKSO}_4\text{-Tl}^+$, измеренный при комнатной температуре [131]. Кривая 1 соответствует содержанию сульфата таллия в исходном маточном растворе в количестве 0.01 моль%, кривая 2 – 0.05 моль%. Наблюдаются три оптические полосы поглощения с максимумами при 5.3 эВ, 5.6 эВ и 5.75 эВ. Полоса поглощения с максимумом при 5.3 эВ связана с А-полосой иона таллия, замещающего литий, а при 5.6 эВ и 5.75 эВ – с А-полосой иона таллия, замещающего калий.

Особенностью кристаллов литий-калий сульфата является наличие в них в температурном диапазоне 80-300К двух полиморфных фазовых переходов [123]. Обнаружено [126, 132], что длинноволновая полоса поглощения ионов таллия в данном кристалле в температурном диапазоне 180-250К, т.е. в сегнетоэлектрической фазе, расщепляется. Это интерпретируется как проявление динамического эффекта Яна-Теллера. Установлено, что и в этой матрице свойства ионов таллия могут быть описаны в приближении примесных центров малого радиуса.

В работе [101] проведены исследования ионов таллия в хлориде аммония в температурном диапазоне 4-60К. В отличие от результатов, приведенных в работах [125, 36], в данном температурном диапазоне обнаружено новая полоса фотолюминесценции с максимумом 4,35 эВ. Она является доминирующей при 13К и в области 20-60К ее интенсивность уменьшается. При этом растет выход фотолюминесценции второй полосы излучения с максимумом 3,37 эВ, ранее хорошо известный. Сложное температурное поведение полос люминесценции объясняется авторами работы [97] на основе предположения о существовании термически активированных безызлучательных переходов среди четырех релаксированных возбужденных состояний.

В работах [83] приводятся результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств моногидратов сульфата лития, активированных ионами таллия. В кристаллах моногидрата сульфата лития, как и в KDP, реализуется водородная связь. При комнатной температуре в области прозрачности $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O-Tl}$ наблюдаются три полосы поглощения с максимумами при 4.02 эВ, 4.45 эВ и 5.2 эВ, связанные с примесными ионами.

При возбуждении этих кристаллов в полосах примесного поглощения наблюдается одна полоса фотолюминесценции с максимумом 3.02 эВ при 80К. Анализ форм оптической полосы излучения был проведен по методу моментов [132]. В результате установлено, что в $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ оптическая полоса ионов таллия в спектре излучения хорошо аппроксимируется Гауссовой кривой. Это позволяет рассмотреть свойства примесного центра люминесценции в

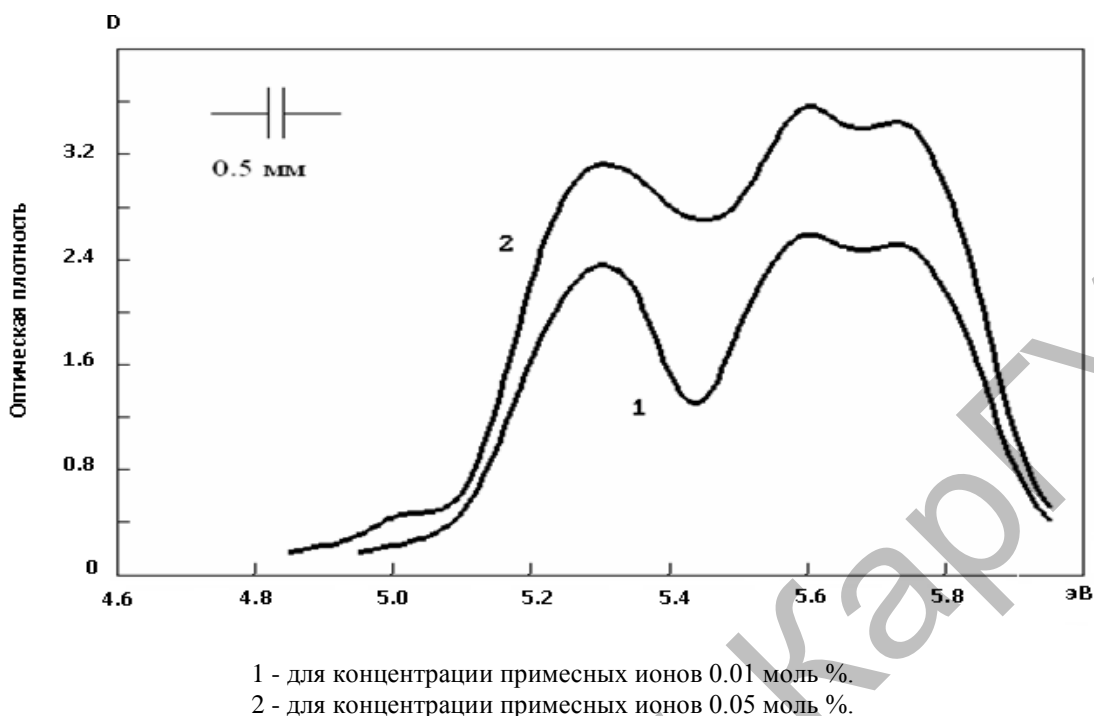


Рисунок 1.2 - Спектр поглощения кристалла $\text{LiKSO}_4 \text{Ti}^+$ при комнатной температуре [94]

гармоническом приближении [132]. В результате установлено, что ионы таллия в матрицах $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и Li_2SO_4 образуют центры свечения малого радиуса. Сравнение свойств примесных центров в кристаллах моногидрата и безводного сульфатов лития, проведенное в работах [131, 133], показали несущественно влияние на них подсистемы кристаллической воды.

1.4.3 Радиационные дефекты в фосфатах и механизмы рекомбинации

Для кристаллов с водородными связями характерными дорадиационными нарушениями кристаллической структуры являются дефекты Бьерума [134]. Они представляют собой вакансию или лишний протон в подсистеме водородной связи [135]. В кристаллах KDP существование этих дефектов показано электрофизическими методами. Кроме люминесценции экситонов в этих кристаллах при температуре жидкого азота обнаружены полосы излучения с максимумами 2.5, 2.8, 3.2, 3.6 эВ [136-138]. По влиянию примесных ионов Mn^{2+} и Cu^{2+} делается вывод о том, что наблюдаемые полосы фотолюминесценции возникают в результате наличия в решетке KDP структурных дефектов Бьерума.

В настоящее время одним из достоверно установленных радиационно-наведенных дефектов в кристаллах KDP является межузельные атомы водорода (см, например, [139]). Его существование доказывается анализом спектров ЭПР. В работе [90] методами квантовой химии показано, что протон, занимающий узел в водородной подсистеме кристаллической решетки KDP, может захватить электрон. В этом случае положение атома водорода в

соответствующем узле кристаллической решетки становится неустойчивым. Он выталкивается в межузлие. В водородной подрешетке кристаллов KDP образуются вакансии, которые можно рассматривать как L-центры. Однако при радиационном образовании L-дефектов комплементарным ему являются не D-дефекты Бьерума, а дефекты U₂-типа.

Межузельные водородные центры обнаружены не только в кристаллах KDP, но и в DKDP [140]. Термические свойства центров типа (H⁰)_i и (D⁰)_i подобны. Сигнал ЭПР этих радиационно-наведенных центров при нагревании уменьшается в области 120К [140, с.6459]. Однако неизвестно с чем это связано. Существует две причины уменьшения интенсивности сигнала ЭПР при нагревании: термический отжиг парамагнитных центров или увеличение вероятности спин-решеточной релаксации.

Методом ЭПР в кристаллах дигидрофосфата калия установлено существование автолокализованных дырок (см., например, [139-141]). В литературе эти дырочные точечные дефекты называются В-радикалами. Свойства и строение автолокализованных дырок в кристаллах KDP и DKDP подобны [141, 142]. В-радикал представляет собой квазимолекулу (H₂PO₄)⁰. Сигнал ЭПР данного центра представляет собой два триплета, центрированных в области значений напряженности магнитного поля 3333 Гаусс и 3363 Гаусс [141, с.1504]. Эффективное значение g-фактора в направлении кристаллографической оси «С» равна 2.0164. Триплетное расщепление происходит в результате свехртонкого взаимодействия неспаренной спиновой плотности с двумя эквивалентными протонами. Сама неспаренная спиновая плотность распределена по двум кислородам, связанных с ближайшими водородами. В работе [142] утверждается, что для наблюдения спектров ЭПР от В-радикалов кристаллы KDP должны облучаться при температурах ниже 77К. Однако в работе [141, с.1504] показано, что при облучении кристаллов KDP при 77К с последующим охлаждением в течении 2.5 минут в парах гелия сигнал ЭПР В-радикалов уверенно регистрируется. Если провести охлаждение облученного ионизирующей радиацией образца после 10 минутной паузы, автолокализованная дырка не регистрируется. Авторы работы [141, с.1504] утверждают, что это связано с термическим разрушением В-радикалов. Однако, в работе [139 с.6459] этими же авторами показано, что сигнал ЭПР от автолокализованных дырок наблюдается при температуре жидкого азота. При нагревании облученных кристаллов убывание сигнала ЭПР В-радикалов происходит 90-140К и выше 150К практически не регистрируется. Предполагается, что в этом температурном диапазоне происходит термический распад этих радиационно-наведенных центров. В [143, с.3370] утверждается, что пик ТСЛ с максимумом при 73К в кристаллах KDP или 70К в ADP возникает в результате термической активации миграции автолокализованных дырок по водородным связям. Рекомбинационная люминесценция возникает в результате взаимодействия мигрирующих дырок с электронными центрами. Природа последних в работе [143, с.3373] не обсуждается.

Приведенные выше литературные данные выявляют существенные противоречия по термической стабильности В-радикалов. Не является установленным механизм распада данного радиационного дефекта. Точно установленным фактом является только структура В-центра – $(\text{H}_2\text{PO}_4)^0$.

Другим парамагнитным дырочным центром, установленным в кристаллах KDP и DKDP, является А-радикал. Впервые сигнал ЭПР данного дефекта был описан в работе [144]. Строение данного центра установлено в работе [145]. Он представляет собой квазимолекулу $(\text{HPO}_4)^-$, т.е. дырочный центр с водородной вакансией. Дырка локализована на кислороде, смежном с водородной вакансией.

Механизмы образования и распада данного радиационного дефекта в литературе не обсуждается. Известно [146, с.6345], что концентрация А-радикалов и межузельных атомов водорода одинаковы. На основании этого в работе [98] утверждается, что А-радикалы и $(\text{H}_i)^0$ -центры образуют комплементарные пары. В принципе это возможно. При ионизации фосфатного аниона электрон захватывается ближайшим к нему протоном. Однако данный механизм противоречит следующим фактам: очевидно, что образование В-радикалов происходит в результате ионизации фосфатных анионов. Если А-радикалы и $(\text{H}_i)^0$ -центры составляют комплементарные пары, то неясны каналы стока для свободных электронов при образовании В-радикалов. Кроме того, в работе [140, с.6459] показано, что сигнал ЭПР от А-радикалов увеличивается в температурном диапазоне 90-140К, т.е. в температурной области убывания сигнала ЭПР от В-радикалов. Это позволяет предположить что А-радикалы являются вторичными дефектами, образующимися на пост-радиационной стадии. На радиационной стадии создание А-радикалов может идти по следующему механизму [85,с.247]:



Ионизация радиационно-наведенных или дорадиационных дефектов Бьерума может приводить к образованию А-радикалов. Реализация данного механизма предполагает, что введение в кристаллическую решетку KDP гетеровалентных примесных ионов, приводящих к возникновению дополнительных водородных вакансий, должно приводить к увеличению вероятности образования А-радикалов. Доминирование этого механизма противоречит экспериментальному факту возрастания соответствующего сигнала ЭПР при нагревании облученных кристаллов KDP. Наиболее вероятным представляется множественность каналов образования данного дырочного центра.

Кроме нового дырочного центра в работе [147, с.49] обнаружены пять различных спектров ЭПР. Их анализ показал, что они связаны с парамагнитным электронно-избыточными центрами, представляющих собой различные модификации иона $(\text{PO}_3)^{2-}$. Авторы статьи [147, с.49] обозначили их как $(\text{PO}_3)_\text{A}^{2-}$, $(\text{PO}_3)_\text{B}^{2-}$, $(\text{PO}_3)_\text{C}^{2-}$, $(\text{PO}_3)_\text{D}^{2-}$ и $(\text{PO}_3)_\text{E}^{2-}$. Возникновение различных модификаций

одного и того же парамагнитного иона в решетке KDP связывается с различной ориентацией относительно кристаллографических направлений и вариаций в ближайшем окружении.

В [147, с.48] образование электронных центров типа $(\text{PO}_3)^{2-}$ приписывается захвату электронов дорадиационными дефектами $(\text{PO}_3)^-$, возникающих в процессе роста кристаллов KDP. Кислородная вакансия должна быть зарядово скомпенсирована водородной или катионной вакансией. Захват электрона на эту вакансию приводит к возникновению искомого центра. Вариации положения водородной или катионной вакансий приводит к возникновению различных модификаций центров, образованных парамагнитными ионами одной природы.

Существование подобных электронных центров в кристаллах дигидрофосфата калия согласуется с результатами работы [140, с. 6459].

В работе [148, с.2661] приведены данные по радиационному окрашиванию ряда нелинейных оптических кристаллов, в том числе и KDP. После облучения при температуре 298К в спектре появляются две полосы 260-270 нм (4.6-4.8 эВ) и 330 нм (3.76 эВ). Понижение температуры до 213К лишь несколько увеличивают оптическую плотность этих полос поглощения. Следствием дальнейшего понижения температуры до 77К являются значительный прирост оптической плотности, а так же появление новой полосы поглощения с максимумом при 460 нм (2.69 эВ).

Авторы работы [148, с.2662] связывают полосу поглощения при 260-270 нм с вакансией протона, связанной с примесным ионом Fe^{3+} , занимающим катионный узел. С учетом вышесказанного данная полоса поглощения обусловлена образованием А-радикалов рядом с примесными ионами трехвалентного железа. Полосу поглощения при 460 нм в работе [148, с.2662] приписывают дырочному центру окраски на немостиговом кислороде в структурной группировке PO_4 . Выше были описаны все дырочные и электронные радиационно-наведенные центры в кристаллах KDP. Дефектов, которым в работе [148, с.2662] приписывают полосу поглощения с максимумом при 460 нм в данных соединениях нет. Наиболее вероятным представляется, что за данную полосу оптического поглощения ответственны В-радикалы, либо какие-то неконтролируемые примеси. В пользу последнего свидетельствует и наличие в образцах ионов железа.

В работе [143, с.3371] в кристаллах KDP наблюдали радиационно-наведенные полосы оптического поглощения с максимумами при 390 нм (3.18 эВ) и 550 нм (2.25 эВ). Предположительно, авторы статьи [143, с.3371] приписали данные полосы поглощения А- и В-радикалам. Эти же две полосы поглощения наблюдались в работе [140, с.6457]. Сопоставление оптических полос поглощения и спектров ЭПР в данной работе показало, что обе они обусловлены образованием в решетке KDP В-радикалов. В работе [144] была обнаружена радиационно-наведенная полоса поглощения с максимумом при 230 нм (5.39 эВ). Было установлено, что данная полоса поглощения не связана с неконтролируемыми примесями в решетке дигидрофосфата калия.

Следовательно, ее появление необходимо приписать какому-либо собственному радиационному дефекту KDP. В [140, с.6457] показано, что при отжиге облученного ионизирующей радиацией кристалла KDP при 140К указанные выше полосы оптического поглощения исчезают, и появляется новая с максимумом при 450 нм (2.76 эВ). В этой работе сделано предположение, что эта наиболее термически стойкая радиационно-наведенная полоса оптического поглощения связана с образованием электронных центров типа $(\text{PO}_3)^{2-}$. Таким образом, сравнение результатов из разных статей показывает плохую сопоставимость полученных результатов по измерениям радиационно-наведенного оптического поглощения. Представляется, что более достоверными результатами являются данные, представленные в работах [140, 143]. Оптическое поглощение, приведенное в работе [148, с.2661], вероятно обусловлено наличием в кристалле KDP неконтролируемых примесей. Косвенные данные об этом содержится в этой статье. Природа оптической полосы поглощения с максимумом при 230 нм в литературе не обсуждается. Как уже говорилось выше, природа происхождения полосы поглощения с максимумом при 2.69 эВ только предполагается.

Таким образом, анализ литературных данных по оптическим и радиационным свойствам кристаллов KDP и родственным им соединениям показывает их не достаточную изученность. В данных кристаллах имеется не большое число публикаций о свойствах примесных центров. В настоящее время в кристаллах дигидрофосфата калия различными методами установлены ряд радиационных дефектов. Однако, механизмы их образования и рекомбинации практически не обсуждаются. Единственный механизм, который изучен и представляется достаточно обоснованным, является захват электронов мостиковыми протонами с последующей безактивационным уходом атомов водорода в межузлия [100]. Очевидно, В-радикалы, представляющие собой автолокализованные дырки $(\text{H}_2\text{PO}_4)^0$, возникают в результате ионизации анионов. В литературе образование А-радикалов, представляющих собой локализованные дырки с водородной вакансией, связывается с ионизацией L-дефектов, которые имеют до радиационную природу, либо возникают при захвате протонами электронов. Эти процессы реализуются только на стадии облучения кристаллов ионизирующей радиацией. Однако, известно [140], что А-радикалы формируются на пост-радиационной стадии. Данные процессы в литературе не обсуждаются. Для кристаллов KDP нет научно обоснованных модельных представлений о механизмах рекомбинационных процессов, кроме общих заявлений о рекомбинации электронов и дырок без уточнения природы их носителей.

В метафосфате калия природа радиационных дефектов изучена недостаточно. Основные результаты были получены методом ЭПР. В настоящее время точно установлено существование дырочных центров типа PO_3^0 в кристаллическом полифосфате [143] и стеклообразном метафосфате калия [150, 151]. В стеклообразном KPO_3 обнаружено несколько разных спектров ЭПР от парамагнитных центров типа PO_3^0 . Их различия связаны с тем,

что дырка локализуется на Р-О связях с различными ориентациями. Это возможно, поскольку в стеклообразном состоянии полимероподобные анионные цепи, характерные для кристаллической структуры, распадаются на отдельные анионы и на короткие цепи.

Очевидно, что образование PO_3^0 при облучении образцов ионизирующей радиацией происходит за счет ионизации анионов. Образование и накопление при облучении дырочных центров предполагает существования в метафосфате калия каналов для стока свободных электронов. Однако, литературных данных об электронно-избыточных центрах в метафосфате калия нам не известны.

Выше упоминалось о создании в кристаллах KDP дефектов PO_3^{2-} [144]. В этой работе предполагается, что они возникают в результате захвата ионами PO_3^- свободных электронов. Авторы работы [144] предполагают, что ионы PO_3^- являются до радиационными дефектами кристаллической решетки KDP, и они возникают на стадии роста монокристаллов. Возможно, ионы PO_3^{2-} являются электронными центрами в метафосфате калия.

Таким образом, механизмы образования и рекомбинации радиационных дефектов в метафосфате калия практически не изучены. Влияние ионов переходных металлов на радиационно-стимулированные процессы в дигидрофосфате и метафосфате калия изучались эпизодически.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основными объектами исследования являются чистые и активированные ионами переходных и редкоземельных металлов сульфат, дигидрофосфат и метафосфат калия. В данном разделе описаны способы приготовления образцов и методы физического эксперимента.

2.1 Методика приготовления объектов

В настоящее время значительно возросла потребность в крупных оптически совершенных кристаллах дигидрофосфата калия. В современных приборах нашли применение разнообразные монокристаллические элементы из KDP, обладающие сравнительно большими значениями коэффициента линейного электрооптического эффекта r_{63} , нелинейной оптической восприимчивости χ_{36} и определенным направлением синхронизма для удвоения частоты излучения лазеров на неодиме ($\lambda = 1060$ нм). Большие бесцветные монокристаллы KDP могут быть легко выращены из водных растворов, причем применяется главным образом метод медленного испарения насыщенного раствора при постоянной температуре. Кристаллы KDP обладают призматическими габитусами, вытянуты вдоль направления $\{001\}$ и имеют относительно развитые грани $\{100\}$ и $\{101\}$ [13, с.76].

Вырастить крупные оптически совершенные кристаллы из водных растворов практически невозможно в случае присутствия ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} . Наличие в растворе даже сравнительно небольшого количества этих примесей (10^3 - 10^4 мол. %) вызывает интенсивный захват их гранями кристалла, в результате чего качество кристалла ухудшается [152].

Рост монокристаллов KN_2PO_4 производился из насыщенных водных растворов методом изотермического испарения растворителя при температуре 40°C . Данные температурные условия роста взяты из работы [153]. Радиационно-стимулированные процессы очень чувствительны к присутствию различных примесей. Для того чтобы уменьшить влияние неконтролируемых примесей исходное сырье подвергалось двух- или трехкратной перекристаллизации. Это приводило к дополнительной очистке. При перекристаллизации для дальнейшей работы брались кристаллы, выпавшие из второй трети исходного раствора. Плохо растворимые примеси в основном выпадают при испарении первой трети исходного раствора, а легко растворимые остаются в последней трети. В результате такой подход позволяет существенно уменьшить содержание примесей. Из насыщенного раствора KDP через 10-12 суток были получены кристаллы размером от 5 мм до 40 мм. Размеры полученных кристаллов сильно варьируются в зависимости от добавляемых в исходный раствор примесей.

Для получения соли Курроля монокристаллические образцы подвергались термической обработке при 350°C и выше. Как указывалось, при этих температурах происходит полная дегидратация KDP. В результате получают порошкообразные образцы соли Курроля – KPO_3 . При высокотемпературном

отжиге KDP и быстром охлаждении соль Курроля получается в стеклообразном состоянии, при термообработке при 350°C – кристаллическая. Тип структуры полученного метафосфата калия контролировался рентгенофазовыми методами на установке ДРОН-4. Об образовании стеклообразного состояния свидетельствовало диффузное рассеяние рентгеновских лучей, практически без ярко выраженных дифракционных максимумом. Термическая обработка активированных монокристаллов KDP приводит к получению активированных солей Курроля.

Растворы для выращивания монокристаллов K₂SO₄, активированных ионами переходных металлов приготавливались из реактивов марки «осч» и дистиллированной воды. Кристаллы выращивались из насыщенных водных растворов методом медленного испарения растворителя при температуре 40°C. Известно, что кристаллы сульфата калия, выращенные из водных растворов изотермическим испарением при температуре 40°C не являются кристаллогидратами. Условия роста кристаллов сульфата калия повторяют те, которые были использованы в работе [154,155].

Активированные монокристаллы получены при добавлении в исходный раствор растворимых солей металлов. Количество активатора, добавляемого в раствор, определялось по формуле:

$$m_1 = m_2 \frac{M_1 n}{M_2 (100 - n)}, \quad (2.1)$$

где m_1 и m_2 – соответственно массы активатора и основного вещества, M_1 и M_2 – соответственно молярные массы активатора и основного вещества, n – необходимый молярный процент активатора в оптическом диапазоне спектра. Обычно, концентрация добавляемых в исходный раствор примесей составляла 0.1 моль %. Если концентрация примесей была больше или меньше в тексте это будет указано.

2.2 Оптические методы исследования

Из оптических методов исследования веществ в нашей работы использованы измерение спектров поглощения, возбуждения и излучения люминесценции при различных температурах.

Спектры поглощения кристаллов и спектры дополнительного поглощения в области 200-800 нм измерялись фотоэлектрическим методом на спектрофотометре СФ-16 по стандартной методике [156, 157] (см. рис. 2.1). Измерения оптической плотности кристаллов проводились относительно воздуха. Спектры дополнительного поглощения измерялись относительно необлученного кристалла. В ряде случаев эти измерения проводились относительно облученных кристаллов. Последнее проводилось для изучения влияния ионизирующей радиации на примесное поглощение. Для измерения спектров поглощения из монокристаллов готовились плоскопараллельные пластинки толщиной в пределах 0.4 мм. Поверхность пластин полировалась на

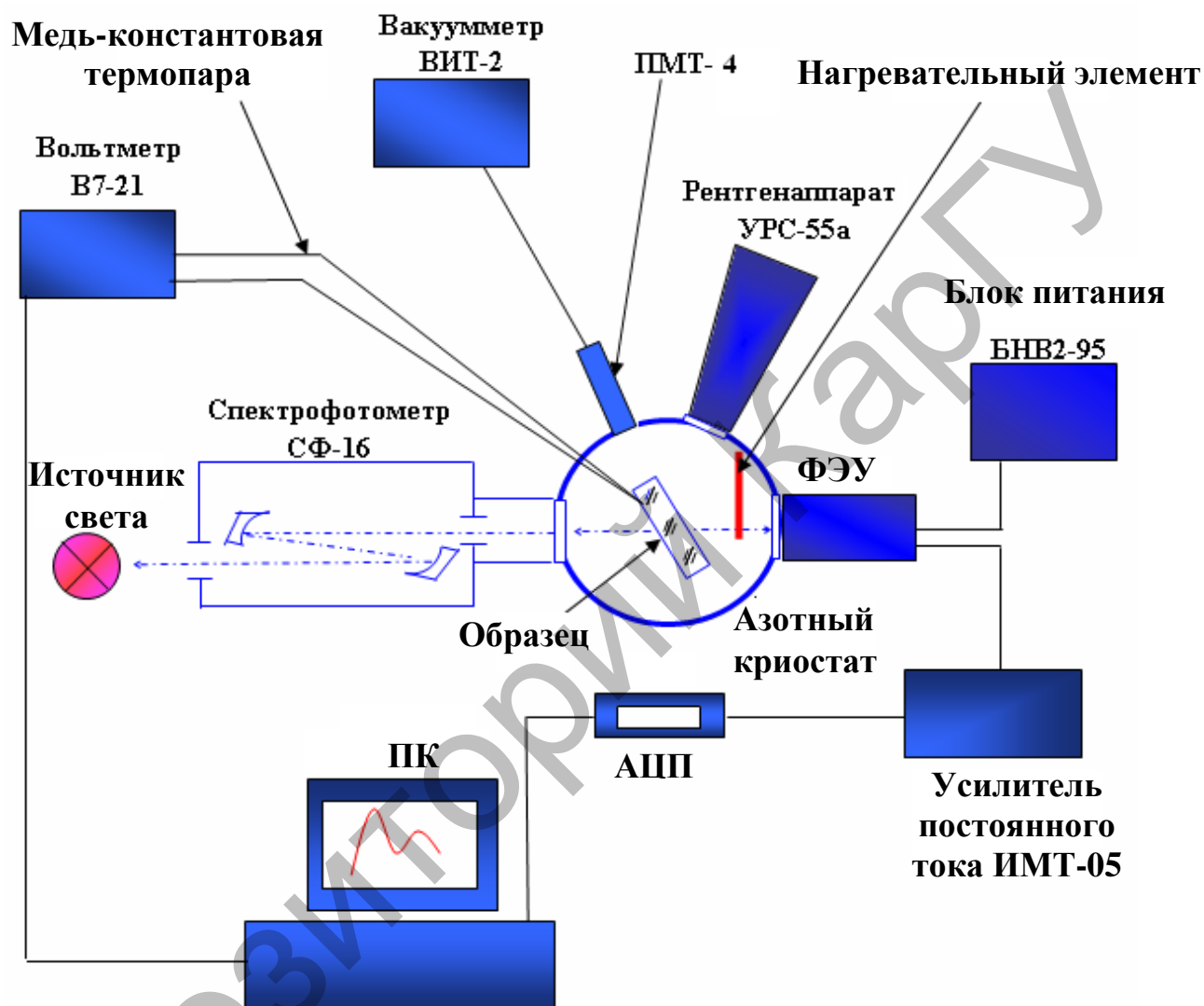


Рисунок 2.1– Блок-схема установки для измерения спектров поглощения вещества при разных температурах

смоченной дистиллированной водой фильтровальной бумаге. Измерения спектров поглощения проводилось в температурном диапазоне 80-300К. Для измерения в этом температурном диапазоне образец помещался в криостат, имеющий кристаллодержатель в виде прямоугольного параллелепипеда с двумя взаимно перпендикулярными отверстиями. В конструкции криостата предусмотрена возможность поворота кристаллодержателя относительно вертикальной оси, что позволило проводить относительные измерения. Измерения спектров поглощения при комнатной температуре проводились при установке образца в специальную ячейку.

В качестве источника света использовались, в зависимости от спектрального диапазона, лампа накаливания или водородная лампа ДДС-30. Все спектры поглощения приводятся в виде зависимости оптической плотности от энергии квантов падающего света.

Во всех оптических измерениях объект исследования помещался в азотный криостат с кварцевыми окнами.

Для облучения рентгеновскими лучами в криостате имеется бериллиевое окно. Температура регистрировалась дифференциальной медь-константановой термопарой. Термическая стабилизация или измерения в режиме охлаждения

2.3 Экспериментальная установка для изучения рекомбинационной люминесценции и методика определения доз облучения

Рекомбинационные процессы по механизму традиционно подразделяются на электронные, дырочные и электрон-дырочные в зависимости от подвижной компоненты. Существует еще туннельный рекомбинационный процесс. Его легко отделить от остальных, поскольку интенсивность рекомбинационной люминесценции не зависит от температуры.

Метод термостимулированной люминесценции (ТСЛ) является одним из основных способов исследования центров, образованных ионизирующей радиацией в кристаллах. Основными параметрами, характеризующими роль ловушек в кинетике ТСЛ, являются: глубина ловушек, эффективное сечение захвата носителей ловушек и плотность уровней ловушек.

Для определения этих параметров захвата с помощью измерения кривых термовысвечивания разработано и успешно применяется много различных методов [158-161]. Изучение только кривых ТСЛ не дает возможности получения всей информации о микроструктуре центров в кристалле.

Полной теории ТСЛ в настоящее время нет. Кривые термовысвечивания интерпретируются феноменологически на основе статистических моделей. С помощью такой теории можно описать только перераспределение носителей по уровню ловушек в запрещенной зоне, происходящее во время нагрева образца [99]. В этом случае необходимо знать только параметры сечений захвата и рекомбинации.

Реальные кристаллы обычно содержат целый ряд центров захвата, и каждый кристаллофосфор характеризуется целым набором уровней захвата.

Для определения глубины ловушки применяется метод «начального разгорания», предложенный Гарликом и Гибсом [158].

Достоинством этого метода является его независимость от порядка кинетики рекомбинационного процесса. Разгорание свечения происходит по экспоненциальной зависимости, т.е.

$$I(T) \sim \exp(-E/kT), \quad (2.2)$$

поэтому графики зависимости $\ln(I)$ от обратной температуры ниже температуры максимума термовысвечивания T_m имеют вид прямых, тангенсы углов наклонов которых равны E/kT .

На рисунке 2.2 приведена блок-схема установки измерения спектров ТСЛ. В состав этого устройства входят следующие блоки: компьютер, азотный криостат с исследуемым образцом, вакуумметр ВИТ-2, монохроматор МУМ-2, фотоэлектронный умножитель ФЭУ-39, усилитель постоянного тока ИМТ-05, реверсивный двигатель, источник питания БНВ2, рентгенаппарат УРС-55а, аналого-цифровой преобразователь (АЦП), медь-константовая дифференциальная термопара, универсальный вольтметр В7-21.

Объект исследования помещался в криостат, охлаждался до температуры жидкого азота и облучался рентгеновскими лучами через бериллиевое окно аппарата УРС-55а. Рентгеновская трубка была с молибденовым антикатодом, ток в трубке менялся в пределах 1-10 мА, напряжение – 35 кВ.

При измерении кривых термовысвечивания поддерживалась постоянная скорость нагрева в 0.15 град/с, которая контролировалась с помощью дифференциальной медь-константановой термопары, один спай которой находился на образце, другой в сосуде с тающим льдом. Сигнал с термопары подавался на цифровой вольтметр.

Свечение кристаллофосфора регистрировалось фотоэлектронным умножителем ФЭУ-39, сигнал которого поступал на вход усилителя постоянного тока, затем через АЦП записывался и обрабатывался компьютером.

Для исследования спектрального состава пиков ТСЛ использовался монохроматор МУМ, который размещался между криостатом и ФЭУ. При достижении необходимой температуры запускался двигатель, с помощью которого проводилась развертка спектра излучения по длинам волн. По этой экспериментальной схеме измерялся и спектральный состав излучения рентгенолюминесценции, т.е. излучения при непрерывном возбуждении кристалла рентгеновскими лучами.

В ряде экспериментов термостабилизация при промежуточных температурах выше 80К и ниже комнатной достигалась управлением подачи паров азота в криостат.

В приведенных в данной работе рисунках кривые термовысвечивания даны в виде зависимости интенсивности люминесценции в относительных

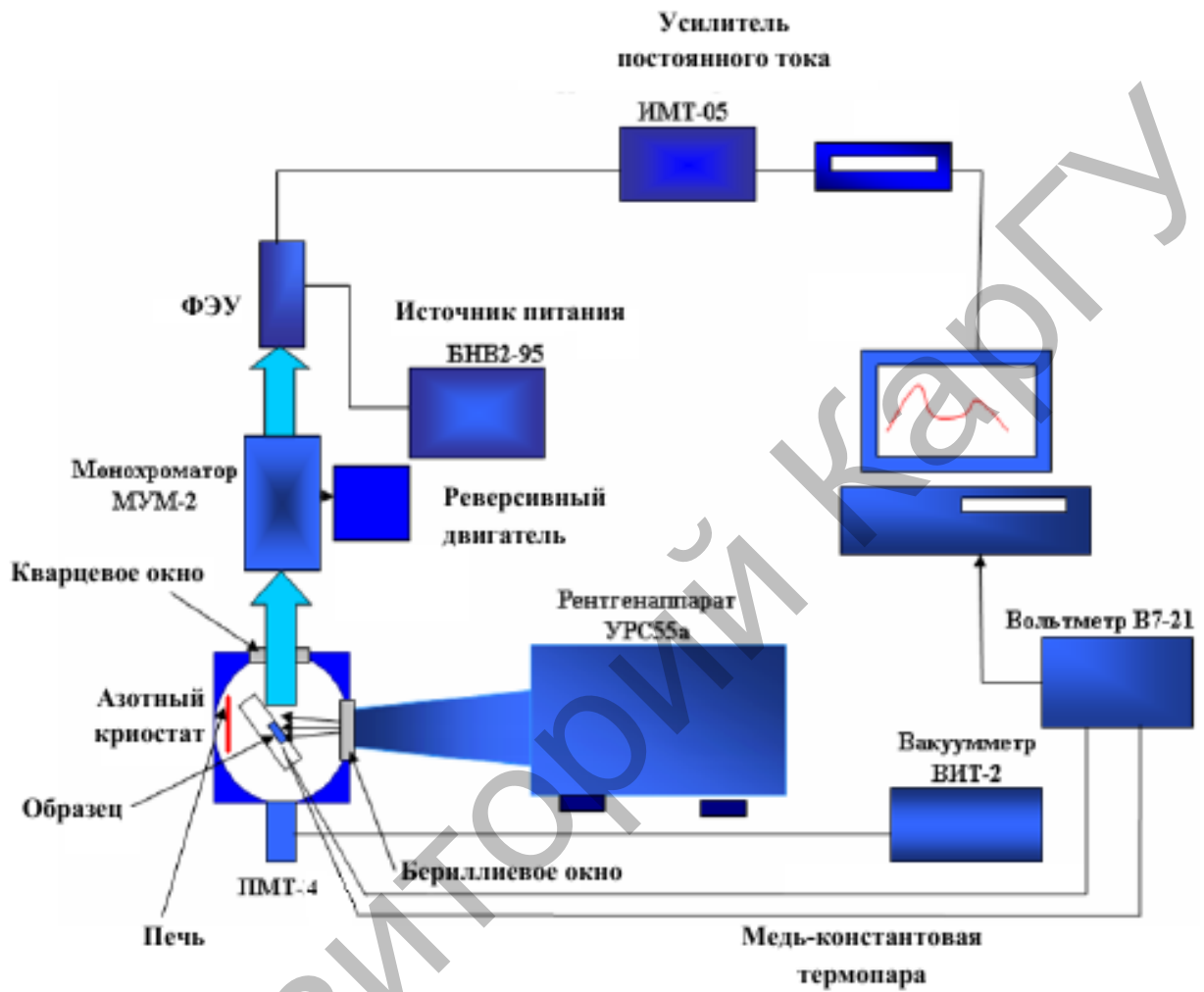


Рисунок 2.2 – Блок схема установки измерения спектров ТСЛ

единицах от температуры в Кельвинах.

Для определения поглощенных доз рентгеновского излучения нами использовался химический дозиметр. В химических дозиметрах для определения поглощенной дозы излучения используются измеримые изменения в химическом составе веществ (твердых, жидких, газообразных), вызванные ионизирующим излучением. Между поглощенной дозой и измеряемой характеристикой радиационно-химической реакции существует соотношение, эквивалентное основному уравнению ионизационной дозиметрии [162, с.43].

Выход радиационно-химической реакции определяют отношением N_c/W_D , где N_c – число молекул химического соединения, претерпевших изменения (превращенных) под действием излучения, а W_D – энергия, переданная веществу. Радиационно-химический выход принято описывать величиной G – числом превращенных молекул на 100 эВ переданной веществу энергии. Однако не каждая радиационно-химическая реакция с известным значением G пригодна для химической дозиметрии.

К дозиметрической системе предъявляются такие требования, как простой состав, устойчивость в необлученном состоянии, независимость G от поглощенной дозы и температуры, простота и точность аналитического определения компонентов, отсутствие эффектов радиационного последствия.

Для расчета поглощенной дозы (в Гр \cdot эях) следующее выражение:

$$D = 9,65 \cdot 10^6 \frac{\lg(\Phi_0 / \Phi)_\lambda}{\varepsilon_\lambda G \rho d}, \quad (2.5)$$

где ε_λ измеряется в $\text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$, G – в $(100 \text{ эВ})^{-1}$, ρ – в $\text{г}/\text{см}^3$, d – в см.

Наиболее изученной химической дозиметрической системой является ферросульфатный дозиметр Фрике [162, с.43]. Его действие основано на радиационно-химическом окислении ионов Fe^{2+} в кислородсодержащем сернокислом растворе. В обычном исполнении стандартный раствор Фрике (плотность $\rho=1.024 \text{ г}/\text{см}^3$ при 25°C) состоит из: $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ или FeSO_4 в количестве 10^{-3} М , NaCl в количестве 10^{-3} М , H_2SO_4 в количестве 0.4 М и дистиллированной воды.

Раствор должен быть насыщен воздухом. Облучение осуществляется в тонкостенных кварцевых или стеклянных ампулах.

Показания дозиметра не зависят от мощности поглощенной дозы излучения вплоть до $10^5 \text{ Гр} \cdot \text{с}^{-1}$. Точность измерения дозиметра Фрике примерно $\pm 5\%$ [162, с.43].

Стандартный раствор радиационно-химического дозиметра Фрике облучался рентгеновскими лучами в тонкостенной кварцевой кювете. Концентрация ионов Fe^{3+} определялась спектрофотометрически на длине волны 304 нм. Поскольку ферросульфатный дозиметр Фрике пригоден для

определения поглощенной дозы излучения в диапазоне 20-400 Гр нами подбиралась соответствующая экспозиционная доза облучения.

В результате проведенных измерений определено, что мощность дозы облучения от рентгеновского аппарата УРС-55а с рентгеновской трубкой с медным антикатодом при напряжении 35 кВ и при токе 10 мА составляет $150 \pm 10 \text{ Гр} \cdot \text{с}^{-1}$.

Раньше при измерении кривых ТСЛ в состав устройства входил самописец КСП-4. При этом обработка результатов была сложной и уходило много времени. В настоящее время вместо него используется компьютер. Сигнал вышедший из усилителя передается в компьютер через АЦП. Для обработки сигналов была написана программа «АЦП 1.2» на языке «Delphi» [163, 164] (см. рис. 2.3).

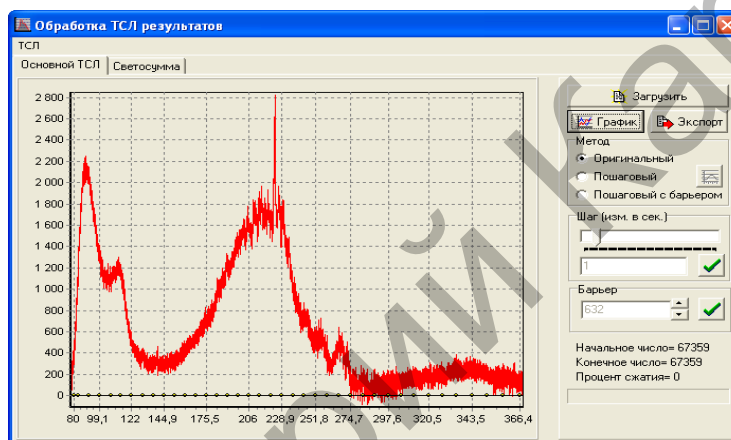


Рисунок 2.3 – Окно для обработки ТСЛ результатов

В оптических методах исследования и при измерении кривых ТСЛ точность измерений определяется фотоэлектрическим каналом регистрации. На рисунке 2.4 приведена кривая ТСЛ для метафосфата калия в кристаллическом

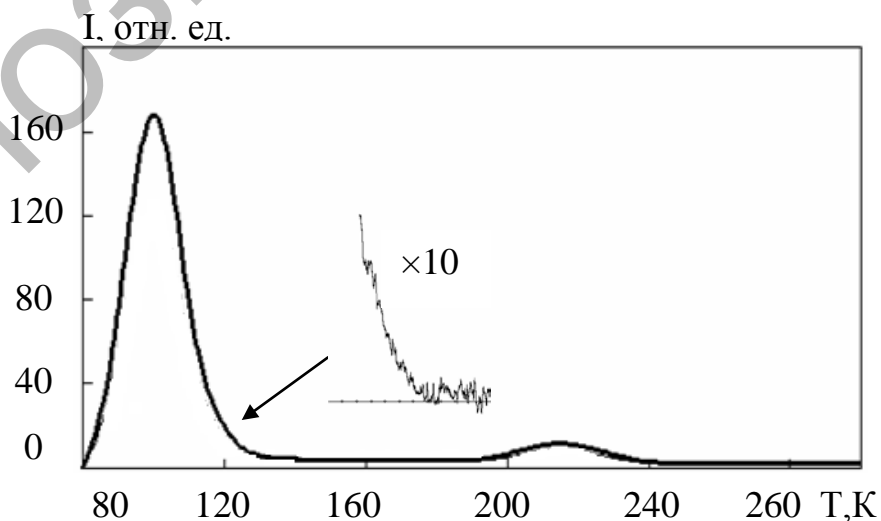


Рисунок 2.4 - Кривая ТСЛ метафосфата калия в кристаллическом состоянии

состоянии. На сноске показана часть сигнала с увеличением 10, которая подвергалась обработке. При регистрации сигнала число измерений, задаваемое программно, составляло 1000 в одну секунду. Обработка сигнала проводилась по методу сглаживающих кубических сплайн-функций. Оценка относительной ошибки, проведенная по отклонению каждого значения измеряемой величины в области максимума наименьшего пика от значения сплайн-функции, составляет не более 5 %.

2.4 Квантово-химические методы исследования

В физике твердого тела широко используются молекулярные модели для расчета электронной структуры. Принципиальная возможность их применения обусловлена тем, что при расчетах электронной структуры как молекул, так и кристаллов рассматривают систему электронов и ядер, взаимодействие которых определяет свойства молекул и кристаллов.

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о наличии корреляций между физическими свойствами и химическим составом кристалла, между свойствами твердых тел и молекул с аналогичными характеристиками химических связей. Для ряда полупроводников обнаружено, что температурный ход электропроводности сохраняется как в твердом, так и в жидком состоянии. Повышение температуры, связанное с изменением ближнего порядка (координационного числа, характера химической связи), вызывает резкое изменение в величине электропроводности и её температурной зависимости. Изменение ближнего порядка, в отличие от изменения дальнего порядка, существенно отражается на свойствах полупроводников [165]. В кристаллах, как и в молекулах, важную роль играет ближний порядок, то есть характер взаимодействия атомов с несколькими ближайшими соседями. Как отмечено в работе [165, с.12] «объединяет кристаллы и молекулы ближний порядок, а различает группа симметрии».

Модель молекулярного кластера для физически выделенных объектов кристаллической решетки представляется вполне естественной. Более того, она становится необходимой при рассмотрении заряженных или низкосимметричных объектов в кристалле, когда другие методы либо неприменимы, либо трудно реализуемы из-за необходимости рассмотрения слишком больших квазимолекул.

В кристаллах с ковалентным характером химической связи выбор квазимолекулы и применимость самой модели молекулярного кластера являются проблематичными. Для большинства ионных кристаллов результаты, полученные по модели молекулярного кластера, являются разумными и позволяют получить полезную информацию. В работе [166] приводится исследование примесного центра в кристалле хлорида калия, проведенное по моделям молекулярного кластера и КРЭЯ. Обе модели приводят к практически одинаковым результатам, которые согласуются с результатами, полученными по методу функций Грина.

К молекулярной модели применяют современные расчетные схемы квантовой химии. При этом удается описать локальные свойства твердых тел: перераспределение электронной плотности вокруг отдельного атома, характер его взаимодействия с ближайшими соседями и т.д. [167]. Молекулярные модели позволяют глубже понять природу и свойства дефектов [166-171]. В квантовой химии разработаны полуэмпирические расчетные схемы, основанные на приближении МО ЛКАО (молекулярная орбиталь — линейная комбинация атомных орбиталей), широко применяемые для молекул.

Применение квантово-химических методов расчета для ионных кристаллов со сложными катионами и (или) анионами открывает новые возможности. Образование радиационных дефектов в таких кристаллах во многом определяется процессами распада анионных или катионных комплексов. Квантово-химические расчеты позволяют понять электронную и геометрическую структуру дефектов, а также получить принципиально новую информацию о механизмах их образования и преобразования. Процессы распада катионного или анионного комплексов в результате какого-либо внешнего воздействия происходят за времена порядка внутримолекулярных колебаний. Кинетика образования радиационных дефектов в твердых телах экспериментально исследуется методом абсорбционной спектроскопии временного разрешения. В настоящее время возможно проведение исследований в пикосекундном диапазоне. Преддефектные состояния, обладающие более короткими временами жизни, экспериментально не могут быть зарегистрированы. Квантово-химическое моделирование в настоящее время, видимо, является единственным возможным способом получения соответствующей информации. Анализ и сопоставление результатов расчетов и моделирования и физических экспериментальных результатов позволяет установить механизмы радиационно-стимулированных процессов. Квантово-химические расчеты позволяют прогнозировать явления, которые могут быть проверены экспериментально. Таким образом, машинное моделирование процессов, которые экспериментально не могут быть наблюдаемы, и направленный эксперимент, основанный на анализе результатов расчетов, позволяют создавать физически обоснованные модели процессов.

В данной работе в качестве основной расчетной схемы взят современный полуэмпирический метод MNDO [172]. Уравнение схемы MNDO можно получить из выражений, характеризующих общий метод МО ЛКАО Хартри-Фока [166, 173, 174]. Выбор расчетной схемы обусловлен тем, что метод MNDO хорошо описывает геометрическую структуру молекул, теплоту образования, потенциал ионизации, дипольный момент, стабильность радикалов, теплоту реакций и другие параметры, связанные с перечисленными в работе [172, с.39]. Накопленный опыт использования данной расчетной схемы показывает, что из современных полуэмпирических методов метод MNDO является наиболее успешным для расчета энергетических параметров. Расчеты проводились с применением пакета квантово-химических программ типа MORAC.

В приближении МО ЛКАО каждый электрон описывается нормированной молекулярной орбиталью, представленной в виде линейной комбинации атомных орбиталей:

$$\phi_p(i) = \left(1/\sqrt{N_p}\right) \sum_k c_k^p \phi_k(i), \quad (2.3)$$

где функции $\phi_k(i)$ - индивидуальные атомные орбитали базисный набор), а c_k^p — вариационные параметры. В качестве базисных волновых функций берутся волновые функции только валентных электронов в виде слэйторовских экспонент. В методах MNDO, MINDO показатель экспоненты является подгоночным параметром.

В результате выражение для полной энергии молекулы имеет вид:

$$E = \sum_{A < B} \sum \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \sum_k \sum_i P_{ki} \left[H_{hi} + \frac{1}{2} \sum_m \sum_n P_{mn} \left(\langle ki/mn \rangle - \frac{1}{2} \langle kn/im \rangle \right) \right]. \quad (2.4)$$

Члены этого выражения, соответствующие отталкиванию ядер, а также одноэлектронные члены H_{ki} и межэлектронные взаимодействия могут быть найдены прямыми вычислениями, как это делается в неэмпирических (ab initio) методах, либо оценены приближенно, из значений энергии ионизации и сродства электрона. Из последнего возникают различные вариации полуэмпирических методов.

Минимизация полной энергии приводит к системе уравнений

$$\frac{dE}{dc_k^p} = \sum_i c_i^p \left(F_{ki} - E^p S_{ki} \right) = 0 \quad (2.5)$$

Чтобы эти уравнения имели нетривиальные решения, должно выполняться условие равенства нулю детерминанта, составленного из коэффициентов при неизвестных.

$$\left| F_{ki} - E^p S_{ki} \right| = 0. \quad (2.6)$$

Решение полученного секулярного уравнения позволяет получить энергии E^{*3} каждой молекулярно орбитали. Подстановка этих энергий в систему линейных уравнений (2.6) с учетом условий нормировки

$$N = \sum_k \sum_i c_k c_i S_{ki} = 1. \quad (2.7)$$

и требования ортогональности орбиталей позволяет определить искомые вариационные параметры c и величины P_{ki} , описывающие электронное распределение в молекуле. В итоге решается задача по отысканию собственных значений и функций для исходного гамильтониана.

Методом квантовой химии нами проводилось компьютерное моделирование геометрической структуры дефектов и их миграции дефектов в кристаллической решетке метафосфата калия.

При моделировании строения дефектов или экситонов проводилась оптимизация изучаемых комплексов по длинам связи, валентным углам и распределению электронов по атомам. Оптимизация проводилась методом градиентного спуска при нахождении минимума по энергии. Точность составляла 10^{-4} эВ.

3 РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ K_2SO_4 , АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

3.1 Оптические свойства K_2SO_4 , активированных ионами переходных металлов

Ионы переходных металлов имеют незаполненную d-оболочку. Интерес к материалам, активированным подобными элементами, связан с развитием лазерной техники. Например, интенсивно исследуются кристаллы и стекла, активированные ионами титана [175, 176]. Кристаллы сульфата калия удовлетворяют большинству требований, предъявляемых к кристаллическим лазерным матрицам. Рассмотрим полученные нами спектроскопические характеристики монокристаллов сульфата калия с примесью двухвалентных ионов кобальта, никеля или марганца.

В сульфате калия наиболее изученными примесными ионами с незаполненной валентной d-оболочкой являются ионы двухвалентной меди - Cu^{2+} . Результаты подобных исследований приведены в работах [33,61].

Спектр поглощения монокристалла $K_2SO_4-Cu^{2+}$ имеет две полосы поглощения: интенсивная коротковолновая полоса с максимумом при 5.17 эВ и менее интенсивная широкая бесструктурная полоса в области от 1.03-1.91 эВ. Длинноволновая полоса связана с d-d переходами, т.к. энергетическое положение полосы близко к положению полос d-d переходов иона Cu^{2+} в различных матрицах [177-183]. Результаты работы [33] показывают, что данные полосы поглощения обусловлены наличием в кристаллах сульфата калия одиночных примесных центров, образованных ионами двухвалентной меди. Положение максимума примесного поглощения 5.17 эВ наблюдается при комнатной температуре. При 80К эта оптическая полоса имеет максимум при 5.32эВ. При оптическом возбуждении монокристаллов $K_2SO_4-Cu^{2+}$ в коротковолновой полосе поглощения фотолюминесценция не обнаружена.

Электронная структура иона $Cu^{2+} - 3d^9$. В $3d^9$ – конфигурации свободного иона основной терм 2D . Ближайшие возбужденные термы происходят из конфигурации $3d^8 4s^1(^4F)$. Энергия необходимая для перехода $^2D \rightarrow ^4F$ в свободном ионе 7.54 эВ. Известно, что из всех ионов группы железа Cu^{2+} имеет наибольший коэффициент спин-орбитального взаимодействия. Одноэлектронная константа спин-орбитального взаимодействия для свободного иона $Cu^{2+} \zeta = 830 \text{ см}^{-1}$ [175].

Сайт-симметрия ионов Cu^{2+} в кристаллах сульфата калия $C_s(\sigma_h; E)$ с двумя неприводимыми представлениями A' и A'' . Теоретико-групповой анализ, проведенной в работе [33], показал, что терм 2D при снятии орбитального вырождения в представлении осуществляемом C_s распадается на $3A'$ и $2A''$, терм 4F распадается на $3A'$ и $4A''$. Наличие вакансии сильно связанной с ионами Cu^{2+} дополнительно понижает сайт-симметрию. Ионы группы железа обычно рассматриваются в средних кристаллических полях. Это рассмотрение позволило в работе [33] сделать вывод, что интенсивная коротковолновая полоса поглощения при 5.17 эВ в кристаллах $K_2SO_4-Cu^{2+}$ обусловлена

электродипольными переходами между уровнями, образованными из термов 2D и 4F иона Cu^{2+} .

Спектры поглощения кристаллов $K_2SO_4-Co^{2+}$ приведены в работе [8] и показаны на рисунке 1.4. В диапазоне 4.0-6.2 эВ наблюдаются три полосы поглощения с максимумами при комнатной температуре в области 4.57 эВ, 4.96 эВ и 5.85 эВ. Кроме того, в ближней ИК-области и красной области спектра наблюдаются широкие полосы поглощения, имеющие небольшую оптическую плотность.

На рисунке 3.1 приведен спектр поглощения для монокристалла $K_2SO_4-Ni^{2+}$, измеренный при комнатной температуре при продувке через монохраматор сухого азота. Кристаллические пластинки разной толщины были получены последовательной сошлифовкой одного кристалла. Концентрация активирующей примеси, с пересчетом на безводный $NiSO_4$, составляет 5.18 моль %. Как видно из рисунка в спектре имеется три полосы поглощения. Первая, интенсивная, начинается от 5.17 эВ и простирается в далекую ультрафиолетовую область. Вторая, менее интенсивная, имеет максимум поглощения вблизи 4.13 эВ. Третья, слабая по интенсивности, наблюдается только на кристаллах толщиной более 2,5 мм и имеет максимум вблизи 2.95 эВ.

Зависимость коэффициента поглощения от толщины кристалла, измеренная при различных энергиях падающих квантов, линейная. Выполнение закона Бугера-Ламберта-Богуславского показывает, что наблюдаемое поглощение связано с поглощающими центрами, равномерно распределенными в объеме кристалла.

Электронная конфигурация иона $Ni^{2+} - 3d^8$. Основным термом иона является терм 3F . Ближайшие возбужденные термы: ${}^3F(d^8)$, ${}^1D(d^8)$, ${}^3P(d^8)$, ${}^1G(d^8)$ и ${}^3F 3d^7 4s^1$. В решетке K_2SO_4 , в предположении, что ионы Ni^{2+} замещают любые катионы основания в узловых положениях, сайт – симметрия ионов $Ni^{2+} - C_s(\sigma_h, E)$. Все электронные термы преобразуются по представлениям A' и A'' . При этом, каждый из орбитальных термов содержит в себе как A' , так и A'' представление.

В работе [184] приведены данные по исследованию спектральных характеристик Ni^{2+} в кристалле MgO , имеющем кубическую симметрию. В спектре $MgO:Ni^{2+}$ при комнатной температуре наблюдаются три широкие полосы поглощения при ~ 3.04 , $\sim 1.7 - 1.82$, ~ 0.75 эВ. Наблюдаемы полосы поглощения связываются с переходами ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$; ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$; и ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$. Рассмотрение ионов группы железа обычно проводится в средних кристаллических полях. Расщепление термов ионов с $3d -$ электронами в средних кристаллических полях порядка $10000 - 20000 \text{ см}^{-1}$. Рассмотрение спектров поглощения $K_2SO_4:Ni^{2+}$, в приближении среднего кристаллического поля, позволяет предположить, что первая полоса поглощения соответствует переходам с уровня $A'({}^3F)$ на один из уровней, отщепившийся от конфигурации $3d^7 4s^1$, так как её энергия наиболее близка к энергии перехода ${}^3F(3d^8) \rightarrow {}^3F(3d^7 4s^1)$. Для осуществления d-d переходов необходимы гораздо большие кристаллические поля. Вторая, интенсивная, полоса поглощения с максимумом

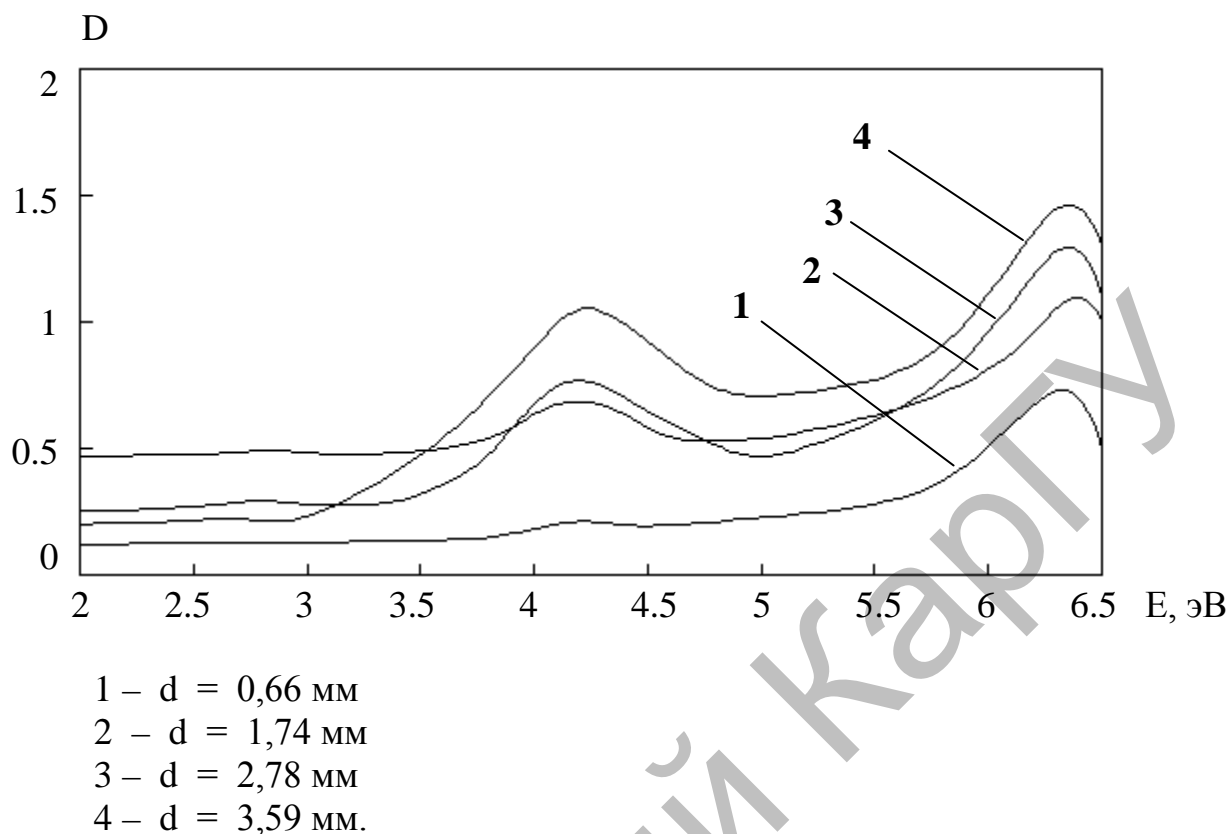


Рисунок 3.1- Спектры поглощения кристалла $K_2SO_4:Ni^{2+}$

вблизи 4.13 эВ, вероятно, соответствует переходу $A'(^3F) \rightarrow A''(^3P)$. В средних кристаллических полях для осуществления этих переходов необходимая длина волны попадает в интервал от 3.35 до 4.59 эВ. Полос поглощения в области 1.0–2.07 эВ кристаллах $K_2SO_4-Ni^{2+}$ нами не наблюдалось.

На рисунке 3.2 приведен спектр поглощения для кристалла $K_2SO_4-Mn^{2+}$. Из рисунка видно, что в области прозрачности матрицы примесные ионы приводят к появлению при комнатной температуре двух новых полос поглощения с максимумами при 5.04 эВ и в области 4.0 эВ. Доминирующей является коротковолновая. При понижении температуры наблюдается обычное голубое смещение положения максимумов оптических полос. При комнатной температуре измеренный спектр поглощения для кристалла $K_2SO_4-Mn^{2+}$ приведен на рисунке 3.2. Полоса поглощения с максимумом при 4.0 эВ неэлементарная. На ее длинноволновом крыле имеется «плечо». Понижение температуры от комнатной до температуры жидкого азота спектр поглощения качественно не меняется. При низких температурах неэлементарность длинноволновой оптической полосы проявляется более явно.

Были проведены измерения спектр поглощения в зависимости от толщины кристаллов и от концентрации активирующей примеси в исходном растворе.

Не зависимо от концентрации сульфата марганца в исходном растворе (от 0.2 моль % до 3.0 моль %) оптическая плотность в примесных полосах поглощения зависит линейно от толщины образцов. Следовательно, можно

считать, что поглощающие примесные центры равномерно распределены по объему образцов. При большом содержании примесной соли в исходном растворе линейность нарушается. Поскольку новых полос поглощения не появляются, то нарушение наблюдаемой ранее линейности связано с

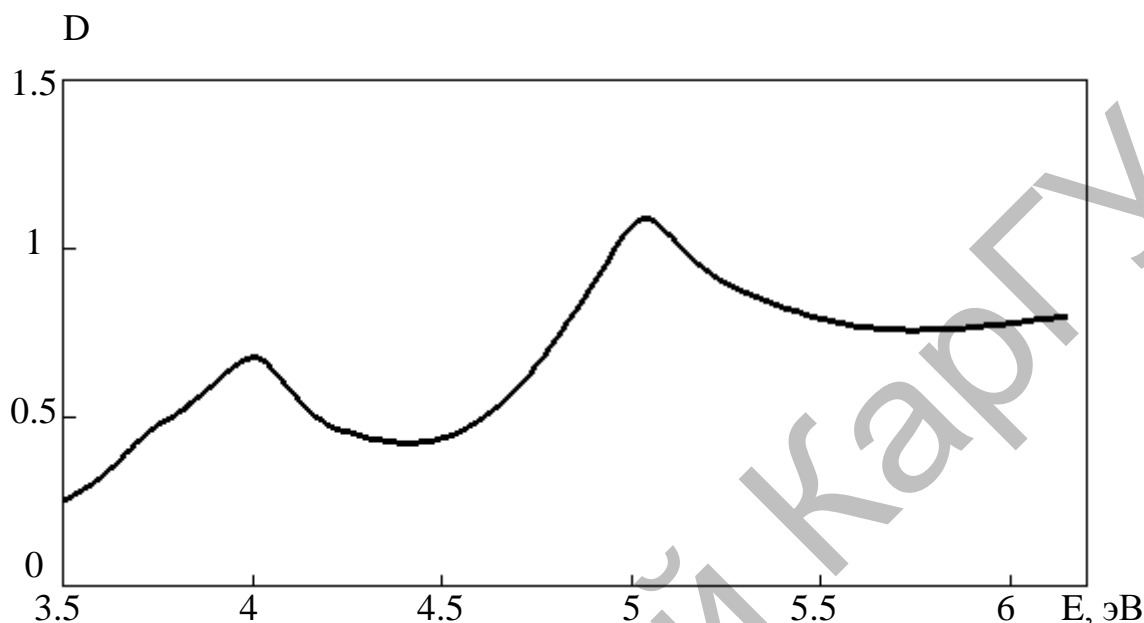


Рисунок 3.2 - Спектр поглощения для кристалла $K_2SO_4-Mn^{2+}$

дефектностью образцов. Высокое содержание в исходном растворе соли $MnSO_4$ приводит к ухудшению качества кристаллов. Они становятся более мутными и при нагревании растрескиваются. Последнее свидетельствует о наличии в образцах воды. При небольших концентрациях примесной соли в матричном растворе, из которого были выращены кристаллы, нагрев не приводит к механическим изменениям образцов и спектров поглощения.

Известно, что кристаллы сульфата калия не гидратируются. Однако, в работах [185-187] показано, что термическая обработка приводит к качественным изменениям спектрально-люминесцентных свойств кристаллов сульфата калия, активированных ионами трехвалентного самария или гадолиния. Наблюдаемые изменения при термической обработке образцов связываются с дегидратацией. При локальной компенсации избыточного заряда у трехвалентных редкоземельных ионов образуются две дополнительные вакансии. При росте кристаллов из водных растворов в них может захватываться молекулы воды. При активации кристаллов сульфата калия двухвалентными ионами Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} или Mn^{2+} подобных эффектов нет.

На рисунке 3.3 приведена зависимость коэффициента поглощения в коротковолновых полосах поглощения ионов марганца и никеля от концентрации примесных сульфатных солей в исходных растворах. При содержании примесных солей в исходном растворе в количестве от 0.1 до 3.0 моль% эта зависимость линейная. Линейность позволяет утверждать, что за наблюдаемые полосы оптического поглощения в кристаллах сульфата калия, активированных ионами марганца или никеля, ответственны одиночные примесные центры.

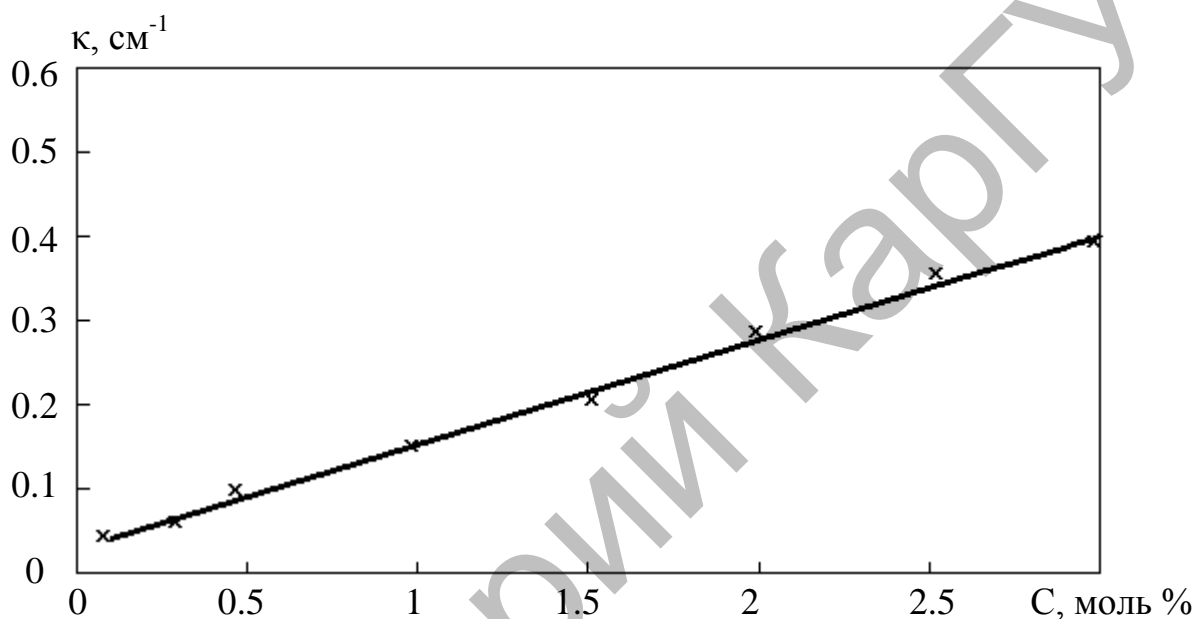


Рисунок 3.3 - Зависимость коэффициента поглощения в коротковолновых полосах поглощения ионов марганца и никеля от концентрации примесных сульфатных солей в исходных растворах

Таким образом, в кристаллах сульфата калия, активированных ионами марганца, никеля или кобальта появляются в области прозрачности матрицы оптические полосы поглощения, которые связаны с одиночными примесными центрами. Возбуждение образцов в этих полосах не приводит к появлению фотолюминесценции. Измерение фотопроводимости в коротковолновой полосе поглощения для кристалла $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Cu}^{2+}$ показало, что она не является полосой переноса заряда. Аналогичные результаты были получены для кристаллов $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Ni}^{2+}$ и $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Mn}^{2+}$ при возбуждении в коротковолновых полосах поглощения. У кристаллов активированных ионами кобальта, марганца или никеля спектры поглощения, приведенные на рисунках 1.4, 3.1 и 3.2, качественно подобны [185-187].

3.2 ТСЛ кристаллов $K_2SO_4-Co^{2+}$, $K_2SO_4-Ni^{2+}$ и $K_2SO_4-Mn^{2+}$

На кривой ТСЛ у чистых монокристаллов сульфата калия наблюдаются пики рекомбинационной люминесценции в области 190К и 280-300К (см. рисунок 3.4а) [59, 60]. Высокотемпературный пик явно неэлементарный и представляет собой два сильно перекрывающиеся пика рекомбинационного свечения. Спектральный состав всех пиков ТСЛ у K_2SO_4 одинаковый. Он состоит из двух полос излучения с максимумами при 2.6 эВ и 3.1 эВ. Активация данного соединения ионами двухвалентной меди не приводит к качественным изменениям рекомбинационных процессов в предварительно облученных рентгеновскими квантами кристаллов.

Рекомбинационные процессы в кристаллах $K_2SO_4-Cu^{2+}$ исследовались в работе [60]. Было установлено, что примесные ионы меди увеличивают скорость накопления стабильных радиационных дефектов матрицы. Накопление светосуммы в пике ТСЛ при 280-300К идет в активированном кристалле быстрее, чем в пике рекомбинационного свечения с максимумом при 190К. В результате облучения рентгеновскими квантами происходит изменение зарядового состояния примесных ионов меди. Предположено, что ионы Cu^{2+} на радиационной стадии являются ловушками для электронов. Это позволило в работе [60] объяснить ряд наблюдаемых явлений. По исходной электронной структуре ионы двухвалентной меди, у которых недостроенная валентная d-оболочка, подобны двухвалентным ионам кобальта, никеля и марганца. Поэтому информация о роли и влияния примесных ионов меди на радиационные процессы будет полезна при рассмотрении явлений в образцах, активированных ионами переходных металлов.

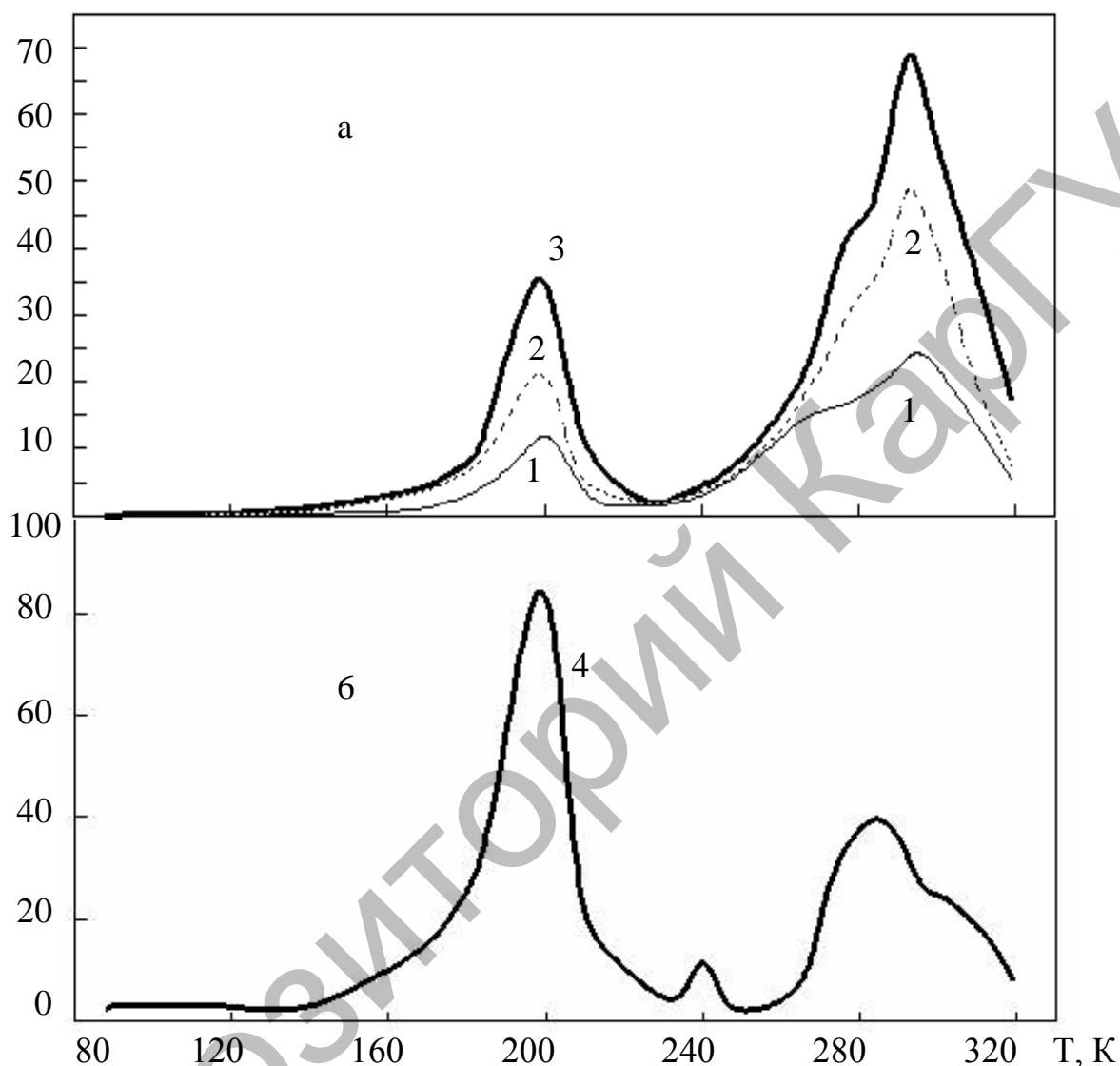
На рисунке 3.4б приведена кривая ТСЛ для кристалла $K_2SO_4-Co^{2+}$. Сравнение представленных рисунков, показывает, что наличие примесных ионов кобальта приводят к появлению нового пика ТСЛ с максимумом при 240К. Кроме того, в области 280-300К доминирующим пиком свечения становится пик ТСЛ с максимумом при 280К. Следовательно, перераспределение светосумм в пиках ТСЛ в температурной области 280-300К у кристаллов $K_2SO_4-Co^{2+}$ и $K_2SO_4-Cu^{2+}$ аналогичное.

Исследование спектрального состава пиков ТСЛ матрицы (при 190К и 280-300К) показало, что наличие примесных ионов кобальта и меди его не меняет [189-192]. Оно такое же, как у чистого сульфата калия. Спектральный состав нового пика рекомбинационной люминесценции с максимумом при 240К измерить не удалось из-за малой интенсивности излучения. В целом влияние ионов меди и кобальта на рекомбинационные процессы в сульфате калия, за исключением появления нового пика свечения, подобны.

Подобие вида кривых ТСЛ у кристаллов $K_2SO_4-Co^{2+}$ и $K_2SO_4-Cu^{2+}$ позволяет ожидать, что роль этих примесных ионов в радиационно-стимулированных процессах одинакова. На рисунке 3.5 приведен спектр поглощения, измеренный при 80К для кристалла $K_2SO_4-Co^{2+}$ до и после облучения рентгеновскими лучами. Из рисунка видно, что воздействие ионизирующей радиации приводит к уменьшению оптической плотности в

примесных полосах поглощения. Этому имеется единственное объяснение: происходит изменение зарядового состояния у исходных ионов двухвалентного кобальта, т.е. идет образование ионов Co^+ или Co^{3+} . Кроме того, появляется

I, отн.ед.



Дозы облучения 100 кГр (1), 200 кГр (2), 400 кГр (3) и 400 кГр (4)

Рисунок 3.4 - Кривые ТСЛ для кристаллов K_2SO_4 (а) и $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Co}^{2+}$ (б)

Примечание – Рисунок 3.4(а) использовано из источников [59,60]

новая полоса поглощения с максимумом при 5.30 эВ. Данная радиационно-наведенная полоса поглощения ранее наблюдалась в работе [8]. В этой работе методом ЭПР было установлено, что появление этой полосы поглощения связано с дырочными центрами SO_3^- . Монокристаллы сульфата калия под действием радиации не окрашиваются. Поэтому авторы работы [8] связали ее с дырочным центром матрицы, возмущенного двухвалентным примесным ионом. Аналогичное явление наблюдалось в кристаллах сульфата калия,

активированных ионами двухвалентной меди. Радиационно-наведенная полоса поглощения в этом образце наблюдается в области 5.61 эВ [59]. В кристаллах сульфата калия, активированных ионами Cu^{2+} , новых пиков ГСЛ нет. Поэтому, необходимо решить вопрос о природе нового пика рекомбинационной люминесценции в кристалле $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Co}^{2+}$ с максимумом в области 240К. Этот пик свечение может быть связан с распадом возмущенного примесными ионами дырочных центров матрицы, либо с распадом радиационно-наведенных примесных центров, образование которых доказываются измерениями в примесных полосах поглощения после облучения образцов.

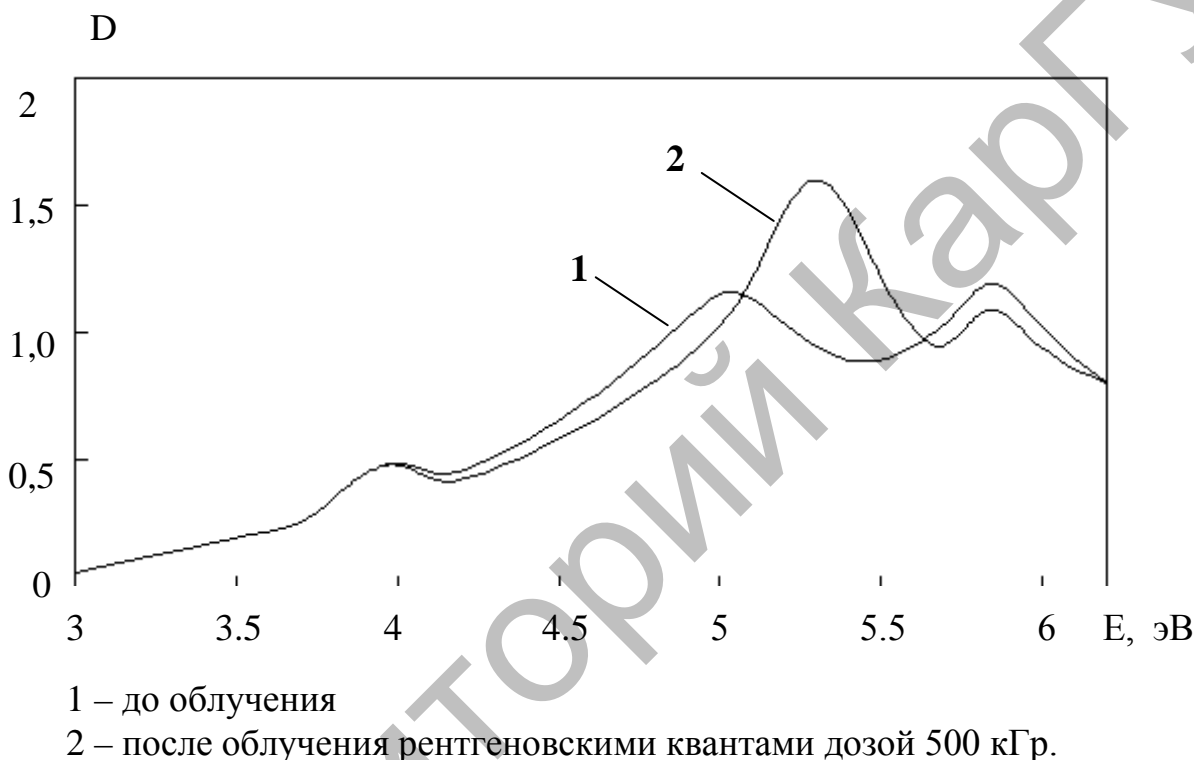
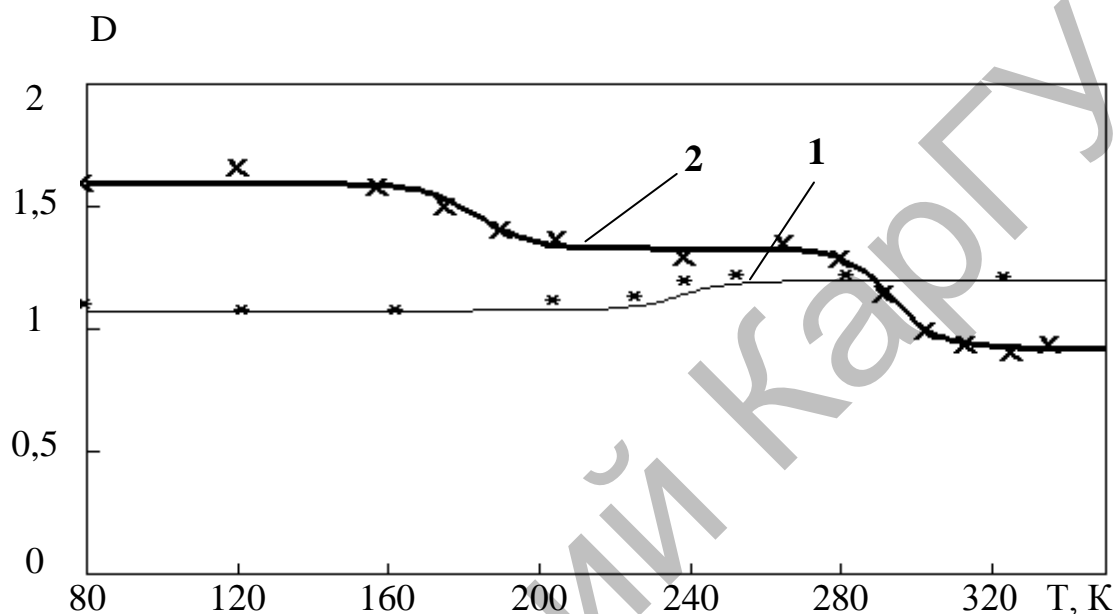


Рисунок 3.5 - Спектр поглощения, измеренный при 80К для кристалла $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Co}^{2+}$

На рисунке 3.6 приведены кривые измерения оптической плотности в полосе примесного поглощения с максимумом 5.85 эВ и в радиационно-наведенной полосе поглощения с максимумом при 5.30 эВ от температуры. Измерения проводились следующим образом: при 80К образец облучался рентгеновскими квантами, затем в выбранных диапазонах измерялись оптические плотности. После этого образец нагревался до определенной температуры и охлаждался до исходной 80К. Снова проводились соответствующие измерения и т.д. Подобная методика измерения позволяет исключить влияние температуры на оптические характеристики образцов и установить температурную область, нагревание до которых меняет значения оптической плотности в полосах поглощения. Обесцвечивание радиационно-

наведенной полосы поглощения происходит в две стадии: в области 190К и в области 280-300К. Изменений оптической плотности в полосе поглощения с максимумом при 5.30 эВ в области 240К не зафиксировано. С другой стороны восстановление оптической плотности в примесной полосе поглощения при 5.85 эВ происходит только в области 240К. Следовательно, пик ТСЛ с максимумом при 240К связан с распадом радиационно-наведенных примесных



- 1 - для примесного поглощения с максимумом 5.85 эВ
 2 – для радиационно-наведенной полосы поглощения с максимумом при 5.30 эВ

Рисунок 3.6 - Кривые измерения оптической плотности от температуры центров. Они не вносят вклад в рекомбинационную люминесценцию,

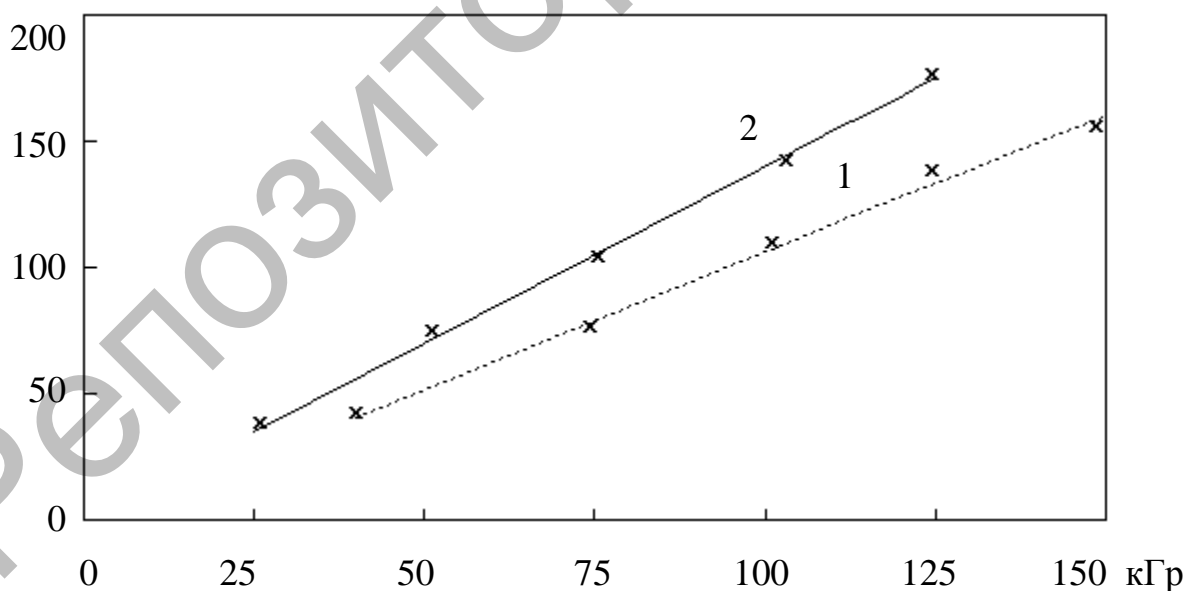
связанную с распадом радиационных дефектов матрицы, которые дают пики ТСЛ при 190К и 280-300К. Отжиг наведенной полосы поглощения с максимумом 5.30 эВ в кристалле $K_2SO_4-Co^{2+}$ полностью совпадает с отжигом радиационно-наведенной полосы поглощения с максимумом 5.61 эВ в кристалле $K_2SO_4-Cu^{2+}$.

В работе [60] показано, что механизм рекомбинационных процессов в кристаллах сульфата калия в области 190К и 280-300К является электронным. Измерения термообесцвечивания радиационно-наведенной полосы поглощения показывают, что при этих температурах имеют место распад дырочных центров SO_3^- . Единственно известным электронно-избыточным дефектом в сульфатах щелочных металлов является ион O^- [63]. Данный ион стабилизируется в кристаллической решетке рядом с ионом SO_3^{2-} . Он образуется в результате диссоциативного прилипания свободных электронов, возникающих в кристалле в результате взаимодействия с рентгеновским излучением, сульфатными

анионами [64]. Активация одного и того же рекомбинационного процесса в различных температурных областях связана с особенностями строения кристаллической решетки сульфата калия. В работах [60, 64] квантово-химическими расчетами показано, что энергия активации миграции ионов O^- определяется катионным окружением. В кристаллической решетке сульфата калия имеется два неэквивалентных катионных узла, различающихся координацией по атомам кислорода. Расстояния O-K в решетке сульфата калия варьируются. Они образуют три группы, различающихся по длине связи O-K. Эти вариации длин связи приводят к образованию электронно-избыточных центров O^- , различающихся по уровням термической стабильности. В результате один и тот же рекомбинационный процесс может активироваться при различных температурах. Электронная природа рекомбинационных процессов в матрице позволяет установить, являются ли примесные ионы кобальта акцепторами или донорами электронов.

На рисунке 3.7 приведены кривые накопления светосумм в пике ТСЛ с максимумом при 190К от дозы облучения рентгеновскими квантами. Кривая 1 соответствует результату, полученному при измерениях рекомбинационной люминесценции для чистых кристаллов сульфата калия, а кривая 2 – для активированного ионами двухвалентного кобальта. Для сопоставления количественных результатов от разных образцов все измерения были проведены при неизменной геометрии экспериментальной установки, условий и режима облучения ионизирующей радиацией, регистрации сигнала. Образцы, представляющие собой пластинки практически одинаковой толщины,

S, отн.ед.



1- для чистых K_2SO_4
 2 – для $K_2SO_4-Co^{2+}$

Рисунок 3.7 - Кривые накопления светосумм в пике ТСЛ с максимумом при 190К от дозы облучения рентгеновскими квантами

закрывались металлической маской с отверстиями одинакового размера. Это обеспечивало измерения излучения образцов с одной и той же поверхности. Из рисунка видно, что скорость накопления светосуммы в пике рекомбинационной люминесценции с максимумом при 190К больше в активированном кристалле, чем в чистом. Выше говорилось, что данный пик ТСЛ возникает в результате электронного механизма рекомбинации, т.е. подвижный электрон или электронно-избыточный ион рекомбинирует с неподвижным дырочным центром. При облучении рентгеновскими квантами кристаллов сульфата калия возбуждается электронная подсистема. В результате ионизации образуются свободные электроны и дырочные центры SO_4^- . Последние являются характерном парамагнитными радиационными дефектами в сульфатах щелочных металлов [47]. Очевидно, что на радиационной стадии имеет место два процесса: в результате захвата сульфатными анионами свободных электронов образуются стабильные радиационные дефекты; второй – обратная рекомбинация электронов и дырок. Введение в кристаллическую решетку ловушек для электронов приводит к увеличению вероятности выживания дырочных центров. Поскольку ионы кобальта в кристаллической решетке сульфата калия замещают катионы, то рассмотрение их как ловушки для электронов позволяет объяснить увеличения скорости накопления светосуммы в пике ТСЛ матрицы.

Таким образом, экспериментально установлено, что в кристаллах $K_2SO_4-Co^{2+}$ примесные ионы являются ловушками для свободных электронов. Появление нового пика ТСЛ с максимумом при 240К связано с термическим распадом электронных центров Co^+ . Природа рекомбинационного процесса, связанного с распадом примесных радиационно-наведенных центров будет обсуждена ниже.

Аналогичные исследования были проведены для кристаллов сульфата калия, активированных ионами никеля и марганца.

На рисунке 3.8 приведены типичные кривые ТСЛ для кристаллов $K_2SO_4-Mn^{2+}$ (а) и $K_2SO_4-Ni^{2+}$ (б). Из рисунков видно, что наличие примесных ионов этих переходных металлов приводит к появлению новых пиков рекомбинационного свечения с максимумами при 160К и 260К, соответственно.

На рисунке 3.9а приведен спектр поглощения кристаллов сульфата калия, активированных ионами двухвалентного марганца до и после облучения рентгеновскими квантами. Из рисунка видно, что после облучения образца рентгеновскими квантами появляется новая полоса поглощения с максимумом при 5.49 эВ и происходит уменьшение оптической плотности в полосах примесного поглощения.

На рисунке 3.9б приведена температурная зависимость оптической плотности в полосе примесного поглощения с максимумом при 5.0 эВ и кривая термообесцвечивания для радиационно-наведенной полосы поглощения. Восстановление концентрации ионов двухвалентного марганца происходит в области 150-170К. Следовательно, появление нового пика ТСЛ с максимумом при 160К связано с термическим распадом примесных радиационно-

I, отн.ед.

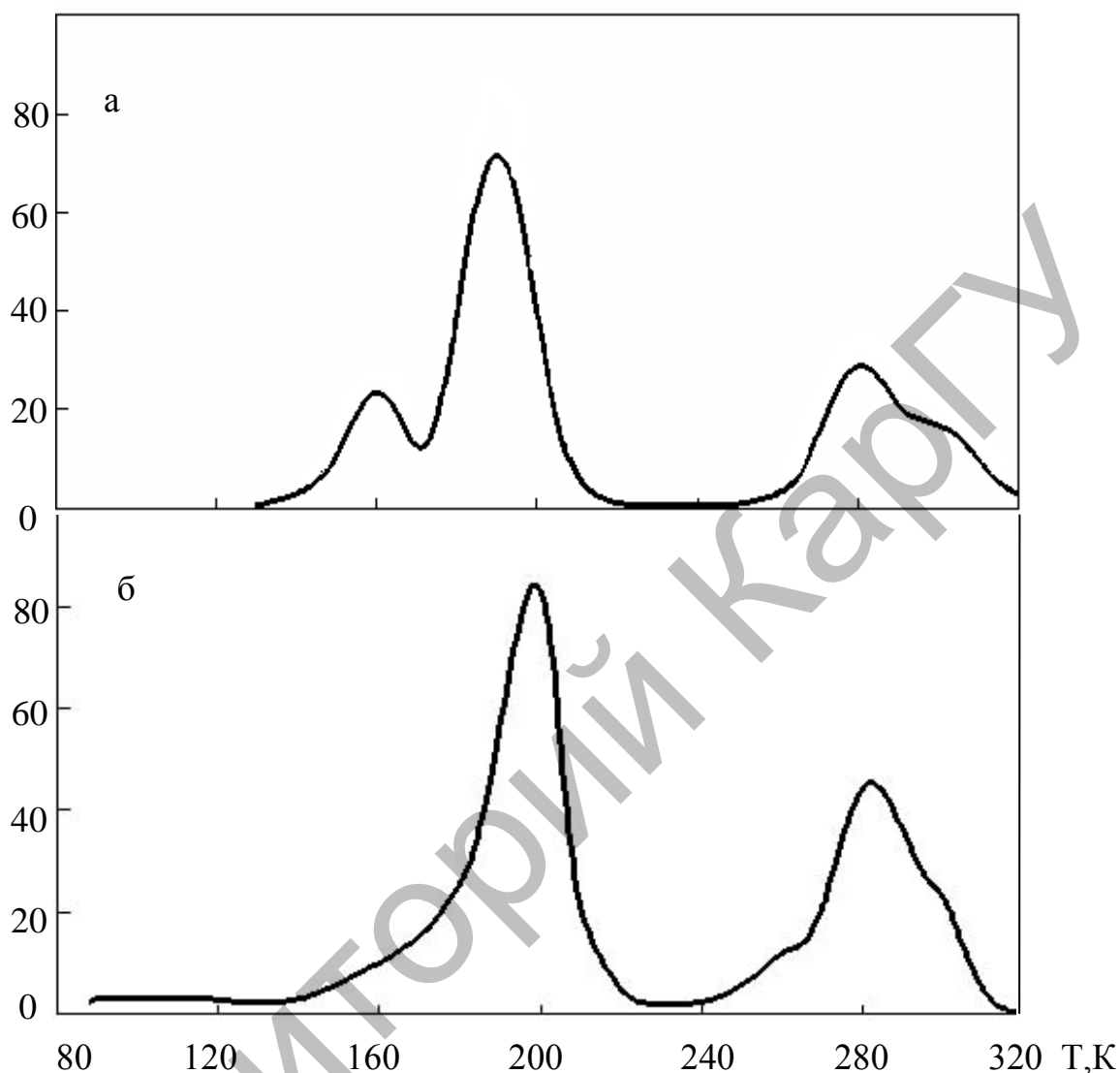
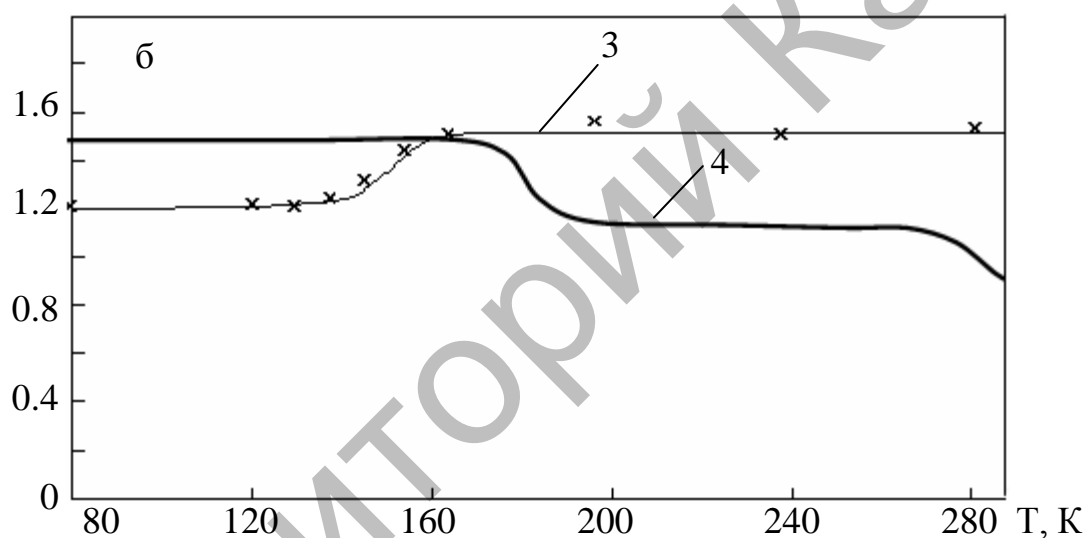
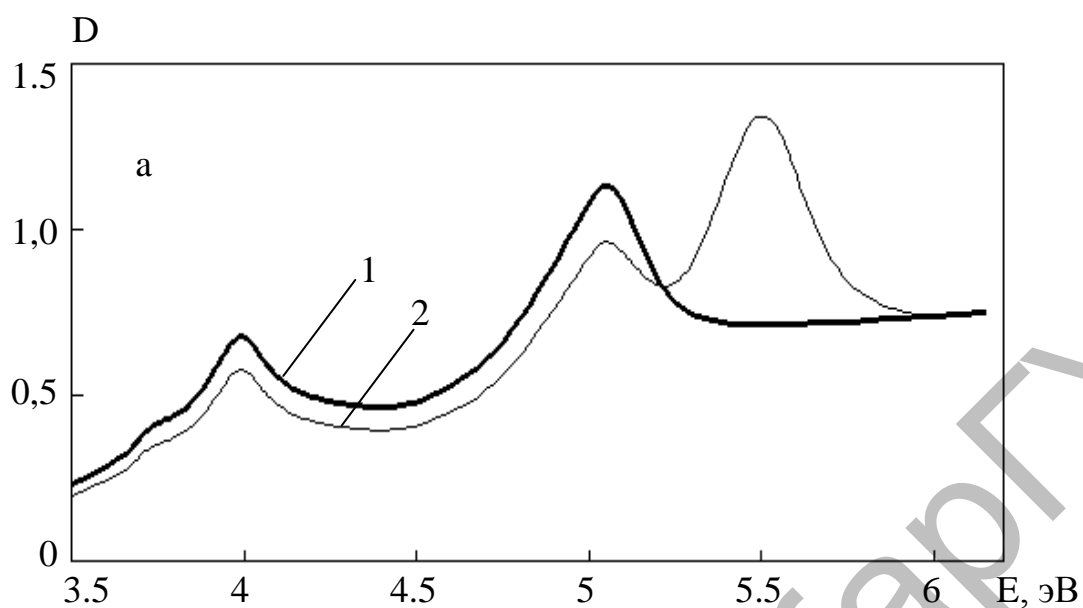


Рисунок 3.8 - Кривые ТСЛ для кристаллов $K_2SO_4-Mn^{2+}$ (а) и $K_2SO_4Ni^{2+}$ (б)

наведенных центров. Кривая термообесцвечивания радиационно-наведенной полосы поглощения имеет две стадии: первая - в области 190К, вторая - в области 280-300К. Вид этой кривой аналогичен поведению радиационно-наведенных полос поглощения в кристаллах $K_2SO_4-Cu^{2+}$, $K_2SO_4-Co^{2+}$. Это позволяет утверждать, что появление всех радиационно-наведенных полос поглощения в изучаемых образцах обусловлено возмущенными примесными ионами дырочных центров матрицы SO_3^- [189-197].

На рисунке 3.10а приведен спектр поглощения кристалла $K_2SO_4-Ni^{2+}$ до и после облучения рентгеновскими квантами. Из рисунка видно, что в результате воздействия ионизирующей радиацией происходит изменение зарядового состояния примесных ионов никеля. На длинноволновом крыле коротковолновой полосы поглощения появляется «плечо», которое свидетельствует о появлении новой радиационно-наведенной полосы



- 1 - до облучения рентгеновскими квантами
- 2 - после облучения рентгеновскими квантам
- 3 – для примесного поглощения с максимумом 5.0 эВ
- 4- для радиационно-наведенного поглощения с максимумом 5.49 эВ

Рисунок 3.9 - Спектры поглощения кристаллов $K_2SO_4-Mn^{2+}$ (а) и температурные зависимости доз полос поглощения после облучения дозой 350 кГр (б)

поглощения. Измерить ее термообесцвечивание не удастся из-за сильного перекрывания оптических полос. В таблице 3.1 приведены положения максимума радиационно-наведенной полосы поглощения и температурная область ее отжига.

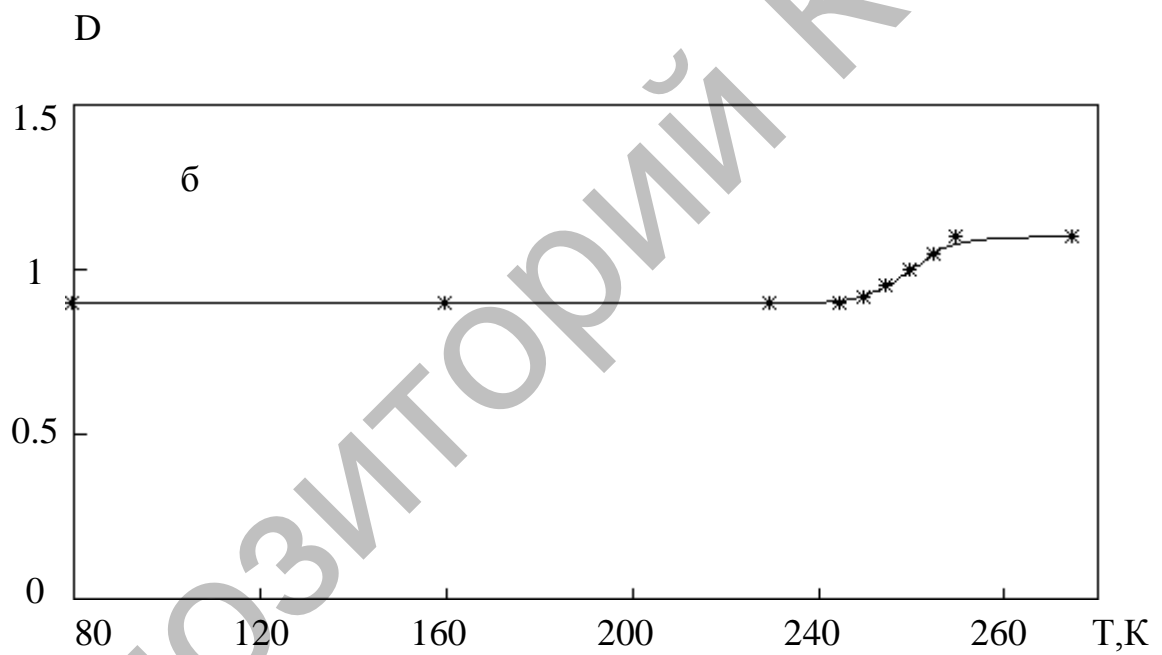
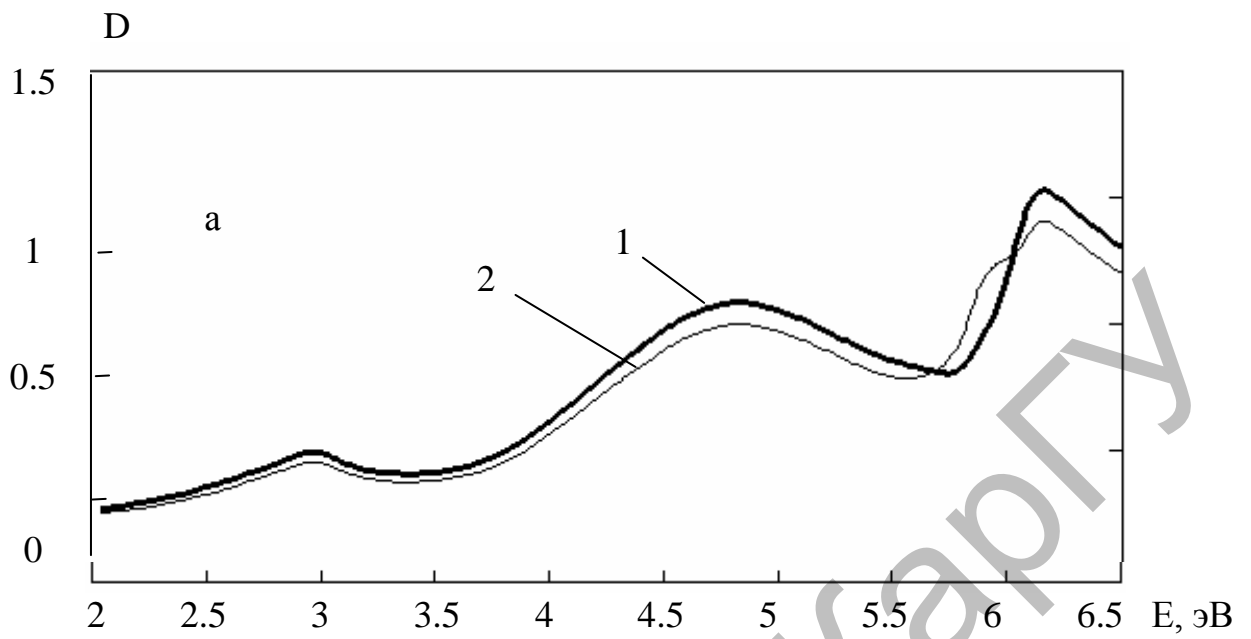


Рисунок 3.10 - Спектры поглощения кристалла $K_2SO_4:Ni^{2+}$ при 80К (а) и температурная зависимость примесной полосы поглощения с максимумом при 4.13 эВ (б)

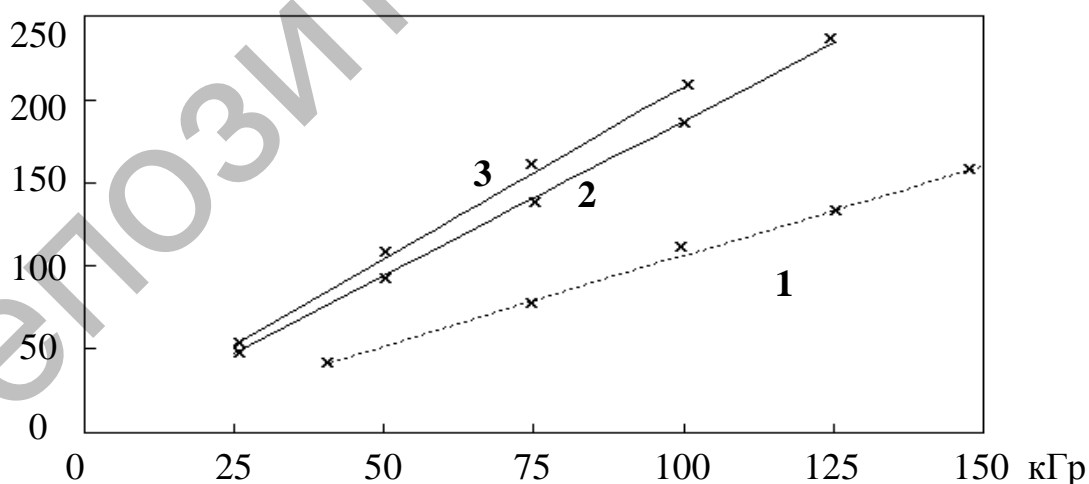
Таблица 3.1 - Положения максимума радиационно-наведенной полосы поглощения и температурная область ее отжига

Кристаллы	Положения максимума полосы поглощения, эВ	Литература	Температуры отжига
$K_2SO_4-Cu^{2+}$	5.61	[3]	190 К 280-300К
$K_2SO_4-Co^{2+}$	5.3	[8]	190 К 280-300К
$K_2SO_4-Ni^{2+}$	5.39		-
$K_2SO_4-Mn^{2+}$	5.49		190 К 280-300К

На рисунке 3.10б приведена температурная зависимость примесной полосы поглощения для кристалла $K_2SO_4-Ni^{2+}$ с максимумом при 5.17 эВ после облучения рентгеновскими лучами. Восстановление оптической плотности примесного поглощения происходит в области 260К. Таким образом, новый пик ТСЛ при 260К связан с термическим распадом радиационно-наведенных примесных центров.

В целом влияние ионов кобальта, марганца и никеля на радиационно-стимулированные процессы в кристаллах сульфата калия подобно. Об одинаковости роли в этих процессах всех ионов переходных металлов свидетельствуют кривые накопления светосумм в пике рекомбинационной люминесценции матрицы с максимумом при 190К, приведенной на рисунке 3.11. из рисунка видно, что примесные ионы марганца и никеля увеличивают

S, отн.ед.



- 1 - для чистого K_2SO_4
- 2 - для $K_2SO_4-Ni^{2+}$
- 3 - для $K_2SO_4-Mn^{2+}$

Рисунок 3.11 - Кривые накопления светосумм в пике ТСЛ с максимумом при 190К от дозы облучения рентгеновскими квантами

скорость накопления светосуммы в этом пике ТСЛ. Следовательно, эти примесные ионы так же являются центрами захвата электронов. Кроме того, можно утверждать, что примесные ионы марганца в кристаллах сульфата калия являются более эффективными ловушками для электронов. Об этом свидетельствует большая скорость накопления светосуммы.

3.3 Закономерности влияния ионов переходных металлов на радиационно-стимулированные процессы

Из результатов, приведенных в разделе 3.2 можно выявить следующие основные закономерности роли и влияния примесных двухвалентных ионов переходных металлов на радиационно-стимулированные процессы в кристаллах сульфата калия:

1. В активированных кристаллах после облучения рентгеновскими квантами происходит перераспределение светосумм в пиках ТСЛ матрицы;
2. По интенсивности рекомбинационной люминесценции доминирующим пикам свечения по сравнению чистыми кристаллами сульфата калия становится пик ТСЛ с максимумом при 190К;
3. После облучения во всех рассмотренных объектах исследования появляются радиационно-наведенные полосы поглощения. В кристаллах, активированных ионами кобальта установлено, что ее появление связано с ионами SO_3^- , расположенных рядом с примесными ионами переходного металла [8]. Кривые термообесцвечивания данных полос поглощения в кристаллах, активированных ионами кобальта, никеля или марганца, одинаковые. Положения максимумов радиационно-наведенных полос поглощения зависит от природы примесных ионов, что согласуется с моделью поглощающих центров, предложенной в работе [8]. Поэтому в кристаллах, активированных марганцем или никелем, возникающие под действием радиации наведенные оптические полосы мы связываем с дырочными радиационными дефектами матрицы, локализованных рядом с примесными ионами;
4. При облучении у части примесных ионов переходных металлов меняет зарядовое состояние. Во всех изученных кристаллах восстановление исходной валентности активатора происходит при температуре наблюдения нового пика ТСЛ. Температурное положение его максимума на кривой ТСЛ варьируется в зависимости от природы примесных ионов;
5. Ионы переходных металлов в кристалле сульфата калия являются ловушками для свободных электронов, которые возникают при облучении ионизирующей радиацией. Это проявляется в скорости накопления светосумм в пиках рекомбинационной люминесценции матрицы.

Рассмотрим первую выявленную закономерность. Сравнение кривых ТСЛ, приведенных на рисунках 3.4 и 3.8 показывает этот факт. Кроме того, в группе пиков ТСЛ в области 280-300К в активированных кристаллах доминирующим пикам ТСЛ становится пик с максимумом при 280К, в противоположность для чистых кристаллов. В работе [33, 61] были исследованы рекомбинационные

процессы в кристаллах сульфата калия, активированных двухвалентными ртутеподобными ионами олова или свинца. Установлено, что эти примесные ионы приводят к значительному подавлению в накоплении светосумм в пиках ТСЛ в области 280-300К. Ни один из двух сильно перекрывающихся пиков рекомбинационного свечения в этом температурном диапазоне не является доминирующим. На кривой ТСЛ у этих образцов пик ТСЛ имеет максимум при 290К. В чистых кристаллах сульфата калия в области 280-300К пик ТСЛ имеет наибольшую светосумму и имеет явно выраженный максимум при 300К. В изучаемых образцах, активированных ионами переходных металлов, для пиков ТСЛ в области 280-300К наблюдается частичное подавление накопления светосуммы, которое существенно меньше, чем в кристаллах с примесью Sn^{2+} или Pb^{2+} . Кроме того, имеется выраженный максимум при 280К. В работе [60] впервые было высказано предположение, что перераспределение накопленных светосумм в кристаллах $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Cu}^{2+}$ связано с наличием в образце дополнительных катионных вакансий. Примесные ионы Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Sn^{2+} и Pb^{2+} являются гетеровалентными. Компенсация избыточного заряда у этих ионов реализуется возникновением в кристаллической решетке сульфата калия катионных вакансий. В работах [44, 188] методом ЭПР установлено, что для ионов Cu^{2+} , Sn^{2+} и Pb^{2+} в кристаллах K_2SO_4 реализуется механизм локальной компенсации избыточного заряда примесных ионов, т.е. они расположены в кристаллической решетке по соседству, образуя комплекс $\text{Me}^{2+}\text{-V}_c^-$. Форма пиков ТСЛ в области 280-300К для кристаллов сульфата калия, активированных ионами Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} или Mn^{2+} , одинаковая. Эти факты позволяют утверждать, что и у примесных ионов кобальта, никеля и марганца в изучаемом соединении механизм компенсации избыточного заряда также локальная.

Выше упоминалось, что возникновение рекомбинационной люминесценции в области 190К и 280-300К в кристалле сульфата калия связано с термической активацией миграции электронно-избыточных центров O^- . Уровень их термической стабильности определяется конфигурацией катионного окружения. Поскольку речь идет об определенной кристаллической решетке, то распределение светосумм по пикам ТСЛ матрицы должно в определенной степени зависеть от структурного фактора. В работе [60] для кристаллов $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Cu}^{2+}$ было установлено, что форма пика ТСЛ в области 280-300К не зависит от дозы облучения ионизирующей радиацией. Используя этот факт в работе [33] для этого же образца было определено, что отношение светосумм в пиках ТСЛ матрицы с максимумами 190К и в области при 280-300К не зависимо от дозы облучения равно 0.21-0.22. Очевидно, что появление дополнительных вакансий и влияние примесных ионов должно привести к изменению этого соотношения.

В работе [75] предлагается следующий процесс, приводящий к образованию радиационных дефектов кристаллической решетки сульфата калия: рентгеновское излучение ионизирует сульфатные анионы. Свободные электроны захватываются анионами SO_4^{2-} с образованием дефектов SO_3^{2-} и O^-

по механизму диссоциативного прилипания электронов. При взаимодействии ионов SO_4^- с кислородом часть этих дырочных центров преобразуется в SO_3^- . Примесные ионы могут повлиять на вероятность захвата электронов анионами, расположенных рядом с ними. Это окажет влияние на цепочку преобразования энергии ионизирующего излучения в радиационные дефекты. В случае гетеровалентных примесных ионов локальное искажение кристаллической решетки из-за имеющихся вакансий также могут повлиять на эти процессы. Поскольку электронно-избыточные центры O^- стабилизируются в кристаллической решетке сульфата калия катионами, появление дополнительных катионных вакансий приведет к перераспределению ионов кислорода по уровням термической стабильности. С этими причинами можно связать перераспределение светосумм по пикам ТСЛ с максимумами в области 190К и 280-300К в кристаллах сульфата калия.

Мы провели эксперименты по измерению кривых ТСЛ для кристаллов $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Co}^{2+}$, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Ni}^{2+}$ и $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Mn}^{2+}$ при различных дозах облучения. В каждом эксперименте измерения проводились при неизменных геометрии экспериментальной установки и режимов фотоэлектрической регистрации люминесценции кристаллов. На рисунке 3.12 приведены кривые ТСЛ для всех изучаемых объектов при различных дозах облучения рентгеновскими квантами. Видно, что форма пика ТСЛ в области 280-300К от дозы облучения не меняется. Этот факт позволяет определить соотношение светосумм в пиках ТСЛ матрицы.

В работе [33] было установлено, что при облучении чистых сульфатов сульфата калия рентгеновскими лучами дозой 50-150 кГр отношение светосумм пиках ТСЛ при 280-300К и 190К лежит в интервале 2.30-2.37. В этой же работе при тех же дозах облучения рентгеновскими квантами это соотношение в образцах, активированных ионами меди лежит в интервале 1.58-1.61. Содержание сульфата меди в исходном растворе, из которых были выращены кристаллы, составляет 0.5 моль %. Установлено, это соотношение меняется при изменении концентрации примесных ионов. Следовательно, изменение соотношения накопленных светосумм в пиках ТСЛ матрицы в активированном кристалле по сравнению с чистыми обусловлено наличием примесных ионов.

В таблице 3.2 сведены результаты по отношения светосумм высокотемпературных пиков ТСЛ матрицы к низкотемпературному для кристаллов сульфата калия, активированных ионами кобальта, марганца и никеля. Для определения светосуммы в пике рекомбинационной люминесценции для кристаллов $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Ni}^{2+}$ облученный рентгеновскими квантами образец при 80К нагревался до 250К и выдерживался при этой температуре. В режиме нагревания измерялся пик ТСЛ при 190К. При 250К происходит отжиг радиационно-наведенных примесных центров. После их отжига образец охлаждался и затем измерялся пик ТСЛ в области 280-300К. Такая процедура измерения позволяет экспериментально выделить пик ТСЛ матрицы, который перекрывается с пиком рекомбинационного свечения, связанного с наличием в образце примесных ионов никеля.

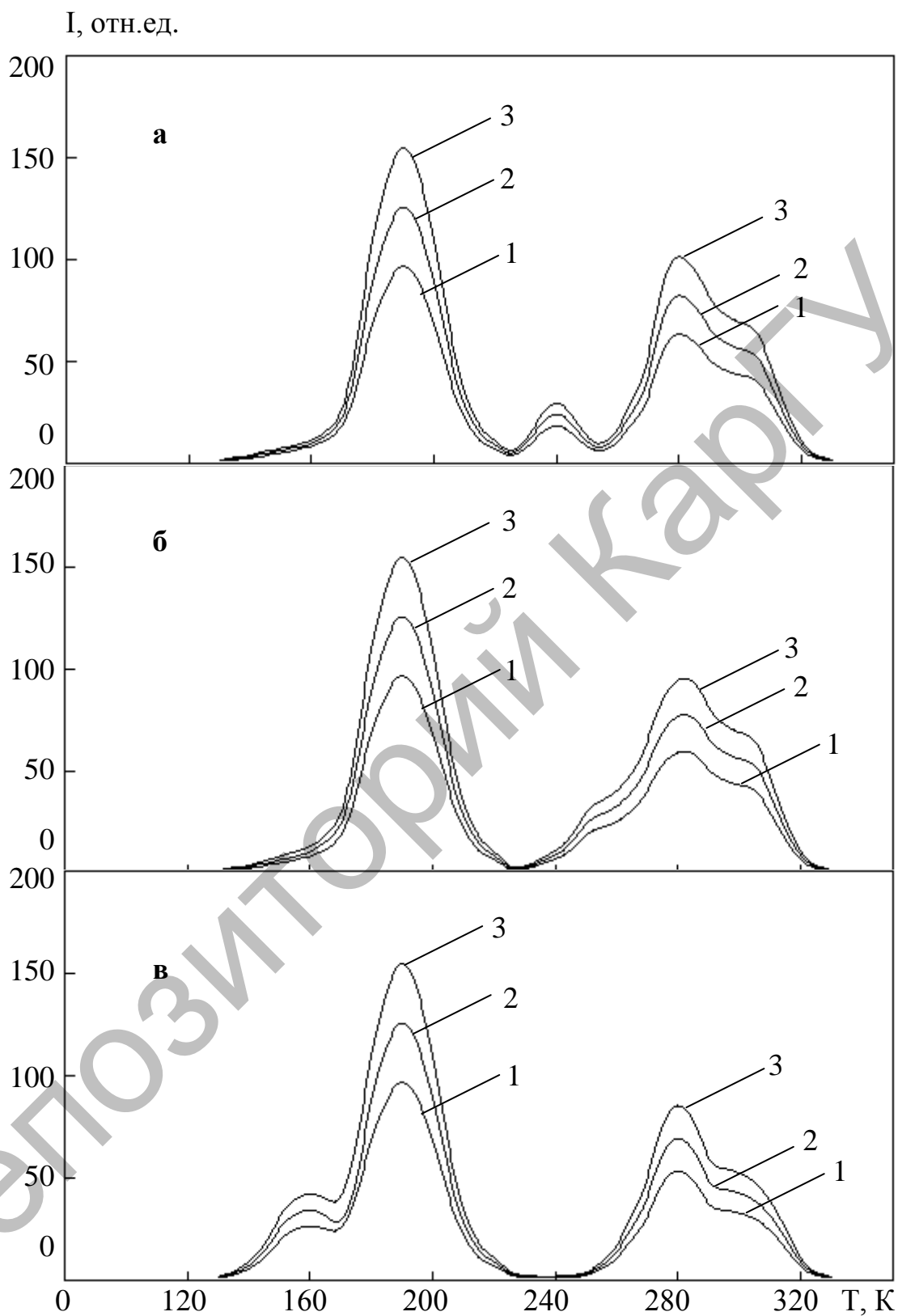


Рисунок 3.12 - Кривые ТСЛ для кристаллов $K_2SO_4-Co^{2+}$ (а), $K_2SO_4-Ni^{2+}$ (б) и $K_2SO_4-Mn^{2+}$ (в) при различных дозах облучения

Таблица 3.2 - Отношение светосумм высокотемпературных пиков ТСЛ матрицы к низкотемпературному

Образец	Доза облучения (кГр)		
	50	100	150
K_2SO_4	2.30	2.35	2.37
$K_2SO_4-Cu^{2+}$ (0.5 моль %)	1.58	1.61	1.59
$K_2SO_4-Ni^{2+}$	0.75	0.76	0.73
$K_2SO_4-Mn^{2+}$	0.67	0.65	0.65
$K_2SO_4-Co^{2+}$	0.82	0.83	0.81

У кристаллов сульфата калия, активированных ионами переходных металлов, соотношение светосумм в пиках ТСЛ, приведенных в таблице 3.2 практически не меняется до доз облучения рентгеновскими квантами порядка 300 кГр. Концентрация примесных ионов составляла 0.2 моль %. Это пороговое значение дозы ионизирующей радиации зависит от концентрации примесных ионов. С ее уменьшением она также уменьшается. При концентрации активатора 0.1 моль % она составляет порядка 180-200 кГр.

На рисунке 3.13 показана кривая накопления светосуммы в пике ТСЛ с максимумом 160К для $K_2SO_4-Mn^{2+}$. Концентрация активирующей соли в исходном растворе составляла 0.1 моль%. Видно, что накопление светосуммы в этом пике рекомбинационной люминесценции зависит от дозы облучения рентгеновскими лучами линейно до 180-200 кГр. Затем скорость накопления радиационно-наведенных центров уменьшается. Очевидно, что это связано с уменьшением вероятности образования соответствующих дефектов. При нелинейном накоплении светосуммы в пике ТСЛ при 160К соотношение светосумм в пиках ТСЛ матрицы изменяется. Например, при дозе облучения 300 кГр она составляет 0.80, а при 400 кГр – 0.93. При этом форма пика ТСЛ при 280-300К остается не меняется.

Аналогичные результаты были получены для кристаллов, активированных ионами кобальта. На рисунке 3.14 представлена кривая накопления светосуммы в пике ТСЛ с максимумом при 240К для кристаллов сульфата калия, активированных ионами двухвалентного кобальта. Концентрация активирующей соли в исходном растворе составляла 0.1 моль%. Сравнение представленного на этом рисунке результата с результатом на рисунке 3.13 показывает, что изменение характера накопления радиационных дефектов имеет место приблизительно при одних и тех же дозах облучения рентгеновскими квантами.

Для кристаллов сульфата калия с примесью ионов никеля данный экспериментальный цикл не проводился из-за сильного перекрывания пиков ТСЛ, обусловленных распадом примесных радиационно-наведенных центров и дефектов матрицы.

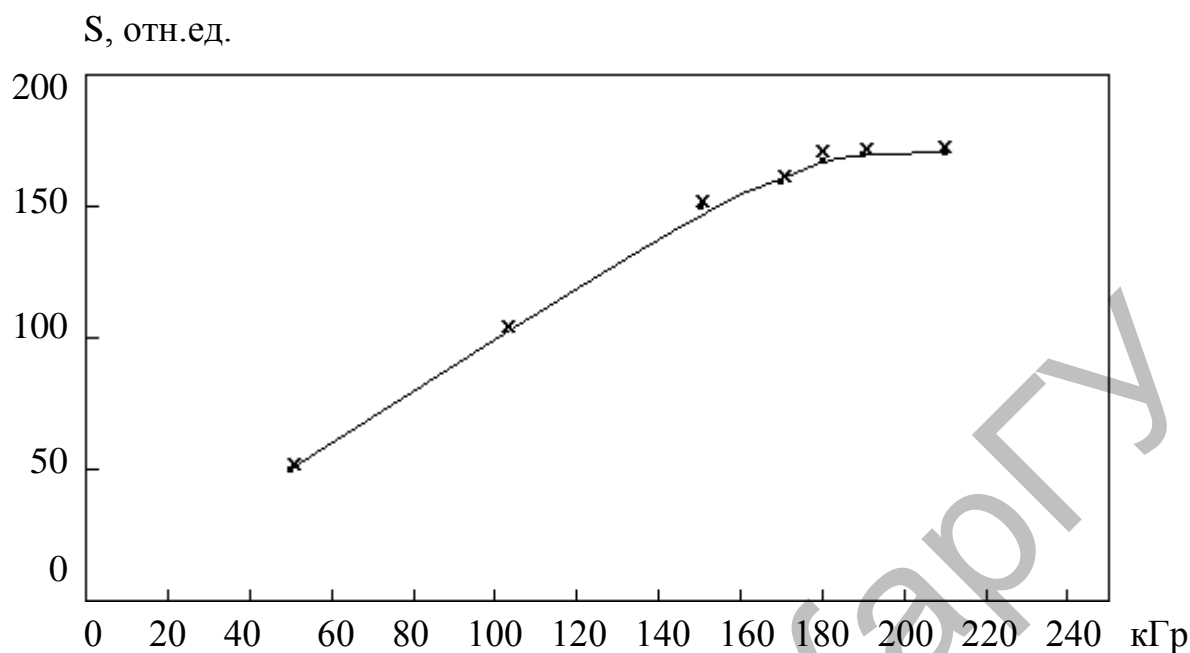


Рисунок 3.13 - Кривая накопления светосуммы в пике ТСЛ с максимумом 160К для $K_2SO_4-Mn^{2+}$

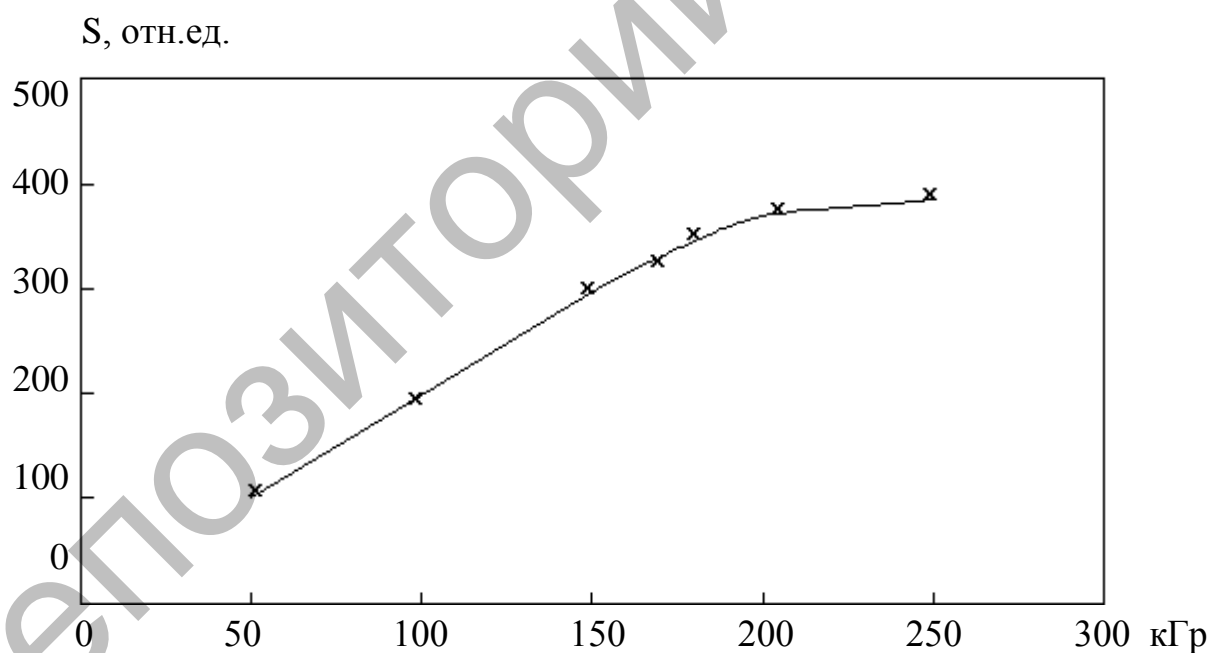


Рисунок 3.14 - Кривая накопления светосуммы в пике ТСЛ с максимумом 240К для $K_2SO_4-Co^{2+}$

Таким образом, изменение формы пика ТСЛ в области 280-300К в кристаллах, активированных ионами переходных металлов, не зависит от природы примеси. Она неизменна для образцов, содержащих примесные ионы Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} или Mn^{2+} . С другой стороны форма этого пика

рекомбинационной люминесценции в кристаллах, активированных двухвалентными ионами олова и свинца, отличается. Нет явно выраженного максимума при 280К. В работе [45] методом ЭПР установлено, что ионы Cu^{2+} замещают катионы в решетке сульфата калия селективно. Они преимущественно занимают катионные узлы с большей координацией по кислороду. Следовательно, катионные вакансии, которые производят локальную компенсацию заряда гетеровалентного примесного иона, образуются в определенных узлах, а не случайно. Одинаковость формы пика ТСЛ при 280-300К для кристаллов сульфата калия, активированных ионами Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} или Mn^{2+} , позволяет сделать вывод: все ионы переходных занимают катионные узлы селективно.

Таким образом, установлено, что ионы переходных металлов приводят к перераспределению светосумм в пиках ТСЛ при 190К и 280-300К. Это перераспределение зависит от концентрации примесных ионов и не зависит от дозы облучения. Последнее справедливо в области доз линейного накопления светосуммы в пике ТСЛ, который характерен для активированных кристаллах. Причиной этого является образование дополнительных вакансий при активации изучаемого соединения гетеровалентными примесными ионами. В кристаллах сульфата калия с примесью ионов переходных металлов в области 280-300К имеется четко выделенный пик рекомбинационного свечения с максимумом при 280К. Это позволяет сделать вывод, что они замещают катионы селективно.

3.4 Механизмы рекомбинационных процессов в кристаллах $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Co}^{2+}$, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Ni}^{2+}$ и $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Mn}^{2+}$

Измерение кривых ТСЛ для кристаллов $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Co}^{2+}$, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Ni}^{2+}$ и $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Mn}^{2+}$ показывает, что наличие гетеровалентных примесных ионов переходных металлов приводит к появлению новых пиков рекомбинационной люминесценции с максимумами при 240К, 260К и 160К, соответственно. Появление новых пиков свечения не связано с наличием в кристаллической решетке активированных кристаллов катионных вакансий, компенсирующих избыточный заряд примесных ионов. Примесные ионы переходных металлов производят локальные искажения в кристаллической решетке. В принципе это может привести к изменениям в уровне термической стабильности дефектов матрицы. Температурные положения максимумов новых пиков свечения зависит от природы примесных ионов. Однако измерения спектров поглощения активированных ионами Co^{2+} , Ni^{2+} или Mn^{2+} кристаллов после облучения показали уменьшение оптической плотности в примесных полосах поглощения (см. рисунки 3.1, 3.2, 3.5). Этому факту имеется единственное объяснение. В результате облучения ионизирующей радиацией в изучаемых объектах имеет место изменение исходного зарядового состояния ионов переходных металлов. Измерения температурного поведения оптической плотности в полосах примесного поглощения, проведенных после облучения образцов рентгеновскими лучами при 80К, показывают, что восстановление исходной

концентрации двухвалентных ионов переходных металлов происходит при температурах наблюдения новых пиков рекомбинационной люминесценции.

Таким образом, в результате воздействия рентгеновскими квантами в кристаллах $K_2SO_4-Co^{2+}$, $K_2SO_4-Ni^{2+}$ и $K_2SO_4-Mn^{2+}$ образуются примесные радиационно-наведенные центры, распад которых дает наблюдаемое свечение.

Для установления механизмов рекомбинационных процессов нами были проведены измерения кривых накопления светосумм в пиках ТСЛ матрицы для кристаллов $K_2SO_4-Co^{2+}$, $K_2SO_4-Ni^{2+}$ и $K_2SO_4-Mn^{2+}$, показанные на рисунках 3.7 и 3.11. Выше упоминалось, что увеличение скорости накопления собственных радиационных дефектов в матричном кристалле, активированных ионами переходных металлов, показывает, что эти примесные ионы являются ловушками для электронов. На рисунке 3.15 и 3.16 приведены кривые ТСЛ для кристаллов $K_2SO_4-Co^{2+}$, $K_2SO_4-Mn^{2+}$ и спектральные составы всех пиков ТСЛ. Поскольку светосумма в пиках рекомбинационного свечения, связанных с

I. отн.ед..

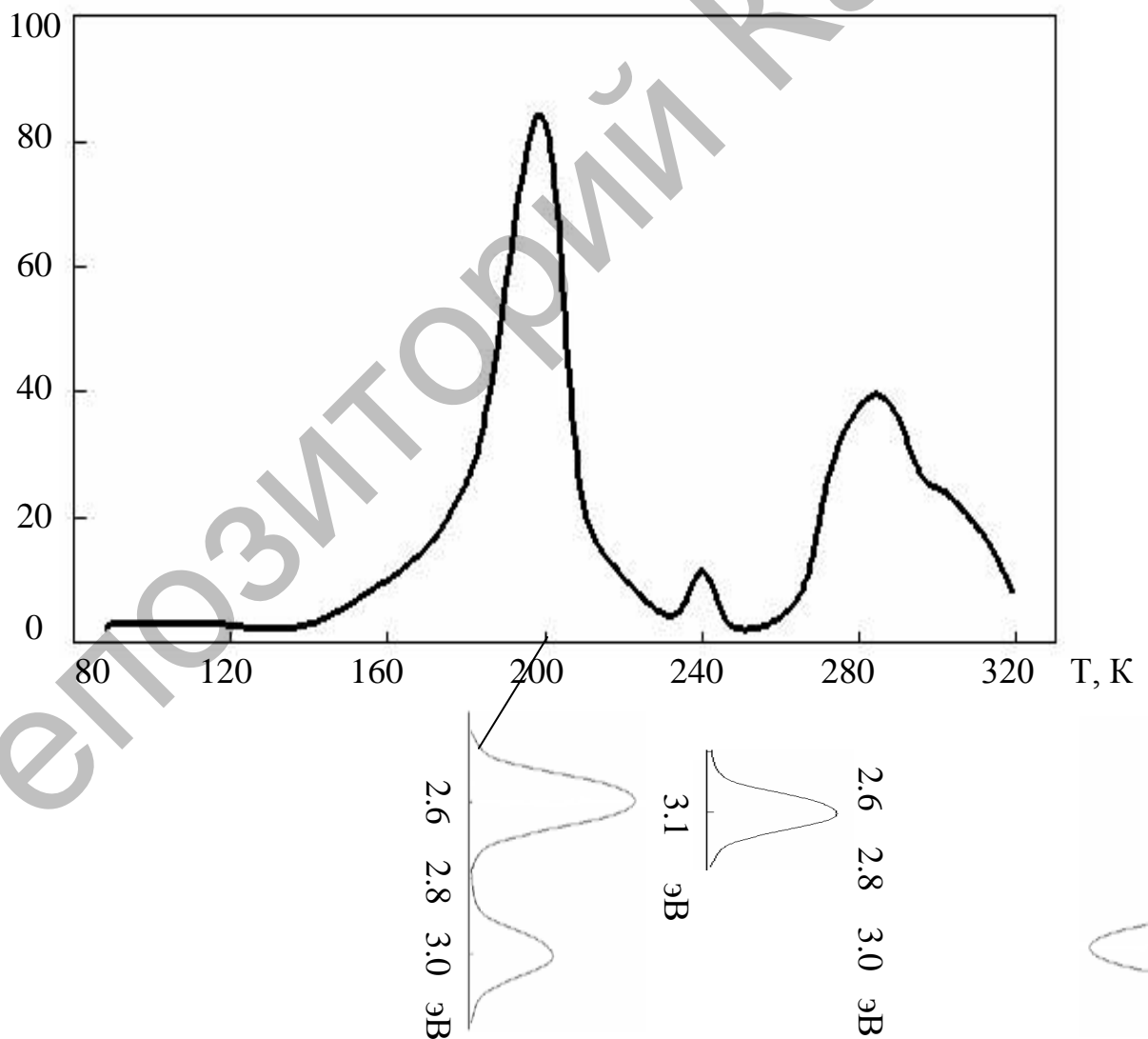


Рисунок 3.15 – Кривая ТСЛ кристаллов $K_2SO_4-Co^{2+}$ и спектральные составы всех пиков ТСЛ

распадам примесных радиационно-наведенных дефектов, небольшая, для проведения измерений были взяты образцы с концентрации ионов кобальта и марганца в исходном растворе 1.0 моль % и доза облучения составляли 600кГр. Из рисунка видно, что в пиках ТСЛ с максимумами при 190К и 280-300К наблюдается две полосы излучения с максимумами 2.6 эВ и 3.1 эВ. Это согласуется с результатами работы [33, 60, 79]. В пике ТСЛ для кристаллов $K_2SO_4-Co^{2+}$, $K_2SO_4-Mn^{2+}$ с максимумами при 240К и 160К наблюдается только одна полоса излучения. Ее максимумом приходится на 3.1 эВ. Таким образом, рекомбинационная люминесценция, возникающая при распаде радиационно-наведенных примесных дефектов, частично совпадает со свечением матрицы и не зависит от природы примесных ионов. Измерение спектрального состава рекомбинационного излучения, проведенных для кристалла $K_2SO_4-Ni^{2+}$ при температуре около 240К, дает две полосы с максимумами при 2.6 эВ и 3.1 эВ. Появление длинноволновой полосы излучения обусловлено тем, что имеет место сильное перекрытие пиков ТСЛ. Из полученных результатов можно сделать вывод, что распад примесных радиационно-наведенных дефектов инициирует один и тот же рекомбинационный процесс. Во-вторых, примесные радиационно-наведенные дефекты не являются центрами рекомбинации.

Ионы переходных металлов в кристаллической решетке сульфата калия являются ловушками для электронов. Следовательно, при нагревании предварительно облученных образцов происходит термоионизация примесных радиационно-наведенных дефектов. В кристаллах сульфата калия существуют два типа дырочных дефектов. Это – автолокализованные дырки SO_4^- и ионы SO_3^- . С тем и с другим электрон, образовавшийся в результате термоионизации Co^+ , Ni^+ или Mn^+ , может рекомбинировать.

При взаимодействии электронов с автолокализованными дырками SO_4^- происходит «сборка» экситонов. В работе [23] люминесценция с максимумом 3.8 эВ приписывается экситонам. Авторы данной работы наблюдали ее при температуре жидкого гелия. Установлено, люминесценция экситонов в кристаллах сульфата калия испытывает сильное температурное тушение и выше 150К не наблюдается. Следовательно, полоса излучения с максимумом 3.1 эВ, которая наблюдается в новых пиках ТСЛ в кристаллах сульфата калия с примесью ионов переходных металлов, связана с рекомбинацией подвижных электронов с неподвижными дырочными дефектами SO_3^- . При освобождении электронов с ловушек, роль которых играют ионы переходных металлов, они рекомбинируют с обоими типами дырочных дефектов кристаллической решетки сульфата калия. Однако, один из каналов рекомбинационных процессов является безызлучательным. Этим можно объяснить малую светосумму в пиках ТСЛ, связанных с распадом примесных радиационно-наведенных центров [190, 193-197].

Для описание рекомбинационных процессов в чистых кристаллах сульфата калия в работе [60] предлагался механизм, связанный с термической активацией ионов O^- . Для объяснения наблюдения двух полос рекомбинационной люминесценции в пиках ТСЛ матрицы было высказано

предположение: при взаимодействии O^- с SO_3^- имеет место перенос электрона, дающую одну полосу излучения, а затем при взаимодействии атома кислорода с ионом SO_3^{2-} возникает вторая полоса излучения. Возможность миграции атомарного кислорода по кристаллической решетке сульфата калия было показано методом компьютерного моделирования в [51]. Однако, в работах [5, 60] не было проведено соотнесения рекомбинационных процессов и полос излучения. Из результатов, полученных нами, однозначно следует, что полоса излучения с максимумом при 3.1 эВ возникает в результате рекомбинации электронов с дырочными центрами SO_3^- . Поскольку роль электронно-избыточных центров в сульфатах щелочных металлов выполняют отрицательные ионы кислорода, то предположение о переносе с них электрона на дырочный центр выглядит, с учетом наших результатов, более убедительным.

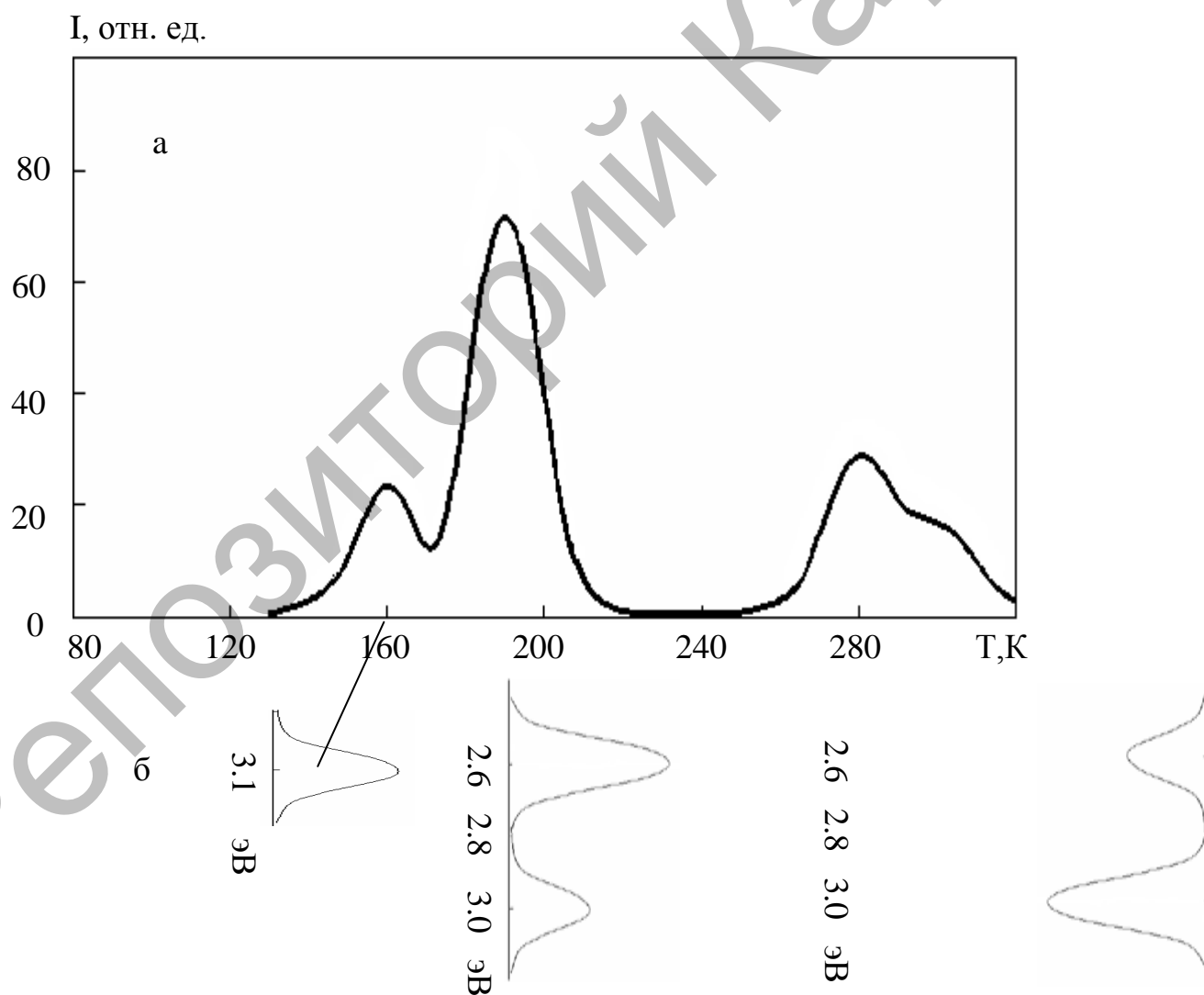


Рисунок 3.16 – Кривая ТСЛ кристаллов $K_2SO_4-Mn^{2+}$ и спектральные составы всех пиков ТСЛ

4 РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ДИГИДРО-ФОСФАТЕ И МЕТАФОСФАТЕ КАЛИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

4.1 ТСЛ кристаллов $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Co}^{2+}$, $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Ni}^{2+}$ и $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Mn}^{2+}$

На рисунке 4.1 приведена типичная кривая ТСЛ для чистых кристаллов дигидрофосфата калия. Из рисунка видно, что имеется три пика ТСЛ с максимумами в области 110-130К, 180К и 290К. В работах [96, 97, 148] было показано, что при облучении рентгеновскими квантами кристалла KDP окрашиваются. Сопоставление кривых термообесцвечивания радиационно-наведенных полос поглощения с температурными зависимостями интенсивностей спектров ЭПР [140] позволило автору работы [198] провести соотнесение радиационно-наведенных полос поглощения с дефектами матрицы. При 80К за появлением радиационно-наведенных полос поглощения ответственны дефекты типа В-радикалы и межузельные атомы водорода. Сопоставление выше указанных данных с кривыми ТСЛ позволяет утверждать, что пик в области 110-130К связан с распадам В-радикалов, а с максимумом при 180К - А-радикалами. В обоих рекомбинационных процессах участвует атомарный водород, выполняющий роль электронно-избыточного дефекта. В области 110-130К механизм рекомбинационного процесса дырочный, в области 180К – электронный [198]. В [199] выдвинуто предположение, что пик ТСЛ с максимумом при 290К связан с распадом дефектов PO_3^{2-} .

Известно [101], что ионы двухвалентной меди занимают различные положения в кристаллической решетке KDP. При добавлении в маточный раствор для активации KDP соли CuSO_4 примесные ионы металла занимают межузельные положения, а $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - катионные узлы. В работе [102] методом ЭПР установлено, что спектры парамагнитных центров Mn^{2+} в кристаллической решетке KDP сильно меняется в зависимости от использованной в качестве активатора соли металла. Авторы данной работы утверждают, что это связано с различными положениями ионов двухвалентного марганца в кристаллической решетке KDP. По аналогии с примесными ионами двухвалентной меди, ионы Mn^{2+} являются либо примесью замещения, либо занимают межузельные положения.

Было высказано предположение, что возможность селективного создания примесных центров с помощью использования различных солей характерна для всех ионов переходных металлов.

На рисунке 4.2 приведены характерные кривые ТСЛ для кристаллов KDP, активированных MnSO_4 , NiSO_4 или CoSO_4 . В работах [198, 199] приводятся сведения о влиянии примесных анионов SO_4^{2-} на процессы образования, накопления и рекомбинации радиационных дефектов в кристаллах KDP. Введение в кристаллическую решетку дигидрофосфата калия примесных сульфатных анионов приводит к заметному подавлению накопления светосуммы в пиках ТСЛ с максимумами 180К и 290К (см. рисунок 4.3). Форма

I, отн.ед.

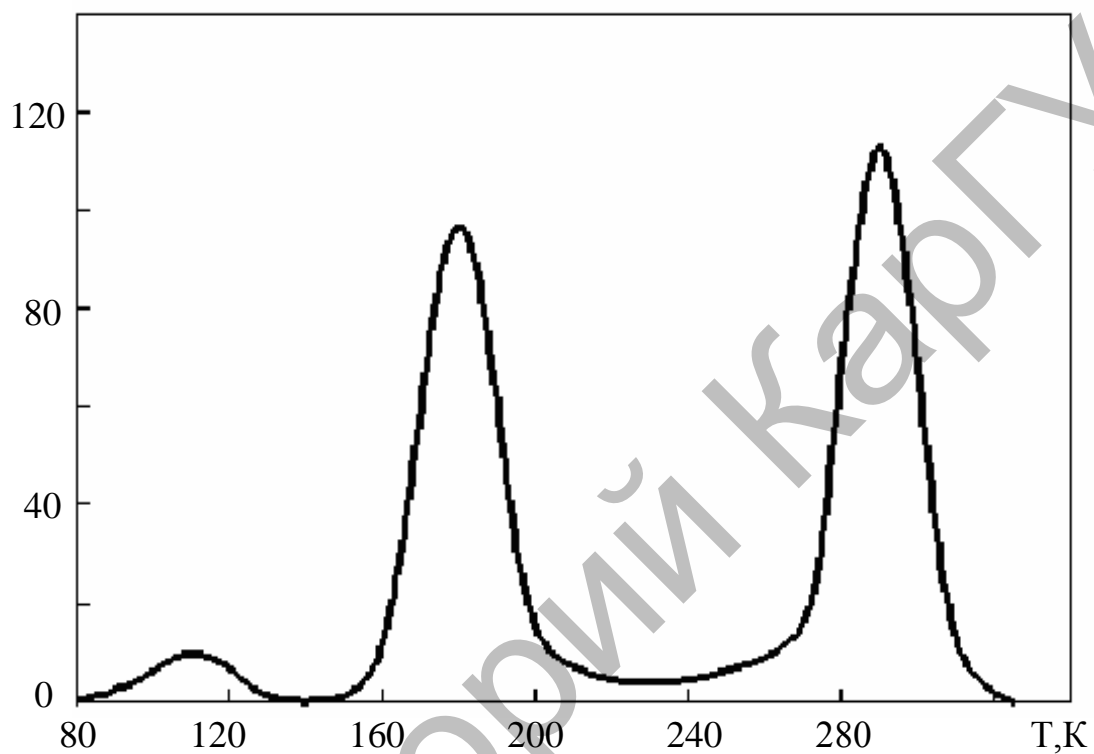
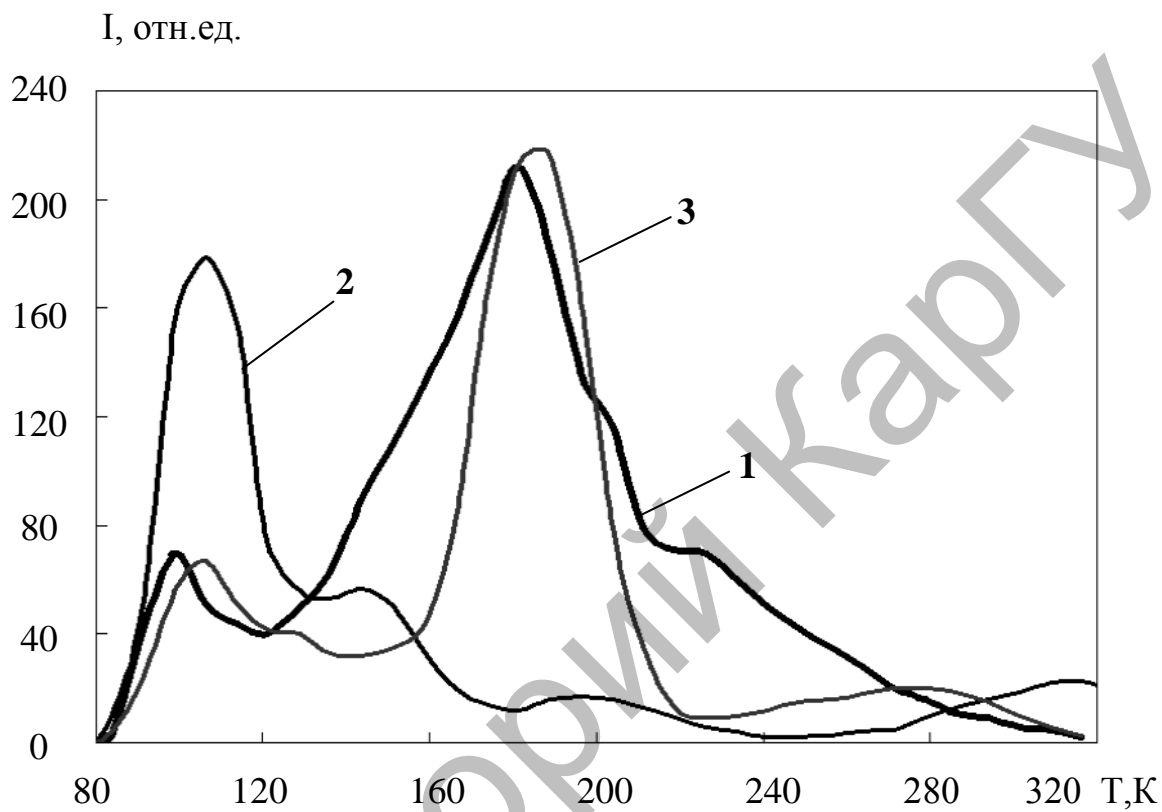


Рисунок 4.1 - ТСЛ дигидрофосфата калия. Доза облучения рентгеновскими квантами при температуре жидкого азота 40 кГр

Примечание – Использовано из источников [198, 199]



- 1 – KDP-Mn²⁺
2 - KDP-Co²⁺
3 – KDP-Ni²⁺

Рисунок 4.2 - Кривые ТСЛ для активированных кристаллов дигидрофосфата калия. Доза облучения – 150 кГр.

пика ТСЛ в области 110-130К меняется. Появляется резко выраженный максимум в области 125К. На низкотемпературном крыле этого пика имеется аномально резкое увеличения выхода рекомбинационного свечения. Температурное положение этой аномалии совпадает с температурным положением точки Кюри, т.е. полиморфного фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик. Форма низкотемпературного пика ТСЛ позволяет утверждать, что при перестройке кристаллической решетки происходит уменьшения энергии активации рекомбинационного процесса. Выше упоминалось, что в этой температурной области происходит термическая активация миграции автолокализованных дырок, т.е. В-радикалов.

Фазовый переход в кристаллах KDP реализуется за счет хаотизации положений атомов водорода, образующих водородную связь между атомами кислорода двух соседних фосфатных анионов. Вокруг каждого фосфатного аниона имеется четыре возможных положения для атомов водорода, из которых занято два. В сегнетоэлектрической фазе реализуются только две конфигурации из всех возможных, в параэлектрической – все. Распределение электронных плотностей по атомам кристаллической решетки KDP таково, что водородная связь между фосфатными анионами образуется протоном. Это позволяет предполагать, что миграция дырок происходит за счет перехода электрона от фосфатного аниона к автолокализованной дырке при участии протона. Хаотизация подсистемы водородных связей увеличивает вероятность этого процесса. Дело в том, что в сегнетоэлектрической фазе один протон расположен ближе, чем второй к аниону. При хаотизации водородной подсистемы возможны образования конфигураций, где оба протона занимают более близкое положение к фосфатному аниону и, соответственно, к автолокализованной дырке, образующихся в результате ионизации аниона.

На рисунке 4.2 приведены кривые ТСЛ для кристаллов дигидрофосфата калия, активированных марганцем (1), кобальтом (2) и никелем (3). Сравнение экспериментальных результатов, приведенных на рисунке 4.2, с кривой ТСЛ для чистого KDP, представленной на рисунке 4.1, показывает, что в активированных кристаллах рекомбинационные процессы претерпевают значительные качественные изменения.

В кристаллах с примесью ионов двухвалентного марганца (кривая 1) появляются новые пики ТСЛ в области 140К, 210К и 230К. Пик свечения с максимумом при 140К проявляется в виде «плеча» на кривой разгорания рекомбинационной люминесценции с максимумом при 180К, который является характерным для матрицы. В области 100-130К появляется выраженный максимум свечения при 100К. В чистых KDP светосумма рекомбинационного свечения в этом температурном диапазоне незначительная. В активированном кристалле, содержащего примесные ионы марганца, светосумма низкотемпературного пика существенно больше по отношению пику матрицы при 180К.

В кристаллах с примесью ионов двухвалентного кобальта (кривая 2) новый пик ТСЛ в области 140К четко выделен. Пики ТСЛ, характерные для матрицы с

максимумами при 180К и 290К, подавлены. Низкотемпературный пик рекомбинационной люминесценции имеет максимумом при 110К. Светосумма этого пика свечения на кривой ТСЛ является доминирующей.

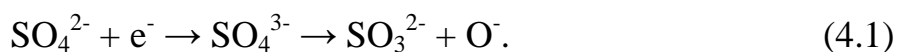
В кристаллах с примесью ионов двухвалентного никеля (кривая 3) новый пик ТСЛ проявляется в виде «плеча» на высокотемпературном крыле пика свечения с максимумом при 110К. Термоотжиг, проведенной при 100-110К, для предварительно облученного рентгеновскими квантами образца позволяет выделить новый пик свечения. Его максимум находится в области 140К. Пик ТСЛ, характерный для матрицы с максимумами при 290К, подавлен. Доминирующим по накопленной светосумме является пик рекомбинационной люминесценции с максимумом в области 190К [196, 200, 201].

Изучаемые нами образцы были активированные при использования сульфатных солей переходных металлов. Наблюдаемые изменения могут быть связаны с наличием в кристаллах примесных ионов Me^{2+} и SO_4^{2-} . В работах [198-199] проведены результаты по влиянию сульфатных анионов на рекомбинационные процессы в кристаллах KDP. Для кристаллов KDP, выращенных при добавлении в исходный раствор от 0.1 моль % до 1 моль% сульфата калия, были измерены спектры оптического поглощения при комнатной температуре. Установлено, что примесные анионы не дают полос поглощения, т.е. в диапазоне 1.5-6.2 эВ монокристаллы KDP остаются прозрачными. Экспериментально установлено, что после облучения рентгеновскими квантами при 80К кристаллы $KDP-K_2SO_4$ окрашиваются. Полученный спектр поглощения подобен наблюдаемому для чистых кристаллов. Наблюдаются только радиационно-наведенные полосы оптического поглощения, характерные для матрицы. Изотермический отжиг предварительно облученных рентгеновскими квантами образцов при температурах 130К и 290К не приводит к выделению новых полос оптического поглощения.

На рисунке 4.3 приведены кривые ТСЛ для кристаллов $KDP-K_2SO_4$. При росте концентрации сульфата калия в исходном водном растворе дигидрофосфата калия пики ТСЛ матрицы с максимумами при 180К и 290К подавляются. В работах [199, 202, 203] утверждается, что примесные сульфатные анионы являются ловушками для электронов.

Кристалл $KDP-K_2SO_4$ после облучения рентгеновскими квантами при температуре жидкого азота был подвергнут изотермическому отжигу при 180К. В результате выделен новый пик ТСЛ с максимумом при 210К, который мы связываем с наличием в образце примесных сульфатных анионов. На рисунке 4.3(б) приведен спектральный состав излучения данного пика ТСЛ. Видно, что спектр излучения пика ТСЛ с максимумом при 210К состоит из двух полос излучения. Их максимумы находятся при 2.6 эВ и 3.6 эВ. Излучение 3.6 эВ является характерным для матрицы и наблюдается в спектрах рентгенолюминесценции и в спектре излучения рекомбинационного свечения, имеющего максимум при 180К. Наличие второй полосы излучения свидетельствует, что в области 210К в кристаллах $KDP-K_2SO_4$

рекомбинационный процесс более сложен. Исследования радиационно-стимулированных процессов в кристаллах сульфата калия показали, что при захвате анионом SO_4^{2-} электрона происходит его безактивационный распад [63, 64]:



Роль электронно-избыточного центра играет ион кислорода.

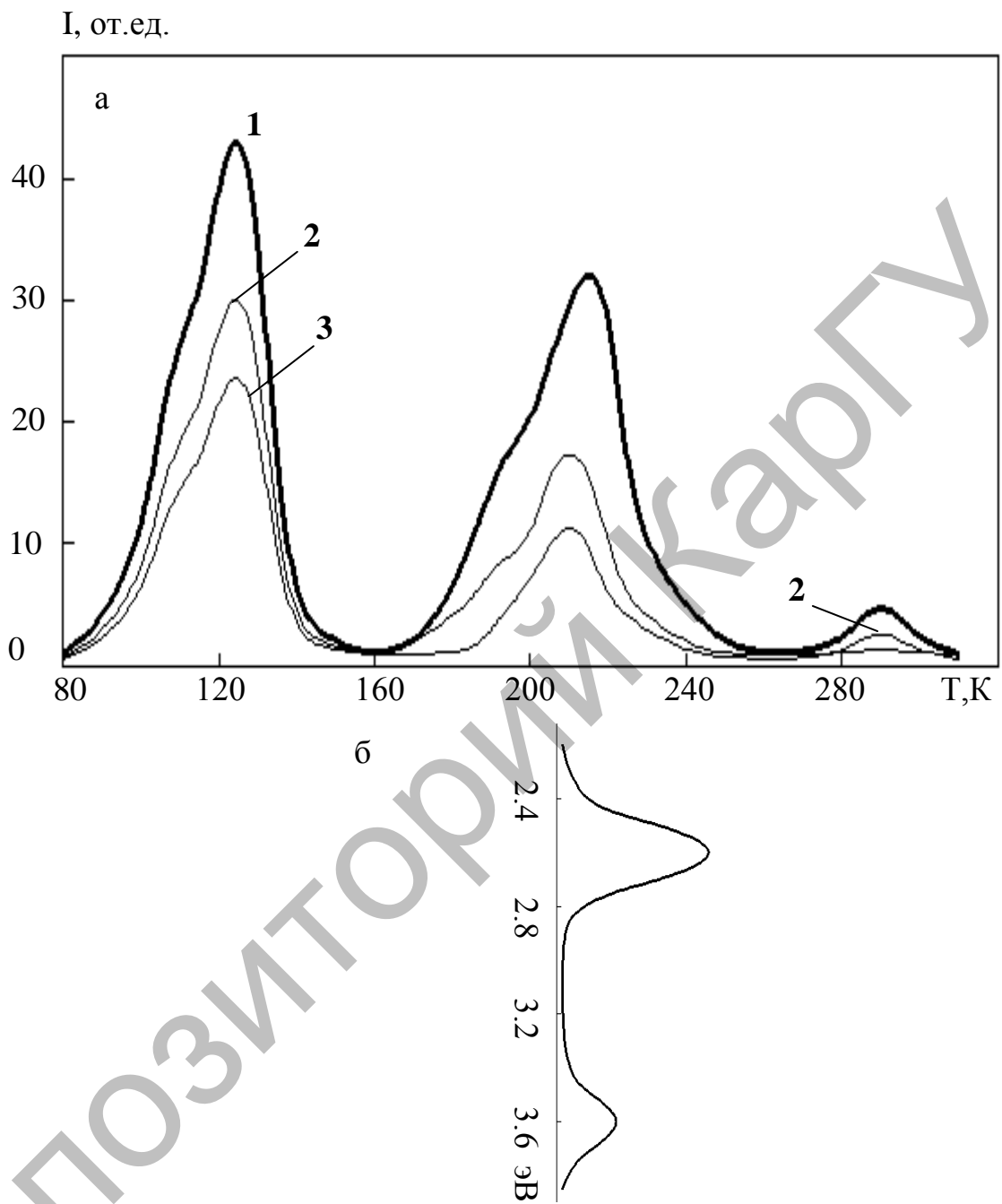
Полоса излучения 2.6 эВ является так же характерной для чистых кристаллов KN_2PO_4 . Она наблюдается при низкотемпературных измерениях спектров рентгенолюминесценции [97, с.247] и при рекомбинации радиационных дефектов в области 110-130К. Кривая зависимости выхода рентгенолюминесценции от температуры в полосе излучения с максимумом при 2.6 эВ для кристалла $\text{KDP-K}_2\text{SO}_4$ показывает, что это свечение данного образца испытывает температурное тушение в области 80-170К и выше 200К. В области 200К имеет место разгорание рекомбинационного свечения, что обусловлено наличием пика ТСЛ. В чистом образце KDP полоса излучения в спектре рентгенолюминесценции с максимумом при 2.6 эВ так же испытывает температурное тушение и выше 170К практически не наблюдается.

Таким образом, рекомбинационная люминесценция матрицы с максимумом при 2.6 эВ и соответствующая полоса излучения в пике ТСЛ при 210К имеют различную природу.

В кристаллах сульфатов щелочных металлов в пиках ТСЛ наблюдается полоса излучения с максимумом при 2.6 эВ. Ее возникновение связывают с термической активацией миграции атома кислорода с последующей его рекомбинацией с дефектами SO_3^{2-} [75].

Выше упоминалось (раздел 3), что при распаде сульфатного аниона SO_4^{2-} в результате диссоциативного захвата электрона ион O^- стабилизируется рядом с SO_3^{2-} [63, с. 6084]. Ион O^- является единственным установленным электронно-избыточным центром в сульфатах щелочных металлов. Из-за вариацией катионного окружения возможно образование электронных центров O^- , имеющих различные уровни термической стабильности, что приводит к появлению нескольких пиков на кривой ТСЛ, связанных с рекомбинационными процессами одной природы.

В кристаллической решетке KDP ближайшее окружение анионов образовано двумя водородами. Электрический заряд на них практически равен +1 (в единицах электронов). Водороды не могут стабилизировать ион кислорода. Более вероятным представляется образование OH^0 в результате взаимодействия протона с ионом кислорода. Можно предположить, что в области 210К происходит распад OH^0 с образованием атомов кислорода и водорода. Атом кислорода рекомбинирует с SO_3^{2-} , давая люминесценцию с максимумом при 2.6 эВ. Атом водорода участвует в рекомбинации с А-радикалом, давая люминесценцию с максимумом при 3.6 эВ. Предложенная



Содержание сульфата калия:

1 – 0.1 моль%,

2 – 0.2 моль%,

3 – 0.5 моль%.

Рисунок 4.3 - Кривые ТСЛ для KDP-K₂SO₄ (а) и спектральный состав ТСЛ при 210К (б)

Примечание – Использовано из источников [198-200].

модель рекомбинационного процесса в кристалле $KDP-K_2SO_4$ в области 210К позволяет объяснить все наблюдаемые явления.

Таким образом, наличие примесных сульфатных анионов в кристаллической решетке KDP приводит к подавлению накопления светосуммы в пиках ТСЛ матрицы с максимумами 180К и 290К. Кроме того, появляется новый пик с максимумом при 210К. В кристаллах, активированных ионами кобальта явно выраженного пика рекомбинационной люминесценции в области 210К нет. Наблюдается слабый пик свечения в области 180-220К затянутым высокотемпературным крылом. Для кристалла с примесью ионов никеля температурное положение пика свечения, характерного для матрицы при 180К, смещено высокотемпературную сторону на десять градусов. Кроме того, высокотемпературное крыло затянуто по температуре. Изотермический отжиг при 180К позволяет выделить у кристаллов $KDP-NiSO_4$, предварительно облученных рентгеновскими лучами, пик свечения с максимумом в области 210К. В образцах активированных сульфатам марганца, пик ТСЛ с максимумом при 210К проявляется явно в виде «плеча» на высокотемпературном крыле второго пика ТСЛ матрицы.

Из всего вышесказанного, с влиянием ионов переходных металлов связано только появление одного пика рекомбинационной люминесценции в области 140К. Его наблюдение не зависит от природы примесных ионов переходных металлов.

Для установление причины возникновения рекомбинационного свечения в области 140К, мы установили его спектральный состав. Поскольку данный пик ТСЛ хорошо наблюдается только в кристаллах $KDP-CoSO_4$, измерения были проведены для этих образцов. На рисунке 4.4 приведена кривая ТСЛ для $KDP-CoSO_4$ и спектральный состав пиков ТСЛ при 110К и 140К. Спектральный состав пика ТСЛ с максимумом при 140К содержит только одну полосу излучения при 2.6 эВ. В работе [202, 203] в кристаллах KDP, активированных ионами двухвалентной меди, так же наблюдался пик ТСЛ при 140К с полосой излучения при 2.6 эВ. Следовательно, появление этого пика рекомбинационной люминесценции и спектральный состав излучения не зависит от природы примесных ионов переходных металлов. С одной стороны он появляется при наличии примесных ионов переходных металлов, с другой – его свойства от них не зависят. Это позволяет предполагать, что примесные ионы Me^{2+} меняет уровень термической стабильности участие радиационно-наведенных дефектов матрицы.

Известно [96, 140, 147, 200], что чистые кристаллы KDP под воздействием ионизирующего излучения окрашиваются. Три наблюдаемые полосы поглощения имеют максимумы при 2.26 эВ, 3.17 эВ и 5.75 эВ. Полученный результат хорошо согласуется с литературным [140], где после облучения в кристалле DKDP наблюдались радиационно-наведенные полосы поглощения при 230 нм, 390 нм и 550 нм (5.39 эВ, 3.18 эВ, 2.25 эВ) [197-204, 187,188]. В работах [198, 199] показано, что радиационно-наведенные полосы поглощения с максимумами при 2.26 эВ и 3.17 эВ обусловлены поглощением В-радикалах, а

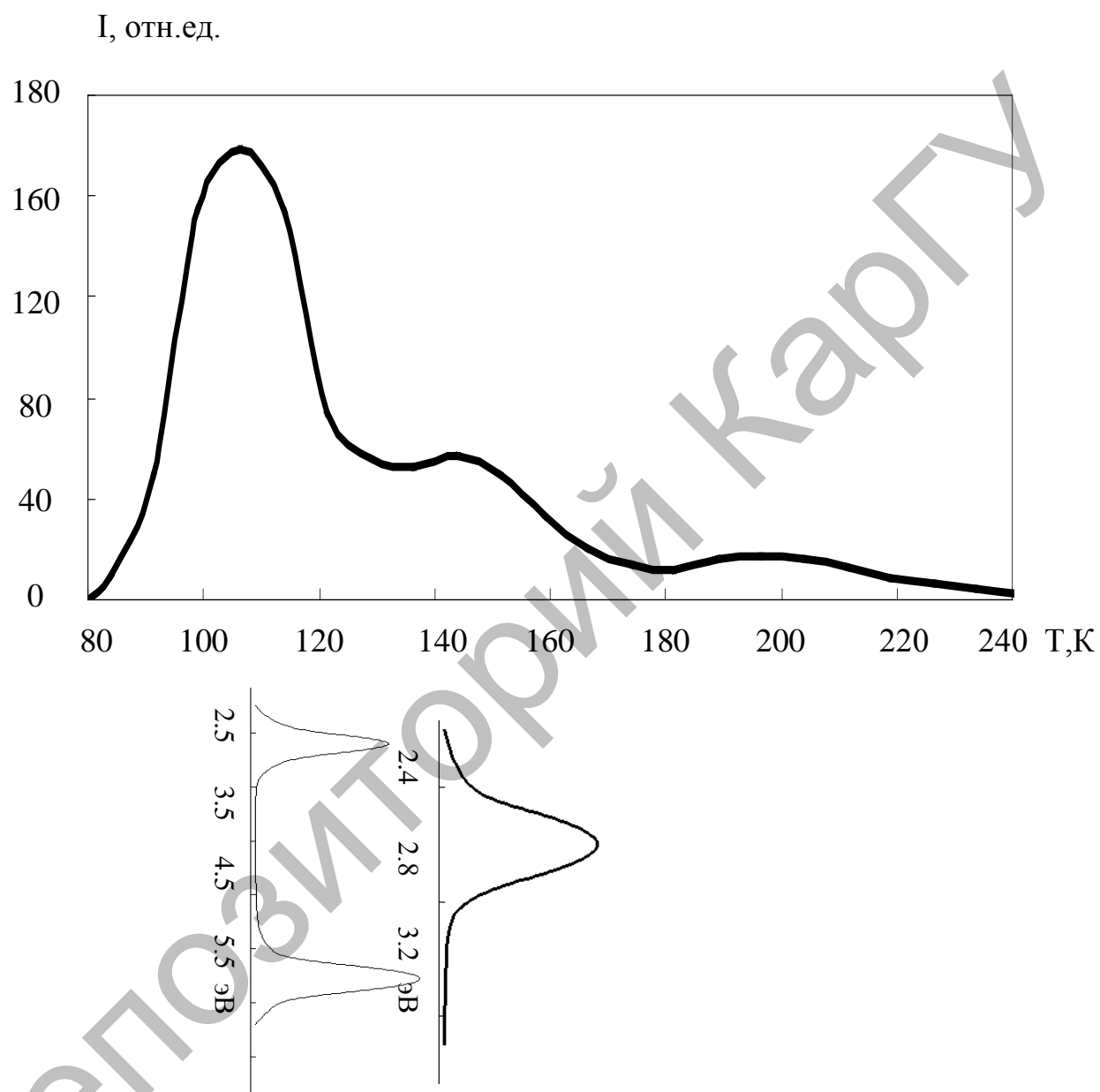
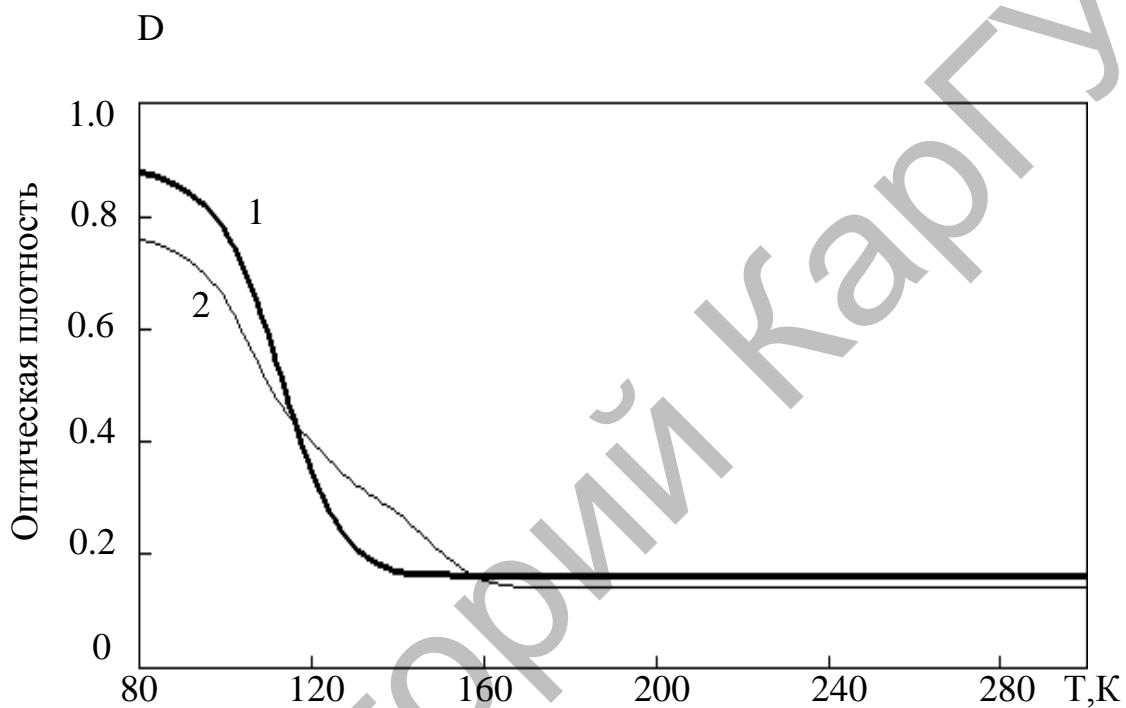


Рисунок 4.4 - Кривая ТСЛ для KDP-CoSO₄ до 240К и спектральный состав пиков ТСЛ при 110К и 140К



1 - для кристалла KDP, 2 - KDP- CoSO₄

Рисунок 4.5 – Кривые термообесцвечивания в полосе поглощения 3.17 эВ

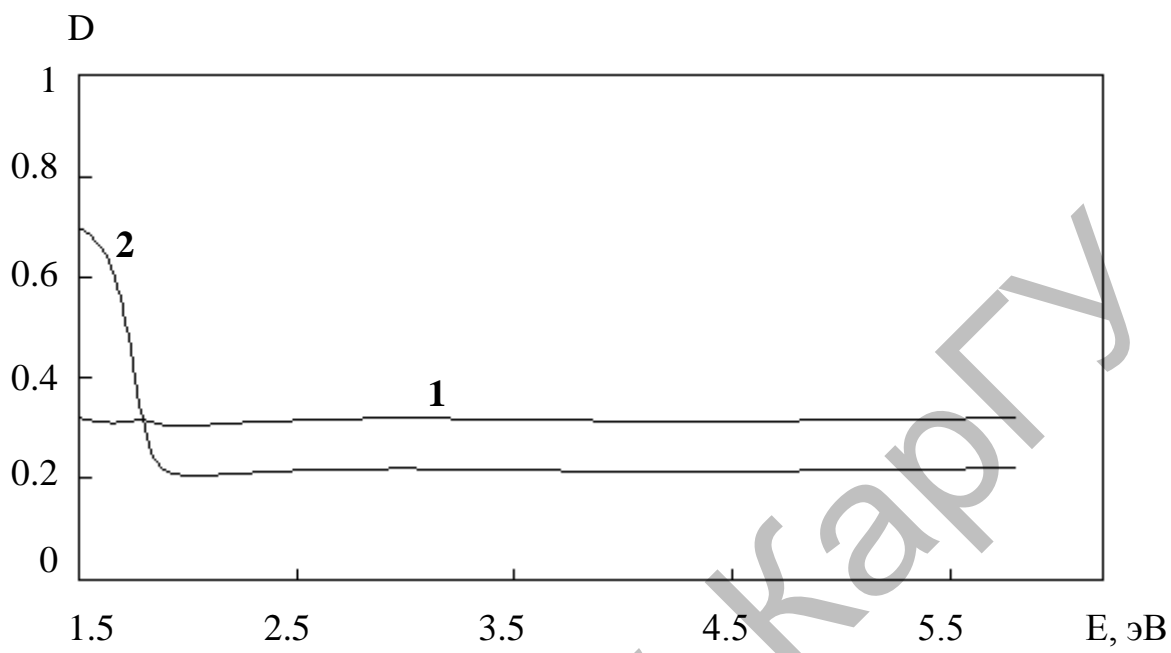
5.75 эВ – междузельными атомами водорода. В чистых кристаллах KDP в области 100-130К происходит термическая активация миграции автолокализованных дырок (В-радикалы). На рисунке 4.5 показаны кривые термообесцвечивания для чистых KDP и KDP-CoSO₄, облученного при 80К, в радиационно-наведенной полосе поглощения с максимумом при 3.17 эВ, которая связана с В-радикалами. Из рисунка видно, что температурный ход полосы поглощения для активированного кристалла отличается от такового в чистом образце. Данный результат является прямым доказательством, что ионы Co²⁺ в кристаллической решетке KDP повышают термическую стабильность В-радикалов, что приводит к появлению пика ТСЛ с максимумом при 140К. Аналогичный результат был получен для кристаллов KDP-MnSO₄.

Таким образом, прямыми измерениями показано, что все примесные ионы переходных металлов приводят к повышению уровня термической стабильности у части радиационно-наведенных В-радикалов.

4.2 О природе пика ТСЛ при 230К в KDP-MnSO₄

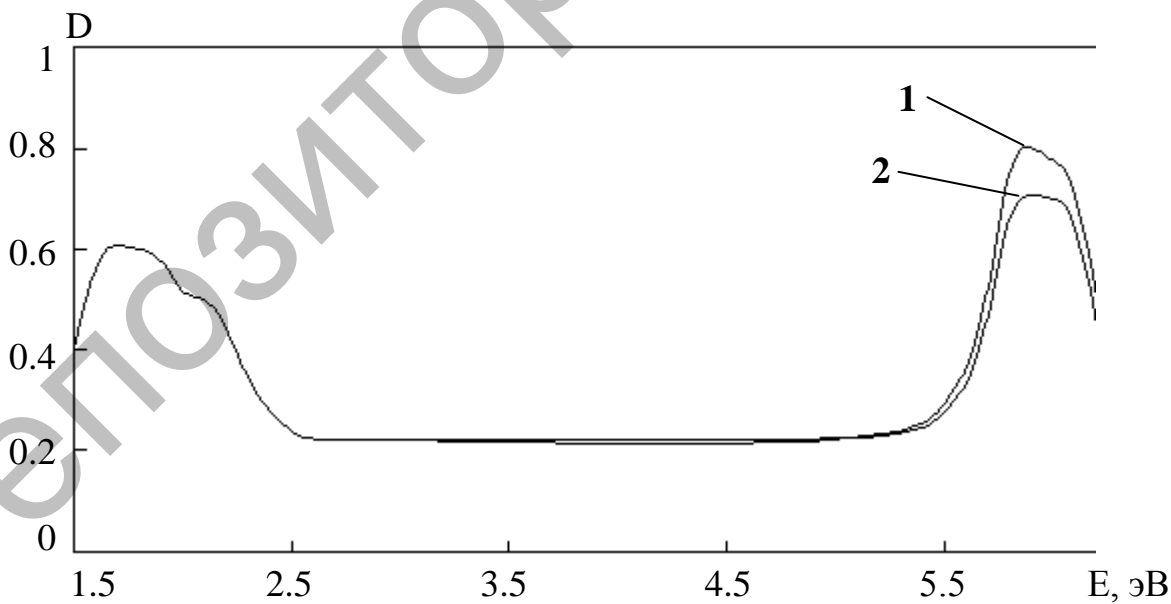
Измерения кривых ТСЛ дигидрофосфата калия, активированных ионами переходных металлов показали, что внедрение в кристаллическую решетку матрицы сульфатов кобальта, никеля или марганца приводит к появлению новых пиков рекомбинационной люминесценции. Во всех образцах наблюдаются новые пики с максимумами при 140К и 220К. Только в кристаллах с примесью сульфата марганца имеется пик свечения с максимумом при 230К. Поскольку сульфатные анионы содержится во всех изучаемых образцах, то появление данного пика ТСЛ обусловлено наличием примесных ионов марганца.

По литературным данным [102] при активации кристаллов KDP сульфатом марганца ионы металла занимают в кристаллической решетке междузельные положения. Хорошо известно [99], что примесные ионы в междузельных положениях не образуют центров люминесценции, т.е. они оптически неактивны. Подобие кривых ТСЛ для всех ионов переходных металлов, в том числе и двухвалентной меди [202, 203], позволяет предполагать, что все они занимают преимущественно в кристаллической решетке KDP междузельные положения. Исключением в некоторой степени являются ионы марганца. На рисунке 4.6 приведен спектр поглощения для кристалла KDP-CoSO₄ измеренный при комнатной температуре. Здесь же приведена кривая, полученная для чистого KDP. Из рисунка видно, что в области 1.5-1.8 эВ в активированном кристалле наблюдается край новой полосы поглощения. Ее появление связано с наличием в образцах иона двухвалентного кобальта. Ранее было установлено, что примесные сульфатные ионы в кристаллической решетке KDP не дают полос поглощения [202, 203]. Экспериментально установлено, что при облучении рентгеновскими квантами изменений оптической плотности в примесной полосе поглощения нет. Следовательно, сами ионы двухвалентного кобальта в протекании радиационно-стимулированных процессах не участвуют. Они оказывают только влияния на



1- для чистого кристалла KDP
 2- для кристалла KDP-CoSO₄

Рисунок 4.6 - Спектры поглощения измеренный при комнатной температуре



1- до облучения
 2- после облучения

Рисунок 4.7 – Спектры дополнительного поглощения для кристалла KDP-MnSO₄ при температуре 80K

них. В кристаллах $KDP-MnSO_4$ ситуация несколько иная. На рисунке 4.7 представлен спектр поглощения, измеренный при 80К. В области прозрачности матрицы появляются две неэлементарные широкие полосы оптического поглощения в области 1.5-2.2 эВ и в области 5.7-6.2 эВ. Очевидно, что появление этих полос поглощения связано с электронными переходами примесных ионов металла. Здесь же приведен спектр поглощения для кристалла $KDP-MnSO_4$, измеренный при температуре жидкого азота послеоблучения рентгеновскими квантами. Кристаллы KDP под действием ионизирующего излучения окрашиваются. Наблюдаются радиационно-наведенные полосы оптического поглощения с максимумами при 2.26 эВ, 3.17 эВ и 5.75 эВ, которые связаны с В-радикалами и с атомами водорода в межузельных положениях. Появление собственного поглощения матрицы затрудняет прямое наблюдение влияния облучения ионизирующей радиацией на оптическую плотность в полосах поглощения ионов марганца. Поэтому измерения спектров поглощения до и после облучения для кристаллов $KDP-MnSO_4$ проводились относительно чистых KDP, который так же подвергался облучению рентгеновскими лучами одновременно с первым образцом. Из рисунка 4.7 видно, что после облучения оптическая плотность в коротковолновой полосе примесного поглощения уменьшилась. В то же время оптическая плотность для длинноволновой полосы не изменилась. Данный результат позволяет сделать следующий вывод: ионы марганца при активации KDP их сульфатом образуют в кристаллической решетке два типа примесных центров. Один из них дает длинноволновую полосу поглощения и не принимает непосредственного участия в радиационно-стимулированных процессах. Уменьшение оптической плотности после облучения ионизирующей радиацией в коротковолновой полосе поглощения имеют единственное объяснение. Вторым типом примесных центров в результате внешнего воздействия меняет свое зарядовое состояние. Поскольку подобного явления нет в образцах активированных ионами кобальта, то это позволяет сделать следующее предположение: при активации KDP с помощью сульфата марганца часть ионов металла становится примесью замещения. Это находится в некотором противоречии с работой [103], где говорится о том, что при использовании сульфата марганца ионы переходного металла занимают в решетке KDP преимущественно межузельные положения. Однако авторы этой работы не утверждают, что это относится ко всем примесным ионам.

Совокупность всех полученных результатов позволяет утверждать, что длинноволновая полоса оптического поглощения $KDP-MnSO_4$ обусловлена ионами марганца в межузельных положениях, а коротковолновая – примесными ионами замещения. Последние при облучении рентгеновскими квантами образуют примесные радиационно-наведенные центры, распад которых приводит к появлению пика ТСЛ с максимумом при 230К. Природа рекомбинационного процесса с участием подобных центров будет рассмотрена ниже [200, 201].

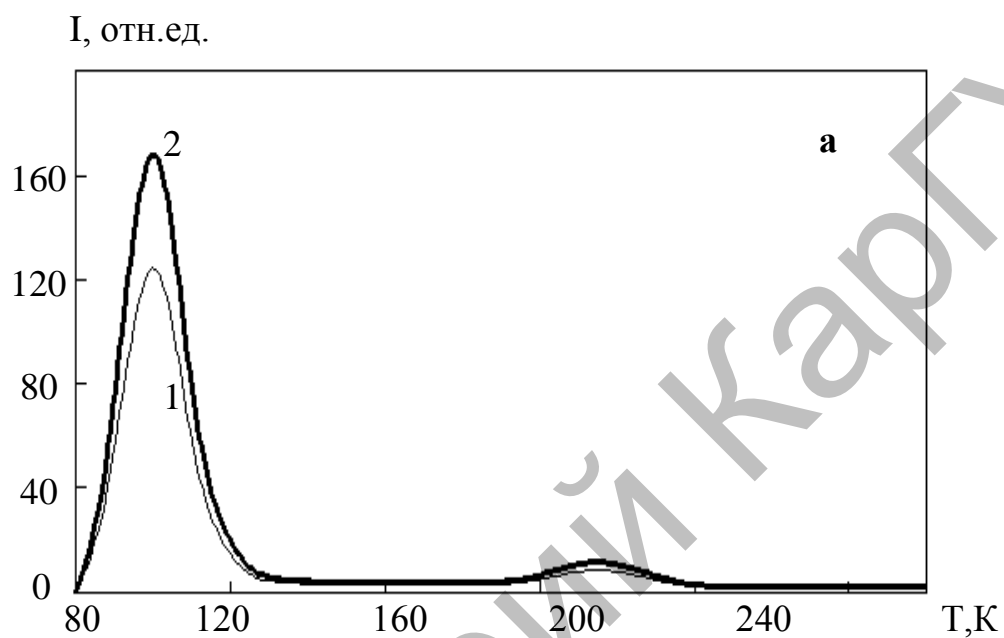
4.3 Рекомбинационные процессы в метафосфате калия

При нагревании дигидрофосфата калия (KH_2PO_4) происходит его дегидратация. При нагревании до 250°C потеря половины молекулы воды, а выше 350°C – полное обезвоживание. В результате образуется метафосфат калия. Метафосфат калия (KPO_3 или соль Курроля) относится к группе соединений, обладающих в одном и том же температурном диапазоне две различные устойчивые структурные модификации – кристаллическая и стеклообразная [17]. В кристаллической структуре каждый фосфатный анион связан с двумя другими, и они образуют полимероподобные цепи. В стеклообразном состоянии анионы ориентированы случайным образом и не связаны друг с другом, т.е. полимероподобные цепи разрушены. Это позволяет ставить задачи по изучению влияния типа структурной модификации на протекание радиационно-стимулированных процессов.

Порошкообразные образцы были получены термической дегидратацией монокристаллов KDP. При нагревании выше 600°C и быстром охлаждении соль Курроля переходит в стеклообразное состояние [17]. Нами тип полученного образца контролировался рентгеновскими методами.

На рисунке 4.8 приведена характерная кривая термостимулированной люминесценции (ТСЛ) для чистого кристаллического метафосфата калия. Из рисунка видно, что после облучения образца рентгеновскими лучами при 80К, кривая ТСЛ имеет доминирующий пик рекомбинационной люминесценции с максимумом при 100К. В области 200-240К наблюдается слабое свечение. Спектральный состав основного пика ТСЛ состоит из одиночной полосы излучения с максимумом 3.1 эВ. Изотермической отжиг предварительно облученного кристаллического KPO_3 при 90К, измерения кривых ТСЛ при различных дозах облучения показали, что пик ТСЛ при 100К является элементарным. При измерении температурной зависимости рекомбинационной люминесценции стеклообразного метафосфата калия получен результат приведенный на рисунке 4.9. Сравнение кривых ТСЛ на рисунках 4.8 и 4.9 показывает, что в стеклообразном образце одиночный пик ТСЛ смещается в сторону высоких температур. Его максимум приходится на 260К. Спектральный состав пика рекомбинационного свечения с максимумом при 260К такой же, как у пика ТСЛ при 100К в кристаллическом метафосфате калия.

В стеклообразном метафосфате калия методом ЭПР установлен дырочный центр типа PO_3^0 [205, 206]. При облучении рентгеновскими квантами их возникновение, очевидно, связано с ионизацией анионов. Данный радиационно-наведенный центр представляет собой автолокализованную дырку. Сведений об электронных центрах метафосфате калия в литературе не имеются. Однако, образования дырочных центров предполагает наличие в данном соединении ловушек для электронов. В кристаллах KDP по литературным данным установлены дефекты PO_3^{2-} [144]. Предполагается, что они возникают в результате захвата в кристалле KDP электронов дорадиационными ионами PO_3^- . Это позволяет предполагать, что рекомбинационные процессы в метафосфате



1 – доза облучения 100 Гр, 2 – 300 Гр.

Рисунок 4.8 - Кривые ТСЛ метафосфата калия в кристаллическом состоянии (а) и спектральный состав пика ТСЛ (б).

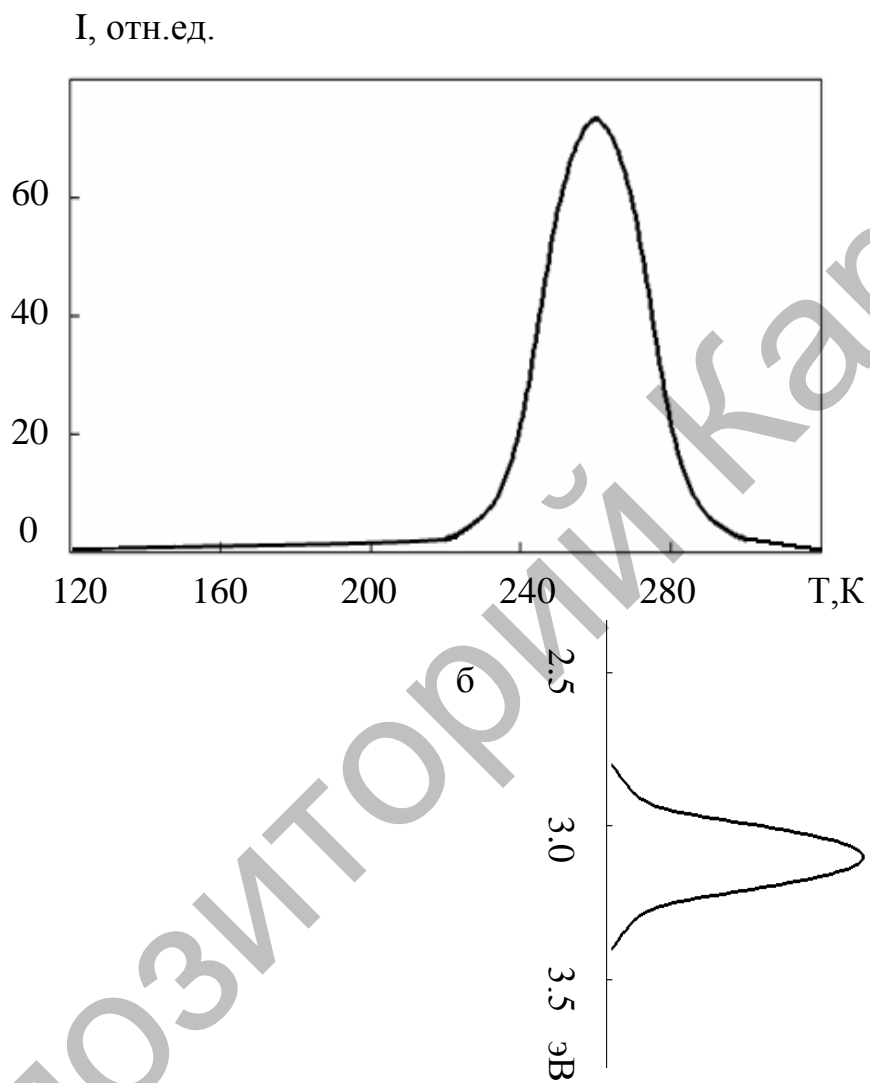


Рисунок 4.9 - Кривая ТСЛ и спектральный состав пика ТСЛ для стеклообразного KPO_3 . Доза облучения 500 Гр.

калия связаны с взаимодействием дырочных центров PO_3^0 с электронными PO_3^{2-} [207-209].

Таким образом, мы связываем возникновение рекомбинационной люминесценции в метафосфате калия с термической активацией электронов или дырок. Порошкообразные образцы характеризуются высокой степенью дорадиационной дефектностью. Обрывы полимероподобных цепей, очевидно, препятствуют миграции по ним электронов и дырок. Следовательно, появление слабого свечения в области 200-240К в кристаллическом образце можно связать с дорадиационной дефектностью, приводящей к частичной разупорядоченности анионной подрешетки.

При образовании электронных и дырочных центров часть из них, близко расположенные, сразу же рекомбинируют. Поскольку миграция радиационно-наведенных центров в стекле затруднена, следует ожидать, что в стекле скорость накопления светосуммы в пиках ТСЛ должна быть выше, чем в кристалле. Экспериментально нами установлено, что накопление светосуммы в пике ТСЛ при 260К в стеклообразном образце больше, чем в кристаллическом в пике свечения при 100К.

Нами было проведено кванто-химическое моделирование радиационно-наведенных центров в метафосфате калия и определены энергии активации миграции электронов и дырок для кристаллического состояния. Расчеты проводились с помощью полуэмпирического метода MNDO, который хорошо апробирован для определения геометрического строения и энергетики образования и распада молекул [172].

В начале расчеты были проведены для изолированного иона PO_3^- . Было получено, что данный ион представляет собой практически плоскую молекулу. Валентный угол между атомом кислорода и плоскостью, который лежат фосфор и два остальные атомы кислорода, составляет 92.7° . Длины всех Р-О связи равны 1.50 Å. Однако при образовании полимерных цепочек геометрическое строение этого фосфатного аниона существенно изменяется. Его симметрия остается C_{3v} . Валентный угол между кислородом и плоскостью, который лежат фосфор и два остальные атомы кислорода, составляет 107.7° , который по своей величине близок к тетраэдрическому. Длины Р-О связи равны 1.56 Å. Данный результат получен в результате прямой оптимизации на кластере ($4\text{PO}_3^-4\text{K}^+$). Выбор кластера было обусловлен тем, чтобы учесть у двух соседних анионов ближайшее окружение. Полученные геометрические параметры были использованы для дальнейшего моделирования дырочных и электронных центров в метафосфате калия. Анализ распределения электронов по атомам показал, что в единицах электронов заряд на фосфатном анионе составляет $-0.34e$, т.е. при образования полимерных цепочки между фосфатными анионами имеется существенный вклад ковалентной связи.

Оптимизация геометрического строения дырочного центра PO_3^0 далее следующие результаты: одна из Р-О связи, направленная к атому фосфора ближайшего аниона, удлиняется и составляет 1.73 Å; Р-О связи равны 1.55 Å; валентные углы практически не изменяется. Дырка в основном локализована на

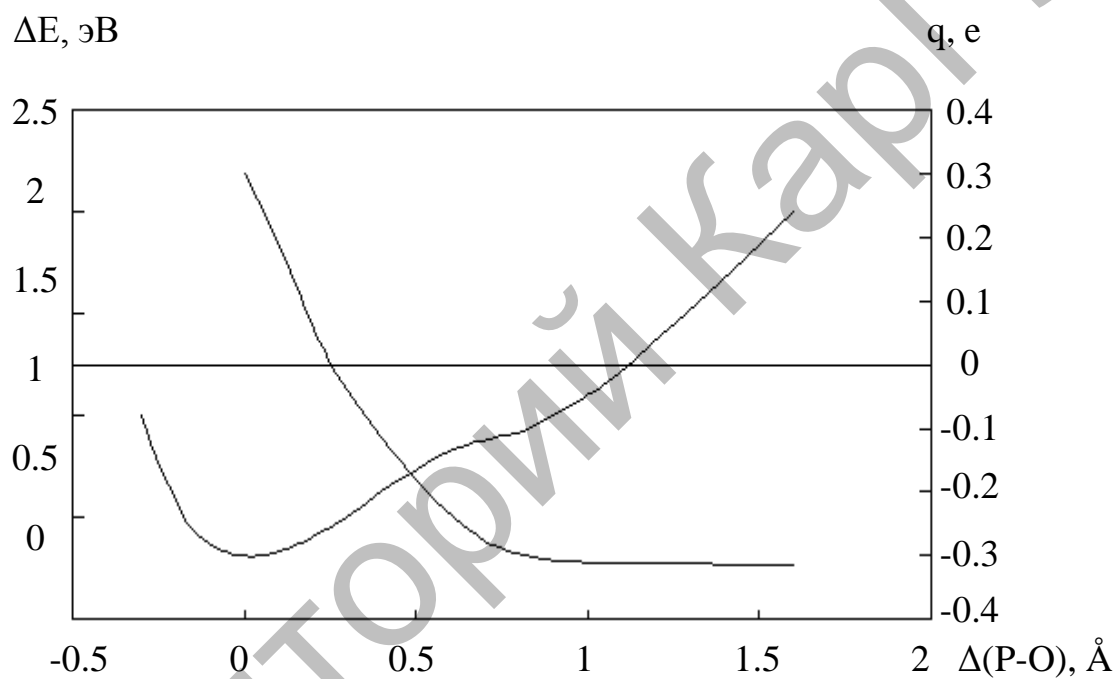


Рисунок 4.10 - Зависимости полной энергии кластера ($\text{ZrO}_3^- \text{PO}_3^0 4\text{K}^+$) и величины заряда на атоме кислорода при удлинении P-O

удлиненной Р-О связи. Суммарный заряд на дырочном центре составляет +0.19e. Таким образом, ионизация фосфатного аниона приводит к увеличению ковалентной связи с соседним анионом. Мы промоделировали возможность миграции дырки за счет удлинения Р-О связи, на которой она в основном локализована. На рисунке 4.10 представлен полученный результат. По оси абсцисс отложено изменение величины выбранной Р-О связи, по оси ординат отложено изменение общей энергии кластера ($3\text{PO}_3^- \text{PO}_3^0 4\text{K}^+$). Здесь же приводится кривая изменения заряда на удаляемом атоме кислорода. Из рисунка видно, что при сдвиге атома кислорода на 0.6-0.8 Å от равновесного положения заряд на атоме кислорода становится таким же, как у ионов PO_3^- . Следовательно, дырка переходит на соседний анион. Энергетическая кривая в этой области Р-О связи имеет перегиб. Энергия, соответствующая этому перегибу и переходу дырки на соседний анион, составляет 0.6 эВ.

Аналогичные расчеты были проведены для иона PO_3^{2-} . В результате расчетов были получены следующие геометрические параметры: одна Р-О связь, направленная к атому фосфора ближайшего аниона, укорачивается и равна 1.43 Å; две остальные Р-О связи равны 1.56 Å. Анализ распределения по атомам показал, что избыточный отрицательный заряд в основном локализован на атоме кислорода с более короткой Р-О связью. Суммарный заряд на электронном центре -0.96e, т.е. доля ковалентной связи с анионом очень мала. Мы так же промоделировали миграции электрона при удлинении Р-О связи. На рисунке 4 приведен полученный результат – зависимости полной энергии кластера ($3\text{PO}_3^- \text{PO}_3^{2-} 4\text{K}^+$) и величины заряда на атоме кислорода при удлинении Р-О, связи на которого локализован электрон. Потенциальная кривая качественно имеет такой же вид, как на рисунке 4.11. Она имеет перегиб при удлинении Р-О связи на 0.9-1 Å. При этом заряд на атоме кислорода уменьшается с -0.98e до -0.32e, т.е. до величины, характерной для аниона PO_3^- . Таким образом. За счет удлинения Р-О связи электрон с иона PO_3^{2-} переходит на соседний фосфатный анион. Энергия, соответствующая этому перегибу на потенциальной кривой и переходу электрона на соседний анион, составляет 0.90 эВ.

В литературе нет данных по электронным центрам в метафосфате калия. Квантово-химические расчеты показали, что электрон в основном локализуется на атоме кислорода. Данный электронный центр характеризуется быстрой спин-решеточной релаксацией и, например, в кристаллах сульфата калия подобный центр был обнаружен методом ЭПР при температуре 20К [63]. В кристаллах KDP ионы PO_3^{2-} были обнаружены методом ЭПР при температуре жидкого азота [144]. В этой работе установлено, несколько типов таких центров, что объясняется вариацией ближайшего окружения. В ближайшем окружении находятся протоны, образующие водородные связи. Их влияния может привести к существенному перераспределению спиновой плотности, что и отражается в экспериментальных спектрах ЭПР. В соли Курроля при локализации избыточного электрона на атоме кислорода ситуация подобна

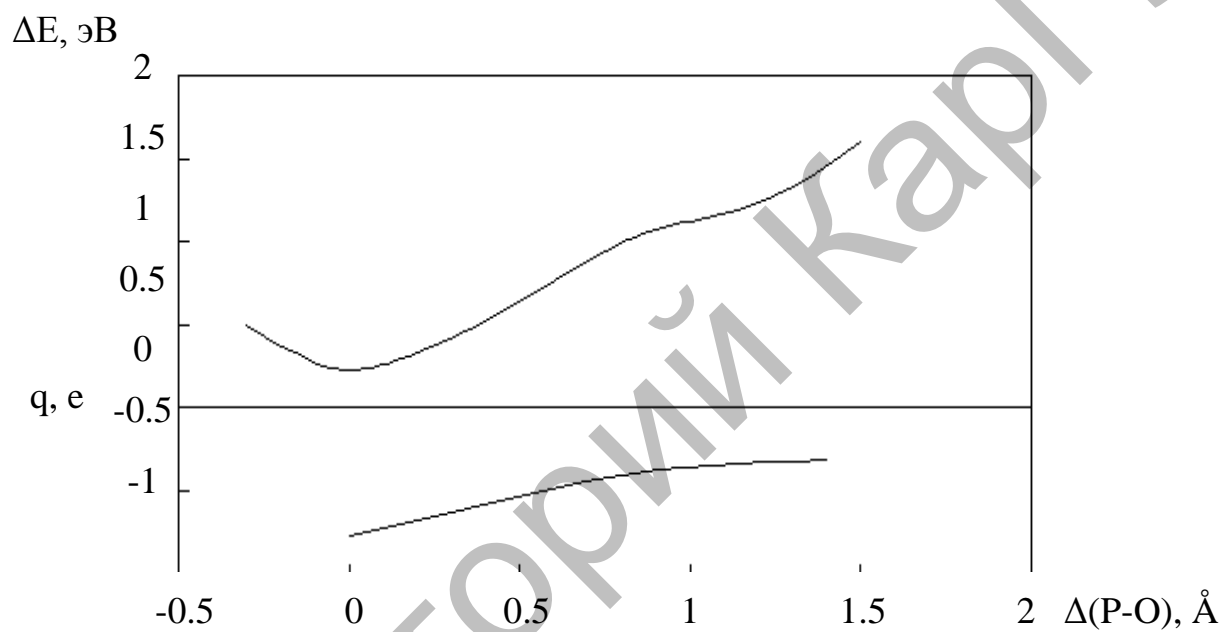


Рисунок 4.11 - Зависимости полной энергии кластера ($Z\text{PO}_3^- \text{PO}_3^{2-} 4\text{K}^+$) и величины заряда на атоме кислорода при удлинении P-O

реализующейся в сульфате калия. Этим можно объяснить отсутствие в настоящий момент данных по электронным центрам в метафосфате калия.

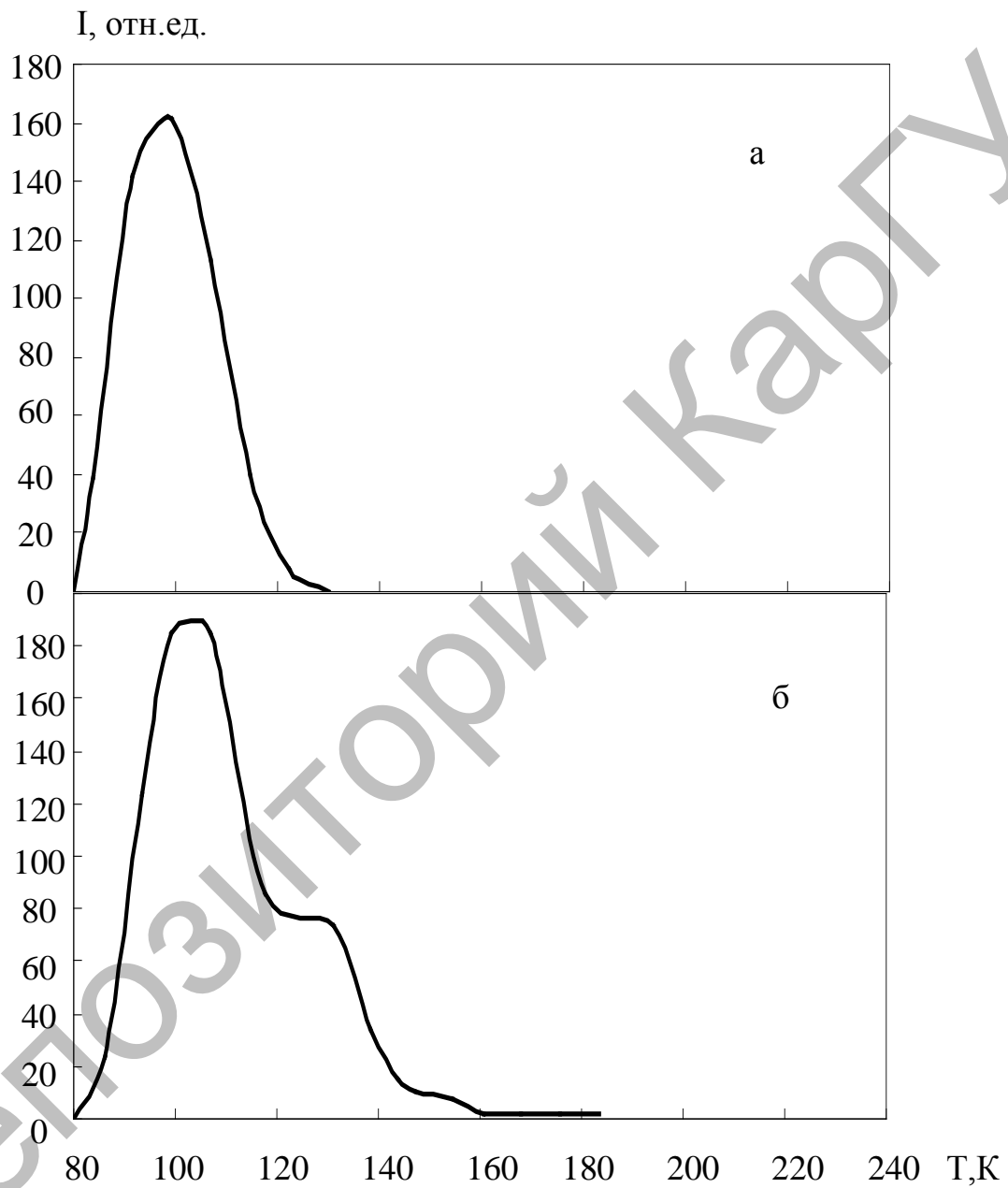
Проведенные расчеты показали возможность миграции по цепочке фосфатных анионов электронов и дырок. Однако, пороговая энергия для этого существенно различна. Для дырок она равна 0.6 эВ, а для электронов 0.9 эВ. Квантово-химические расчеты, проведенные по методу MNDO, могут давать не точные значения энергии для различных процессов. Однако, их качественные значения обычно дают правильную картину имеющихся тенденций. Поэтому, мы можем утверждать, что термическая активация для миграции носителей такова, что для дырок она более облегченная, чем для электронов. Это обусловлено тем, что для дырочного центра доля ковалентной связи с соседним анионом существенно больше, чем для электронного. Проведенные квантово-химические моделирования подтверждает наш вывод о том, что низкотемпературный пик ТСЛ в кристаллической соли Курроля вызван дырочным рекомбинационным процессом.

4.4 Влияние ионов переходных металлов на рекомбинационные процессы в метафосфате калия

В предыдущем разделе было показано, что в кристаллическом и стеклообразном метафосфате калия рекомбинационные процессы связаны с распадом одних и тех же радиационных дефектов. Изменение типа структуры приводит к изменению знака рекомбинационного процесса: в кристаллическом – дырочный; в стеклообразном образце – электронный. Влияние примесных ионов приводит обычно к появлению новых пиков ТСЛ и изменению накоплению светосумм в пиках рекомбинационной люминесценции матрицы. Поэтому мы ограничились рассмотрением влияния ионов переходных металлов только в кристаллических образцах метафосфата калия.

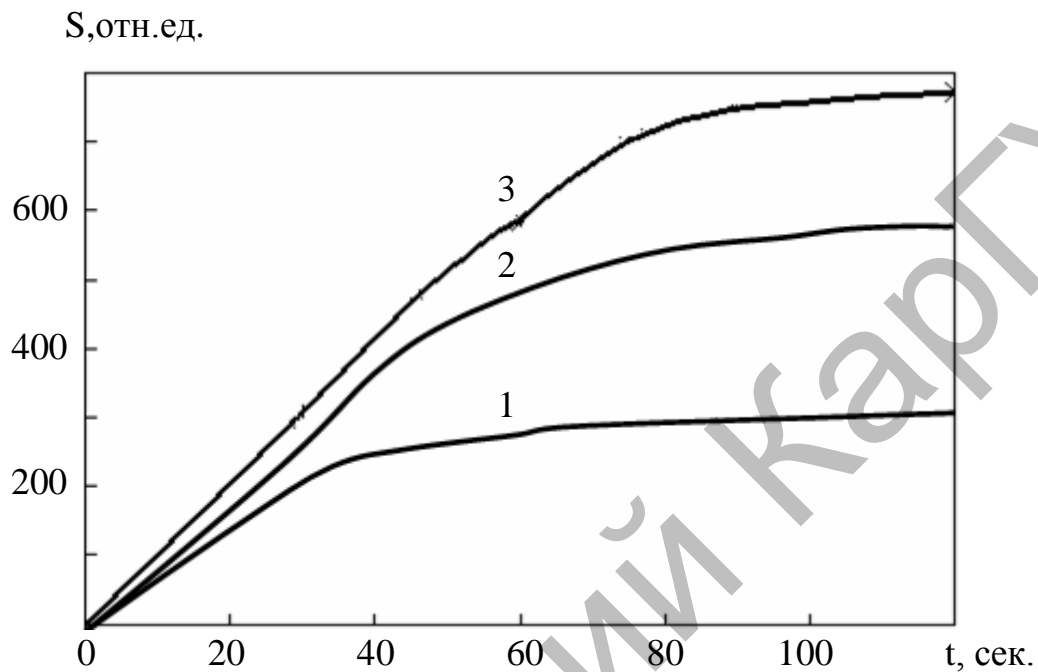
На рисунке 4.12а представлены кривые ТСЛ для кристаллической соли Курроля, активированной сульфатом марганца. Для сравнения на рисунке 4.12б приведена типичная кривая ТСЛ для $KPO_3-K_2SO_4$. Все образцы были получены в результате термической дегидратации монокристаллов KDP. Из приведенных рисунков видно, что наличие примесных сульфатных анионов приводит к появлению нового пика рекомбинационной люминесценции с максимумом в области 130К.

В кристаллах, активированных ионами марганца, кривые ТСЛ которых приведены на рисунке 4.12а, проявлении новых пиков ТСЛ нет. Это связано с небольшими дозами облучения. При увеличении доз облучения больше 1 кГр на высокотемпературном крыле пика ТСЛ проявляется «плечо», показывающего наличие еще одного пика рекомбинационной люминесценции в области 130К. Таким образом, примесные ионы марганца не приводят к появлению новых пиков ТСЛ. Установлено, что влияние ионов марганца приводит к изменению скорости накопления светосуммы в пике ТСЛ матрицы с максимумом при 100К. На рисунке 4.13 показаны кривые накопления светосумм в пике ТСЛ с максимумом при 100К для кристаллических KPO_3 ,



Доза облучения - 150 Гр

Рисунок 4.12 - Кривые ТСЛ для кристаллических солей KPO_3-MnSO_4 (а) и $KPO_3-K_2SO_4$ (б)



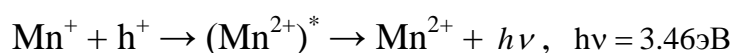
- 1 - KPO₃
- 2 - KPO₃-K₂SO₄
- 3 - KPO₃-MnSO₄

Рисунок 4.13 – Кривые накопления светосумм в пике ТСЛ с максимумом при 100К для кристаллических образцов (ток в трубке 0,1 мА, напряжение– 35 кВ)

$\text{KPO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ и $\text{KPO}_3\text{-MnSO}_4$. Данные результаты были получены при измерениях кривых ТСЛ от порошкообразных образцов одинаковой навески. Регистрация излучения велась с одинаковой площади и толщины объекта исследования, что достигалась использованием специальных подложек. Из данного результата видно, что примесные анионы и ионы марганца увеличивают скорость накопления светосуммы. Экспериментально установлено, что в чистом кристаллическом метафосфате калия накопления светосуммы линейно от дозы облучения вплоть до 600 кГр. Характер накопления светосуммы в образцах $\text{KPO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ такой же до доз облучения порядка 600 кГр. В кристаллах содержащих ионы марганца скорость накопления светосуммы в пике ТСЛ с максимумом при 100К наибольшая. При относительно не больших дозах облучения рентгеновскими квантами она выходит на скорость накопления, сравнимую с таковой для чистых образцов.

Наличие примесных ионов приводит к изменениям в спектральных составах пиков ТСЛ и рентгенолюминесценции (РЛ). На рисунке 4.14 приведены спектры рентгенолюминесценции, измеренные при 80К. В кристаллах $\text{KPO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ спектр рентгенолюминесценции кроме полосы излучения 3.1 эВ, которая характерна для матрицы, содержит вторую полосу излучения 2.6 эВ. В кристаллах $\text{KPO}_3\text{-MnSO}_4$ в спектрах РЛ наблюдаются три полосы излучения: 2.60 эВ, 3.1 эВ и 3.46 эВ (см. рисунок 4.14б). Таким образом, наличие ионов марганца в спектрах РЛ приводит появлению новой полосы излучения 3.46 эВ. В параграфе 4.3 спектральный состав пика ТСЛ с максимумом при 100К содержит одну полосу излучения с максимумом при 3.1 эВ. В кристаллах $\text{KPO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ спектральный состав рекомбинационной люминесценции в области 100К содержит две полосы излучения с максимумами при 2.60 эВ и 3.1 эВ. Наблюдения двух полос излучения, вероятно, связано с тем, что в пике ТСЛ при 100К и 130К сильно перекрываются. После изотермического отжига при 100К предварительно облученного рентгеновскими квантами образца $\text{KPO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ на кривой ТСЛ остается только пик рекомбинационной люминесценции с максимумом при 130К. Его спектральный состав из одиночной полосы излучения 2.6 эВ. В кристаллах $\text{KPO}_3\text{-MnSO}_4$, облученных дозами, при которых пик ТСЛ при 130К не появляется, спектральный состав рекомбинационного свечения в области 100К состоит из двух полос излучения - 3.1 эВ и 3.46 эВ.

В разделе 4.3 было показано, что механизм рекомбинационной люминесценции в области 100К дырочный. Появление в этом температурном диапазоне второй полосы излучения 3.46 эВ в кристаллах, активированных ионами марганца, позволяет связать ее со следующим рекомбинационным процессом:



Ионы двухвалентного марганца в метафосфате калия являются ловушками для электронов. Это приводит к увеличению скорости накопления светосуммы

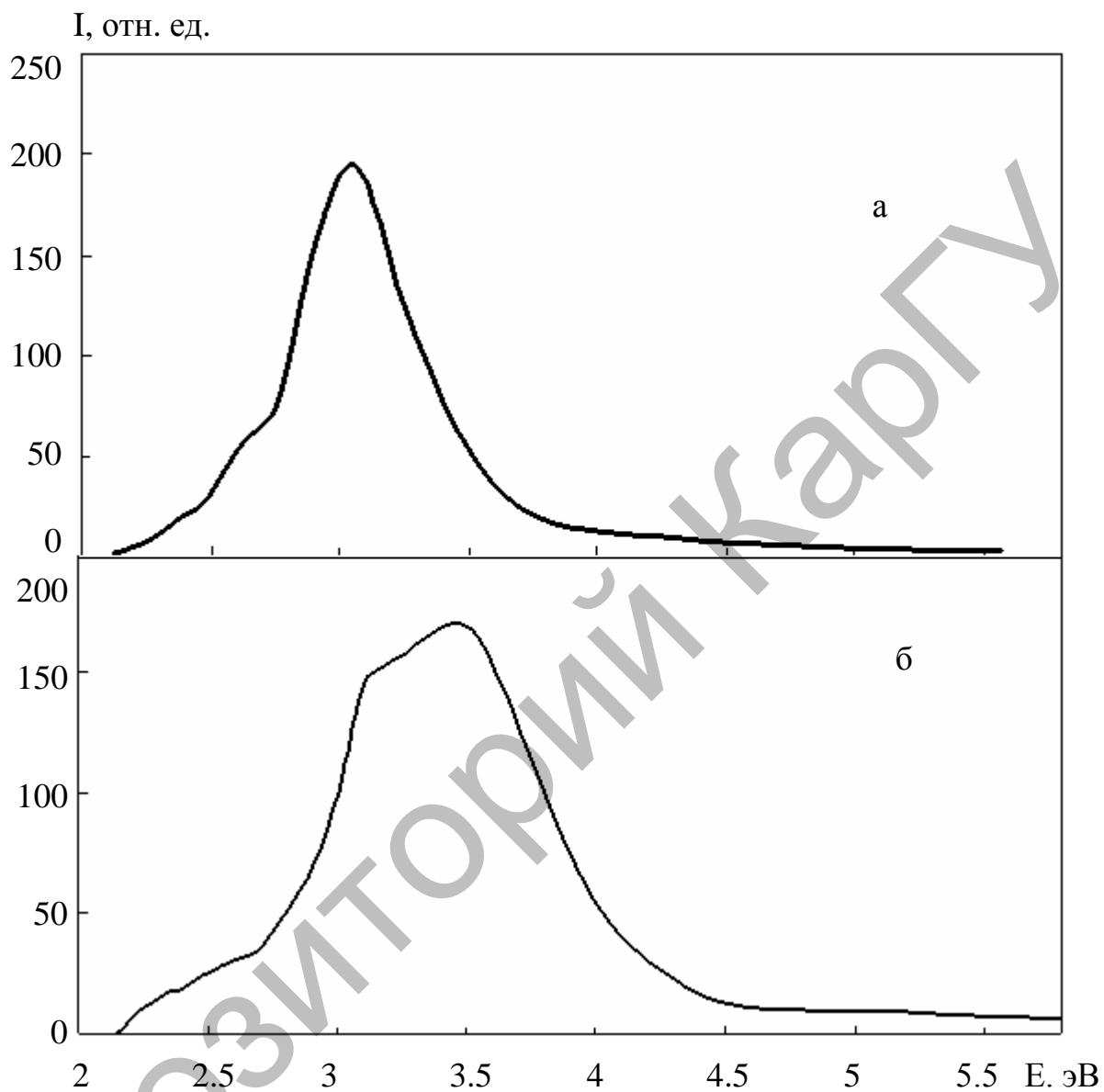


Рисунок 4.14 – Спектры рентгенолюминесценции для кристаллических солей $\text{KPO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ (а) и $\text{KPO}_3\text{-MnSO}_4$ (б), измеренные при 80К

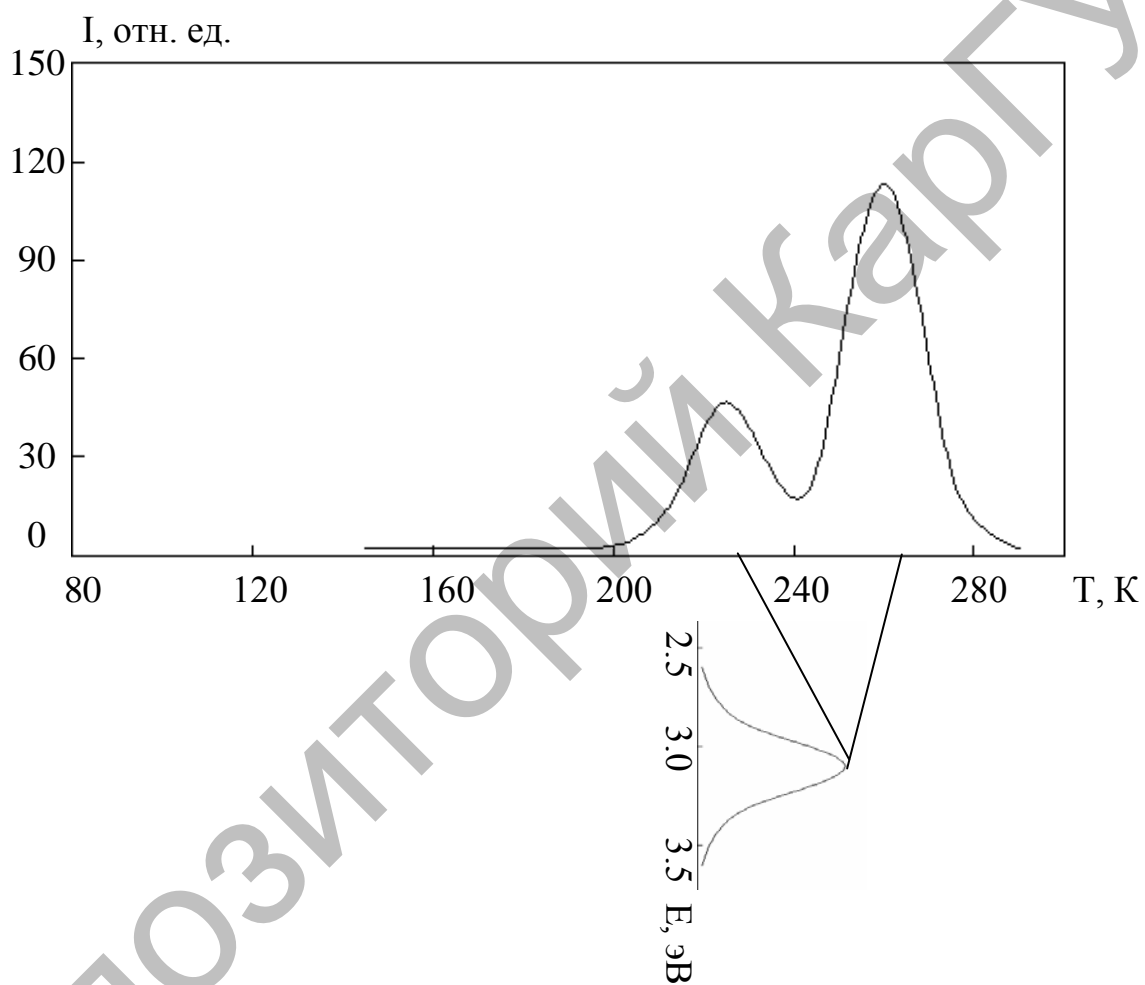
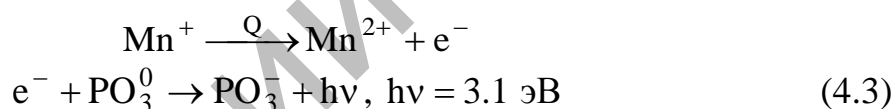


Рисунок 4.15 - Кривая ТСЛ для стеклообразного KPO_3-MnSO_4 и спектральный состав пиков ТСЛ при 225К и 260К
Доза облучения составляла около 100 Гр

в пике ТСЛ матрицы. Поскольку большая скорость накопления светосуммы наблюдается при небольших дозах облучения, можно утверждать, что ионы двухвалентного марганца являются более эффективными ловушками для электронов, чем ионы SO_4^{2-} и PO_3^- .

На рисунке 4.15 представлена типичная кривая ТСЛ для стеклообразного $\text{KPO}_3\text{-MnSO}_4$. Доза облучения составляла около 100 Гр, т.е. когда наличие примесных сульфатных анионов на кривой ТСЛ не проявляется. Сравнение данного результата с кривой, приведенной на рисунке 5а для кристаллического образца $\text{KPO}_3\text{-MnSO}_4$, показывает, что наличие ионов марганца приводит к появлению нового пика рекомбинационного свечения с максимумом в области 225К. Экспериментально установлено, что спектральный состав в обоих пиках ТСЛ одинаков. Он содержит одну полосу излучения с максимумом 3.1 эВ. Данная полоса излучения характерна для рекомбинационной люминесценции матрицы. Наличие нового пика ТСЛ является дополнительным аргументом пользу того, что примесные ионы двухвалентного марганца являются ловушками для электронов. В области 220-230К происходит термическая ионизация ионов Mn^+ . Образовавшийся электрон рекомбинирует с дырочным центром PO_3^0 :

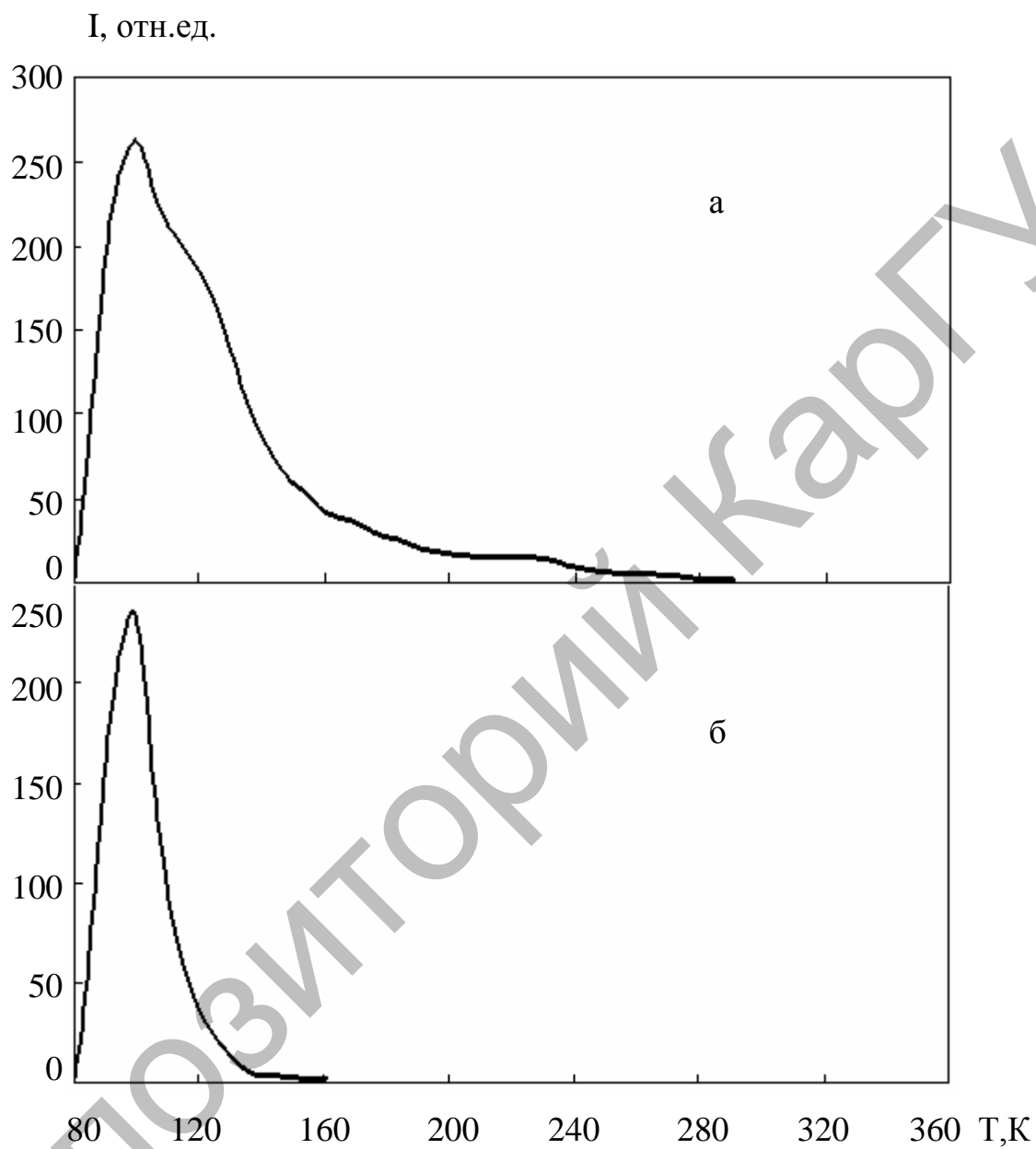


Данная схема позволяет объяснить одинаковость спектрального состава в пиках ТСЛ при 225К и 260К. Отсутствие излучений, не характерных для матрицы, наглядно показывает, изменение знака рекомбинационного процесса при переходе от упорядоченной, кристаллической структуры соли Курроля к стеклообразной.

Таким образом, наиболее важным результатом изучения рекомбинационной люминесценции в кристаллической и стеклообразной солях Курроля является установление изменения механизма рекомбинации с дырочной на электронную, соответственно. Примесные ионы переходных металлов являются ловушками для электронов.

Исследование роли и влияние остальных ионов переходных металлов (Со и Ni) на рекомбинационные процессы в метафосфате калия проводилось на кристаллических образцах.

На рисунке 4.16 приведены кривые ТСЛ для $\text{KPO}_3\text{-NiSO}_4$ и $\text{KPO}_3\text{-CoSO}_4$. Кривая ТСЛ для кристалла метафосфата калия, активированного сульфатом никеля, подобна наблюдаемого для образцов, активированных сульфатом калия или сульфатом марганца. Единственное различие является перераспределение светосумм по пикам ТСЛ. В этом образце методом изотермического отжига при 100К выделяется второй пик в области 130К, который связан с наличием примесных анионов. Светосумма этого пика по отношению к пику рекомбинационного свечения матрицы в данном образце существенно больше,



а – для $\text{KPO}_3\text{-NiSO}_4$

б – для $\text{KPO}_3\text{-CoSO}_4$

Дозы облучения - 2 кГр (а), 0,5 кГр (б)

Рисунок 4.16 - Кривые ТСЛ для кристаллических солей

чем для ранее рассмотренных. Причины подобного явления не установлены. Экспериментально показано, что скорость накопления светосуммы в кристаллическом $\text{KPO}_3\text{-NiSO}_4$ при небольших дозах облучения, существенно больше, чем в чистой соли Курроля. Кривая ТСЛ для кристаллического $\text{KPO}_3\text{-CoSO}_4$ выглядит качественно совпадает с кривыми ТСЛ для образцов $\text{KPO}_3\text{-NiSO}_4$ и $\text{KPO}_3\text{-MnSO}_4$, приведенных ранее. Имеется доминирующий пик рекомбинационной люминесценции с максимумом в области 100К. зятанутое по температуре высокотемпературное крыло показывает наличие еще одного слабого пика свечения 130-140К, который можно выделить явно методом изотермического отжига. Таким образом, кривые ТСЛ для кристаллической соли Курроля, активированных ионами переходных металлов, подобны, появление второго пика рекомбинационной люминесценции связано с наличием примесных сульфатных анионов. Примесные ионы металлов приводят к изменением спектрального состава и рентгенолюминесценции и пиков ТСЛ.

На рисунке 4.17а представлен спектр рентгенолюминесценции для кристаллической соли Курроля, активированной сульфатом никеля. Из рисунка видно, что имеется ярко выраженный максимум при 3.54 эВ. Излучения, характерной для матрицы с максимумом при 3.1 эВ проявляется как «плечо» на длинноволновом крыле основной полосы излучения. Кроме того, наблюдается слабое свечение в области 2.6 эВ, которое мы связываем с наличием в образцах примесных сульфатных анионов. Спектральный состав пика ТСЛ, измеренный в области температур 100-110 К состоит из этих же трех полос излучения 2.6 эВ, 3.1 эВ и 3.54 эВ. Последняя полоса излучения, очевидно, обусловлена наличием в кристаллах примесных ионов никеля. Влияние ионов никеля на рекомбинационные процессы в кристаллической соли Курроля подобно наблюдаемых в образцах, активированных ионами марганца. Это позволяет сделать вывод, что примесные Ni^{2+} в метафосфате калия являются так же ловушками для электронов. С этим связано увеличение скорости накопления светосуммы в пиках ТСЛ. Появление свечение с максимумом при 3.54 эВ свидетельствует о дырочном характере рекомбинационных процессов в данном температурном диапазоне. Ионы марганца и никеля, захватившие при облучении образцов рентгеновскими квантами, является центрами рекомбинации. Поэтому в кристаллической соли Курроля в зависимости природы активатора появляются полосы излучения 3.46 эВ и 3.54 эВ, которые исчезают в спектральном составе пиков ТСЛ в стеклообразных образцах.

Спектральный состав рентгенолюминесценции для кристалла $\text{KPO}_3\text{-CoSO}_4$ приведен на рисунке 4.17б. Доминирующей полосой излучения в этом образце является полоса с максимумом при 3.61 эВ. В целом спектральный состав рентгенолюминесценции и пиков ТСЛ у всех кристаллических образцов, активированных ионами переходных металлов подобен. Исключением является изменение положения полосы излучения, которую мы связываем с рекомбинацией дырок на центрах Me^+ . У образцов, активированных ионами

марганца, она находится при 3.46 эВ, ионами никеля – 3.54 эВ и ионами кобальта – 3.61 эВ.

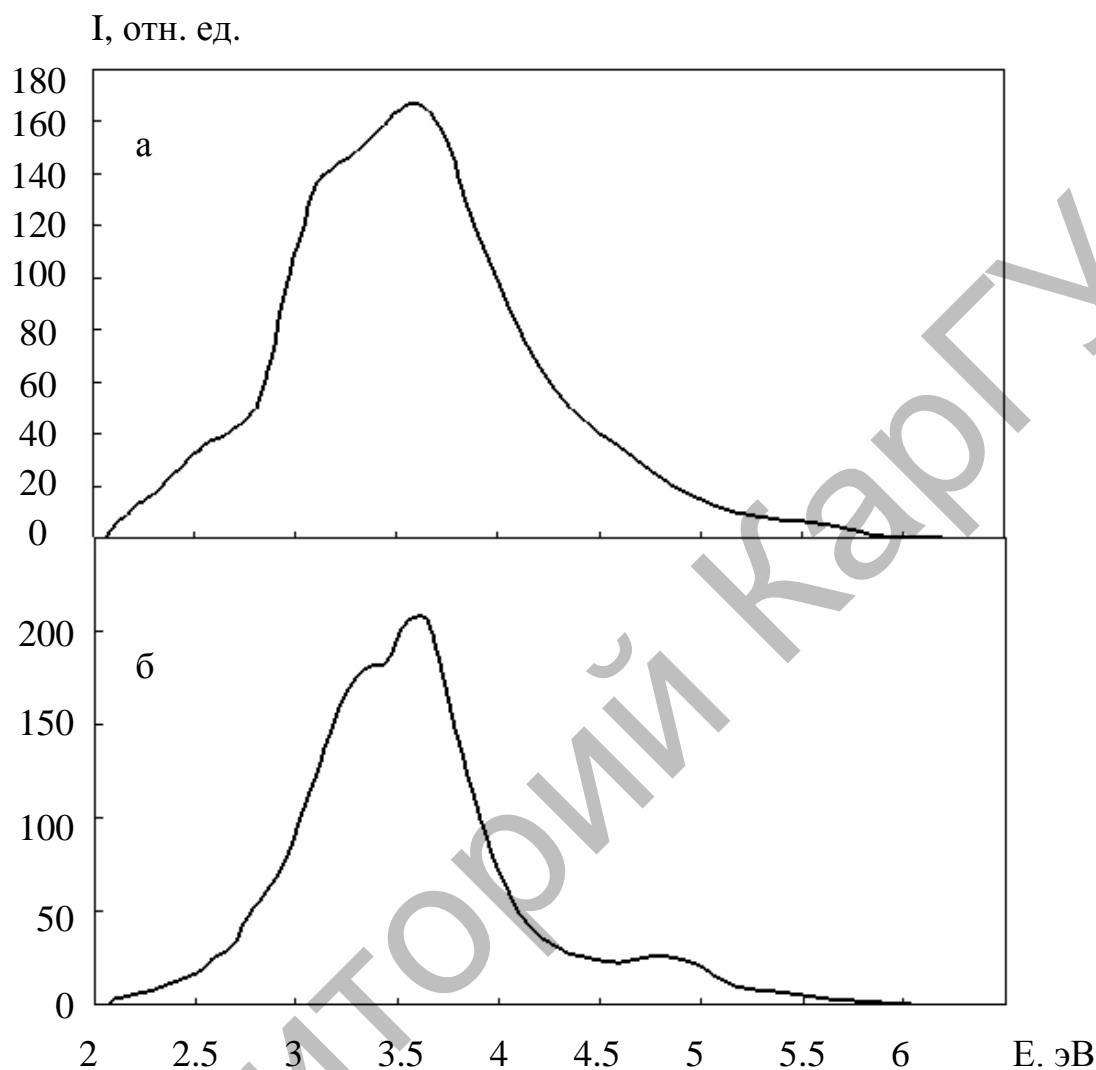


Рисунок 4.17 - Спектры рентгенолюминесценции для кристаллических солей KPO_3-NiSO_4 (а) и KPO_3-CoSO_4 (б), измеренные при 80К

Анализ приведенных результатов позволяет утверждать, что ионы переходных металлов в соли Курроля являются ловушками для электронов. В зависимости от типа структуры меняется роль радиационно-наведенных примесных центров рекомбинационных процессов. В кристаллической соли Курроля дефекты Me^+ являются центрами рекомбинации, что приводит к появлению в спектральном составе пиков ТСЛ, новой полосы излучения, положения которых зависит от природы примесей. В стеклообразном образце центры Me^+ становятся донорами электронов. В этом случае в спектральном составе пиков ТСЛ полоса излучения, связанная с рекомбинацией дырок на радиационно-наведенных в примесных центрах, исчезает. Кроме того, появляется новый пик ТСЛ, температурный максимум которого зависит от природы примесных ионов переходных металлов [209-215].

5 РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ KDP-Sm И KDP-Gd

5.1 Рекомбинационные процессы в кристаллах KDP-Sm и KDP-Gd

На рисунке 5.1 приведена типичная кривая ТСЛ для образца KDP-Sm. Концентрация примесных ионов редкоземельного элемента составляет 0.1 моль% в исходном растворе, из которого выращен образец. Наличие примесных ионов приводит к существенным изменениям вида кривой ТСЛ. Для сравнения на рисунке 5.2 приведена кривая ТСЛ для чистого кристалла дигидрофосфата калия. В чистом кристалле в диапазоне 80-350К наблюдается три пика рекомбинационной люминесценции с максимумами в области 110-130К, 180К и 290К. доминирующими пиками свечения являются два более высокотемпературных. Светосумма рекомбинационной люминесценции в области 110-130К незначительная. Наличие примесных ионов Sm(Gd) приводит к перераспределению светосумм в пиках свечения. В области 110-130К появляется резкий пик с максимумом в области 120К. Низкотемпературное крыло данного пика свечения имеет аномально резкое возрастание интенсивности люминесценции. Поскольку температурное положение этой аномалии совпадает с перестройкой кристаллической решетки, то ее появление можно связать с полиморфным фазовым переходом. В результате перестройки кристаллической решетки уменьшается энергия активации рекомбинационного процесса, который дает наблюдаемое свечение. В работе [216] показано, что в данной температурной области происходит распад дырочных дефектов В-радикалов. Единственным известным электронным центром в кристаллах KDP являются межузельные атомы водорода. Этот вывод сделан из анализа кривых термообесцвечивания радиационно-наведенных полос оптического поглощения. Механизм рекомбинации в области 110-130К – дырочный, т.е. имеет место термическая активация миграции автолокализованных дырок.

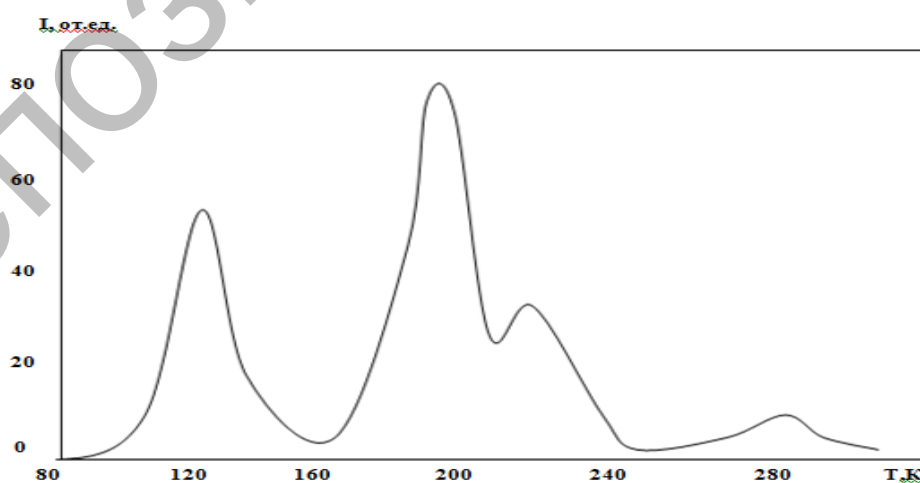


Рисунок 5.1 - Кривая ТСЛ для образца KDP-Sm. Доза облучения при 80К рентгеновскими лучами составляет 15 кГр

Введение примесных ионов самария приводит к искажению формы низкотемпературного пика свечения. Мы провели изотермический отжиг облученного рентгеновскими лучами образца при температуре жидкого азота. Отжиг проводился при 110К. В результате в активированном образце удалось выделить новый пик на кривой ТСЛ с максимумом при 140К.

Перераспределение светосумм в пиках ТСЛ в активированном кристалле может быть связано не только с ионами самария.

Мы активировали кристаллы с помощью хлоридной соли редкоземельного металла. Следовательно, может быть соактивация редкоземельного элемента и ионов хлора. Ранее было показано, что при активации кристаллов KDP добавлением в исходный раствор соли хлорида калия, примесные ионы хлора подавляют накопление светосуммы в пиках ТСЛ с максимумами при 180К и 290К. Поэтому, при активации образцов хлоридами редкоземельных металлов перераспределение светосумм в пиках свечения матрицы может быть связано с примесными ионами хлора. Сопоставление кривых ТСЛ на рисунках 5.1 и 4.1 показывает, что с примесными ионами редкоземельного металла связано появление новых пиков свечения в области 140К и 220К.

На рисунке 5.2 приведена кривая ТСЛ для образца KDP-Gd. В этом образце так же имеется пик рекомбинационной люминесценции с максимумом при 140К. Кроме того, имеется новый пик на кривой ТСЛ с максимумом при 260К.

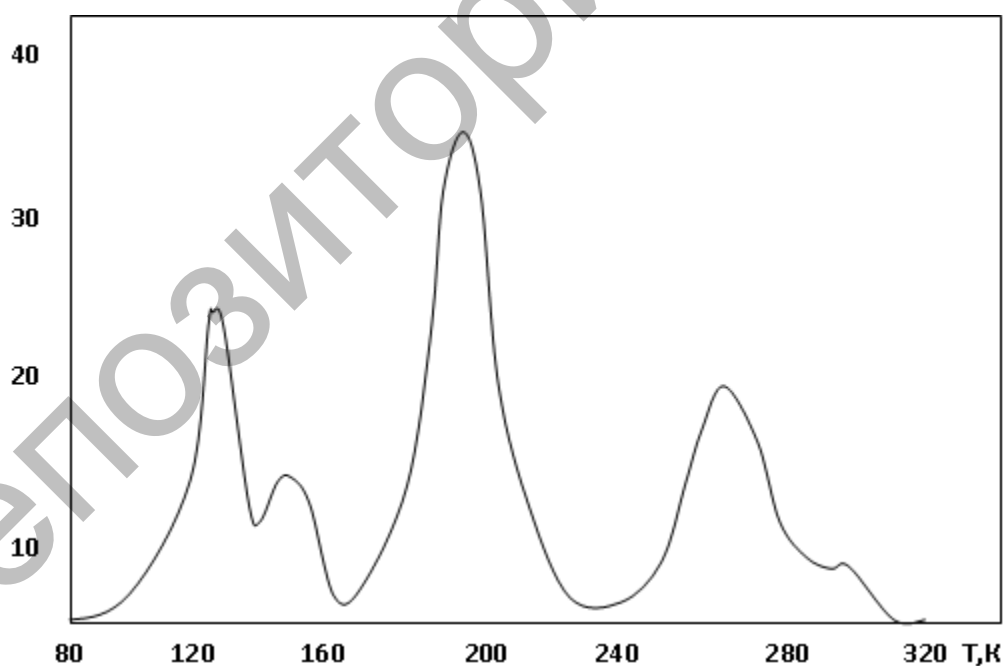


Рисунок 5.2 - Кривая ТСЛ для образца KDP-Gd. Доза облучения при 80К рентгеновскими лучами составляет 15 кГр.

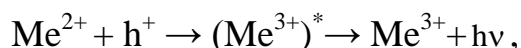
Таким образом, моя задача сводится к установлению природы этих новых пиков свечения: для образца KDP-Sm при 140К и 220К, а в образце KDP-Gd при 140К и 260К.

Известно [217], что при активации кристаллов дигидрофосфата калия ионами хлора, новых пиков на кривой ТСЛ нет. Следовательно, все новые пики свечения связаны с наличием в образцах примесных ионов редкоземельного металла. Пик ТСЛ в области 140К проявляется явно при увеличении дозы облучения. На кривой ТСЛ для образца KDP-Sm при большей дозе облучения рентгеновскими лучами, чем представленной на рисунке 5.1 можно явно видеть пик ТСЛ с максимумом при 140К.

5.2 Природа пика ТСЛ при 140К в кристаллах KDP-Sm

Спектральный состав излучения пика ТСЛ при 110-130К в чистом кристалле KDP состоит из двух полос излучения с максимумами при 4.75 эВ и 3.6 эВ. В кристалле дигидрофосфата калия, активированного ионами самария или гадолиния спектральный состав излучения пика ТСЛ с максимумом в области 110-130 имеет три полосы излучения. На рисунках 5.3 приведен спектральный состав рекомбинационной люминесценции при 110-130К для образцов, активированных ионами самария (а) и гадолиния (б).

В образце KDP-Sm появилась новая полоса излучения с максимумом при 4.2 эВ, а в образце KDP-Gd – при 4.4 эВ. Поскольку появление новой полосы излучения при активации кристаллов ионами хлора в этом температурном диапазоне нет, то ее можно связать с распадом радиационно-наведенных примесных центров. Известно [217], что в чистых кристаллах KDP в области 110-130К имеет место рекомбинация В-радикалов с межузельными атомами водорода, которые являются электронными дефектами, и рекомбинационный процесс является дырочным. Следовательно, в этом температурном диапазоне имеет место распад наведенных примесных центров электронной природы, т.е. ионы гадолиния и самария являются ловушками для электронов. Кроме того, эти примесные наведенные дефекты являются центрами рекомбинации, т.е. имеет место следующий рекомбинационный процесс



где Me – ион самария или гадолиния. Для примесных ионов самария $h\nu = 4.2$ эВ, для примесных ионов гадолиния – 4.4 эВ.

Установлено, что спектральный состав пика ТСЛ при 140К полностью аналогичен спектральному составу излучения рекомбинационной люминесценции при 110-130К, представленный на рисунках 5.3(а) и 5.3(б). Это позволяет предположить, что природа пиков ТСЛ с максимумами при 110-130К и 140К имеют одну природу. При измерении результата, показанного на рисунках 5.3а и 5.3б, предварительно облученный при 80К образец отжигался нагреванием до 110-115К. Таким образом, низкотемпературный пик свечения

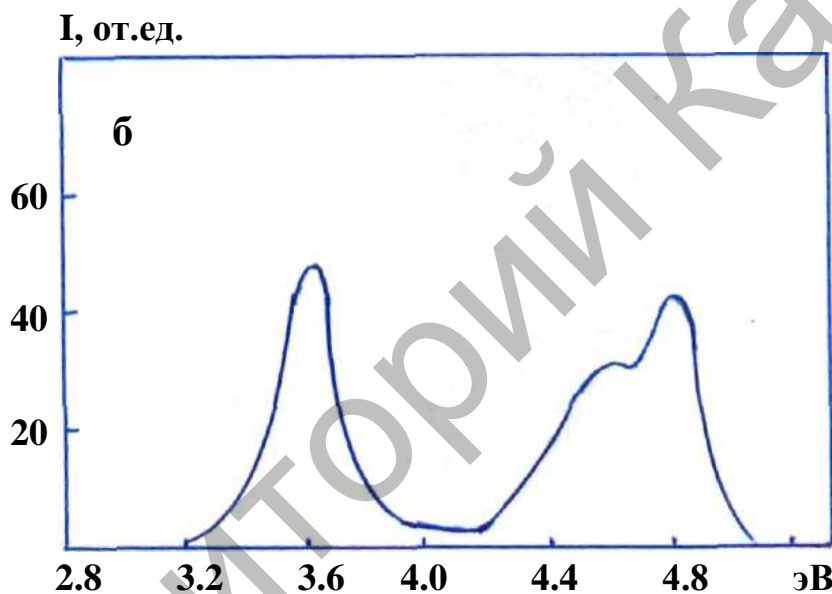
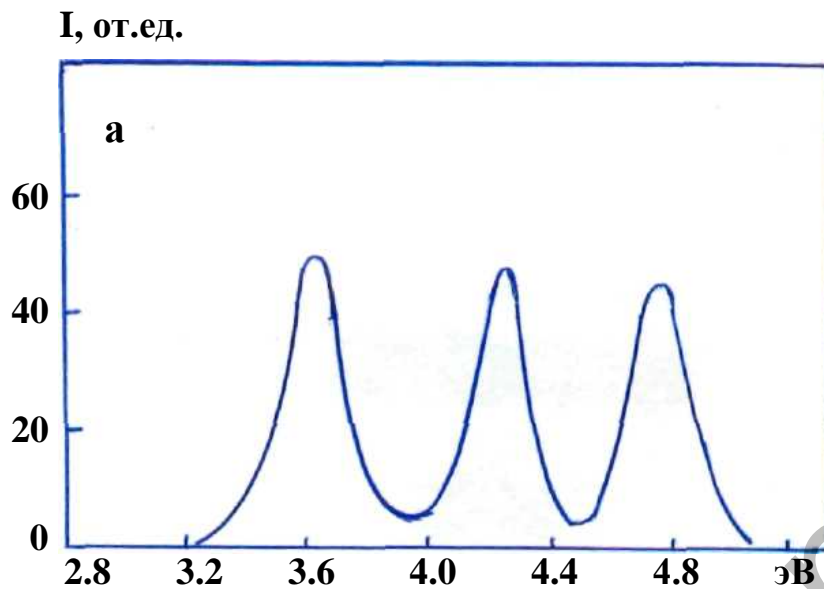


Рисунок 5.3 - Спектральный состав пика ТСЛ при 140 для кристалла KDP, активированного ионами самария (а) и гадолиния (б).

матрицы отжигался, и выделялся пик свечения с максимумом при 140К. Таким образом, был определен спектр излучения при 140К без влияния низкотемпературного пика свечения матрицы.

Выше уже говорилось, что в работе [217] пик свечения в области 110-130К связан с термической активацией миграции автолокализованных дырок или В-радикалов и их рекомбинация с межузельными атомами водорода, являющихся электронно-избыточными центрами. Активация кристаллов KDP гетеровалентными примесными ионами металлов приводит к повышению уровня термической стабильности В-радикалов [203]. В данной работе образцы были активированы ионами двухвалентной меди. В работе [208] при активации кристаллов KDP ионами двухвалентного марганца наблюдалось то же явление. В активированных кристаллах появлялся новый пик ТСЛ с максимумом при

140К, как у нас. В указанных работах прямыми измерениями температурной зависимости оптической плотности в полосе оптического поглощения В-радикалов показано повышение термической стабильности данного дефекта в активированных кристаллах. К сожалению нам не удалось вырастить кристаллы, активированные ионами самария или гадолиния достаточных размеров и качества для проведения измерения спектров наведенного радиацией поглощения и, соответственно, кривых термообесцвечивания наведенных полос поглощения. Однако, спектральные составы в пиках ТСЛ, измеренные при 120К и 140К, их совпадение позволяет утверждать, что примесные ионы самария и гадолиния повышают уровень термической стабильности автолокализованных дырок.

Таким образом, новый пик свечения с максимумом при 140К связан с распадом В-радикалов, на миграцию которых влияют примесные ионы редкоземельного металла. Необходимо отметить, что пик свечения с максимумом при 140К появляется не только при активации кристаллов KDP редкоземельными ионами, но и при активации данного соединения двухвалентными ионами меди и марганца. Причем, для активации кристаллов ионами меди были использованы соли сульфата меди и нитрата меди. При такой активации примесные ионы металла занимают преимущественно катионные узлы или входят в междоузлия кристаллической решетки. Следовательно, повышение термической стабильности В-радикалов в активированных гетеровалентными примесными ионами металлов кристаллах KDP является общим явлением. Кроме того, новый пик ТСЛ появляется в области 140К не зависимо от природы примесных ионов металла. Данное явление требует дальнейшего изучения, поскольку позволяет разработать модельные представления о механизме миграции автолокализованных дырок в кристаллической решетке KDP. В отличие от образцов, активированных ионами переходных металлов (медь или марганец), в нашем случае пик ТСЛ с максимумом при 140К является более выраженным. Его удастся наблюдать даже без отжига низкотемпературного свечения. При повышении дозы облучения в этом случае пик ТСЛ при 140К наблюдается явно. Возможно, это показывает, что трехвалентные примесные ионы редкоземельного металла повышают вероятность образования В-радикалов.

5.3 Природа пика ТСЛ с максимумом при 220К или 260К

На рисунке 5.4 приведен спектральный состав пика ТСЛ при 220К для образца, активированного ионами самария. Образец был облучен при 80К рентгеновскими лучами. Затем он нагревался до 200К. Этот нагрев обеспечил явное выделение пика с максимумом при 220К. После охлаждения до 80К измерялась кривая ТСЛ через монохроматор МУМ. В области 215-225К было проведено сканирование излучения по длине волны. Спектр излучения в области 220К состоит из одиночной полосы с максимумом при 3.5 эВ. В неактивированных кристаллах такая полоса излучения наблюдается в спектре рекомбинационной люминесценции для пика ТСЛ при 180К.

Из работы [101] следует, что в области 180К в чистых кристаллах KDP наблюдается распад А-радикалов. А-радикал представляет собой дырочный центр с водородной вакансией. В этой работе показано, что в данном температурном диапазоне механизм рекомбинации электронный, т.е. имеет место термическая активация электронного центра, роль которого играет межузельный атом водорода.

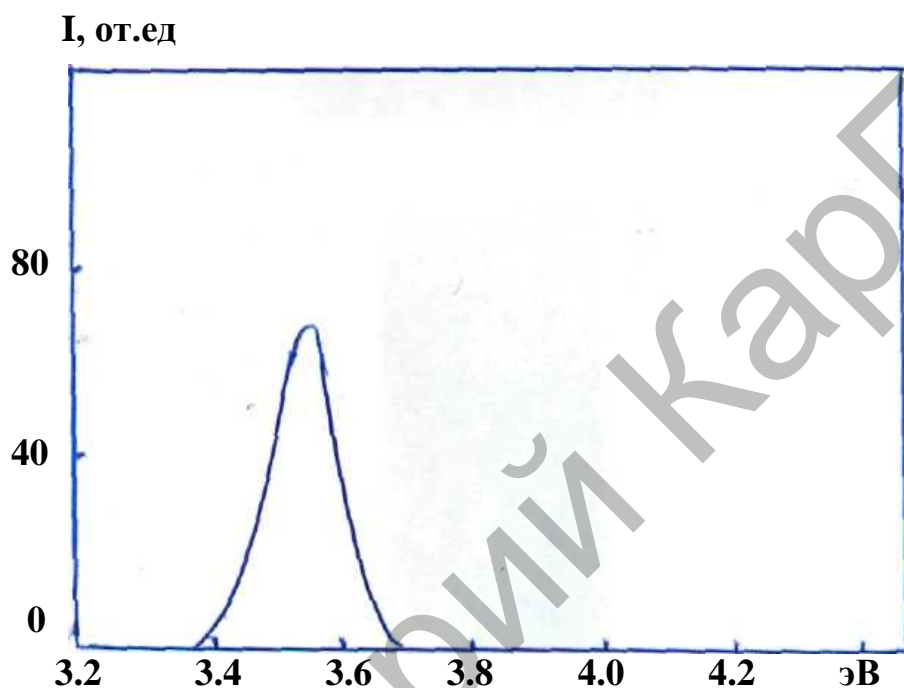


Рисунок 5.4 - Спектральный состав пика ТСЛ с максимумом при 220К, для образца активированного ионами самария.

Аналогичные измерения были проведены для кристалла KDP, активированного ионами гадолиния. Выше было показано, что присутствие этих примесных ионов приводит к появлению на кривой ТСЛ нового пика рекомбинационного свечения с максимумом при 260К. Измерения показали, что спектральный состав этого пика свечения состоит из одиночной полосы с максимумом при 3.5 эВ. Следовательно, разные образцы, активированные редкоземельными ионами различной природы, дают пики ТСЛ с различными температурными положениями, но они имеют одинаковый спектральный состав.

Эти экспериментальные факты позволяют утверждать, что примесные ионы в этих температурных диапазонах не являются центрами рекомбинации. Можно предположить, что примесные ионы самария и гадолиния являются здесь донорами электронов. Единственным дырочным центром в матрице, который существует в рассматриваемом температурном диапазоне являются А-радикалы.

Это позволяет предположить, что ионы самария и гадолиния при облучении образцов захватывают электроны. В области 220К или 260К для образцов, активированных ионами самария или гадолиния, у радиационно-наведенных примесных центров имеет место термическая ионизация. Образовавшийся свободный электрон рекомбинирует с дырочным А-радикалом.

В чистых кристаллах KDP центрами захвата электронов являются протоны, формирующие водородные связи. Если ионы РЗЭ являются так же центрами захвата электронов, то их наличие в кристаллической решетке должно увеличивать вероятность образования дырочных центров (А- и В-радикалов).

На рисунке 5.5 представлены кривые накопления светосуммы в пиках ТСЛ матрицы с максимумом при 180К. Из данного рисунка видно, что примесные ионы самария и гадолиния существенно увеличивают скорость накопления А-радикалов. Отметим, что влияние на скорость накопления дефектов матрицы у примесных ионов самария выше чем у гадолиния. Это

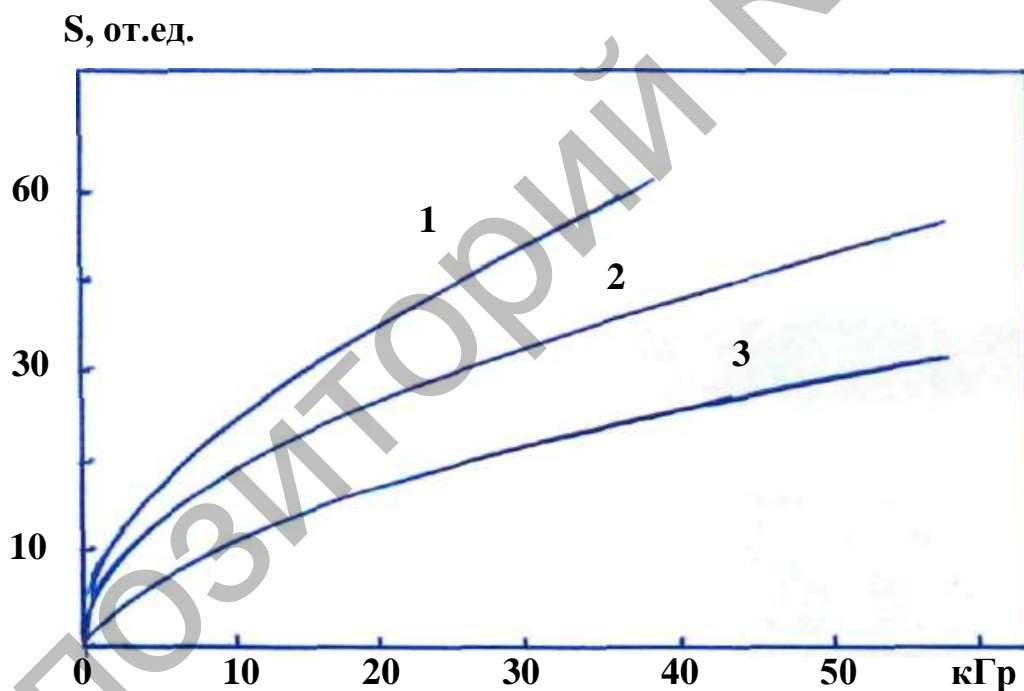


Рисунок 5.5 - Зависимость светосуммы в пике ТСЛ при 180К в кристаллах KDP от дозы облучения.

позволяет утверждать, что сечение захвата свободных электронов в кристаллах KDP у примесных ионов самария больше, чем у гадолиния.

Таким образом, вся совокупность полученных экспериментальных результатов объясняется, если примесные ионы самария или гадолиния играют роль ловушек для электронов. В области их наличие в кристаллах KDP приводит к появлению двух новых пиков ТСЛ. Пик рекомбинационного свечения при 140К связан с повышением уровня термической стабильности у В-радикалов под влиянием примесных ионов. В этой температурной области

радиационно-наведенные примесные ионы являются центрами рекомбинации. В пиках ТСЛ при 220К или 260К радиационно-наведенные примесные центры являются донорами электронов. С этим связано различное температурное положение пиков ТСЛ, поскольку ионы различной природы имеют разные энергетические электронные спектры.

Репозиторий КарГУ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований и анализа полученных результатов, сформулированы следующие выводы:

1. Установлено, что при облучении кристаллов сульфата калия, активированных ионами переходных металлов, образуются примесные центры Me^+ , появляются радиационно-наведенные полосы поглощения. Они связаны с дырочными центрами матрицы, расположенных рядом с примесными ионами.

2. Обнаружено, что перераспределение светосумм в пиках ТСЛ матрицы во всех образцах сульфата калия с примесью ионов переходных металлов качественно одинаково. Данное перераспределение связано не только с самими примесными ионами, но и с дополнительными катионными вакансиями.

3. Соотношение светосумм в пиках ТСЛ K_2SO_4 с примесью ионов марганца, никеля или кобальта не меняется от дозы облучения. Установлены пределы доз соблюдения этой закономерности. Обнаруженные закономерности влияния примесных ионов переходных металлов на рекомбинационные процессы показывают, что Ni^{2+} , Mn^{2+} и Co^{2+} из двух возможных катионных узлов в решетке сульфата калия замещают катионы в положениях с большим координационным числом по атомам кислорода.

4. Установлено, что в сульфате калия, активированных двухвалентными ионами переходных металлов, радиационно-наведенные примесные дефекты не являются центрами рекомбинации. При нагревании происходит термоионизация дефектов Me^+ с последующей рекомбинацией электронов с неподвижными дырками матрицы.

5. Экспериментально показано, что в кристаллах KDP все примесные ионы переходных металлов приводят к повышению уровня термической стабильности у части радиационно-наведенных В-радикалов.

6. По влиянию примесных ионов на кривые ТСЛ KDP можно утверждать, что при активации кристаллов сульфатными солями ионы переходных металлов занимают межузельные положения. Исключением являются ионы марганца, частично являющихся ионами замещения.

7. Установлено, что в солях Курроля механизм рекомбинационного процесса определяется исходным состоянием соединения. В кристаллическом состоянии механизм рекомбинационного процесса дырочный, а в стеклообразном - электронный. Методами квантовой химии показано, что изменение знака рекомбинационного процесса связано с разрывом полимероподобных цепей при переходе от кристаллического к стеклообразному состоянию.

8. В соли Курроля примесные ионы переходных металлов являются ловушками для электронов. Их роль в рекомбинационных процессах зависит от исходного состояния вещества. В кристаллических образцах они являются центрами рекомбинации, а в стеклообразном – донорами электронов.

9. Ионы самария и гадолия повышают термическую стабильность части В – радикалов. Этот вывод сделан на основе анализа кривых ТСЛ для кристаллов KDP – Sm и KDP – Gd. В обоих этих образцах появляется новый пик рекомбинационной люминесценции с максимумом при 140К. Ранее подобный пик свечения наблюдался в образцах, активированных двух валентными ионами меди и марганца. В этих кристаллах прямыми измерениями зависимости оптической плотности в полосе поглощения В – радикалов было показано, что термически отжиг автолокализованных дырок из за влияния гетеровалентных примесных ионов меняется. Часть В – радикалов становятся термически более стабильными.

10. Показано, что ионы самария и гадолия являются ловушками для электронов. Примесные радиационно - наведенные дефекты являются центрами рекомбинации в области 130 – 140 К и донорами электронов в области выше 200 К.

11. Показано, что примесные ионы редкоземельных элементов увеличивают скорость накопления дырочных дефектов. Из экспериментальных данных следует, что ионы самария более эффективно влияют на накопления дырочных центров, чем гадолия. Подавление накопления светосуммы в пике ТСЛ матрицы при 280К вероятно связано с влиянием примесных ионов хлора.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Muller O., Roy R. The mogor tornary struktural families. – Berlin: Heidelberg; New York: Springer, Verl., 1974. – 488 p.
- 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-ние. Ин-т физики; № 304 Ф).
- 3 Александров К.С., Безносиков Б.В. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). – Новосибирск, 1993. – 286 с.
- 4 Безносиков Б.В., Александров К.С. Закономерности образования структур $ABCSX_4$. – Красноярск, 1987. – 4.1. – 36 с. (Препринт / АН СССР, Сиб. отд- ние, Ин-т физики; № 463 Ф); Красноярск, 1987.– 4.2. – 20 с. (Препринт / АН СССР , Сиб. отд-ние, Ин-т физики; № 464 Ф ; Красноярск, 1990. – 4.3. – 32 с. (Препринт / АН СССР, Сиб. отд-ние, Ин-т физики; № 665 Ф).
- 5 Ogg A. The crystal structure of the isomorphous sulphates of potassium, ammonium, rubidium and caesium // Philosophical magasin. – 1928. – Vol. 5, № 2. – P. 354-367.
- 6 Ормонт Б.Р. Структуры неорганических веществ. – М.-Л., 1950. –781 с.
- 7 Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – 1991. – 432 с.
- 8 Radhakrishna S. and Pande K.P. Optikal and electrical properties of some sulphates doped with cobalt // Phys. Chem. Sol. – 1972. – Vol. 34, № 8. – P. 2037 – 2044.
- 9 Radhakrishna S, Pande K.P. Transport properties of cobalt doped potassium sulphate. // Phys. Stat. Sol.(a). – 1973. – Vol.16, №2, – P. 433 –437.
- 10 Справочник химика. – М.-Л., 1964. – Т.2. – 600 с.
- 11 Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупова В.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. – Л.: Наука, 1971. – 476 с.
- 12 Струков П.А, Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – М.: Наука, 1995.- 301 с.
- 13 Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. – М.: Мир, 1965. – 348 с.
- 14 Лепилина Р.Г., Смирнова Н.М. Термограммы неорганических фосфатных соединений. – Л.: Наука, 1984. – 270 с.
- 15 Ван Везер Д ж. Фосфор и его соединения / пер. с англ. – М., 1962. - С. 462-548.
- 16 Продан Е.А., Продан Л. И., Ермоленко Н. Ф. Триполифосфаты и их применение. – Минск, 1969. – С. 5-238.
- 17 Кузьменков М. И., Печковский В.В., Плышевский с. В. Химия и технология метафосфатов. – Минск, 1985. - С. 25-64.
- 18 Продан Е.А. Топохимия кристаллов. – Минск, 1990. - С. 169-88.

- 19 Андриевский Б.В., Курляк В.Г., Романюк Н.А., Урсул З.М. Спектры отражения и оптические постоянные сульфата калия в области 4-22 эВ // Оис. – 1989. – Т.66, №3. – С. 623-628.
- 20 Bishop D.M., Radnic M., Morton J.R. Electronic structure of sulfate, thiosulfate and related ions. I Calculation of molecular orbital energy levels // Chem. Phys. – 1994. – Vol. 45, № 6. – P. 1880-1885.
- 21 Kityk I.V., Andrievckii B.V., Yuvchenco V.O. Band energy calculation and optical constants of K_2SO_4 single crystals // Phys. Stat. Sol. (b). – 1994. – №182. – P. 79-83.
- 22 Плеханов В.Г., Осьминин В.С. Спектры отражения сульфатов щелочных металлов при 78К // ЖПС. – 1975. – Т. XXXIX, вып.3. – С. 604-605.
- 23 Плеханов В.Г., Осьминин В.С. Исследование спектров отражения и люминесценции кристаллов сульфата калия при низкой температуре // Оис. – 1975. – Т.38, вып. 1. – С. 120-123.
- 24 Романюк Н.А., Урсул З.М., Габа В.М., Андриевский Б.В. Оптика анизотропных сред. – М., 1985. – 44 с.
- 25 El-Fadl A.A., Gaffar M.A., Jamar M.H. Absorption spectra and optical parameters of lithium-potassium sulphate single crystals // Physica B. – 1999. – №3-4. – P. 403-408.
- 26 Осминин В.С., Плеханов В.Г., Силкин Н.И. Рекомбинационные процессы в сульфате калия с примесью таллия // ЖПС. -1974. – Т.21, №1. - С.88-91.
- 27 Салиходжаев Ж.М., Мырзахмет М.К., Шаршеев К., Чарапиев Б., Токбергенов И., Нурахметов Т.Н. Собственные и примесные излучения сульфатов щелочных металлов // Известия МОН РК и НАН РК. Сер. Физики. - 2000. –№2. - С.3-11.
- 28 Токбергенов И., Чарапиев Б., Нурахметов Т.Н. Центры окраски в облученных кристаллах K_2SO_4-Tl и K_2SO_4-Tl,NO_3^- // Вестник АГУ. Сер. физ. мат. - 2000. -№2(2). - С.84-94.
- 29 Винчел А.Н., Винчел Г. Оптические свойства искусственных минералов. – М.: Мир, 1967. – 527 с.
- 30 Мурашева З.Ф. Об особенностях поглощения ионов таллия в матрице сульфата калия // Взаимодействие излучения с веществом: сб. науч. тр. – Караганда, 1998. - С.63-68.
- 31 Кукетаев Т.А., Мурашова З.Ф. О дихроизме С-полосы поглощения ионов Tl^+ в монокристаллах K_2SO_4 // Поиск сер.естеств. наук. – 1998. – №6. – с.150-153.
- 32 Мурашова З.Ф. О дихроизме С-полосы поглощения ионов Tl^+ в K_2SO_4 // Хаос и структуры в нелинейных системах: материалы междунар. конф. – Караганда, 1997. – 325с.
- 33 Мурашова З.Ф. Радиационные свойства кристаллов K_2SO_4 , активированных гетеровалентными ионами: автореф. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. - Караганда, 2002. – 18 с.

- 34 Abe H., Mabuchi T. Temperature Dependence of Absorption Bands of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Ti}$ Crystal // J.Phys.Society Japan. - 1987.- Vol. 56, №1. - P.276-282.
- 35 Сагындыкова Г.Е. Фотолюминесценция кристаллов LiKSO_4 // Вестник КарГУ. – 2001. – № 1(21). – Вып. 2. - С. 145-150.
- 36 Сагындыкова Г.Е. Аманжолова М.К. Эффект Яна-Теллера в кристаллах LiKSO_4 , активированных ионами таллия // Вестник КарГУ. Серия физическая. – 2004. – № 1 (33).- С. 43-46.
- 37 Сагындыкова Г.Е. Оптические и радиационные свойства кристаллов LiKSO_4 , активированных ртутеподобными ионами: автореф. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07.– Караганда, 2004. – 21 с.
- 38 Меерсон Е.Е., Мурашова З.Ф. Некоторые спектрально-люминесцентные характеристики ионов группы железа в кристаллах сульфата калия. – Алматы, 1993. – 102 с. – Деп. в КазНИИТИ 10.08.9, №3918-Ка92.
- 39 Мурашова З.Ф. УФ-поглощение и силы осцилляторов ионов Cu^{2+} в кристаллах K_2SO_4 // Электронные и ионные процессы в диэлектриках: сб. научн. тр. - Караганда, 1995. - С.49-54.
- 40 Мурашова З.Ф. Спектры поглощения твердых растворов $\text{K}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$ с примесью Cu^{2+} и Tl^+ ионов // Тез. докл. 1-ой Региональной конференции республик Средней Азии и Казахстана по радиационной физике твердого тела. - Самарканд, 1991.- Ч.2. - С.204-205.
- 41 Кайкенов Д.А., Меерсон Е.Е., Мурашова З.Ф., Мурзахметов М.К. Спектроскопия активированных кристаллов // Физика твердого тела и новые области ее применения: тез. докл. 2-ой респуб. конф. – Караганда, 1990.- С.275.
- 42 Alybakov A.A., Gubanova V.A., Kudabaev K., Sharsheev K. Optical absorption and EPR spectra of Cu^{2+} ions in LiKSO_4 single crystals // Phys.Status.Solidi(b). – 1988. - №146. – P.135-139.
- 43 Калдыбаев К.А., Клименко О.И. Исследование циркулярного дихроизма кристаллов KLiSO_4 и KNaSO_4 с примесью меди // Физика твердого тела: материалы 7-ой междунар. конф. - Усть-Каменогорск, 2002. - С.30-31.
- 44 Бактыбеков К.С., Мурашова З.Ф. О природе коротковолнового поглощения в кристаллах $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Cu}^{2+}$ // Материалы 6-ой Казахстанской конференции по физике твердого тела. - Актюбинск, 2000. - С.28-31.
- 45 Абдусабиров Р.Ю., Грязнов Ю.С., Зарипов М.М. Электронный парамагнитный резонанс ионов Cu^{2+} в K_2SO_4 // ФТТ. – 1970. – Т.12, №2. - С.657-659.
- 46 Chowdari B.V.R., Venkateswarlu P. Electron paramagnetic resonance of Mn^{2+} in K_2SO_4 // J.Chem.Phys. – 1968. – Vol.48, №1. – P. 318-327.
- 47 Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. – М.: СССР, 1970. – 310 с.
- 48 Aiki K., Hukuda K. EPR study of γ -irradiated K_2SO_4 // Phys. Soc. Jap. – 1969. – Vol. 26, № 4. – P.1066-1170.
- 49 Matheews R.J., Stoebe T.G. Thermoluminescent spectra and optical absorption in $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ // Phys. – 1998. – Vol. 15, № 30. – P. 6271-6280.

50 Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Оразбаев А.Х. Взаимодействие иона кислорода с дефектами анионной подрешетки сульфатов // Научно-технический прогресс – основа развития рыночной экономики: материалы междунар. науч. конф. - Караганда, 1997. – С. 15-17.

51 Кукетаев Т.А., Ким Л.М., Махметов Т.С., Оразбаев А.Х. Миграция дефектов O^- в сульфате калия // Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование: материалы междунар. науч. конф. – Алматы: Вестник КазГУ. – 1999. – № 6. – С. 39-40.

52 Оразбаев А.Х. Каналы преобразования дефектов в сульфатах при взаимодействии с кислородом // Вестник КарГУ. – 1998. – № 3. - С. 52-56.

53 Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Мусенова Э.К., Сагындыкова Г.Е. Фазовые переходы и рекомбинационная люминесценция кристаллов $LiKSO_4$ // Вестник КарГУ. – 1999. – № 1 (13). - С. 36-43.

54 Ким Л.М. О природе пика термостимулированной люминесценции в области 260К в $LiKSO_4$ // Вестник КарГУ. – 2003. – № 1. - С. 125-129.

55 Hariharan N., Sobhanandri J. Paramagnetic centers in ultraviolet and x-irradiated potassium sulphate // Magnetic Resonance. – 1992. – Vol. 1, № 6. – P.639-647.

56 Кудабаев К. Оптические спектры и ЭПР примесных ионов в кристаллах $LiNaSO_4$, $LiKSO_4$, $KHPO_4$ и их изменение под действием рентгеновского излучения: автореф. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07.– Свердловск, 1989. – 19 с.

57 Bailey C.E., Santiago-Mercado A. An EPR study of triplet state center in $(NH_4)_2SO_4$. // Phys. Chem. Solids. – Vol. 43, № 8. – P. 683-690.

58 Bailey C.E. The EPR spectra NSO_4^{2-} in $(NH_4)_2SO_4$ // Chem. Phys. –1984. – Vol. 75, № 5. – P. 2740-2742.

59 Кукетаев Т.А., Ким Л.М., Махметов Т.с. Рекомбинационная люминесценция в $K_2SO_4-Cu^{2+}$ // Твердотельные детекторы ионизирующих излучений: тез. докл. междунар. конф. – Екатеринбург, 1997. - С. 113.

60 Махметов Т.С. Механизмы рекомбинационной люминесценции в K_2SO_4 и $K_2SO_4-Cu^{2+}$: автореф. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Караганда, 1998. – 17 с.

61 Кукетаев Т.А., Мурашова З.Ф., Сагындыкова Г.Е. Термостимулированная люминесценция сульфата калия, активированного ртутеподобными ионами. // Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент: материалы 3-й междунар. науч. конф. – Караганда, 2002. - С. 136-139.

62 Anderson T.A., Magsen L.H.E., Olsen K. Chemical effects following thermal neutron capture annealing of radiolytic and recoil products in crystalline potassium bromate // Trans Faraday. – Soc. –1986. – Vol. 62, №9. – P. 2409-2415.

63 Byberg J.L. O^- detected by EPR as a primary electron-excess defect in x-irradiated K_2SO_4 // Chem. Phys. – 1967. – Vol. 84, № 11. – P. 6083-6085.

64 Ким Л.М. Радиационное дефектообразование в сульфатах по механизму диссоциативного захвата электронов // Проблемы современной

науки: актуальность, направления, перспективы: материалы 3-ей респуб. науч.-технич. конф. – Усть-Каменогорск, 2002. - С. 250-252.

65 Гарифуллина Р.Л., Крутиков В.Ф., Силкин Н.И., Степанов В.Г. Магнитные свойства ионов Tl^{2+} в кристаллах K_2SO_4 // ФТТ. – 1972. – Т.14, вып.2. – С. 618-621.

66 Perpetuo G.I., Dantas M.S., Gazzinelli R., Pimenta M.A. Low-temperature suguence of phase trasionin $LiKSO_4$ studied by EPR // Phys. Rev. B. – 1991. – Vol. 45, № 10. – P. 5163-5770.

67 Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов А.С. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галоидных кристаллов. – Рига: Зинатне, 1979. – 252 с.

68 Крутиков В.Ф., Силкин Н.И., Трофимчук Л.А. Парамагнитный резонанс атомов Ag в состоянии $^2S_{1/2}$ в кристаллах K_2SO_4 // ФТТ. – 1971. – Т. 13. - С. 617-621.

69 Нурахметов Т. Электронные возбуждения и радиационные дефекты в гранецентрированных ЩГК и сульфатах щелочных и щелочноземельных металлов: автореф. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Алматы, 2001. – 23 с.

70 Kumar V.S.K., Sastry S.B.S., Acharyulu B.S.V.S.R. Optical stadies on Europium Doped K_2SO_4 // Phys.Stat.Sol.(b). – 1989. - №155. - P.679-684.

71 Алыбаков А.А., Кудабаяев К., Кортон В.С., Тюков В.В., Шульгин Б.В. Экзоэлектронная эмиссия и термостимулированная люминесценция кристаллов $LiNaSO_4, Mn$ и $LiNaSO_4, Cu$ // Изв. АН Киргизской ССР. Физ.-мат. и техн. наук. – 1987. – №.2. - С.83-85.

72 Ким Л.М., Сагындыкова Г.Е., Тулетаева А.К. Влияние двухвалентных ртутеподобных ионов на рекомбинационные процессы в кристаллах $LiKSO_4$ // Вестник КарГУ. Серия физика. – 2004. - №1 (33). - С.32-35.

73 Кукетаев Т.А., Ким Л.М., Оразбаев А.Х. Механизмы рекомбинационной люминесценции в сульфате калия. // Вестник министерства науки и высшего образования РК. – 1999. – № 2. - С.32 – 37.

74 Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Мусенова Э.К. Влияние дефектности кристаллической решетки $LiKSO_4$ на накопление радиационных дефектов // Вестник КарГУ. Серия физическая. - 2008. – №1(49). - С. 4-10.

75 Ким Л.М. Распад электронных и ионных возбуждений в кристаллах со сложным базисом: автореф. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Караганда, 2004. – 34 с.

76 Lochab S.P., Share P.D., Chauhan R.S., Salah N., Pandey A. Thermoluminescence and photoluminescence study of $Ba_{0,97}Ca_{0,03}SO_4:Eu$ // J. Phys. D., 2006, v.39, №9, P.1786-1792.

77 Su Fuhai, Ma Balei and et al. Luminescence temperature and pressure studies of Zn_2SiO_4 doped by with Mn^{3+} and Eu^{3+} ions//J. Luminescence, 2006, v.116, №1-2, P.117-126.

78 Aitasalo T., Durigyn A., Holsa J., Lastusaari J., Suchocki A. Low temperature thermoluminescence properties of Eu^{2+} and R^{3+} doped $CaAl_2O_4$ // Allows and compounds, 2004, v.380, №1-2, P.4-8.

79 Lakshminarasimhan N., Varadarajui U.V.J. Eu^{3+} luminescence – a structural probe in $\text{BiCa}_4(\text{PO}_4)_3\text{O}$ an apatite related phosphate//Solid State Chem., 2004, v.177, №10, P.3536-3544.

80 Shim J.B., Yoshikawa A., Bensalah A., Fucuda T. Solovieva N., Niki M., Rosetta E., Vedda A., Toon D.H. Luminescence, radiation damage and color center creation in Eu^{3+} -doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ fiber single crystals// J. Appl. Phys., 2003,v.93, № 9, P.5131-5135.

81 Ельяшевич М.А. Спектры редких земель.-М.:Гостехиздат,1953-642 с.

82 Феофилов П.П. Некоторые вопросы спектроскопии редкоземельных ионов в кристаллах//В кн.: Спектроскопия кристаллов.-М.: Наука, 1966.-С.87-98.

83 Кристоффель Н.Н. Теория примесных центров малого радиуса в ионных кристаллах.-М.: Наука, 1974.-336 с.

84 Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. Спектры люминесценции европия.-М.: Наука, 1974.-195 с.

85 Жуматаев Е.К., Турмухамбетова Е.Т. Оптические свойства двухвалентных РЗЭ в кристаллах со сложной катионной подрешеткой // Вестник КарГУ. - 2006. - № 3 (43) - С. 3-11.

86 Жуматаев Е.К., Турмухамбетова Е.Т., Юров В.М. Спектры двухвалентных РЗЭ в кристаллах со сложной катионной решеткой// Материалы 9-й междунар. науч. конф. «Физика твердого тела», Караганда, 2006. - С. 81-92.

87 Юров В.М., Турмухамбетова Е.Т. Люминесценция аммонийно-галоидных кристаллов с примесью празеодима //В сб.: «Радиационные дефекты в кристаллах».-Караганда, 1989.-С.30-34.

88 Koechner W. Solid-state laser engineering. – Berlin: Springer. 1999. – 296 p.

89 Годжаев Н.М. Оптика. – М.: Высшая школа, 1977. – 432 с.

90 Li K., Zhang B. Analysis of broadband third harmonic generation with non-collinear angular dispersion in KDP crystals // Optics Communications. - 2008. - Vol. 281, №8. – P.2271-2278.

91 Izdebski M., Kucharczyk W., Raab R. Analysis of accuracy of measurement of quadratic electro-optic coefficients in uniaxial crystals: a case study of KDP // J. Optical Society of America. A. – 2002. - Vol. 19, №7. - P. 1417-1421.

92 Belotitskii V. I., Kumzerov Yu. A., Fokin A. V. Optical second-harmonic generation in ferroelectric nanowires // JETP Letters. – 2008. - Vol. 87, №8. - P.399-402.

93 Kaminsky W., Haussuhl E., Bastin L. D., Subramony J. A., Kahr B. Correlation of KH_2PO_4 hillock chirality with absolute structure // J. Cryst. Growth. – 2002. – Vol.234. – P. 523–528.

94 Shopa Y., Lutsiv-Shumskiy L., Serkiz R. Optical Activity of the KDP Group Crystals // Ferroelectrics. – 2005. – Vol. 317. – P.79–82.

95 Divall M., Osvay K., Kurdi G., Divall E.J., Klebniczki J., Bohus J., Peter A., Polgar K. Two-photon-absorption of frequency converter crystals at 248 nm // *Appl. Phys. B.* - 2005. – Vol. 81. – P.1123–1126.

96 Stevens K.T., Garces N.Y., Halliburton L.E., Yan M., Zaitseva N.P., DeYoreo J.J., Catella G.C., Luken J.R. Identification of the intrinsic self-trapped hole center in KD_2PO_4 // *Appl. Phys. Let.* – 1999. – Vol.75, №11. – P.1503-1505.

97 Огородников И.Н., Пустоваров В.А., Шульгин Б.В., Куанышев В.Т., Сатылбадиева М.К. Низкотемпературная люминесцентная время-разрешенная вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия кристаллов KH_2PO_4 // *Оис.* – 2001. – Т.91, №2. - С.243-251.

98 Огородников И.Н., Кирм М., Пустоваров В.А., Черемных В.С. Низкотемпературная время-разрешенная вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия автолокализованных экситонов в кристаллах KH_2PO_4 // *Оис.* – 2003. – Т.95, №3. - С.436-440.

99 Васильев А.И., Михайлин В.В. Введение в спектроскопию твердого тела. – М.: МГУ, 1987. – 187 с.

100 Liu C.S., Zhang Q., Kioussis Nicholas, Demos S.G., Radousky H.B. Electronic structure calculations of intrinsic and extrinsic hydrogen point defect in KH_2PO_4 . // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol.68, №22. – P. 224107/1-224107/11.

101 Otani A., Makishima S. ESR of KDP crystals doped by Cu^{2+} // *J. Phys. Soc. Jap.* - 1969. - Vol.26, № 3. – P. 85-91.

102 Koga H., Hukuda K. ESP of KDP crystals doped by Mn^{2+} // *J.Phys. Soc. Jap.* – 1968. - Vol.25, № 6. – P. 630-635.

103 Voronov A.P., Vyday Yu.T., Salo V.I., Puzikov V.M., Bondarenko S.I. Influence of thallium doping on scintillation characteristics of mixed KDP/ADP crystals // *Radiation Measurements.* - 2007. -Vol. 42, № 4/5. - P.553-556.

104 Воронов А.П., Выдай Ю.Т., Сало В.И., Бондаренко с.И. Кристаллы KDP-ADP легированные таллием для регистрации ионизирующих излучений // Тезисы конф. 12-ой национальной конференции по росту кристаллов. – М., 2006.- 156 с.

105 Voronov P., Salo V. I., Puzikov V. M., Tkachenko V. F., Vydai Yu. T. Potassium and Ammonium Dihydrogen Phosphates Activated with Thallium: Growth and Luminescence and Scintillation // *Crystallography Reports.* - 2006. - Vol.51, № 4. - P. 696–701.

106 Fujita I. The optical properties of crystals KDP doped by thallium ions // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1997. - Vol.66, № 9. – P. 2893-2899.

107 Ogorodnikov I.N., Pustavarov V.A., Mezenina N.S., Puzikov V.M., Salo V.I., Voronov A.P. A luminescence and absorption spectroscopy study of KH_2PO_4 crystals doped with Tl^+ ions // *Известия высших учебных заведений.* - 2002. - №8/2. - С.152-155.

108 Voronov A. P., Babenko G. N. Puzikov V. M., Roshal A. D. Salo, V. I. Doping of KDP single crystals with cerium: Growth and optical properties // *Crystallography Reports.* – 2008. - Vol.53, №4. – P.708-712.

109 Yusuke A., Eisuke U., Kouji M., Keisuke F., Kenji I., Michitaka S., Mitsuaki H. Surface Topography of Dyed Potassium Dihydrogen Phosphate (KDP) Crystals // *Crystal Growth and Design*. – 2007. - Vol.61, № 2. - P.420-424.

110 Tsuboi T. and Jacobs P.W.M. Polarized Luminescence of the Dimer Centre in KJ-Tl, KBr-Tl and KCl-In Crystals // *J. Lumin.* – 1975. – v. 11, № 3-4. – P. 227-234.

111 Бобкова И.С., Иванова Н.И. О концентрационной зависимости люминесценции фосфора KI-Tl // *Оптика и спектроскопия*. – 1984. – Т. 56. – № 5. – С. 852-856.

112 Нурахметов Т.Н., Гиндина Р.И. Люминесценция парных таллиевых центров в кристаллофосфоре KI-Tl // *Труды ИФ АН ЭССР*. – 1975. – № 44. – С. 145-153.

113 Wells J.W., Budzinski E., Vox H.C. ESR and ENDOR studies of irradiated potassium dihydrogen phosphate//*J. Chem. Phys.* – 1986. - V.85, N.11. – P.6340-6346.

114 Бобкова И.С., Иванова Н.И. О концентрационной зависимости люминесценции фосфора KI-Tl // *Оптика и спектроскопия*. – 1984. – Т. 56. – № 5. – С. 852-856.

115 Кукетаев Т.А., Мурзахметов М.К. Спектроскопия сложных центров люминесценции в кристаллах галоидов аммония // *Электронные возбуждения и дефекты в твердых диэлектриках: Сб. научн. тр.* – Караганда, 1986. – С. 3-10.

116 Tsuboi T., Matsusoka Y. Ionized thallium-pair center in KCl-Tl // *Phys. Soc. Japan*. – V. 33. – P. 1725-1790.

117 Toyotomi Y., Onaka R. Trapped electron centers and trapped hole centers in heavily doped KCl:Tl. I. Thermal glow, study. // *Phys. Soc. Japan*. – V.46. – № 6. – P. 1861-1868.

118 Алыбаков А.А., Губанова В.А., Коляге С.С., Полыба А.Н.. Спектроскопическое исследование кристаллов NaF, активированных таллием // *ОиС*. – 1983. – Т. 66, № 63. – С. 604-607.

119 Fabeni P., Mungai D., Pazzi G.P., Ranfagni A., Traniello Grassi R., Simkin D.J. Negative magnetic circular polarization in the emission of Jan-Teller systems // *Phys. Rev. B*. – V. 20, № 8. – P. 3315-3318.

120 Feldbush E., Camada M., Kirm M., Lushick A., Lushick Ch., Vartinson I. Direct excitation of Tl⁺ impurity ions by hot photoelectrons in wide-gap crystals // *Phys. Rev. B*. – V. 56, № 21. – P. 13908-13915.

121 Кукетаев Т.А. Люминесценция и электронные возбуждения в активированных ионных кристаллах с различной модификацией // *Автореф. дис. докт. наук*. – Свердловск, 1988. – 45 с.

122 Осьминин В.С., Плеханов В.Г., Силкин Н.И. Рекомбинационные процессы в сульфате калия с примесью таллия // *ЖПС*. – 1974. – Т. 21. – Вып. 1. – С. 88-91.

123 Александров К.С., Безносиков Б.В. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). – Новосибирск: Россия, 1993. – 287 с.

124 Abe H., Mabuchi T. Temperature Dependence of Absorption Bands of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Ti}$ Crystal // J. Phys. Society Japan. – 1987. – v. 56. – n. 1. – P. 276-282.

125 Мурашова З.Ф. Спектры поглощения твердых растворов $\text{K}_2\text{-x}(\text{NH}_4)_\text{x}\text{SO}_4$ с примесью Cu^{2+} и Ti^+ ионов // Тез. докл. 1-ой Региональной конференции республик Средней Азии и Казахстана по радиационной физике твердого тела. – Самарканд, 1991. – ч.2. – С.204-205.

126 Сагындыкова Г.Е. Аманжолова М.К. Эффект Яна-Теллера в кристаллах LiKSO_4 , активированных ионами таллия // Вестник КарГУ: Серия физическая. – № 1 (33). – 2004. – С. 43-46.

127 Озеров Р.П., Фыкин Л.Е., Раннев Н.В., Жданов Г.С. Нейтронографическая локализация атомов водорода в структуре моногидрата сульфата лития // Докл. АН СССР. – 1963. – Т.148. – №5. – С. 1069-1072.

128 Kawai T., Hashimoto S. Optical properties of the Ti^+ center doped in NH_4Cl crystals with the CsCl structure // Phys.stat.sol. B. 2004. - Vol.241, №8. - P.1977-1985.

129 Бахытжан А.Б., Жусупов А.А., Ким Л.М., Кукетаев Т.А. Модели центров люминесценции в кристаллах $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O-Ti}^+$ и $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Ti}^+$ // Академик Е.А.Букетов – ученый, педагог, мыслитель: Материалы междунар. научно-практич. конф., посвящ. 80-й академика Е.А.Букетова. Т.3. - Караганда, 2005.- С.532-534.

130 Кукетаев Т.А. Люминесценция кристаллов. – Караганда: Изд. КарГУ, 1981. – 96 с.

131 Кристофель Н.Н. О влиянии типа кристаллической структуры основания на спектральные характеристики фосфора // Тр. ИФА АН ЭССР: Сб. науч. тр. – Тарту, 1961. – № 17. – С. 3-27.

132 Мурашова З.Ф. Об особенностях поглощения ионов таллия в матрице сульфата калия//Сб.науч.тр. "Взаимодействие излучения с веществом". Караганда: КарГУ, 1998.- С.63.

133 Нокс Р. Теория экситонов. – Москва, СССР, 1966. – 220 с.

134 Тонконогов М.П. Диэлектрическая спектроскопия кристаллов с водородными связями. Протонная релаксация // УФН. - 1998. –Т.168, № 1.- С. 29-54.

135 Vjerrum N. Structure and properties of Ice // Science.– 1951. – Vol.115. – P.385-391.

136 Сатыбалдиева М.К. Радиационно-стимулированные эффекты в кристаллах KH_2PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: автореф. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Бишкек, 2002. – 12 с.

137 Ogorodnikov I.N., Kirm M., Pustovarov V.A. Luminescence of the hydrogen bonded crystals // Radiation Measurements. - 2007. -Vol. 42, № 4/5. – P.746-750.

138 Огородников И.Н., Яковлев В.Ю., Шульгин Б.В., Сатыбалдиева М.К. Абсорбционная спектроскопия с временным разрешением кристаллов ADP

($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) и KDP (KH_2PO_4) // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: сб. науч. тр. УГТУ. - Екатеринбург, 2001. - № 6. - с.67-81.

139 Setzler S.D., Stevens K.T., Halliburton L.E., Yan M., Zaiseva N.P., De Yoreo J.J. Self-trapped hole centers in KH_2PO_4 // Phys. Rev. B. - 1998. - Vol.57, № 5. - P.2643-2647.

140 Chirila M. M., Garces N. Y., Halliburton L. E., Demos S. G., Land T. A., Radousky H. B. Production and thermal decay of radiation-induced point defects in KD_2PO_4 crystals // J. Appl. Phys. - 2003. - Vol.94, № 10. - P. 6456-6462.

141 Stevens K.T., Garces N.Y., Halliburton L.E., Yan M., Zaitseva N.P., DeYoreo J.J., Catella G.C., Luken J.R. Identification of the intrinsic self-trapped hole center in KD_2PO_4 // Appl. Phys. Lett. - 1999. - Vol.75, №11. - P.1503-1505.

142 McMillan J.A., Clemens J.M. EPR study γ -irradiated crystals KDP // Chem. Phys. - 1978. - Vol.68, №8. - P.3627-3632.

143 Dieguez E., Cabrera J.M., Agullo-Lopez F. Radiation-induced absorption in KDP crystals // J. Chem. Phys. - 1984. - Vol.81, №8. - P.3369-3373.

144 Hughes W.E., Moulton W.G. New paramagnetic centers in irradiated potassium dihydrogen phosphate // Chem. Phys. - 1963. - Vol.35, №5. - P.1358-1361.

145 Tsushida K., Abe P., Naito M. Paramagnetic centers in potassium dihydrogen phosphate // Phys. Soc. Japan - 1973. - Vol.35, №3. - P.806-810.

146 Wells J.W., Budzinski E., Box H.C. ESR and ENDOR studies of irradiated potassium dihydrogen phosphate // Chem. Phys. - 1986. - Vol.85, № 11. - P.6340-6346.

147 Garces N. Y., Stevens K. T., L. E. Halliburton, Demos S. G., Radousky H. B., Zaitseva N. P. Identification of electron and hole traps in KH_2PO_4 crystals // Appl. Phys. - 2001. - Vol. 89, №.11. - P. 47-52.

148 Рябов А.И., Стельмах Н.С., Пирогова Г.Н., Воронин Ю.В., Захаркин Б.И. Особенности радиационного окрашивания нелинейных кристаллов при пониженных температурах // ФТТ. - 1991. - Т.33, №9. - С.2660-2662.

149 Kenzi H., Motohiro N., Naoshi K. ESR studies on gamma-irradiated $(\text{KPO}_3)_n$ crystals // Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics. - 1970. - Vol.8, issue 3. - P. 447 - 453.

150 Yasuo N. Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Phosphate Glasses Irradiated with Gamma-rays // Bulletin of the Chemical Society of Japan. - 1964. - Vol.37, №.7. - P.1089-1090.

151 Yasuo Ni. Electron Paramagnetic Resonance Study of γ -Ray Irradiated Phosphate Glasses // Bulletin of the Chemical Society of Japan. - 1965. - Vol.38, №8. - P.1308-1313.

152 Фридман С.С. Исследование оптических неоднородностей кристаллов KDP: автореф. ... канд. наук: 01.04.07. - Горький, 1972. - 19 с.

153 Рез И.С., Пахомов В.И. Рост монокристаллов KDP с различными модификаторами // Известия АН СССР. Серия физическая. - 1967. - Т.31. - С.68-72

154 Natarajan M., Secco E. Electrical Conductivity and Phase Transformation Studies on Pure and Doped (Mg^{+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}) Crystal of K_2SO_4 // Can. J. Chem. – 1975. – Vol.53, №11. – P.1542-1547

155 Салькеева А.К. Влияние ионов самария и гадолиния на оптические и радиационные свойства кристаллов K_2SO_4 и $LiKSO_4$: автореф. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. - Караганда, 2009. -16 с.

156 Зайдель А.Н., Островский Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. – М.: Наука, 1972. – 376 с.

157 Эпштейн М.И. Измерения оптического излучения в электронике. – М.: Наука, 1970. – 254 с.

158 Garlik G.F., Gibson A.F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors // Proc. Roy.Soc. - 1970.– Vol.60, № 6. – P. 574-581.

159 Лущик Ч.Б. Исследование центров захвата в щелочно-галогидных кристаллах // Труды института физики и астрономии АН ЭССР. – Тарту, 1955. - С.3-230.

160 Randell J.T., Wilkins M.H.F. Phosphorescence and electron traps. I. The study of trap distributions // Proc. Roy. Soc. – 1945. - №184. – P. 366-371.

161 Антонов-Романовский В.В. Общий метод исследования кривых термовысвечивания и термообесцвечивания возбужденных фосфоров // Оптика и спектроскопия: сб.научн. тр. ИКАН СССР. – М., 1963. - С.207-223.

162 Штольц В., Бернхардт Р. Дозиметрия ионизирующих излучений. – Рига: Зинатне, 1982. – 142 с.

163 Тулегулов А.Д., Балтабеков А.С., Төкенұлы А. Тәжірибелік зерттеулерді компьютермен басқару// ҚарМУ Хабаршысы. Серия физика. - 2007. - № 3. – Б.73-76.

164 Көкетайтегі Т.Ә., Тулегулов А.Д., Балтабеков А.С. Термостимулденген люминесценция қисықтарын өлшеуде аналогты-сандық түрлендіргішті қолдану // I Шаяхметов окулары: респуб. ғыл.-практ. конф. – Павлодар, 2009. – Б.333-339.

165 Иоффе А.Ф. Физика полупроводников. – М.-Л.: ИЛ, 1957. – 491 с.

166 Эварестов Р.А. Квантовохимические методы в теории твердого тела. – Л.: ИЛ. 1982. – 280 с.

167 Evarestov R.A. Use of representative points of the Brillouin zone for the self consistent calculation of solids in the large unit cell approach // Phys. Stat. Sol. – 1975. –Vol. 72, № 2 – P. 569-573.

168 Петрашень Н.М., Абаренков И.В., Эварестов Р.А. Применение схемы Хартри-Фока для расчета электронных центров в сложных кристаллах // Проблемы теоретической физики: сб. научн. тр. ЛГУ. – Л., 1974. – Т.1. - С. 208-214.

169 Эварестов Р.А., Ловчиков В.А. Электронная структура U-центров в кристалле KCl // Оис. – 1977. – Т. 43, № 3. - С. 580-584.

170 Шлюгер А.Л., Котомин Е.А., Ермошкин А.Н., Дзелме Ю.Р. К расчету электронной структуры совершенных щелочно-галогидных кристаллов и

дефектов полуэмпирическими методами. // Изв. АН Латв.ССР: Сер. физ. и техн. наук. – 1973. – Т 3. - С. 116-120.

171 Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. – Л.: ИЛ, 1978. – 349 с.

172 Кларк Р. Компьютерная химия. – М.: ИЛ, 1989. –210 с.

173 Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. – М.: ИЛ, 1980. – 540 с.

174 Сигал Д. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. – М.: ИЛ, 1980. – Т.1. – 327 с.

175 Батяев И.М., Кобежиков Ю.Г.. Физико-технические и спектроскопические характеристики титана в алюмофосфатных люминофорах // Журнал технической физики. – 2003. – Т. 73, вып. 7. - С. 93-96.

176 Трусова Е.Е., Бобкова Н.М., Гурин В.С., Глушенок Г.К. Оптические свойства Се-Ti-содержащих силикатных стекол // Журнал прикладной спектроскопии. – 2009. – Vol. 76, №2. - P.202-208.

177 Марфунин А.С. Введение в физику минералов. – М., 1974. – 324 с.

178 Vjerrum J., Ballhausen C.J., Jorgensen C.K. Studies of absorption spectra I. Result of calculations of the spectra and configuration of copper (II) ions // Acta Chemica Scandinavia. – 1976. – Vol.8, № 7. – P.1275 –1289.

179 Holms O.G., McClure D.S. Optical spectra of hydrated ions of the transitional metals // Chem. Phys. –1957. – Vol. 26. – P.1686 – 1694.

180 Платонов А.Н. Природа окраски минералов. – Киев, 1976. – 181 с.

181 Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. – М., СССР, 1976.– 125 с.

182 Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. – М., СССР, 1987. - Т.2. – 444 с.

183 Таран М.Н., Кляхин В.А. Оптические спектры ионов Cu^{2+} в синтетическом берилле // ЖПС. – 1999. – Т.53, №5. - С. 766–770.

184 Бокша О.Н., Грум-Грижимайло С.В. Исследование оптических спектров кристаллов с ионами группы железа при комнатной и низких температурах. – М., 1972. – 99 с.

185 Салькеева А.К., Ким Л.М., Кукетаев Т.А. Влияние термической обработки на рекомбинационную люминесценцию сульфата калия, активированного ионами трехвалентного гадолиния // Известие ВУЗов. Серия Физика. – 2006. - Т.49, №6. - С. 89-90.

186 Ким Л.М., Салькеева А.К. Влияние ионов самария и гадолиния на радиолиз сульфата калия // Вестник КарГУ. Серия химия. – 2007. -№3. - С. 14.

187 Кукетаев Т.А., Салькеева А.К., Тулегулов А.Д., Ким Л.М. Влияние термической обработки на свойства кристаллов сульфата калия, активированного ионами Sm^{3+} и Gd^{3+} // Люминесцентные материалы и твердотельные детекторы ионизирующих излучений: тезисы 4-го Уральского семинара. - Екатеринбург, 2008. – 110 с.

188 Силкин Н.И. Оптическая и ЭПР-спектроскопия материалов квантовой электроники и нелинейной оптики на основе кристаллов фторидов, семейств

дигидрофосфата и сульфата калия: автореф. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.07, 01.04.05. – Казань, 2009. – 40 с.

189 Ким Л.М., Балтабеков А.С., Махметов Т. Особенности влияния ионов переходных металлов на рекомбинационные процессы в кристаллах сульфата калия // Вестник КарГУ. Серия физика. - 2008. - №2. - С.4-8.

190 Baltabekov A.S., Koketaitegi T.A., Kim L.M. The influence of impurity ions of transition metals on radiation induced processes // Eurasian technical journal. - 2010. - Vol.7, №2(13). – P.12-18.

191 Кукетаев Т.А., Тулегулов А.Д., Балтабеков А.С., Омарова Г.С. Спектроскопия центров фотолюминесценции в активированных сульфатах калия // Материалы Иссyk-Кульской международной летней школы по радиационной физике, новым материалам и информационным технологиям SCORPh-2008: междунар. конф. посвящённая памяти члена-корреспондента НАН КР А.А. Алыбакова. - Бишкек, 2008. - 100 с.

192 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.

193 Baltabekov A.S., Koketaitegi T.A., Kim L.M. Tagayeva B.S. Radiolysis of crystallohydrates alkaline metals// Nauka i studia. Phisica. -2011. - №2 (33). – P. 91

194 Балтабеков А.С., Тулегулов А.Д., Ким Л.М. Влияние ионов переходных металлов на накопление радиационных дефектов в сульфатах калия// Вестник КарГУ. Серия физика. - 2009.- №4. - С.12-16.

195 Кокетайтеги Т.А., Ким Л.М., Мусенова Э.К., Балтабеков А.С., Тагаева Б.С., Тулегулов А.Д. Особенности радиационного дефектообразования в LiKSO_4 , активированных двухвалентными ртутеподобными ионами // Материалы XI Междунар. конф. по физике твердого тела. – Усть-Каменогорск, 2010. – 620 с.

196 Балтабеков А.С., Кокетайтегі Т.Ә., Ким Л.М. Өтпелі металдар иондарының калий сульфатындағы рекомбинациялық процестерге әсері // Бейсызық жүйелердегі хаос және құрылымдар. Теория және тәжірибе: 7-халықар. конф. материалдары. – Қарағанды, 2010. – Б. 214.

197 Балтабеков А.С., Ким Л.М., Султанов А.А. Фотолюминесценция сульфатов калия, активированных ионами редкоземельных элементов// Материалы VII международной научно-практической конференции «Европейская наука XXI века-2011». – Прzemисл, 2011. – 88 с.

198 Ким Л.М., Тагаева Б.С. Радиационно-наведенные полосы поглощения в кристаллах KDP// Вестник КарГУ. Серия Физика. - 2008. - №4.- С.21-26.

199 Тагаева Б.С. Механизмы распада радиационных дефектов и рекомбинационной люминесценции в кристаллах KDP: автореф. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Алматы, 2010. – 16 с.

200 Тагаева Б.С., Балтабеков А.С., Кукетаев Т.А. Рекомбинационная люминесценция в кристаллах KDP-Cu^{2+} // Вестник КарГУ. Серия физика. - 2009. - №1. -С. 39-44.

201 Тулегулов А.Д., Кокетайтеги Т.А., Ким Л.М., Тагаева Б.С., Балтабеков А.С. Механизмы образования А-радикалов // Материалы XI Междунар. конф. по физике твердого тела. – Усть-Каменогорск, 2010. – 620 с.

202 Kim L.M, Tagaeva B.S. Influence of copper ions on recombinational processes in KDP // Eurasian physical technical journal. - 2009. - №1. - С.11-15.

203 Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Тагаева Б.С. Радиационно-стимулированные процессы в кристаллах KDP, активированные ионами меди // Тезисы 7-я международная конф. по ядерной и радиационной физике. - Алматы, 2009. - 132 с.

204 Балтабеков А.С., Ким Л.М., Дустаева А.Е. Особенности радиолиза кристаллогидратов щелочных металлов// Материалы 1-Междунар. Российско-Казахстанской конференции «Химия и химическая технология». – Томск, 2011. – 877 с.

205 Hukuda K., Nakahara M., Kusumo N. ESR studies on gamma-irradiated $(KPO_3)_n$ // J. Polymer Science: Polymer Physic. – 1970. – Vol. 8, №3. – P. 447-453.

206 Nakai Y. Electron Paramagnetic Resonance Study of γ -Ray Irradiated Phosphate Glasses // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1964. - Vol. 37, -№7. – P.1084-1085.

207 Тагаева Б.С., Кокетайтеги Т.А., Ким Л.М., Балтабеков А.С., Тулегулов А.Д. Стабилизация В-радикалов ионами меди в кристаллах KDP // Материалы XI Междунар. конф. по физике твердого тела. – Усть-Каменогорск, 2010. – 620 с.

208 Балтабеков А.С., Ким.Л.М., Тагаева Б.С. Влияние ионов марганца на рекомбинационную люминесценцию в кристаллах фосфата калия // Вестник КарГУ. Серия физика. - 2006. - №2. - С.4-8.

209 Балтабеков А.С., Ким.Л.М. Рекомбинационная люминесценция кристаллов KPO_3 , активированных ионами переходных металлов // Вестник КарГУ. Серия физика. - 2006. - №4. - С.4-8.

210 Балтабеков А.С., Ким Л.М., Тулегулов А.Д. Механизмы рекомбинационных процессов в метафосфате калия // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. – Серия физическая. -2009 - №4 (31). - С. 83-89.

211 Балтабеков А.С., Кукетаев Т.А., Тулегулов А.Д., Аманбаева Д.Б. Фото- и рекомбинационная люминесценция KPO_3 // Вестник КарГУ. Серия физика. –2009. - №2. - С. 24-30.

212 Балтабеков А.С., Кукетаев Т.А., Тулегулов А.Д. Особенности механизмов рекомбинационных процессов в солях Курроля с различными модификациями // Вестник КарГУ. Серия физика. – 2010. - №2. - С.4-9.

213 Балтабеков А.С., Кокетайтеги Т.А., Ким Л.М., Дустаева А. Влияние строения метафосфата калия на механизм рекомбинации// Вестник КарГУ. Серия физика.-2010. - №4 (60). - С. 45-50.

214 Балтабеков А.С., Кокетайтеги Т.А., Ким Л.М., Тагаева Б.С. Рекомбинация радиационных дефектов и строение метафосфата калия// Вестник КазНУ. Серия химическая. -2012. - №1 (65). – С. 32-35.

215 Koketai T., Tussupbekova A., Tagayeva B., Ibrayeva A., Mussenova E.K. Optical studies of the absorption curves of KDP crystal// The Book of Abstracts of

the 4th International conference on the physics of optical materials and device: ICOM – 2015». - Budva, Montenegro, 2015. – P.234.

216 Тагаева Б.С. Термостимулированная люминесценция активированных кристаллов KDP// Вестник КарГУ. Серия физика. -2005. - №1.-С.20-23.

217 Kim L.M, Tagaeva B.S. Optical properties the KDP crystals doped by tallium ions// Eurasian physical technical journal. 2007. - С.37-39.

Репозиторий КарГУ

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
1 СТРОЕНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И РАДИАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТОВ И ФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	6
1.1 Структура кристаллической решетки щелочных металлов	6
1.1.1 Структура кристаллической решетки сульфатов щелочных металлов	6
1.1.2 Структура дигидрофосфата и метафосфата калия	8
1.2 Оптические свойства чистых и активированных сульфатов щелочных металлов	14
1.3 Радиационно-стимулированные процессы в сульфатах щелочных металлов	20
1.3.1 Радиационные дефекты в сульфатах	20
1.3.2 Механизмы рекомбинационных процессов	23
1.3.3 Спектрально-люминесцентные свойства ионов редкоземельных элементов в кристаллах	27
1.4 Оптические свойства и радиационные дефекты в фосфатах калия	31
1.4.1 Оптические свойства KDP	31
1.4.2 Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов, активированных ионами таллия	33
1.4.3 Радиационные дефекты в фосфатах и механизмы рекомбинации	39
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	45
2.1 Методика приготовления объектов	45
2.2 Оптические методы исследования	46
2.3 Экспериментальная установка для изучения рекомбинационной люминесценции и методика определения доз облучения	48
2.4 Квантово-химические методы исследования	53
3 РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ K_2SO_4, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	57
3.1 Оптические свойства K_2SO_4 , активированных ионами переходных металлов	57
3.2 ТСЛ кристаллов $K_2SO_4-Co^{2+}$, $K_2SO_4-Ni^{2+}$ и $K_2SO_4-Mn^{2+}$	62
3.3 Закономерности влияния ионов переходных металлов на радиационно-стимулированные процессы	72
3.4 Механизмы рекомбинационных процессов в кристаллах $K_2SO_4-Co^{2+}$, $K_2SO_4-Ni^{2+}$ и $K_2SO_4-Mn^{2+}$	78
4 РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ДИГИДРОФОСФАТЕ И МЕТАФОСФАТЕ КАЛИЯ АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	82
4.1 ТСЛ кристаллов $KH_2PO_4-Co^{2+}$, $KH_2PO_4-Ni^{2+}$ и $KH_2PO_4-Mn^{2+}$	82
4.2 О природе пика ТСЛ при 230К в KDP- $MnSO_4$	92
4.3 Рекомбинационные процессы в метафосфате калия	95

4.4 Влияние ионов переходных металлов на рекомбинационные процессы в метафосфате калия	102
5 РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ KDP-Sm И KDP-Gd	112
5.1 Рекомбинационные процессы в кристаллах KDP-Sm и KDP-Gd	112
5.2 Природа пика ТСЛ при 140К в кристаллах KDP-Sm	114
5.3 Природа пика ТСЛ с максимумом при 220К или 260К в кристаллах KDP-Sm	116
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	122

Репозиторий КарГУ

Министерство образования и науки Республики Казахстан
Карагандинский государственный университет имени Е.А.Букетова

Балтабеков А.С., Көкetail Т.Ә.

**РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В АКТИВИРОВАННЫХ
КРИСТАЛЛАХ СУЛЬФАТА И ФОСФАТА КАЛИЯ**

Монография

Подписано в печать 25.10.2019 г.

Бумага офисная.

Тираж 500 экз. Заказ №123

Отпечатано в ПЦ «Полиграфист»
г. Язева, ул. Язева 2, тел.: 35-60-25