

17. Duerig W.H., Markham J.J. Color centers in alkali halides at 5 K // Phys. Rev. — 1952. — Vol. 88. — № 5. — P. 1043–1049.
18. Lushchik Ch. a.o. Excitons and point defect creation in alkali halides // Defects in Insulating Crystals / Ed. V.M.Tuchkevich, K.K.Shvarts. — Riga: Zinatne; B.: Spring.-Verl., 1981. — P. 323–342.
19. Lushchik Ch., Kolk J., Lushchik A., Lushchik N. Radiational creation of Frenkel defects in KCl-Tl // Phys. status solidi (a). — 1984. — Vol. 86. — № 1. — P. 219–227.
20. Луцук А.Ч., Луцук Ч.Б. Безызлучательный распад электронных возбуждений в люминесцирующих твердых телах // Изв. РАН. Сер. физ. — 1992. — Т. 56. — № 2. — С. 88–95.
21. Chowdari B.V.R., Itoh N. Interstitial halogen centers in X-irradiated CsBr // J. Phys. and Chem. Solids. — 1972. — Vol. 33. — № 9. — P. 1773–1783.
22. Ahmad A.A.Z., Smith H.G., Wakabayashi N., Wilkinson M.K. Lattice dynamics of cesium chloride // Phys. Rev. B. — Solid State. — 1972. — Vol. 6. — № 10. — P. 3956–3961.
23. Harding J.H. Vibrational modes of the V_K centers in alkali halides // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1980. — Vol. 13. — № 18. — P. 3505–3510.

УДК 535.37:535.34:539.19

Л.М.Ким, Э.К.Мусенова

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ РАДИАЦИОННО-НАВЕДЕННЫХ ЦЕНТРОВ В LiKSO_4

Мақалада қалайы және қорғасын иондарымен белсендірілген LiKSO_4 кристалдарына зерттеулер жүргізілген. 215 және 280 К-да оларда жаңа ТСЛ шыңдары пайда болатындығы көрсетілген. Бұл радиациялы-ынталандырылған қоспалы центрлердің ыдырауымен байланысты. Ондай центрлердің құрылуына және жинақталуына кристалдық тордың құрылымы әсер ететіндігі алғаш рет анықталған. 180 К жоғары температураларда Me^+ центрлердің құрылуы айтарлықтай жасайтындығы байқалған. 250 К температурадағы полиморфтық ауысудың радиациялы-ынталандырылған қоспалы центрлерге әсер етуі тіркелмеген. Құрылымның электрондардың қоспалы иондармен қармалуына ықпалы электрон-фонондық өзара әрекеттің өзгерісімен байланысты деп болжанды.

In this work the research of crystals LiKSO_4 doped by tin and lead is carried out. It is shown, that in crystals doped by the tin and lead occurs new TL peaks at 215 K and 280 K accordingly. It is established, that these peaks of a luminescence are connected with disintegration of the radiation induced impurity centres. For the first time it is shown, that the structure of a crystal lattice renders influence on formation and the accumulation of the impurity radiation-induced the centres. It is established, that the formation of the centres Me^+ at temperatures higher 180 K is essentially suppressed. The effects influence of polymorphic transition at 250 K on properties of impurity radiation-induced the is not revealed. It is supposed, that the influence of structure on capture of electrons by impurity ions is connected to changes of electron-phonon interaction.

Кристаллы LiKSO_4 в температурном диапазоне имеют два полиморфных фазовых перехода при 180 К и 250 К в режиме нагревания [1]. Калориметрическими методами показано, что низкотемпературный фазовый переход является переходом первого рода и происходит с выделением тепла, а при 250 К — второго рода [2]. Ранее было показано, что при перестройке кристаллической решетки в этом сложном сульфате наблюдается ряд эффектов, связанных с влиянием структурного фактора на радиационно-стимулированные процессы [3–5]. Установлено, что при фазовых переходах наблюдается изменение энергии активации рекомбинационных процессов. При 180 К данный параметр увеличивается, а при 250 К уменьшается. В том и другом случае речь идет о распаде собственных радиационных дефектов матрицы. Было показано, что при облучении кристаллов рентгеновскими квантами до 180 К и выше резко изменяется кинетика накопления свечетосуммы в пиках термостимулированной люминесценции. В кристаллах хлорида аммония, активированных ионами одновалентного таллия, при полиморфном фазовом переходе типа порядок-беспорядок увеличение энергии активации наблюдается для распада радиационно-наведенных примесных центров [6]. Фактов влияния перестройки кристаллической решетки на накопление радиационно-наведенных примесных центров в литературе нет.

Цель данной работы — исследование влияния перестройки кристаллической решетки при полиморфных фазовых переходах на накопление радиационно-наведенных примесных центров в кристаллах LiKSO_4 .

Особенностью строения кристаллической решетки LiKSO_4 при температуре жидкого азота является наличие двух неэквивалентных катионных узлов. Их неэквивалентность обусловлена не только разной природой катионов, но и сайт-симметрией. На рисунке 1 показано ближайшее окружение для ионов лития и калия. Ионы лития имеют тетраэдрическое, а ионы калия октаэдрическое окружение, которое образовано двумя ближайшими анионными комплексами.

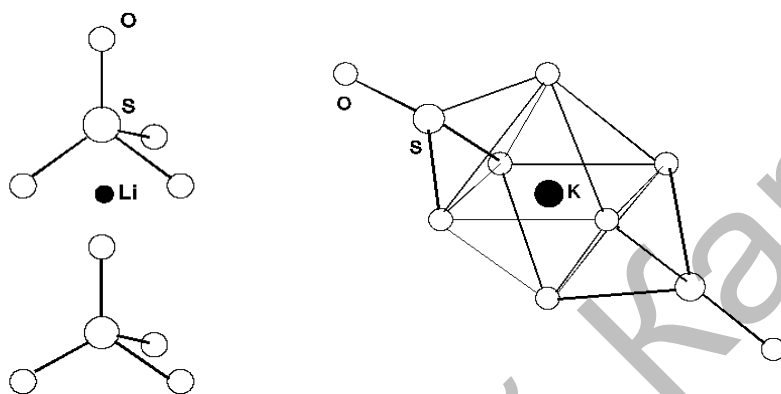


Рис. 1. Тетраэдрический (а) и октаэдрический (б) катионные узлы

В качестве примесных ионов в кристаллы LiKSO_4 вводились двухвалентные ионы олова и свинца. Такой выбор обусловлен тем, что имеются данные по спектроскопии $\text{LiKSO}_4\text{-Sn}^{2+}$ и $\text{LiKSO}_4\text{-Pb}^{2+}$ [7]. Было установлено, что эти примесные ионы образуют в решетке сложного литий-калий сульфата два типа центров люминесценции, различающиеся по своим параметрам. Это позволяет сделать вывод, что данные гетероваалентные примесные ионы замещают катионы в обоих типах узлов кристаллической решетки. Радиационно-стимулированные процессы в кристаллах сложного литий-калий сульфата, активированных ионами Sn^{2+} и Pb^{2+} , изучались в работах [7, 8]. Однако в данных работах не было уделено внимания влиянию перестройки кристаллической решетки на накопление радиационных дефектов, связанных с примесными ионами.

На рисунке 2 представлены результаты измерения термостимулированной люминесценции (ТСЛ) для кристаллов $\text{LiKSO}_4\text{-Sn}^{2+}$ и $\text{LiKSO}_4\text{-Pb}^{2+}$ соответственно.

ТСЛ чистых кристаллов LiKSO_4 после облучения рентгеновскими лучами при температуре жидкого азота в температурном диапазоне 80–300 К имеет максимумы при 125, 150, 170–180, 205 и 260 К [9]. Кривая ТСЛ становится более сложной при введении в изучаемую матрицу двухвалентных ионов олова и свинца. Сравнение кривой ТСЛ для кристалла $\text{LiKSO}_4\text{-Sn}^{2+}$, показанной на рисунке 2, с кривой ТСЛ для чистого LiKSO_4 показывает, что кроме пиков, которые характерны для матрицы (150 К, 170–180 К, в области 260 К) появляется новый пик свечения с максимумом при 215 К. Кривая ТСЛ для кристалла $\text{LiKSO}_4\text{-Pb}^{2+}$ по виду качественно совпадает с кривой ТСЛ для образца, активированного ионами олова. Появляется новый пик свечения, только его максимум находится при 280 К. Фазовый переход на этих кривых ТСЛ проявляется как аномально резкий спад выхода рекомбинационной люминесценции в области 180 К, что обусловлено увеличением энергии активации этого процесса при перестройке кристаллической решетки.

Ионы двухвалентного олова в матрице изучаемого сульфата дают две полосы поглощения с максимумами при 5,10 эВ и 5,50 эВ при температуре жидкого азота [7, 8]. Установлено, что после облучения образца рентгеновскими лучами оптическая плотность в полосах примесного поглощения уменьшается. Этому имеется единственное объяснение — изменение зарядового состояния исходного примесного иона. Восстановление оптической плотности в полосах поглощения ионами Sn^{2+} происходит в области 210–220 К, т.е. где наблюдается новый пик рекомбинационной люминесценции. Следовательно, пик ТСЛ с максимумом при 215 К связан с распадом радиационно-наведенных примесных центров. Ионы Pb^{2+} в кристаллах LiKSO_4 при 80 К также имеют две полосы оптического поглощения с максимумами при 5,30 эВ и 5,62 эВ [7, 8]. После облучения ионизирующей радиацией

оптическая плотность в этих полосах поглощения уменьшается. Ее восстановление происходит при нагревании предварительно облученного образца в области 270–290 К, где наблюдается новый пик ТСЛ.

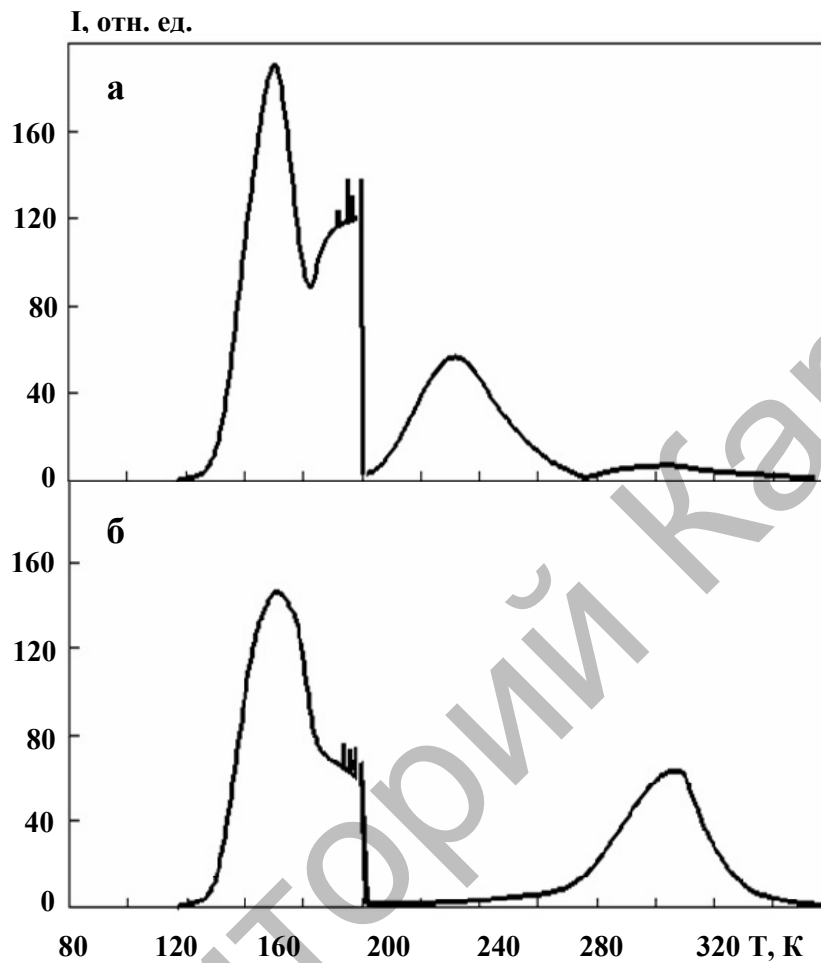


Рис. 2. Кривые ТСЛ $\text{LiKSO}_4\text{-Sn}^{2+}$ (а) и $\text{LiKSO}_4\text{-Pb}^{2+}$

Таким образом, в обеих изучаемых системах имеются пики рекомбинационной люминесценции с максимумами выше температуры фазового перехода первого рода, связанные с распадом радиационно-наведенных примесных центров.

На рисунке 3 приведены кривые накопления светосуммы в пике ТСЛ с максимумом при 150 К для кристалла литий-калий сульфата, активированного ионами олова. Кривая 1 приведена для сравнения и относится к неактивированному кристаллу, кривые 2 и 3 — при концентрации активатора 0,05 моль % и 0,1 моль %, соответственно. Данные результаты получены для кристаллов, близких по толщине, при неизменных условиях облучения и геометрии экспериментальной установки. Поверхность образцов закрывалась металлической маской, что обеспечивало постоянство площади поверхности облучения. На основании данного рисунка следует заметить, что с увеличением концентрации примесных ионов олова скорость накопления светосуммы, а следовательно, стабильных радиационных дефектов в матрице растет. Известно [10], что пик свечения с максимумом при 150 К связан с распадом дырочных центров матрицы. Лимитирующим фактором скорости накопления дырочных центров является их рекомбинация с электронами, возникающими при облучении. Увеличение скорости их накопления при активации кристаллов ионами олова свидетельствует о том, что в данном образце появляются новые дополнительные каналы для стока свободных электронов. Следовательно, ионы олова при облучении ионизирующей радиацией в кристаллах литий-калий сульфата образуют электронно-избыточные центры, т.е. они являются ловушками для свободных электронов.

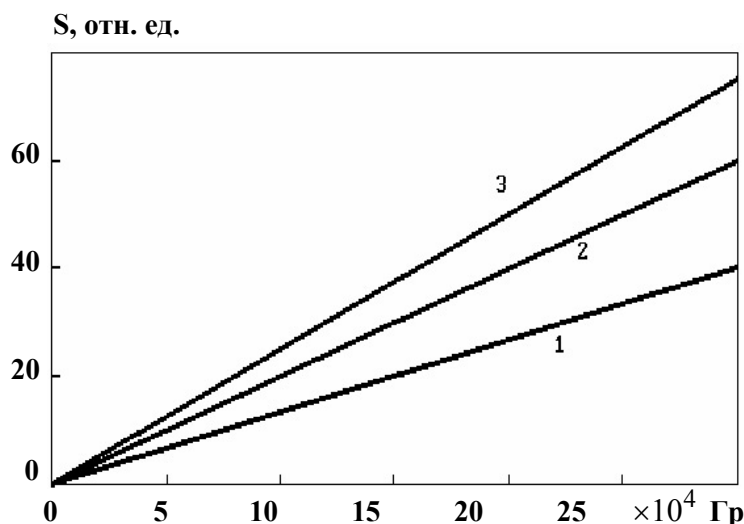


Рис. 3. Кривые накопления светосуммы в пике ТСЛ с максимумом при 150 К для чистого (1) и активированного ионами олова кристалла LiKSO_4 . Концентрации активатора 0,05 моль % (2) и 0,1 моль % (3)

Аналогичные эксперименты были проведены для кристаллов, активированных ионами свинца. Результаты по накоплению светосуммы в пике ТСЛ с максимумом при 215 К для этих образцов качественно согласуются с результатами, представленными на рисунке 3. Как и для кристаллов, активированных ионами олова, присутствие ионов свинца приводит к повышению скорости накопления светосуммы в указанном пике рекомбинационной люминесценции.

Таким образом, установлено, что двухвалентные примесные ртутеподобные ионы увеличивают скорость накопления стабильных радиационных дефектов в матрице. Это может быть объяснено тем, что данные примесные ионы при облучении ионизирующей радиацией являются ловушками для образующихся свободных электронов.

В кристаллах LiKSO_4 фазовые переходы происходят при 180 К и 250 К в режиме нагревания. В режиме охлаждения у них имеется температурный гистерезис [1]. Для низкотемпературного фазового перехода он небольшой, в пределах 5 градусов. Второй фазовый переход происходит в области 200 К при охлаждении образца. Это позволяет провести эксперименты по накоплению радиационных дефектов при облучении образцов в разных структурных фазах.

На рисунке 4 приведена зависимость накопленной светосуммы в пиках ТСЛ с максимумами при 215 К для кристалла $\text{LiKSO}_4\text{-Sn}^{2+}$ и 270 К для кристалла $\text{LiKSO}_4\text{-Pb}^{2+}$ от температуры облучения. Из рисунка видно, что при облучении образцов при температуре выше 180 К в изучаемых системах происходит резкое уменьшение светосуммы рекомбинационной люминесценции. Измерения проводились следующим образом: образец при определенной температуре, указанной на рисунке, облучался рентгеновскими лучами и охлаждался до более низких температур. Затем проводилось измерение термостимулированной люминесценции. Точность термостабилизации парами азота была в пределах 5 градусов. Геометрия установки и параметры облучения при всех измерениях для одного образца были неизменными. Доза облучения составляла 10 кГр. Для кристалла $\text{LiKSO}_4\text{-Sn}^{2+}$ данное явление может быть связано с частичным или полным отжигом радиационно-наведенных примесных центров, так как максимум их пика ТСЛ находится при 215 К. Однако аномально резкое изменение значения светосуммы позволяет утверждать о влиянии перестройки кристаллической решетки матрицы. Для кристалла $\text{LiKSO}_4\text{-Pb}^{2+}$ данный эффект имеет явный характер. Подобное явление наблюдалось ранее для неактивированного кристалла литий-калий сульфата [3]. Пик ТСЛ матрицы в области 250 К связан с распадом дырочных центров типа SO_4^- . Эти центры являются вторичными дефектами структуры, которые возникают на пострadiационной стадии в результате взаимодействия первичных продуктов радиолиза. Очевидно, что миграция этих первичных продуктов радиолиза структурно-чувствительная, что и отражается в образовании и накоплении вторичных дефектов. При измерении кривой ТСЛ для кристалла $\text{LiKSO}_4\text{-Pb}^{2+}$ дополнительно проводился изотермический отжиг при 240 К. Это делалось для того, чтобы удалить рекомбинационное свечение с максимумом при 250 К. Хотя активация литий-калий сульфата ионами олова и свинца подавляет пик ТСЛ с максимумом при

250 К, данная процедура из-за вышеуказанного факта не является лишней. Из рисунка 4 б видно, что до и после фазового перехода при 180 К светосумма пика ТСЛ для кристалла $\text{LiKSO}_4\text{-Pb}^{2+}$ при 280 К не зависит от температуры облучения. В области 180 К происходит скачкообразное уменьшение данного параметра.

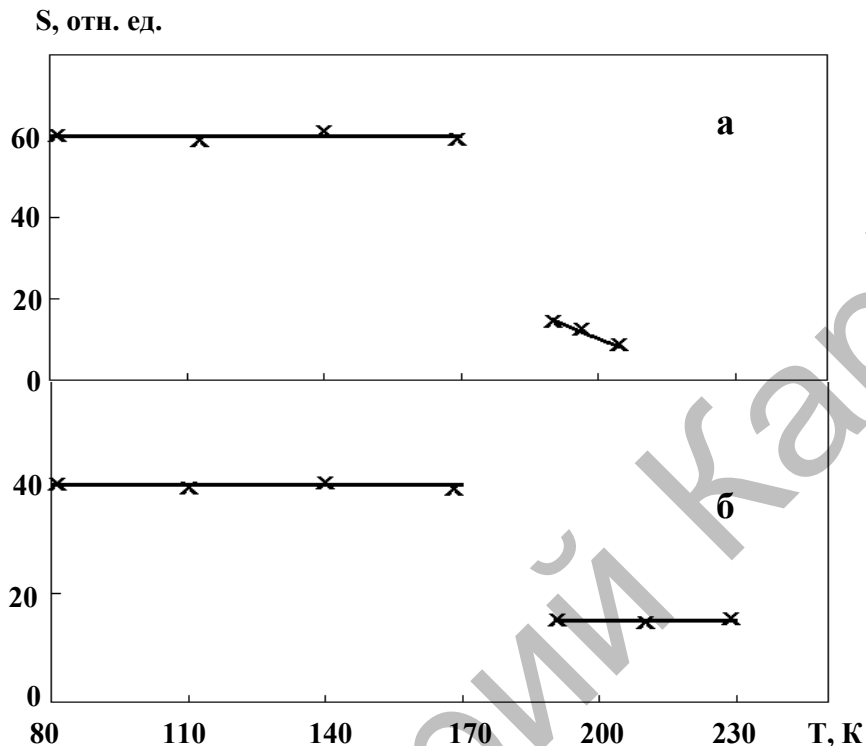


Рис. 4. Зависимость светосуммы от температуры облучения в пике ТСЛ при 215 К в $\text{LiKSO}_4\text{-Sn}$ (а) и в пике ТСЛ при 280 К в $\text{LiKSO}_4\text{-Pb}^{2+}$ (б)

Известно, что при перестройке кристаллической решетки при 250 К в режиме нагревания уменьшается энергия активации рекомбинационного процесса, что проявляется в аномальном росте выхода свечения на низкотемпературном крыле пика ТСЛ с максимумом при 260 К [9]. Нами были проведены измерения пика ТСЛ с максимумом при 280 К в кристалле $\text{LiKSO}_4\text{-Pb}^{2+}$ в области температур выше 210 К. Данная температура достигалась охлаждением образца, т.е. измерения проводились в одной высокотемпературной фазе. В режиме охлаждения фазовый переход, как упоминалось выше, происходит при 200 К. Установлено, что положение пика ТСЛ, связанного с распадом примесного радиационно-наведенного центра, не изменилось.

Пик ТСЛ при 215 К и 280 К для кристаллов, активированных оловом или свинцом, связывают с распадом центров типа Me^+ , т.е. примесные ионы являются ловушками для электронов [11, 12]. Зависимость накопления светосуммы в пиках ТСЛ, связанных с распадом примесных радиационно-наведенных центров, от типа структуры кристаллической решетки дает дополнительные аргументы в пользу данной модели. Очевидно, термализация и миграция свободных электронов определяется колебательным спектром кристаллической решетки. Изменения параметров решетки и, следовательно, величин кристаллического поля могут существенно изменить вероятность захвата электронов ловушками.

Таким образом, впервые показано, что перестройка кристаллической решетки может оказывать влияние не только на образование и накопление радиационных дефектов матрицы, но и на примесные радиационно-наведенные центры. Использование наличия в кристаллах полиморфных фазовых переходов позволяет получить дополнительную информацию об этих процессах.

Список литературы

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). — Новосибирск: Россия, 1993. — 287 с.
2. Искорнев И.М., Флеров И.Н., Горев М.В., Кот Л.А., Гранкина В.А. Теплоемкость и фазовые переходы в кристаллах LiKSO_4 // ФТТ. — 1984. — Т. 26. — Вып. 10. — С. 3199–3200.
3. Kim L.M., Kuketaev T.A., Musenova E.K. The phase transitions and radiation induced processes in LiKSO_4 // Physical Technical. — 2007. — Vol. 4. — No. 2(8). — P. 13–16.
4. Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Мусенова Э.К., Ныгыманова А.С. Влияние фазовых переходов на накопление дефектов // Современные проблемы физики конденсированного состояния: Тез. докл. Междунар. конф. — Саранск, 2001. — С. 77–79.
5. Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Мусенова Э.К., Сагындыкова Г.Е. Фазовые переходы и рекомбинационная люминесценция в кристаллах LiKSO_4 // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 1999. — № 1(13). — С. 36–43.
6. Мусенова Э.К. Рекомбинационная люминесценция АК активированных ионами таллия // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 2003. — № 1(29). — С. 205–210.
7. Сагындыкова Г.Е. Оптические и радиационные свойства кристаллов LiKSO_4 , активированных ртутеподобными ионами: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Караганда, 2004. — 21 с.
8. Сагындыкова Г.Е. Фотолюминесценция кристаллов LiKSO_4 // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 2001. — № 1(21). — Вып. 2. — С. 145–150.
9. Ким Л.М., Мусенова Э.К. Особенности накопления радиационных дефектов в кристаллах LiKSO_4 // Взаимодействие излучения с веществом: Сб. науч. тр. — Караганда, 1998. — С. 3–8.
10. Исмаилов Ж.Т., Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Мусенова Э.К. Фазовые переходы и рентгенолюминесценция в LiKSO_4 // Сцинтилляционные материалы и их применение: Материалы Уральского семинара. — Екатеринбург, 2000. — С. 24.
11. Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Мусенова Э.К. Влияние дефектности кристаллической решетки LiKSO_4 на накопление радиационных дефектов // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 2008. — № 1(49). — С. 4–10.
12. Ким Л.М., Мусенова Э.К., Кукетаев Т.А. Влияние полиморфных фазовых переходов в монокристаллах LiKSO_4 на рекомбинационные процессы // Известия НАН РК. — 2007. — № 6(256). — С. 3–7.

УДК 535.37:535.34:539.19

Т.А.Кукетаев, А.С.Балтабеков, А.Д.Тулугулов, Д.Б.Аманбаева

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

ФОТО- И РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ KPO_3

Зерттеу нысандары — поликристалдар мен шыны түріндегі KPO_3 . Қоспалы люминесценттік зондтардың параметрлері матрица құрылымына сезімтал екендігі көрсетілді. Матрица құрылысының әсері рекомбинациялық люминесценцияда анық байқалады. Кристалда қоздыру және сәуле шығару спектрлері максимумдары сәйкесінше 3,76 және 4,90 эВ құрайды. Шыны тәріздес күйде — 3,85 және 5,15 эВ. Қоспалы орталықтардың негізгі параметрлері анықталды. Кристалл үшін ТСЛ қисығында максимумы 100 К болатын жалғыз жарқырау шыңы тіркелді, ал шыныда оның максимумы — 260 К. Шыны тәріздес үлгілерде матрицаның радиациялық ақауларының жылулық тұрақтылығы жоғары екені тағайындалды. Кристалдық түрден шыны тәріздес түрге өту рекомбинациялық процесстің механизмін өзгертпейтіндігі негізгі факт болып табылады. Оның механизмі электрондық екені анықталды.

The objects of our research were glass and polycrystals KPO_3 . It is shown, that the parameters of impurity luminescence centers are sensitive to structure of a matrix. The influence of a matrix structure is sharper in recombination luminescence. In a crystal spectra of excitation and the emission have maxima at 3,76 eV and 4,90 eV, accordingly, in glasslike sample — 3,85 eV and 5,15 eV. The basic parameters of impurity centres are established. On TL curve for a crystal one peak of a luminescence with a maximum is observed at 100 K, and glass is established, that the level of thermal stability are higher for radiation defects of a matrix in the glass samples. The fact is important, that the transition from crystal to glass does not change the mechanism of recombination process. It is electronic.

Введение

Одной из основных задач современной физики конденсированного состояния является установление закономерностей влияния структурного фактора на свойства различных материалов. В настоящее время для решения данной проблемы проводятся исследования на кристаллах с полиморфными