

ФИЗИКА

УДК 534.37.

К. Шаршеев, Ч.Т. Ордобаева, Д.В. Шульгин, В.И. Соломонов, С.Г. Михайлов

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТОВ НА ОСНОВЕ LiKSO_4 и KNaSO_4

В спектре РЛ кристаллов LiKSO_4 наблюдались две основные полосы с максимумами при 292 и 420 нм. Их природа может быть связана с ионами меди, находящимися в неэквивалентных кристаллографических позициях в кристаллической решетке или околоактиваторными автолокализованными экситонами.

Спектр ИКЛ KNaSO_4 состоит из одной полосы с максимумом при 470-480 нм. Вероятнее всего она обусловлена образованием пространственно коррелированных электронно-дырочных пар и последующим образованием автолокализованных экситонов.

Введение. Кристаллы LiKSO_4 и KNaSO_4 являются представителями группы K_2SO_4 и относятся к классу пирозлектриков [1-3]. Кристаллы LiKSO_4 кристаллизуются в гексагональной сингонии, пространственная группа C_6-P6_3 , $a=5,13$, $c=8,62$ Å, $Z=2$ [1,2]. Структура LiKSO_4 относится к каркасному тетраэдрическому типу и состоит из цепочек SO_4^{2-} и Li^+ - тетраэдров, в каналах которых располагаются щелочные катионы. Ионы Li^+ и SO_4^{2-} располагаются на осях третьего порядка с расстояниями $\text{Li-O}-0,1909-0,1923$ нм, $\text{S-O}-0,1456\div 0,1467$ нм. Ионы K^+ располагаются на осях шестого порядка и окружены шестью атомами кислорода сульфатных групп на расстояниях $\text{K-O } 0,2840\div 0,2989$ нм в сильно искаженном октаэдре. Кристаллическая структура соединения KNaSO_4 уточнялась с 1942 года [3-5]. По уточненным данным [5], KNaSO_4 кристаллизуется в тригональной сингонии, $P3m1$, $a=5,6066$ Å, $c=7,177$ Å, $Z=2$. Структура KNaSO_4 состоит из тетраэдра SO_4^{2-} с расстояниями $\text{S-O } 1,368-1,496$ Å и полиэдров MO_6 , MO_{10} и MO_{12} , которые замещены катионами Na^+ , Na^+ и K^+ и K^+ соответственно.

Для кристаллических матриц на их основе, таких как LiKSO_4 . Cu^{2+} [6] и LiKSO_4 . Cr^{6+} [7] и KNaSO_4 . Cu^{2+} [8], известны спектры ЭПР [6], параметры линейного и циркулярного дихроизма и спектры оптического поглощения [7, 8]. Неактивированная матрица LiKSO_4 и KNaSO_4 характеризуются достаточно высокой прозрачностью во всем видимом, ближнем ИК и УФ диапазоне спектра. За счет неконтролируемых примесей слабое поглощение в УФ-области начинается уже при ~ 250 нм (4, 96 эВ). Край фундаментального поглощения, однако, специально не определялся, он лежит, по-видимому, в области ≤ 200 нм ($> 6,2$ эВ). Известен состав, активированный хромом LiKSO_4 .Cr. Для него полосы поглощения, а также полосы, обусловленные линейным и круговым дихроизмом обнаружены в УФ диапазоне, начиная с 248 и 260 нм (возможно их наличие и в неисследованной пока ВУФ-области < 200 нм), вплоть до синей области спектра 360-410 нм [7]. Для LiKSO_4 -Cr из-за сильного примесного (ионами Cr) поглощения нереальным было бы ожидать заметной люминесценции кристаллов в

видимой области. Действительно, какие-либо публикации о люминесценции кристаллов LiKSO_4 -Cr отсутствуют. В отличие от хромовых примесных центров примесные ионы Cu в решетке LiKSO_4 и KNaSO_4 не создают полос поглощения в видимой области. Для них край поглощения расположен в области 365-380 нм ($E_g \approx 3,25 - 3,38$ эВ). С примесными ионами меди в кристаллах LiKSO_4 и KNaSO_4 , связаны элементарные полосы поглощения в ближнем диапазоне (827, 970, 1040, 1960 в LiKSO_4 и 824, 848 нм в KNaSO_4). Кристаллы LiKSO_4 и KNaSO_4 , активированные медью, прозрачны для возможной люминесценции в видимом диапазоне. Поиск такого свечения, связываемого с активаторными центрами Cu^{2+} и околоактиваторными возбуждениями решетки в LiKSO_4 и образованием пространственно коррелированных электронно-дырочных пар в KNaSO_4 , оказался результативным. Результаты поисковых исследований радиолюминесценции LiKSO_4 -Cu и KNaSO_4 приведены в настоящей работе.

Методики исследования. Спектры импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) исследованных кристаллов были получены при облучении кристаллов электронным пучком с высокой плотностью тока (длительность импульса 2 нс, энергия электронов $E=160-200$ кэВ, плотность тока в пучке $j=100-300$ А/см²) от ускорителя типа РАДАН. Спектры люминесценции были зарегистрированы ССД-детектором, подключенным к компьютеру, в спектральном интервале от 300 до 800 нм.

Спектры стационарной рентгенолюминесценции (РЛ) образцов измерялись в области 210-700 нм с помощью автоматизированной установки в УГТУ. Возбуждение РЛ осуществляли с помощью рентгеновского аппарата УРС-1,0 (Cu-анод, 40 кВ, 10 мА). Образцы укреплялись в специальном криостате. Измерение спектральных характеристик проводили с помощью монохроматора МДР-2 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-106.

Результаты и обсуждение. В спектре LiKSO_4 наблюдаются две основные полосы с максимумами при 292 и 420 нм (соответственно 4,28 и 2,94 эВ). Их полуширины соответственно равны 45 и 75 нм (поправка на спектральную чувствительность ФЭУ не делалась). Наиболее интенсивным является пик при 420 нм. Кроме того, в спектре наблюдается слабая размытая полоса с максимумом при 600 нм (2,06 эВ).

Для примесных ионов меди в щелочно-галогенидных кристаллах (ЩГК) обычно наблюдается одна полоса с максимумом в синей области спектра (связываемая с ионами Cu^+), например, для KCl-Cu при 395 нм (3,14 эВ) [9]. Основной моделью примесных центров Cu^+ является зейтцевская модель. Структура активаторных спектров ЩГК с ионами Cu^+ обусловлена в основном переходами $d^{10} \rightarrow d^9S$, в люминесценции $d^9S \rightarrow d^{10}$ [9]. В более сложных, нежели ЩГК, кристаллах, например, в цеолитах [10] также отмечена только одна полоса в спектре их фотолюминесценции (полоса 540 нм), однозначно связываемая с переходом ${}^3D_3(3d^94S) - {}^1S_0(3d^{10})$ в ионе Cu^+ . Однако в галогенидах металлов II группы для Cu^+ -центров в спектре свечения наблюдается не одна, а несколько полос [11]. Например, для CdCl_2 наблюдаются три полосы люминесценции 1,75; 2,85 и 3,30 эВ соответственно 709, 435 и 376 нм, связанные с примесными ионами Cu^+ .

Природа полос свечения LiKSO_4 -Cu: ультрафиолетовой 292 нм, синей 420 нм и красной 600 нм окончательно не ясна. Определенно можно сказать только о том, что

наблюдаемые полосы появляются лишь в кристаллах $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}$, т.е. в кристаллах, активированных медью. (В приготовленных для сравнения неактивированных кристаллах LiKSO_4 , или в кристаллах, активированных хромом или марганцем $\text{LiKSO}_4\text{-Cr}$, $\text{LiKSO}_4\text{-Mn}$), эти полосы и какие-либо другие полосы свечения отсутствуют). Их природа может быть связана с ионами меди, находящимися в неэквивалентных кристаллографических позициях: в позиции Li^+ -ионов (тетраэдрическое окружение ионами кислорода) или в позиции ионов K^+ , окруженных шестью атомами кислорода. Тетраэдрическое окружение соответствует более жесткой связи, поэтому полоса 292 нм, а возможно, и полоса 420 нм обусловлены ионами Cu^+ в калиевой позиции. Возможно и другое объяснение. Одна из полос, вероятнее всего наиболее коротковолновая, может быть обусловлена свечением околоактиваторных автолокализованных экситонов. Для выяснения природы центров свечения в кристаллах LiKSO_4 требуются дополнительные эксперименты.

В спектре импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) беспримесных кристаллов KNaSO_4 наблюдалась одна полоса с максимумом при 470-480 нм с полушириной 95 нм. Спектры люминесценции кристаллов KNaSO_4 ранее не изучались. Возможно, что наблюдаемая полоса ИКЛ в беспримесных кристаллах KNaSO_4 связана с образованием пространственно коррелированных электронно-дырочных пар с последующим образованием автолокализованных экситонов. Для выяснения ее природы также требуются дополнительные эксперименты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bradley A.J. The crystal structure of Lithium potassium sulfate //Philos. Mag. 1925, vol. 49, s. 16. P.1225-1229.
2. Сандромирский В.А., Мешалкин С.С., Рождественская И.В. Кристаллическая структура А-фазы LiKSO_4 //Кристаллография. –Т.28. –Вып. 1. –1978 –С.67-71.
3. Hilmy M.E. Structural crystallographic relation between Sodium Sulfate and Potassium Sulfate and some other synthetic sulfate minerals //The American Mineralogist. -1953. V. 38, №1. P.118-135/
4. Bellanca A. New phase transition in LiKSO_4 //Periodico di Mineralogia. 1942. V.13. P.21-86.
5. Okada K., Osaka J. Structures of Potassium Sodium Sulfate and Tri Potassium Sodium Di Sulfate //Acta Gryst. 1980. B.36. P.919-921.
6. Шаршеев К. Спектры ЭЛР кристаллов $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}$ //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. –Екатеринбург: УГТУ, 1998. –с. 47-58.
7. Калдыбаев К.А., Шаршеев К., Попов С.Е. Исследование линейного и циркулярного дихроизма кристаллов KLiSO_4 с примесью шестивалентного хрома //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. –Екатеринбург: УГТУ, 1998. –С.63-70.
8. Шаршеев К., Ордобаева Ч.Т. Осиметрии окружения примесных ионов Cu^{2+} в кристаллах KNaSO_4 //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. –Екатеринбург: УГТУ, 1998. –С.59-62.
9. Парфианович И.А., Саломатов В.Н. //Люминесценция кристаллов. –Иркутск: Иркутский университет, 1998. –248 с.

Математика. Естественные науки

10. Денкс В.П., мере А.Л., Миленина Р.В. Фотолюминесценция ионов Си в цеолитах //Труды Института физики АН Эстонской ССР. -1983. –Т.54. –С.167-187.
11. Matsumoto Hioaki, Nakagawa Hideynki, Kuwata Hideo. Optical Properties of Copper Impurities in CdCl_2 and CdBr_2 //J. Phys. Soc. Jap. 1978, V.44, P.957-964.