

СПЕКТРЫ РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ LiKSO_4 , ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ

Были исследованы методом рентгенолюминесценции рекомбинационные процессы в $\text{LiKSO}_4 - \text{Cu}^{2+}$. Обнаружено, что при стационарном облучении рентгеновскими лучами при температуре 300 К в спектре имеется широкая полоса излучения с максимумом около 425 нм и слабая полоса около 525 нм.

При стационарном облучении рентгеновскими лучами при температуре 300 К обнаружена широкая полоса излучения с максимумом около 425 нм (эту полосу можно разложить на две) и слабая полоса около 525 нм (рисунок 1). Интенсивность разгорания люминесценции зависит от времени предварительного облучения, т.е. от концентрации наведенных рентгеновскими лучами центров захвата. Таким образом, интенсивность излучений наблюдаемых пиков зависит от концентрации электронно-дырочных центров окраски, участвующих в рекомбинационных процессах. Измерение температурной зависимости показало, что почти все полосы излучений разгораются в двух температурных областях, где имеются основные пики ТСЛ облученного $\text{LiKSO}_4 - \text{Cu}^{2+}$ (рисунок 2). Необходимо отметить, что пики ТСЛ появляются в той области температур, где протекают фазовые переходы [1]. С увеличением времени рентгеновского облучения светосумма во всех пиках ТСЛ растет линейно в зависимости от поглощенной дозы.

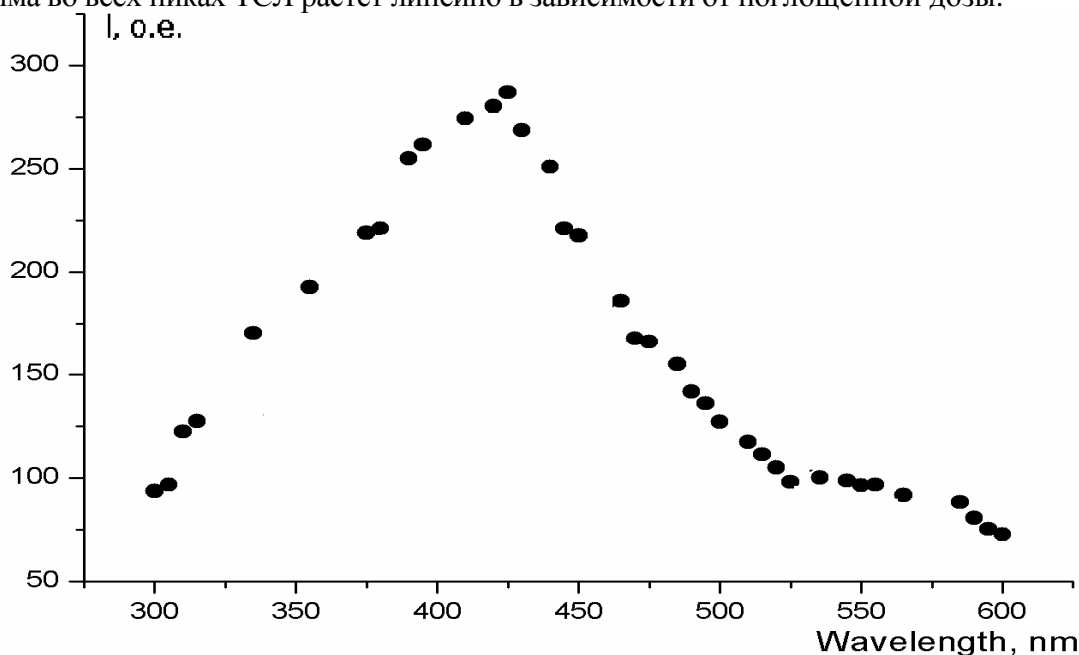


Рис 1. Спектр рентгенолюминесценции монокристалла $\text{LiKSO}_4 - \text{Cu}^{2+}$

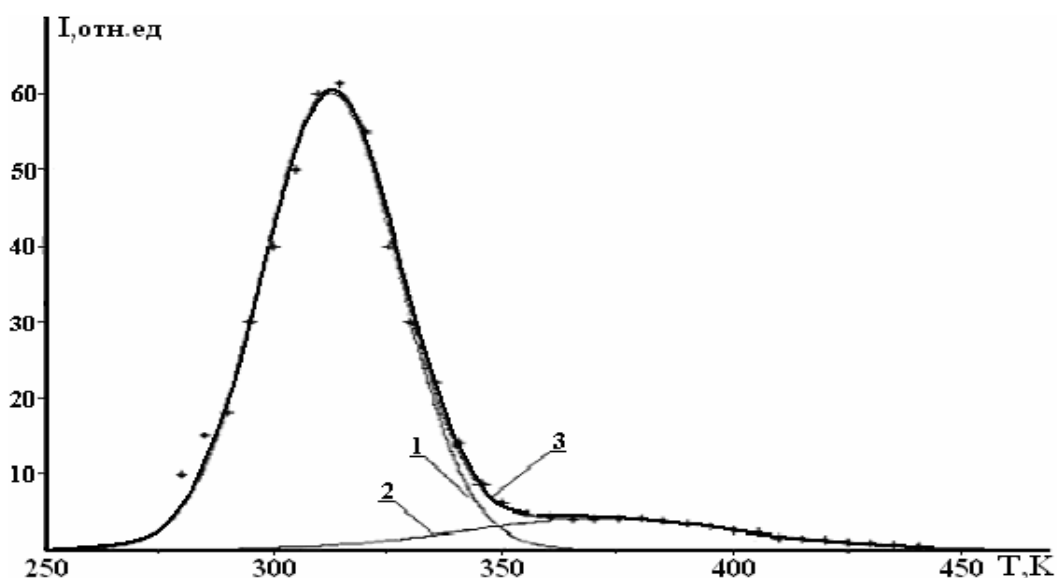


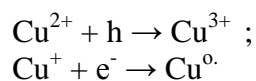
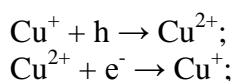
Рис.3. Разложение кривой термолюминесценции облученного (1ч) кристалла LiKSO_4 с примесью Cu^{2+} на составляющие (1,2); их сумма – 3.

По утверждению авторов [1], фазовые переходы связаны с вращением и переворачиванием анионного комплекса SO_4^{2-} . При взаимной переориентации аниона SO_4^{2-} и SO_4^- -радикала дырки могут делокализоваться и рекомбинировать с электронными центрами.

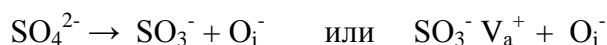
Появление туннельной люминесценции [2] говорит, как и во многих ионных кристаллах, о существовании коррелированных радиационных дефектов типа SO_3^- или SO_4^- -электронного центра захвата. Природа электронных центров в чистых сульфатах щелочных металлов мало изучена.

Из исследования ЭПР ясно, что Cu^{2+} характеризуется ромбическим g-тензором, а не аксиальным.

В работе [3] в спектрах ЭПР обнаружены новые линии, указывающие на изменение валентности ионов меди в кристалле. Часть ионов Cu^{2+} из двухвалентного состояния, путем захвата дырок, переходит в трехвалентное состояние Cu^{3+} , а захватывая электрон - в одновалентное состояние Cu^+ . При рентгеновском облучении возможно также создание различных парамагнитных центров со сложной структурой типа $\text{V}_k\text{-SO}_4^-$ и $\text{V}_{\text{Li}}\text{-SO}_4^-$, где V_k и V_{Li} – катионные вакансии, возникающие в кристалле LiKSO_4 при замещении одновалентных катионов K^+ и Li^+ двух-валентным ионом Cu^{2+} .



По-видимому, электронные центры должны создаваться при распаде анионного комплекса SO_4^{2-} возле примеси меди по реакции:



т.е. из анионной группы вырывается один из кислорода, и образуется кислородная вакансия, которая является хорошей ловушкой для электронов.

Часть энергии рекомбинационных процессов может передаваться примесям Cu , а другая часть излучается как дырочно-рекомбинационное излучение. Предполагаем, что излучение с максимумом 525нм соответствует внутрицентровому излучению примеси Cu^+ , а излучение 425нм - собственной дырочно-рекомбинационной люминесценции чистого кристалла LiKSO_4 . Природа электронного центра, комплиментарно возникающего с автолокализованными дырками, обсуждалась в работе авторов [4]. Они предполагали, что Cu^+ и Cu^{2+} -центры при захвате свободных электронов превращаются в Cu^0 и Cu^+ -

электронные центры захвата. Cu^0 -центры в щелочно-галогидных кристаллах стабильны до 200 К. Они не могут быть комплиментарны электронным центрам в широких температурных интервалах (до 400 К).

Исследованный в работе [3] процесс изохронного отжига серно-кислородных радикалов в облученных кристаллах $LiKSO_4$ и $LiNaSO_4$ показал, что процесс разрушения ион-радикалов SO_4^- , SO_3^- и SO_2^- является мономолекулярным, наиболее быстро разрушаются дырочные SO_4^- -центры при 100-120⁰С. Несколько более устойчивы центры SO_3^- и SO_2^- , которые полностью разрушаются при температуре 280⁰С и 180⁰С, соответственно.

При рекомбинации индуцированных электронных центров Cu^+ и Cu^0 с дырочными центрами появляются полосы термолюминесценции и рентгенолюминесценции.

Ионы Cu^{2+} обладают электронной конфигурацией $3d^9$. Комплексы меди могут быть искаженными октаэдрами, переходящими в пределе в плоский квадрат, либо тетраэдрами. Как и конфигурации d^1 , конфигурации d^9 принадлежит только один терм 2D . В кристаллическом поле он расщепляется на два термина: $^2D(t^5_2 e^4)$ и $^2E(t^6_2 e^3)$. При замене электронов на дырки знак D_q меняется на обратный. Таким образом, у иона Cu^{2+} в октаэдрическом поле нижним является терм 2E , а в тетраэдрическом- 2T_2 . Примесь Cu^{2+} хорошо охарактеризована в ионных кристаллах, таких как ЦГК и сульфаты щелочных металлов. Установлено, что в последнем случае Cu^{2+} может входить в решетку, замещая ион щелочного металла.

Литература:

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). – Новосибирск.: РФ, 1993.- 287 с.
 2. Салиходжаев Д.М., Акылбеков А.Т., Нурахметов Т.Н, Чарапиев Б. Рекомбинационное излучение в кристалле $LiKSO_4$ //Вестник АГУ.-сер.физ.мат.- №2 (2). - 2000.-с.67-71.
 3. Шаршеев К. Радиационные и примесные центры с переменной валентностью сложных сульфатов щелочных металлов. дисс. д.ф.-м.н. - Каракол. - 2000.- 254с.
- V.S. Kisman Kumar, B.S.V.S.R. Acharyulu, S.B.S. Sastry. Absorption, Emission and Thermoluminescence of copper doped Alkali Sulfate Phosphoros. // Phys.State sol. (b)-1993. vol. 175., p.287-297