

Т.Э.Көкетай, А.Д.Ибраева, З.Р.Сыздыкова

*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова  
(E-mail: anelusha1991@mail.ru)*

## **Исследование рекомбинационной люминесценции сульфата калия, активированного нитратом и оксидом европия**

В статье представлены результаты исследования рекомбинационной люминесценции сульфата калия, активированного нитратом и оксидом европия, посредством изучения радиационных свойств кристаллов. Выявлено, что в рекомбинационных процессах в кристаллах сульфата калия, активированных ионами европия, участвуют примесные ионы, находящиеся в исходном двухвалентном состоянии. Обнаружено, что данные примесные ионы при воздействии ионизирующей радиацией превращаются в центры дырочной природы, на которых при термической активации происходят рекомбинационные процессы.

*Ключевые слова:* кристалл, сульфат калия, ионы европия, ионизирующее излучение, рекомбинационная люминесценция, дефект, активатор.

Вопросы экологической безопасности населения являются приоритетным направлением деятельности правительств многих стран, в том числе и Казахстана. Развитие атомной энергетики, химического и других производств требует создания системы индивидуального дозиметрического контроля. В настоящее время в Казахстане нет центра по выпуску индивидуальных дозиметров и, следовательно, технического и метрологического обеспечения массовой работы с населением.

Создание индивидуального дозиметра предполагает понимание физических процессов, протекающих при взаимодействии ионизирующей радиации с твердыми телами, особенно имеющих сложное кристаллическое строение или, в случае твердых растворов, представляющих гетерогенные структуры. Всесторонне не изучены оптические и радиационные свойства таких тел. В настоящее время работы в этом направлении еще далеки от своего завершения.

Целью данной работы является исследование радиационных свойств кристаллов сульфата калия, активированного нитратом и оксидом европия.

Монокристаллы сульфата калия выращивались из водных растворов методом медленного изотермического испарения растворителя [1]. Получению монокристаллов из расплава препятствует имеющийся фазовый переход, так как они разрушаются при охлаждении. Насыщенный раствор помещался в термостат. Температура раствора поддерживалась равной 40 °С, что препятствует гидратации кристаллов. Исходные реактивы были марки «о.с.ч.», которые подвергались очистке методом перекристаллизации. Эта процедура повторялась 2–3 раза. Через 7–10 суток получались кристаллы величиной 10×5 мм, достаточной для проведения оптических измерений. Полученные кристаллы не имеют полос поглощения в оптическом диапазоне спектра.

Рост активированных кристаллов проводился аналогично. Только в исходный раствор добавляли нитрат или оксид европия. Порошкообразные образцы были получены методом термодиффузии при совместной прокалке сульфата калия и оксида трехвалентного европия. Данная смесь выдерживалась в течение 3 суток при температуре 650 °С.

Исследование рекомбинационных процессов в образцах производилось с помощью изучения кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Метод ТСЛ является одним из основных методов исследования центров, образованных ионизирующей радиацией в кристаллах. Основными параметрами, характеризующими роль ловушек в кинетике ТСЛ, являются их глубина, эффективное сечение захвата их носителей и плотность их уровней.

На рисунке 1 приведены кривые ТСЛ для чистого монокристалла сульфата калия, полученные после облучения рентгеновскими квантами [1]. Дозы облучения рентгеновскими квантами при температуре жидкого азота были 100 кГр и 200 кГр соответственно. Неактивированный сульфат калия имеет максимумы рекомбинационной люминесценции при 190 К и в области 280–300 К. Ранее было показано [2], что отношение светосумм в пиках свечения на кривой ТСЛ при 190 К и 280–300 К не меняется при различных дозах облучения. Введение в матрицу двухвалентных ионов меди, кобальта, марганца и никеля приводит к перераспределению накопленной светосуммы в пиках рекомбинаци-

онного свечения, характерных для матрицы. Отношение светосумм при различных дозах облучения в кристаллах, активированных ионами переходных металлов, также остается неизменным [3].

На рисунке 2 приведена кривая ТСЛ для кристалла  $K_2SO_4-Eu(NO_3)_3$  (0,1 моль%). Доза облучения рентгеновскими квантами при температуре жидкого азота составляла 4 кГр. Сравнение кривых ТСЛ на рисунках 1 и 2 показывает их качественное совпадение. Наблюдаются те же пики рекомбинационного свечения с максимумами при 190 К и 300 К. Отличием от результата, приведенного на рисунке 1, является резкое изменение отношения накопленной светосуммы в пиках свечения на кривой ТСЛ. В кристаллах, активированных ионами переходных металлов, доминирующим пиком рекомбинационной люминесценции на кривой ТСЛ является свечение с максимумом при 280 К [1]. В сульфате калия, активированного нитратом трехвалентного европия, пик свечения при 280 К не выделяется. Доминирующим является свечение с максимумом при 300 К. Новых пиков рекомбинационной люминесценции не появляется.

Для того чтобы выделить влияние ионов европия на процессы образования, накопление и рекомбинацию радиационных дефектов, мы измерили кривые ТСЛ для кристаллов  $K_2SO_4-KNO_3$ . Вид кривой ТСЛ для данного образца аналогичен приведенному на рисунке 2. Положение осложнено тем, что в спектральных составах пиков ТСЛ для кристалла  $K_2SO_4-Eu(NO_3)_3$  излучения с максимумом при 3,5 эВ не обнаружено. Излучение в оптической полосе с максимумом при 3,1 эВ присутствует во всех пиках ТСЛ.

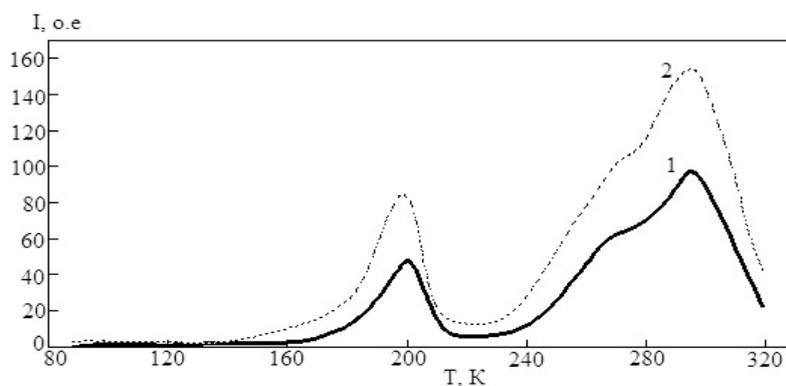


Рисунок 1. Кривые ТСЛ неактивированного сульфата калия [1]

Однако это излучение характерно и для неактивированных кристаллов сульфата калия [4]. Поэтому выделить влияние ионов европия по изменениям вида кривых ТСЛ и спектральному составу излучения не представляется возможным. Единственное, что удалось установить: по крайней мере, до доз облучения 50 кГр соотношение светосумм низкотемпературного пика на кривой ТСЛ и группы высокотемпературного для кристаллов  $K_2SO_4-Eu(NO_3)_3$  и  $K_2SO_4-KNO_3$  не зависит от дозы облучения и составляет 0,035 и 0,048 соответственно. Известно, что нитратные ионы  $NO_3^-$  являются акцепторами для электронов [5]. Их наличие в данной матрице приводит к более быстрому накоплению дырочных центров.

Ионы европия еще немного увеличивают скорость накопления дырочных центров. Известно [6], что при облучении ионизирующей радиацией при комнатной температуре наблюдается уменьшение оптической плотности в полосах поглощения 3,85 эВ и 4,43 эВ и ее увеличение в полосе 5,33 эВ, которую мы связываем с трехвалентным европием. Таким образом, при воздействии ионизирующей радиации ионы двухвалентного европия образуют по отношению к ближайшему окружению дырочные центры. Пики ТСЛ в области 280–300 К связываются с рекомбинационным процессом электронной природы, т.е. подвижный электрон или электронно-избыточный центр рекомбинирует с неподвижной дыркой [8]. Уменьшение соотношения светосумм в пиках ТСЛ в образце, активированном ионами европия, показывает, что радиационно-наведенный примесный дефект является центром рекомбинации. Методы термоактивационной спектроскопии по указанным выше причинам о влиянии и роли ионов европия в рекомбинационных процессах на этих образцах малоинформативны. Поэтому все дальнейшие исследования проводились на порошкообразных образцах, активированных оксидом трехвалентного европия.

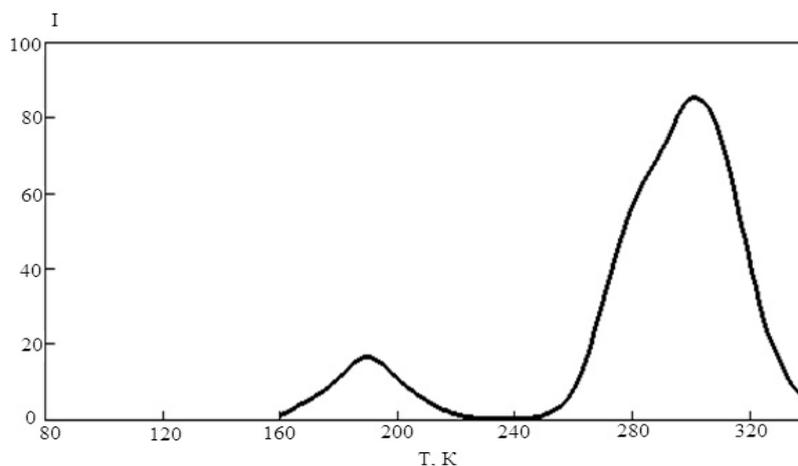


Рисунок 2. Кривая ТСЛ для кристалла  $K_2SO_4-Eu(NO_3)_3$  (0,1 моль%). Доза облучения рентгеновскими квантами при температуре жидкого азота составляла 4 кГр

На рисунке 3 приведен характерный вид кривой ТСЛ для образца  $K_2SO_4-Eu_2O_3$ . На кривой ТСЛ имеются пики рекомбинационного свечения с максимумами при 190 К, 280–300 К и 370 К. Доза облучения составляла 35 Гр. В работе [7] при облучении  $\gamma$ -квантами при комнатной температуре описаны пики свечения с максимумами при 365 К и 440 К. Доминирующим является первый. Светосумма высокотемпературного пика свечения на кривой ТСЛ незначительна. Для накопления надежно измеряемой светосуммы в работе [6] доза облучения достигала 1 МГр. Таким образом, найденный нами пик свечения при 370 К и описанный в работе [6] при 365 К хорошо сопоставляются. Пики свечения в области 400–450 К нами не обнаружены. Вероятно, это обусловлено небольшими дозами облучения в наших экспериментах.

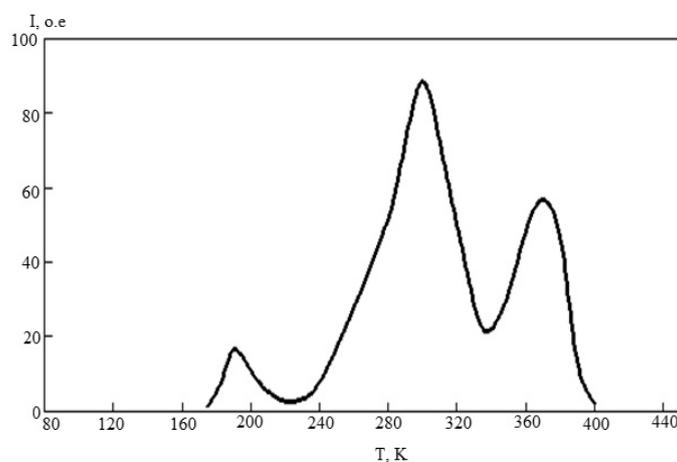


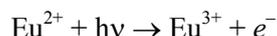
Рисунок 3. Вид кривой ТСЛ для образца  $K_2SO_4-Eu_2O_3$ . Доза облучения составляла 35 Гр

Необходимо показать, что найденный нами пик свечения с максимумом при 370 К связан с примесными ионами металла, а не с нестехиометрическим кислородом.

При облучении рентгеновскими квантами  $K_2SO_4-Eu_2O_3$  порошкообразный образец заметно окрашивается, приобретая красный цвет. Это позволяет провести эксперименты по термообесцвечиванию. Однако эти измерения без дополнительной информации не позволяют однозначно определить центр, ответственный за рекомбинационное свечение. Необходимо дополнительно установить природу центра, ответственного за возникновение окраски. Поэтому мы поступили иначе и отследили изменения в спектре фотолюминесценции при облучении образца рентгеновскими лучами.

На рисунке 4 приведен спектр излучения, измеренный при температуре 80 К, для  $K_2SO_4-Eu_2O_3$  до и после облучения рентгеновскими квантами. Для приведенных на рисунке кривых дозы облучения составляли 35 Гр и 50 Гр. Образец возбуждался в оптической полосе с максимумом 4,5 эВ. Вид-

но, что после облучения рентгеновскими квантами интегралы оптических полос фотолюминесценции меняются: для длинноволновой наблюдается уменьшение, коротковолновой — увеличение. Эти изменения зависят от дозы облучения, при этом общий интеграл оптических полос в спектре излучения остается неизменным. Поскольку появление фотолюминесценции с максимумами при 3,1 эВ и 3,5 эВ обусловлено наличием примесных ионов европия в двух- и трехвалентном состояниях, соответственно, данный результат показывает, что при перезарядке происходит изменение соотношения в количестве примесных центров люминесценции разной природы. Результат, приведенный на рисунке 4, позволяет утверждать, что при облучении рентгеновскими квантами идет процесс ионизации двухвалентного европия:



Нет фактов, показывающих на изменения в процессе ионизации примесного иона в строении его ближайшего окружения. Поэтому образовавшийся трехвалентный ион в положении, где ранее он был в двухвалентном состоянии, представляет собой радиационно-наведенный примесный дырочный центр. Ионы  $\text{Eu}^{3+}$  не являются акцепторами или донорами электронов или дырок.

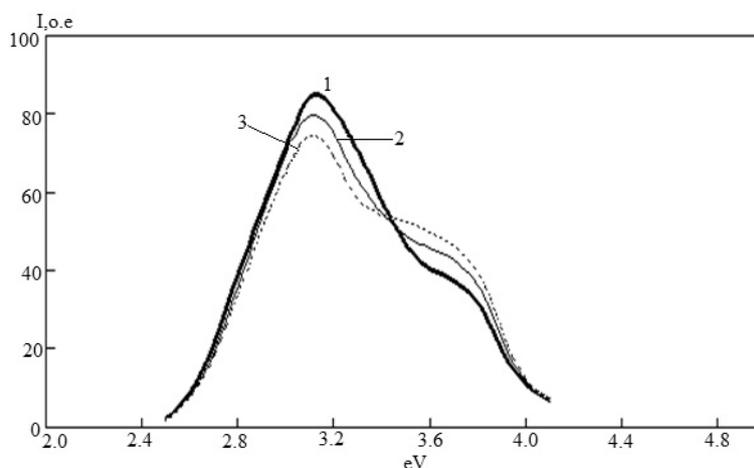


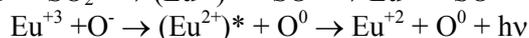
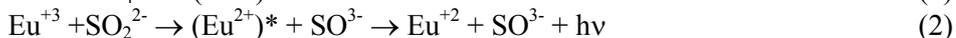
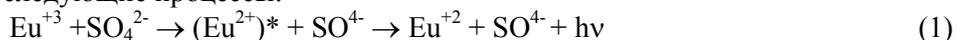
Рисунок 4. Спектр излучения, измеренный при температуре 80 К, для  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Eu}_2\text{O}_3$  до (1) и после облучения рентгеновскими квантами с дозами 35 Гр (2) и 50 Гр (3). Образец возбуждался в оптической полосе с максимумом 4,5 эВ

В кристаллах сульфата калия комплексные анионы  $(\text{SO}_4)^{2-}$  в радиационно-стимулированных процессах играют роль стоков для свободных электронов. При локализации на сульфатных анионах электронов происходит их диссоциация с образованием ионов  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{O}^-$  [7, 8]. Последние локализируются за счет катионного окружения рядом с  $\text{SO}_3^{2-}$ , практически в положении кислорода сульфатного аниона [9, 10]. Ионы  $\text{O}^-$  являются единственным установленным электронно-избыточным дефектом в сульфатах щелочных металлов.

Для кристаллов  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Eu}_2\text{O}_3$  были измерены спектральные составы пиков ТСЛ. Все пики рекомбинационной люминесценции с максимумами при 190 К, 280–300 К и 370 К содержат две полосы излучения с максимумами при 2,6 эВ и 3,1 эВ. Эти полосы излучения характерны для рекомбинационных процессов в матрице. На рисунке 5 представлен спектральный состав для пика ТСЛ с максимумом при 370 К.

Нами экспериментально установлено, что восстановление исходного соотношения двух- и трехвалентного состояний ионов европия, нарушенного воздействием ионизирующего излучения, происходит в области 360–380 К. В этой же температурной области наблюдается пик ТСЛ. На рисунке 6 представлена зависимость интенсивности фотолюминесценции в полосе излучения с максимумом при 3,1 эВ от температуры. Измерения производились при неизменных геометрии экспериментальной установки и условиях фотовозбуждения. Для того чтобы избавиться от влияния различных температурных эффектов все измерения спектра излучения проводились при 80 К. Точки на кривой показывают значение температуры, до которой нагревался предварительно облученный образец, с последующим охлаждением до температуры жидкого азота. Данный результат позволяет утверждать, что пик рекомбинационного свечения с максимумом при 370 К связан с распадом радиационно-наведенного примесного центра.

Рассмотрим возможные каналы распада радиационно-наведенного примесного центра. Образовавшийся в результате воздействия ионизирующего излучения ион  $\text{Eu}^{3+}$  является дырочным центром. Очевидно, рекомбинационный процесс может возникнуть в результате рекомбинации локализованной дырки на примесном центре с электроном или в результате термической делокализации дырки. Таким образом, возможны следующие процессы:



При делокализации наиболее вероятным выглядит (1) процесс. Известно [2], что валентная зона и зона проводимости сульфатов щелочных металлов образованы электронными энергетическими уровнями сульфатных анионов. Сульфат калия имеет ширину запрещенной зоны более 8,5 эВ, т.е. потенциал ионизации аниона в данной матрице достаточно высокий. Дырочный центр  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , который возникает при делокализации дырки с примесного иона, парамагнитен и по данным ЭПР стабилен до 430 К [6]. Мы же рассматриваем природу рекомбинационного процесса в области 370 К. Нет данных об увеличении концентрации ионов  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  на термической стадии. Наоборот, показано, что на пострadiационной стадии часть этих дефектов преобразуется в ионы  $\text{SO}_3^{\cdot-}$ , которые также являются по своей природе дырочными центрами [11]. Поэтому реализация процесса, представленного выражением (1), вряд ли имеет место.

Механизм рекомбинации, представленный выражением (2), менее вероятен, чем (1). Необходимо, чтобы ион  $\text{SO}_3^{2-}$  располагался близко с радиационно-наведенным примесным центром. Образование иона  $\text{SO}_3^{2-}$  связано с диссоциативным захватом сульфатным анионом электрона. Теория диссоциативного захвата электронов молекулами показывает, что сечение этого процесса увеличивается при уменьшении энергии электронов. Поэтому захват электрона соседним к двухвалентному иону европия, который испытывает ионизацию при облучении, анионом представляется маловероятным. Однако подобный процесс возможен. Дырочный центр  $\text{SO}_3^{\cdot-}$  является парамагнитным. Выше 350 К в спектрах ЭПР он не проявляется [12]. Этот факт не может являться однозначным свидетельством исчезновения данного радиационного дефекта. Изменения в спектрах ЭПР могут быть связаны с сильной спин-решеточной релаксацией или делокализацией центра. Последнее требует перескоков иона кислорода. Миграция самого иона  $\text{SO}_3^{\cdot-}$  по кристаллической решетке сульфата калия представляется маловероятной из-за его размеров и резкого отличия в геометрическом строении от анионов. Излучение 3,1 эВ связывается с взаимодействием ионов  $\text{SO}_3^{\cdot-}$  и  $\text{O}^-$ . Если бы процесс 2 реализовывался, то в спектральном составе пика ТСЛ с максимумом при 370 К наблюдалась бы только одна полоса излучения с максимумом при 3,1 эВ. Это противоречит результату, приведенному на рисунке 5. Имеется вторая полоса рекомбинационной люминесценции с максимумом при 2,6 эВ.

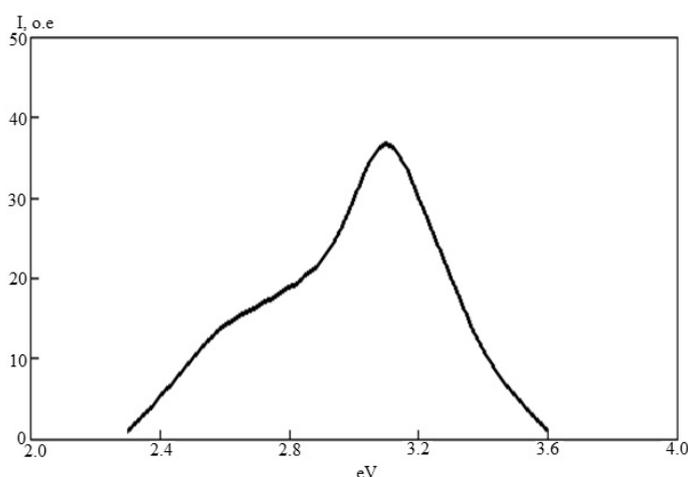


Рисунок 5. Спектральный состав для пика ТСЛ с максимумом при 370 К

Дефект О является единственным установленным в сульфатах щелочных металлов электронно-избыточным центром. С термической активацией миграции ионов кислорода связываются наблюдаемые в сульфате калия рекомбинационные процессы [12]. Уровень термической стабильности данных

дефектов определяется геометрией их катионного окружения [8]. В сульфате калия она варьируется. Поэтому в данном соединении реализуются дефекты одной природы, имеющие разные уровни термической стабильности. Поэтому процесс (3) выглядит наиболее естественным. При его реализации образуется нейтральный атом кислорода. С взаимодействием атомов кислорода с дефектами  $\text{SO}_3^{2-}$  связывается полоса свечения с максимумом при 2,6 эВ [12]. Таким образом, только процесс (3) является внутренне непротиворечивым и согласующимся с имеющимися экспериментальными фактами.

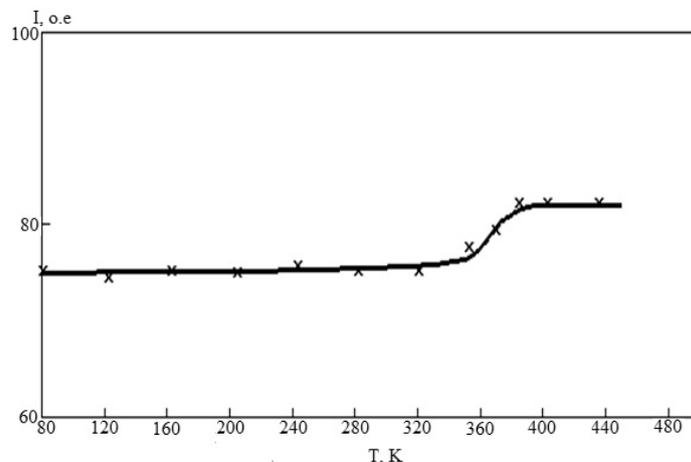


Рисунок 6. Зависимость интенсивности фотолюминесценции в полосе излучения с максимумом при 3,1 эВ от температуры для предварительно облученного рентгеновскими лучами кристалла  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Eu}_2\text{O}_3$

Таким образом, в рекомбинационных процессах в кристаллах сульфата калия, активированных ионами европия, участвуют примесные ионы, находящиеся в исходном двухвалентном состоянии. Они при воздействии ионизирующей радиацией превращаются в центры дырочной природы, на которых при термической активации происходят рекомбинационные процессы.

### Список литературы

- 1 Махметов Т.С. Механизмы рекомбинационной люминесценции в  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Cu}^{2+}$ : Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Караганда, 1998. — 17 с.
- 2 Мурашова З.Ф. Радиационные свойства кристаллов  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , активированных гетеровалентными ионами // Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Караганда, 2002. — 18 с.
- 3 Көкөтай Т.Ә., Ибраева А.Д. Рекомбинационная люминесценция сульфата калия, активированного нитратом европия // Физика твердого тела: Материалы XII Междунар. конф. — Астана, 2014. — С. 76–78.
- 4 Vyberg J.L.  $\text{O}^-$  detected by EPR as a primary electron-excess defect in X-irradiated  $\text{K}_2\text{SO}_4$  // Chem. Phys. — Vol. 84, No. 11. — P. 6083–6085.
- 5 Нурахметов Т. Электронные возбуждения и радиационные дефекты в гранецентрированных ЦГК и сульфатах щелочных и щелочноземельных металлов: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Алматы, 2001. — 23 с.
- 6 Kumar V.S.K., Sastry S.B.S., Acharyulu B.S.V.S.R. Optical studies on Europium Doped  $\text{K}_2\text{SO}_4$  // Phys. Stat. Sol. (b). — 1989. — Vol. 155. — P. 679–684.
- 7 Романюк Н.А., Урсул З.М., Габа В.М., Андриевский Б.В. Оптика анизотропных сред. — М., 1985. — 44 с.
- 8 Vyberg J.L.  $\text{O}^-$  detected by EPR as a primary electron-excess defect in X-irradiated  $\text{K}_2\text{SO}_4$  // Chem. Phys. — Vol. 84, No. 11. — P. 6083–6085.
- 9 Ким Л.М. Радиационное дефектообразование в сульфатах по механизму диссоциативного захвата электронов // Проблемы современной науки: актуальность, направления, перспективы: Материалы 3-й респ. науч.-техн. конф. — Усть-Каменогорск, 2002. — С. 250–252.
- 10 Кукетаев Т.А., Ким Л.М., Оразбаев А.Х. Механизмы рекомбинационной люминесценции в сульфате калия // Вестн. Министерства науки и высшего образования РК. — 1999. — № 2. — С. 32–37.
- 11 Aiki K., Hukuda K. EPR study of  $\gamma$ -irradiated  $\text{K}_2\text{SO}_4$  // Phys. Soc. Jap. — 1969. — Vol. 26, № 4. — P. 1066–1170.
- 12 Bailey C.E., Santiago-Mercado A. An EPR study of triplet state center in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  // Phys. Chem. Solids. — Vol. 43, No. 8. — P. 683–690.

Т.Ә.Көкетай, А.Д.Ыбыраева, З.Р.Сыздыкова

## Европий нитраты және оксидімен белсендірілген калий сульфатының рекомбинациялық люминесценциясын зерттеу

Мақалада европий нитраты мен европий оксидімен белсендірілген калий сульфаты кристалдардың радиациялық қасиеттерін зерттеу арқылы рекомбинациялық люминесценциясын зерттеу нәтижелері келтірілген. Сонда европий иондарымен белсендірілген калий сульфатында өтетін рекомбинациялық процестерге қоспа иондары қатысатыны анықталды. Қоспа иондары бастапқы екі валентті күйде орналасады. Кристалға ионизациялаушы радиация әсер еткенде берілген қоспа иондары кемтік орталықтарына айналады. Ал термиялық белсенділік кезінде берілген кемтік орталықтарында рекомбинациялық үрдістер жүреді.

T.A.Koketay, A.D.Ibrayeva, Z.R.Syzdykova

## Research of recombination luminescence of potassium sulfate, activated with nitrate and oxide of europium

The article presents the results of research of the recombination luminescence of potassium sulfate, activated with nitrate and oxide of europium, by studying the crystals' radiative properties. There was revealed that the recombination processes in crystals of potassium sulfate doped with europium, participate impurity ions in the initial divalent state. There was found that under the influence of ionizing radiation these impurity ions became the center of hole nature, where recombination processes occur during thermal activation.

### References

- 1 Makhmetov T.S. *Mechanisms of recombination luminescence in  $K_2SO_4$  and  $K_2SO_4-Cu^{2+}$* , Cand. of sciences dis. abstract, Karaganda, 1998, 17 p.
- 2 Murashova Z.F. *Radiative properties of crystals  $K_2SO_4$ , activated with heterovalent ions*, Cand. of sciences dis. abstract, Karaganda, 2002, 18 p.
- 3 Көкетай Т.Ә., Ибраева А.Д. *Fizika tverdogo tela: Materials of XII Intrnat. conf.*, Astana, 2014, p. 76–78.
- 4 Byberg J.L. *Chem. Phys.*, 84, 11, p. 6083–6085.
- 5 Nurakhmetov T. *Electronic excitation and radiation defects in the face-centered alkali halide crystals and sulfates of alkali and alkaline earth metals: Doct. of sciences dis. abstract*, Almaty, 2001, 23 p.
- 6 Kumar V.S.K., Sastry S.B.S., Acharyulu B.S.V.S.R. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1989, 155, p. 679–684.
- 7 Romaniuk N.A., Ursul Z.M., Gaba V.M., Andrievskii B.V. *Optics of anisotropic mediums*, Moscow, 1985, 44 p.
- 8 Byberg J.L. *Chem. Phys.*, 84, 11, p. 6083–6085.
- 9 Kim L.M. *Problems of modern science: relevance, trends and prospects: Materials of the 3rd Republican Scientific and Technical Conference, Ust-Kamenogorsk*, 2002, p. 250–252.
- 10 Kuketayev T.A., Kim L.M., Orazbayev A.H. *Bull. of the Ministry of Science and Higher Education of Kazakhstan*, 1999, 2, p. 32–37.
- 11 Aiki K., Hukuda K. *Phys. Soc. Jap.*, 1969, 26, 4, p. 1066–1170.
- 12 Bailey C.E., Santiago-Mercado A. *Phys. Chem. Solids.*, 43, 8, p. 683–690.