

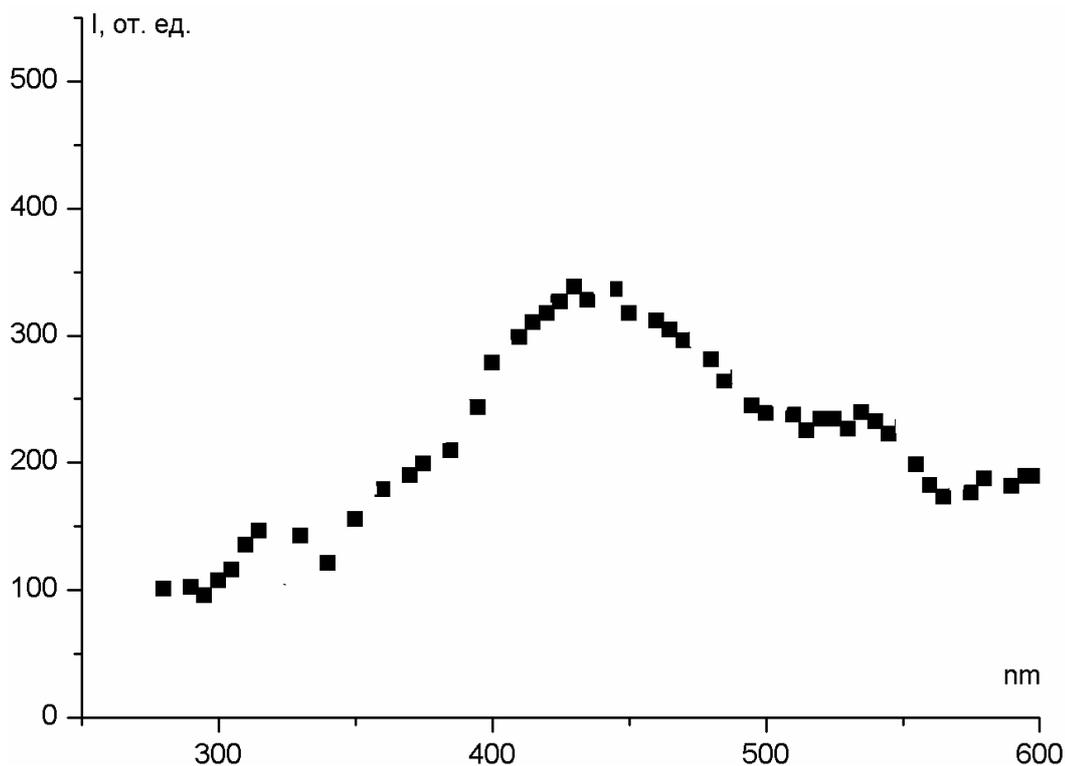
Ысык-Кульский государственный университет им. К.Тыныстанова

**СПЕКТРЫ РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ  $\text{LiKSO}_4$** 

*Были исследованы методом рентгенолюминесценции рекомбинационные процессы в  $\text{LiKSO}_4$ . Обнаружено, что при стационарном облучении рентгеновскими лучами при температуре 300 К в спектре имеется широкая полоса излучения с максимумами около 320, 380, 430, 470 и 540 нм.*

При стационарном облучении рентгеновскими лучами при температуре 300 К обнаружена широкая полоса излучения с максимумами около 320, 380, 430, 470 и 540 нм (рисунок 1). Измерение температурной зависимости показало, что почти все полосы излучений разгораются в двух температурных областях, где имеются основные пики ТСЛ облученного  $\text{LiKSO}_4$  (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.

По утверждению авторов [1], фазовые переходы связаны с вращением и переворачиванием анионного комплекса  $\text{SO}_4^{2-}$ . При взаимной переориентации аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{SO}_4^-$ -радикала дырки могут делокализоваться и рекомбинировать с электронными центрами.

Рисунок 1. Спектр рентгенолюминесценции монокристалла  $\text{LiKSO}_4$

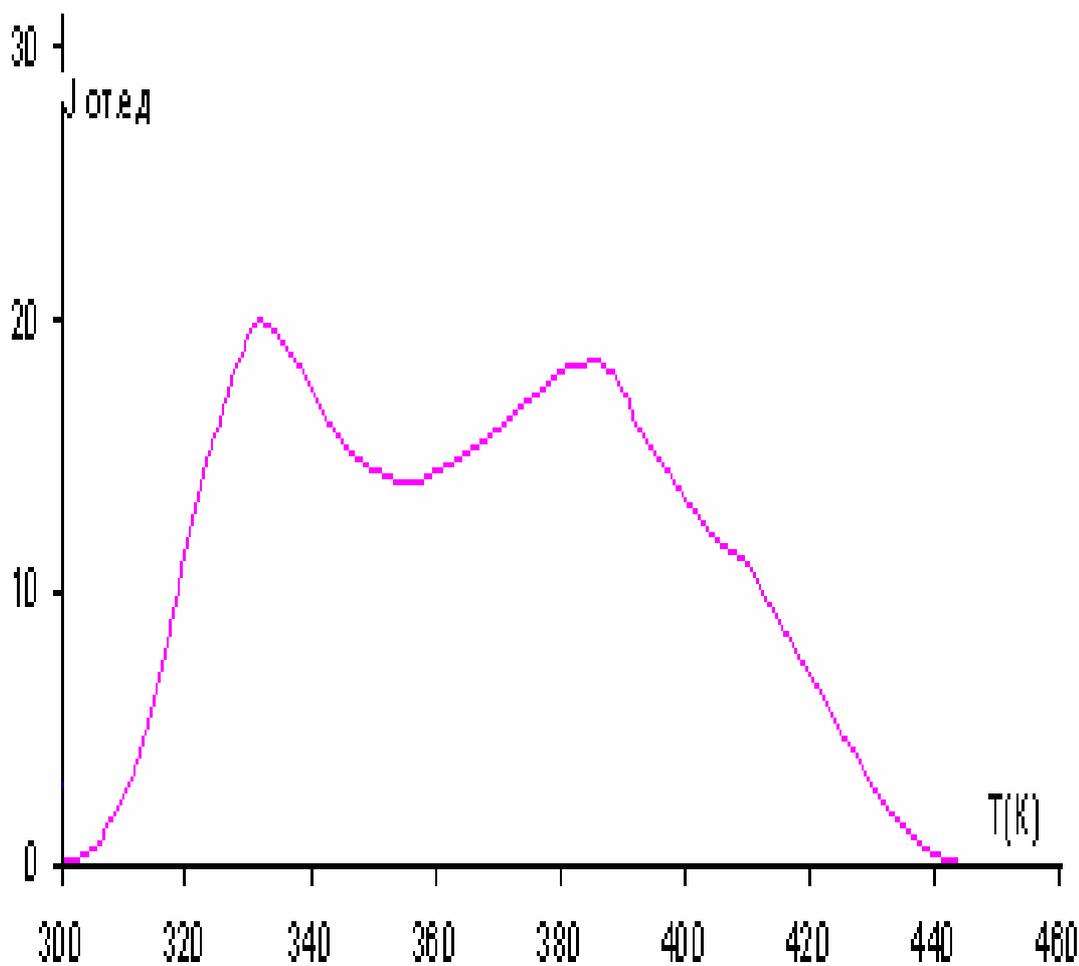


Рисунок 2. Спектр термолюминесценции монокристалла  $\text{LiKSO}_4$

Появление туннельной люминесценции [2] говорит, как и во многих ионных кристаллах, о существовании коррелированных радиационных дефектов типа  $\text{SO}_3^-$  или  $\text{SO}_4^-$ -электронного центра захвата. Природа электронных центров в чистых сульфатах щелочных металлов мало изучена. При облучении кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  образуется ряд парамагнитных центров. Спектр ЭПР облученного кристалла при произвольной ориентации довольно сложен. Вид спектра существенно упрощается, когда магнитное поле направлено параллельно одной из осей кристалла. Несмотря на некоторые различия в интенсивностях, количество линий в спектрах ЭПР при различных температурах остается одинаковым.

Положения линий в магнитном поле повторяются через каждые  $60^\circ$ , что характерно для гексагональных кристаллов.

Угловая зависимость линий групп А и Х хорошо описывается спин-гамильтонианом  $\frac{1}{2}$  для  $S = \frac{1}{2}$ .

Сравнение с данными других авторов, полученными при изучении различных сульфатов, позволяет идентифицировать парамагнитный центр А как ион-радикал  $\text{SO}_4^-$ .

Высокополевые линии  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  также обусловлены одним и тем же центром, который локализован в трех различных положениях в решетке. При определенных ориентациях каждая из линий  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  расщепляется на четыре компонента с соотношением интенсивностей 1:1:1:1. Максимальное расщепление между составляющими кватреты линии равно 0,6 мТл. Такое расщепление одиночной линии

имеет место при взаимодействии центра, ответственного за линию X, с ядром, имеющим спин  $\frac{3}{2}$ . Такими изотопными ядрами в LiKSO<sub>4</sub> являются ядра <sup>7</sup>Li (естественное содержание 92,58%), <sup>35</sup>K (естественное содержание 93,1%), <sup>33</sup>S (естественное содержание 0,67%).

Поскольку содержание <sup>33</sup>S очень мало, взаимодействие с серой можно из рассмотрения исключить. Содержание обладающих магнитными моментами ядер изотопов нуклидов лития и калия почти одинаково, поэтому взаимодействие с ними равновероятно, то есть центр X расположен либо по соседству с <sup>7</sup>Li, либо рядом с <sup>35</sup>K.

Высокополевые линии X, характеризующиеся аксиально-симметричным g-фактором, могут быть обусловлены либо электронами, локализованными на вакансиях, либо примесными ионами металла, которые захватывают электрон в процесс облучения и становятся парамагнитными.

Изотропная линия C, наблюдаемая в облученных кристаллах LiKSO<sub>4</sub>, имеет значение g=2,0036, что совпадает со значением g-фактора для ДФПГ. Эта величина близка к значению g-фактора ион-радикала SO<sub>3</sub><sup>-</sup> в других изученных сульфатах, поэтому можно полагать, что линия C обусловлена этим ион-радикалом, образовавшимся при облучении.

Изотропная линия F, совпадающая по положению в магнитном поле с положением линии свободного электрона, нами приписана электрону, захваченному анионной вакансией. В спектре ЭПР облученных кристаллов с примесью Cr<sup>3+</sup> данная линия не появляется. Отсутствие линии F в спектре ЭПР облученных примесных кристаллов объясняется уменьшением вероятности образования анионных вакансий при введении Cr<sup>3+</sup>.

Анализ полученных данных позволяет предположить, что линии A<sub>1</sub> и A<sub>2</sub> также являются дублетами и в плоскости "ca" распадаются на компоненты A<sub>1</sub>(I) и A<sub>1</sub>(II), A<sub>2</sub>(I) и A<sub>2</sub>(II). Однако вместо ожидаемых четырех линий наблюдаются лишь две линии A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, так как сигналы ЭПР от этих центров взаимно налагаются.

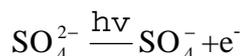
Равноудаленность главных направлений центров, ответственных за линии A<sub>1</sub> и A<sub>2</sub>, от осей координат приводит к тому, что сигналы центров A<sub>1</sub>(I) и A<sub>2</sub>(II), A<sub>1</sub>(II) и A<sub>2</sub>(I) попарно совпадают. Справедливость заключения о дублетности всех трех линий группы A подтверждается тем, что при произвольной ориентации кристалла в спектре ЭПР наблюдается все шесть линий группы A с одинаковой интенсивностью.

Таким образом, при температуре жидкого азота ион-радикалы локализованы в шести ориентационно - неэквивалентных положениях в элементарной ячейке.

В хорошо исследованном оксиде бериллия реализуется уникальная ситуация. Электронно-дырочная и дырочно-электронная рекомбинационная люминесценция по спектрам полностью совпадает с излучением автолокализованного экситона. Кристаллографическая структура оксида бериллия похожа на структуру SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-радикалов.

Предполагаем, что в кристалле LiKSO<sub>4</sub> реализуются аналогичные процессы, как и в BeO. Это подтверждается тем, что рентгенолюминесценция и спектральный состав пиков ТСЛ совпадают.

При облучении кристалла рентгеновскими лучами анион SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> распадается по реакции:



Во время стационарного облучения при рекомбинации электронов с дырочными центрами (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) создаются автолокализованные анионные экситоны разных типов в зависимости от месторасположения дырок, и поэтому в рентгенолюминесценции кристаллов мы наблюдали широкий спектр полос излучения с несколькими максимумами. Разгорание рентгенолюминесценции связано с делокализацией автолокализованных дырок и как следствие, переориентации анионного комплекса SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Таким образом, рентгенолюминесценция в  $\text{LiKSO}_4$  возникает при рекомбинации электронов с автолокализованными дырками ( $\text{SO}_4^-$ ), а туннельная люминесценция - при переходе электронов с основного состояния электронного центра на основное состояние дырочного центра. При нагревании кристалла делокализованные дырки в момент рекомбинации с электронными центрами захвата, как и в кристалле  $\text{BeO}$ , образуют автолокализованные экситоны, которые распадаются с излучением фотона, и поэтому спектр рентгенолюминесценции и спектральный состав пиков ТСЛ совпадают.

Таким образом, на основе экспериментальных фактов и анализа литературных данных можно сделать следующие выводы:

- а) в облученных кристаллах создаются несколько типов дырочных  $\text{SO}_4^-$  - радикалов;
- б) автолокализованные дырки  $\text{SO}_4^-$  частично делокализуются в момент фазового перехода и рекомбинируют с электронными центрами захвата.

#### **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  $\text{LiKSO}_4$  //Вестник АГУ.-сер.физ.мат.- № 2 (2). - 2000.-С.67-71