

Мамытбеков У.К.¹, Кидибаев М.М.¹, Денисов Г.С.¹, Шаршеев К.²,
О.И. КЛИМЕНКО², К.Т. АСЫЛБЕКОВ²

¹Институт физико-технических проблем и материаловедения им. Ж.Ж. Жээнбаева
НАН КР, 720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй 265-а

²Ысык-Кульский государственный университет им. К.Тыныстанова, Каракол

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ ДВОЙНЫХ СУЛЬФАТОВ С МЕДЬЮ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СИНХРОТРОННЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ВУФ-МЯГКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ДИАПАЗОНА

Введение.

Монокристаллы сложных сульфатов KNaSO_4 с различными примесями известны как кристаллы LiKSO_4 , LiNaSO_4 . Люминесценция в этих кристаллах изучена ранее при возбуждении рентгеновскими лучами [1]. Была надежно установлена природа центров люминесценции, ответственных за полосы свечения. Под действием рентгеновского облучения в этих кристаллах создаются различные центры окраски, проявляющиеся характерными полосами оптического поглощения и появлением сигналов ЭПР. Парамагнитные центры, создающиеся под действием ионизирующих излучений в примесных кристаллах сульфатов щелочных металлов, сравнительно мало изучены. Между тем, проведение исследований подобного рода позволило бы выяснить роль примесей в образовании собственных радиационных центров кристаллической решетки и их изменение под действием облучения. Анализ полученных результатов позволил нам показать, что этими парамагнитными центрами являются ионы SO_4^- , SO_3^- , SO_2^- и O_3^- [2].

Ширина запрещенной зоны двойных сульфатов по различным оценкам лежит в диапазоне 7,0-9,5 эВ [3]. В связи с этим целесообразным представляется исследование люминесценции таких кристаллов при возбуждении вблизи их края фундаментального поглощения, а также в области создания электрон-дырочных пар. Такое исследование и является целью настоящей работы.

Объекты эксперимента.

Монокристаллы смешанных сульфатов щелочных металлов получают из смешанных растворов сульфатов соответствующих щелочных металлов, при этом состав получаемого кристалла зависит от соотношения компонентов используемого раствора. Состояние системы « K_2SO_4 , Na_2SO_4 - H_2O » показывает, что получение смешанного сульфата простейшего состава KNaSO_4 возможно только при определенной температуре из раствора определенного состава. Кристаллы KNaSO_4 были выращены методом медленного испарения (изотермическим методом) при постоянной температуре 42⁰С из насыщенного водного раствора. Соотношение количества солей в 100 г растворителя, согласно рекомендациям Хильма [4], составляло 66,7 г Na_2SO_4 и 33,3 г K_2SO_4 . Во время выращивания кристаллов с примесью меди в раствор добавляется сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в количестве 15 г / л. Для стимулирования роста кристаллов в раствор добавлялась серная кислота (до получения pH = 2 - 3). Химический анализ кристаллов показал, что в них находятся атомы натрия и калия в соотношении молей 1:1. Для эксперимента образцы были подготовлены в виде плоско-параллельных пластинок оптического качества размером 5x5x1 мм.

Техника эксперимента.

Измерения спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) в области 4–22 эВ, спектров люминесценции (СЛ) в области 2.2–6 эВ, кинетики затухания люминесценции при селективном возбуждении и температурах 10 и 295 К выполнены с использованием техники время-разрешенной ВУФ-спектроскопии на станции SUPERLUMI (HASYLAB, DESY, Гамбург) [5]. Для возбуждения люминесценции использовался 2 м вакуумный монохроматор с Al решеткой (спектральное разрешение 3.2 Å или 25·10⁻³ эВ для области энергий ~10 эВ). СЛ были проанализированы при помощи 0.3 м монохроматора ARC Spectro Pro-380i и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) R6358P (Hamamatsu). СЛ и СВЛ измерены для времяинтегрированной люминесценции и для люминесценции, детектируемой во временных окнах шириной Δt_i , задержанных относительно

возбуждающего импульса синхротронного излучения (СИ) на δt_i . Параметры временных окон ВУФ-области: $\delta t_1 = 3$ ns, $\Delta t_1 = 14$ ns и $\delta t_2 = 46$ ns, $\Delta t_2 = 140$ ns. СВЛ корректировались на одинаковое число падающих фотонов возбуждающего излучения, а СЛ приведены без корректировки. Параметры кинетики затухания люминесценции рассчитывались методом свертки.

СВЛ в области ультрамягкого рентгеновского излучения (50-200 эВ и 500-600 эВ), СЛ (2.5-8.5 эВ) и кинетики затухания свечения при селективном возбуждении были измерены на канале BW3 (HASYLAB, DESY, Гамбург) [6]. На этой экспериментальной станции синхротронное излучение из ондулятора попадает в тракт возбуждения образца через монохроматор SX700. СЛ измеряются с помощью 0.4 м вакуумного монохроматора (схема Seya-Namioka), оснащенного микроканальным фотоумножителем (MCP 1645, Hamamatsu). Параметры временных окон при регистрации времяразрешенных СЛ и СВЛ на BW3: $\delta t_1 = 0.2$ ns, $\Delta t_1 = 3.4$ ns; $\delta t_2 = 34$ ns, $\Delta t_2 = 118$ ns. И в этом случае СВЛ корректировались на одинаковое число падающих фотонов возбуждающего излучения, а СЛ приведены без корректировки.

1.1. Результаты эксперимента и обсуждение.

При возбуждении кристаллов с примесью Cu^{2+} пучком большой энергии (130-550эВ) спектр люминесценции состоит из следующих длин волн: 413, 280, 260 и 190 нм. В быстрой составляющей дополнительно появляется излучение около 320 нм (рис.1).

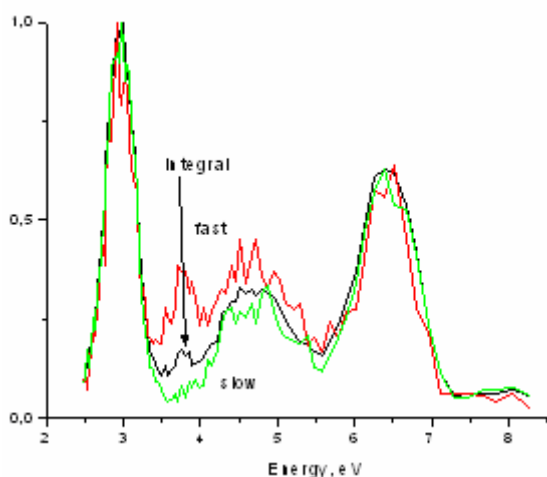


Рис. 1. Люминесценция $\text{KNaSO}_4\text{-Cu}$.
Возбуждение 550эВ. $T = 6$ К.

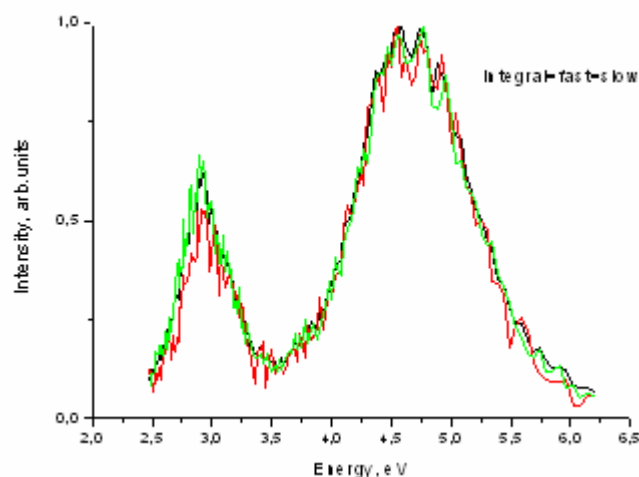


Рис. 2. Люминесценция $\text{KNaSO}_4\text{-Cu}$.
Возбуждение 550 эВ. $T = 300$ К

При увеличении температуры до комнатной пик 413 нм смещается до 427 нм, положение двух других не меняется, а максимум при 195 нм исчезает (рис.2). Кроме того, происходит перераспределение интенсивностей: двойной максимум 260, 280 нм становится более интенсивным, чем 427 нм.

При возбуждении малой энергией (5-10 эВ) возникает несимметричный, характерный для кристаллов KNaSO_4 , как чистых, так и с примесями, максимум около 3 эВ. Разложение на составляющие показало, что максимум состоит из двух гауссианов 2.9 (421нм) и 2.8 (413нм) эВ (рис. 3). При повышении температуры образца до комнатной максимум 6.5 эВ исчезает, а 4.5 и 4.7 эВ увеличивают интенсивность. Это возможно в том случае, если конфигурационные кривые пересекаются и происходят безызлучательные переходы.

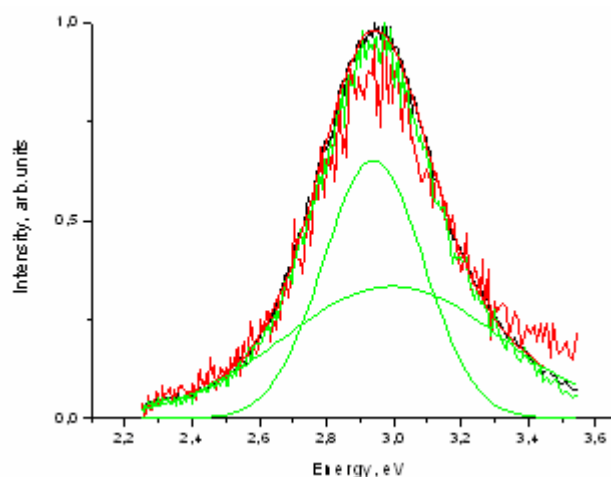


Рис. 3. Люминесценция $\text{KNaSO}_4\text{-Cu}$.
Возбуждение 6.36 eV. $T = 6 \text{ K}$

Литература:

1. М.М. Кидибаев, Г.С. Денисов, К.Шаршеев, О.И. Клименко, У.К. Мамытбеков. Термолюминесценция кристаллов KNaSO_4 . Известия НАН КР № 4, 2007. С.14-17.
2. М.М. Кидибаев, Г.С. Денисов, У.К. Мамытбеков, К.Шаршеев, О.И. Клименко// Наука и новые технологии. Люминесцентные свойства кристаллов KNaSO_4 с примесью Cr^{6+} . № 1, 2007. С.28-30.
3. У.К. Мамытбеков, М.М. Кидибаев, Г.С. Денисов, К.Шаршеев, В.Ю. Иванов //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Люминесценция кристаллов $\text{KNaSO}_4\text{-Me}$ (Me = Cu, Cr) при возбуждении синхротронным излучением. В.24, 2008.- С.165-170
4. M.E. Hilmy Structural crystallographic relation between Sodium Sulphate and some other syntetic sulphate minerals. //The American Mineralogist. 1953.V.38, № 1. P. 118-135с.
5. G.Zimmerer. Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. A308 (1991) 178.
6. C.U.S. Larsson, A.Beutler, O.Björneholm, F.Federmann, U.Hahn, A.Rieck, S.Verbin and T.Möller. Nucl. Instr. Meth.Phys. Res. A377 (1994) 603.