

Д. Солдатхан, З.Қ. Баймұханов

*С. Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университеті, Астана  
(E-mail: soldathan.dauren@mail.ru)*

## **$K_2SO_4$ кристалындағы ақаулардың қалыптасуына екі валентті $Pb^{2+}$ қоспасының әсері**

Мақалада сәулелендірілген  $K_2SO_4$  сульфаттағы ақаулардың қалыптасуына екі валентті  $Pb^{2+}$  қоспаның әсері зерттелген. Рентген сәулесімен қоздырылған  $K_2SO_4$ -Pb кристалындағы ақаудың қалыптасу механизмі термобелсендірілген спектроскопия және рентгенлюминесценция әдістерімен зерттелді. Жарқыраудан кейінгі қармау деңгейі термоқұлшындырылған люминесценция (ТҚЛ) әдісімен анықталды.  $K_2SO_4$ -Pb кристалының ТҚЛ, рентгенлюминесценция және ТҚЛ-ның температураға тәуелділік спектрлері өлшенді.

*Кілт сөздер:* қоспа, ақау пайда болуы, кристалл, термобелсендірілген, рентгенлюминесценция әдісі, деңгей, басып алу, қасиет.

### *Кіріспе*

Диэлектрлік кристалдардың люминесценттік қасиеттерін модификациялау, арнайы сипаттамалары бар жаңа материалдар жасау мәселелері — қазіргі заманғы ғылымның бір маңызды мақсаты. Кристалдарға әр түрлі алмастырғыш қоспаларды енгізу, яғни, иондаушы радиациямен активтендіру нәтижесінде кристалл торында ақаулар құрылып, кристалдар радиацияның әсерімен боялады.

Сынап тәрізді иондар кристалдардың спектралды-люминесценттік және радиациялық қасиеттерін зерттеуге арналған дәстүрлі активаторлар болып табылады. Сәулелендірілген сілтілі металдар сульфаттардағы ақаудың қалыптасуына  $Pb^{2+}$  қоспаның әсері аз зерттелген.

Диэлектриктердің негізгі ерекшелігі — олардың электромагниттік жарық сәулесінің кең спектралды аймағында мөлдір болуы. Мысалы, сілтілі-галлоидты кристалдар ультракүлгін және көрінетін жарық сәулелерін жұтпай, өзі арқылы өткізіп жібере алады. Сондықтан ионизациялаушы радиацияның әсерімен активтендірілмеген сілтілі металдар сульфаттарының спектрлерінің мөлдір аймақтарында жұтылуының радиациялық жолақтары шықпайды. Сол кезде олар радиациялық-төзімді деп саналады.

Егер осындай диэлектриктерде ақаулар немесе бөгде қоспа кездесетін болса, олардың кейбіреулерінің жұту және шығару спектрлері кристалдың жаңағы мөлдір аймағында жатуы мүмкін. Сілтілі-галлоидты кристалдарға қоспа ретінде металдарды ( $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ,  $In^+$ ,  $Pb^{2+}$ ) енгізсек, олар кристалдық тордағы негізгі катионның ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ ) орнына, яғни тордың түйініне, орналасады. Рұқсат етілмеген зонаны қоспаның негізгі және қозған энергетикалық деңгейлері құрайды. Қоспаның энергетикалық деңгейлері рұқсат етілмеген зонада жатқандықтан, сілтілі-галлоидты кристалдың жарық сәулесінің мөлдір аймағында қоспаға сәйкес келетін жұтылу жолақтары пайда болады. Ал бұл жолақтардың қоспадағы электрондық көшулерге сәйкес келетіні тәжірибе жүзінде дәлелденген. Егер кристалл осы жұтылу жолағына сәйкес келетін энергиямен қоздырылса, кристалдан белгілі толқын ұзындығы бар жарық сәулесі шығарылатынын көруге болады [1]. Мұндай кристаллофосфорлардағы қоспалардың басқа электрондық процестерге қатысын қарастыру маңызды болып тұр.

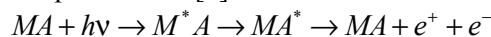
### *Активтендірілген рекомбинациялық люминесценция*

Кристалдағы активатордың жұтылу спектрін активацияланған кристалдың жұтылу және еркін иондардың сәулелену спектрлерімен салыстыру люминесценция центрінің қолайлы моделін қоюға мүмкіндік береді [2].

Рекомбинациялық люминесценцияның электрондық-кемтіктік механизмі — активтендірілген сілтілі металдар сульфаттары кристалдарында, төменгі азоттық «қатырылған» температурада өтетін процесс. Осы эффекттің салдарынан кемтіктердің автолокализациялану (тоқырау) құбылысы, яғни  $V_k$  — кемтіктік центрлер пайда болады. Бірақ төменгі температурада барлық кемтіктер тура автолокализациялануға тырыспайтынына байланысты рекомбинациялық процестер толығымен қатып қалады деп айтуға болмайды. Температураның кең интервалында иондық кристалдарда кейбір

кемтіктер автолокализациялануға дейін біраз уақыт кристалл бойымен араласады. Оның рөлі активатордың көп концентрациясы бар кристалдардағы рекомбинациялық процестерде ерекше байқалады.

Моноактивацияланған сілтілі металл кристалдарда  $A$ ,  $V_K$ ,  $F$  центрлері пайда болатын болса, кристалдағы қозған делокализация реакциясы [2]:



орын алады. Мұндағы  $M$  — активатор ионы;  $A$  — анион;  $M^*$ ,  $A^*$  — қозған күйлер;  $e^-$  — электрон;  $e^+$  — кемтік.

Енді осы реакцияны екі валентті сынап тәрізді иондармен активтендірілген кездегі қолданылуын қарастырайық. Көптеген белсендірілген СГК-да сынап тәрізді центрлермен қоздырғаннан кейін люминесценция центрлінің сандары азаяды. Бұл құбылыс қозған люминесценция центрлерінің кейбір бөліктерінің ионизациясына негізделген. Осындай өзгерістер рентген сәулесімен қоздырылғаннан кейін сол кристалдардың жұтылу спектрінде пайда болады. Соңғы жағдайдан электрондық  $F$ -центрлердің әлсіреуі (өңін түсіруі) активатор центрлерінің санын қалпына келтіреді.

Калий сульфатын екі валентті қорғасын және қалайы иондарымен активтендіру кезінде жұтылудың радиациялық жолақтары пайда болмайды делінген [3]. Радиациялануға дейінгі катиондық вакансиялардың болуы радиациялық жұтылу жолағының пайда болуына алып келмейтіндігін көрсетті [4].

Активаторлар ионизациясынан бөлек, тек рентген сәулесінің әсерінде қармаудың  $F$  — электрондық және  $V_K$  — кемтіктік центрлері қалыптасады. Ал активатор центрлерінің өсуі, жарқыраудан кейінгі  $F$ -аймағындағы босаған электрондар, локализацияланған кемтіктермен рекомбинацияланып, жұтылу центрлерінің санын көбейтуіне байланысты. Осы эффекті-қоспалы СГК-дағы қоздыру кезінде делокализация процесінің пайда болу реакциясында қарастырылады және жұтылу жолағына сәйкес келетін энергиямен қоздырылатынын айқындайды. Бұл эффект СГК-да қоспалы қоздыру делокализация кезінде нақты байқалады [2].

#### *Рентген сәулесімен қоздырылған $K_2SO_4$ -Pb кристалындағы ақаулар*

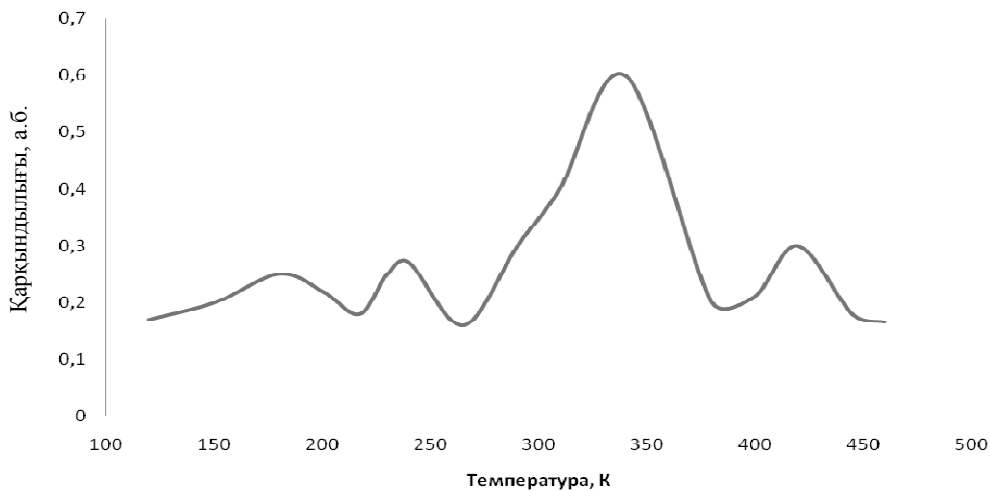
Т. Нұрахметов сілтілі металдар кристалындағы  $F$ -центрімен ұқсас артық-электронды центр моделін ұсынған [1]. Сульфаттық анионнан оттегі атомын бөліп алғаннан кейін электрондар оттегінің кемтіктеріне қармалады. Осылайша сәулелендірілген сілтілі металдар сульфаттары кристалдарында келесі радиациялық ақаулар қалыптасады:  $SO_3^-$  және  $SO_4^-$  кемтіккі,  $O^-$  артық-электронды центр және оны толықтыратын  $SO_3^{2-}$  иондар.

Калий сульфаты матрицасындағы  $SO_3^-$  ионының термиялық тұрақтылығы туралы әдеби деректерде айтылған жоқ.  $K_2SO_4 - Co^{2+}$  кристалын сұйық азот температурасында 30 мин бойы сәулелендірудің нәтижесінде жұтылу спектрінде 235 нм кезінде максимумдары бар радиациялық жолақтар пайда болды. Ол  $SO_3^-$  ақауынан туындаған. Сондай-ақ рентген сәулесімен қоздырылған  $K_2SO_4 - Cu^{2+}$  кристалында 80 К кезінде 221 нм кезіндегі максимумы бар радиациялық жұтылу жолағы пайда болатынын тапты [6]. Оның пайда болуы бүлінген гетеровалентті қоспалы ион  $SO_3^-$  ақауымен байланысты болды. Одан активатордың концентрациясының және радиациялық дозасының ауытқуы кезіндегі оптикалық өлшеулер нәтижесі расталды.

Калий сульфатындағы радиациялық ақаулардың жинақталуына марганец, никель және кобальттың қоспалық иондарының әсерінің негізгі заңдылықтары тағайындалды. Осы қоспалық иондар катиондарды селективті алмастыратыны көрсетілді және электрондар үшін қармағыштар болып табылады [5].

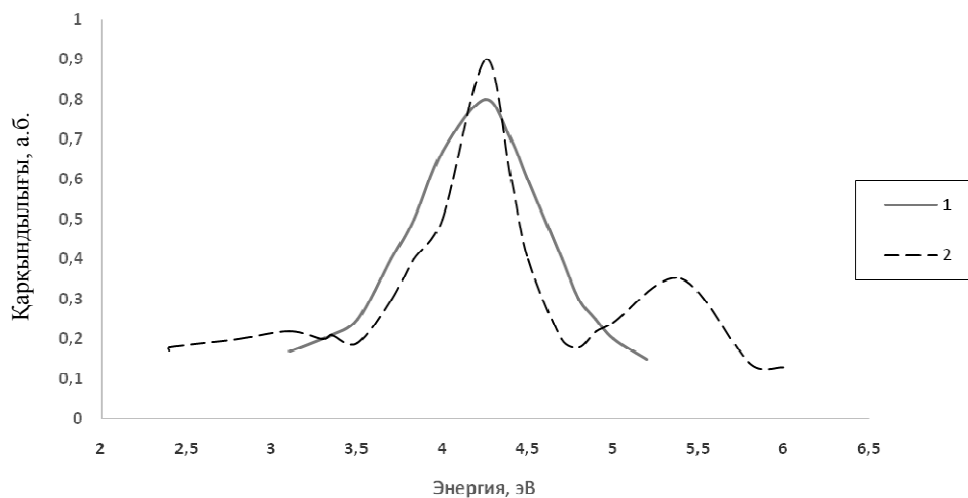
#### *Эксперимент*

Азот температурасында 0,15 К/с тұрақты жылдамдықпен қыздырылған  $K_2SO_4$ -Pb кристалының ТҚЛ 180–185 К, 240–245 К, 340–345 К кезінде шындары пайда болды (1-сур.).

1-сурет. Сәулелендірілген K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Pb кристалының ТҚЛ

ТҚЛ жолақтарындағы жарыққосындылары активатор ионының концентрациясына байланысты. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Pb кристалдағы ТҚЛ шыңдарының спектралдық құрамын өлшеуден барлық ТҚЛ шыңдарында сәулеленудің кең жолақтары пайда болғанын және  $E = 4,1 - 4,3$  эВ сәулеленуі қорғасын қоспасының ішкі центрлік сәулеленуімен сәйкес келетінін көруге болады [6].

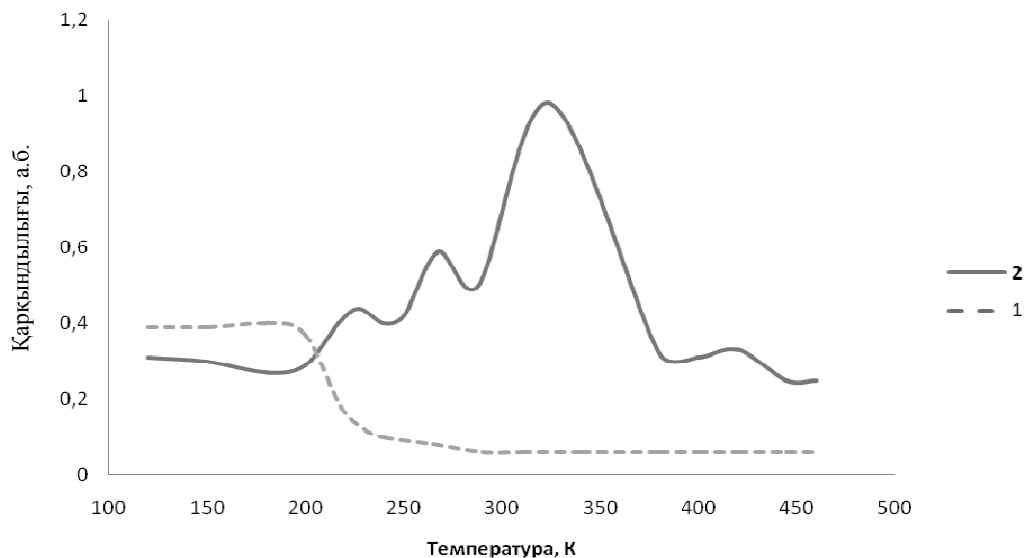
Азот температурасында рентген сәулесімен тұрақты қоздырған кезде сәулеленудің 4,1–4,2 эВ, 2,9–3,2 эВ максимумдары байқалады (2-сур.). Рентген сәулесімен қоздыру тоқтағаннан кейін туннельдік люминесценцияның пайда болуы туннельдік процестің температураға тәуелді емес бөліктерін көрсетеді.

1 — K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Pb кристалының туннельдік спектрі; 2 — рентгенлюминесценция спектрі

2-сурет. Рентген сәулесімен тұрақты қоздыру

Сәулеленудің қысқа толқынды жолақтарының қарқындылығының реті сәулеленудің ұзынтолқынды жолақтарына қарағанда жоғары және қорғасынның концентрациясына байланысты. Ұзынтолқында сәулеленуі орналасуы бойынша K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> кристалындағы таза рентгенлюминесценциясы пайда болатын сәулеленуімен сәйкес келеді.

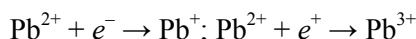
Рентгенлюминесценцияның температураға тәуелділігін өлшеуден 4,2 эВ сәулеленуі K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Pb кристалының ТҚЛ-ның қарқынды шыңдары болатын температураның сол аймағында қозатындығын көрсетті. Люминесценция шыңдарының интенсивтілігінің күшеюі алдын ала сәулелендіру уақытына тәуелді, яғни боялған индукцияланған электрондық және кемтіктік центрлер концентрациясына тәуелділігі 3-суретте көрсетілген.



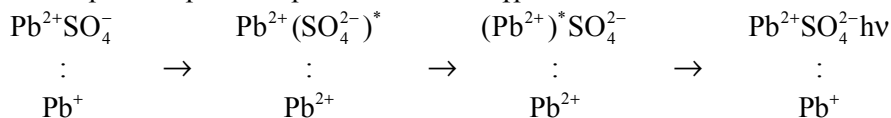
1 — 4,2 эВ; 2 — 5,4 эВ

3-сурет.  $K_2SO_4$ -Pb кристалының рентгенлюминесценциясының температураға тәуелділігі

Қоздырылған  $K_2SO_4$ -Pb кристалындағы ақаулардың қалыптасуы төменгі температурада электрондар және кемтіктердің  $Pb^{2+}$  қоспасына локализациялануына байланысты келесі формула бойынша жүреді:



Сондықтан бұл жерде  $Pb^+$ ,  $Pb^{3+}$  электрондық және  $SO_4^-$  кемтіктік боялған центрлер түзіледі. Рекомбинациялық процестер келесі реакциясымен жүреді:



$(SO_4^-)^*$  кемтіктер төменгі температуралық аймағында үнемі  $SO_4^-$  радикалдардың айналу моментінде делокализацияланып,  $Pb^+$  центрлерімен туннельдік процесте рекомбинацияланады.

Жоғарғы температуралы аймақтағы кемтіктер  $SO_4^-$  толығымен қыздырылып және боялған электрондық центрлермен рекомбинацияланады. Содан жоғарғы температуралы аймақта (300 К жоғары)  $Pb^+$  электрондық центрлер термиялық тұрақты емес, бұдан осы аймақта  $SO_4^-$  кемтіктер центріне температура әсерінен тұрақты электрондық жұптар құрылуы тиісті.

Эксперименталды [7] жұмыста қоздырылған  $LiNaSO_4 \cdot H_2O$ ,  $LiKSO_4$  және  $NaSO_4$  кристалдарда пайда болған сәулеленудің кең жолақтары электрондардың эквивалентті емес орналасқан кемтіктермен рекомбинация кезінде пайда болған. Кристалдарда электрондар мен кемтіктердің қармалу центрлерімен рекомбинацияның механизмі  $K_2SO_4$  кристалл сияқты жүзеге асатынын көрсетті.

*Эксперимент нәтижелері негізінде жасалған қорытынды*

1. Термоқұлшындыру люминесценция шырлары үшін  $Pb^{2+}$ ,  $Pb^+$  — электрондық және  $SO_4^-$  — кемтіктік қармаудың қоспалық центрлері жауапты екендігі анықталды.
2.  $K_2SO_4$ -Pb кристалындағы ақаулардың қалыптасуы механизмі жоғарғы температуралы аймақта  $K_2SO_4$ -Tl,  $K_2SO_4$ -TlNO<sub>3</sub> кристалындарға ұқсас деп айта аламыз.
3. Рентгенлюминесценцияның күшеюі  $K_2SO_4$ -Tl кристалдағы сияқты кристалл торындағы  $Pb^{2+}$  қоспамен жақын эквалентті емес орналасқан делокализацияланған кемтікпен байланысты.

## Әдебиеттер тізімі

- 1 Нурахметов Т. Электронные возбуждения и радиационные дефекты в гранцентрированных ШГК и сульфатах щелочных и щелочноземельных металлов: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Алматы, 2001. — С. 23–26.
- 2 Кукетаев Т.К. Люминесценция кристаллов. — 2-е изд. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2001. — 93 с.
- 3 Кукетаев Т.А., Мурашова З.Ф., Сагындыкова Г.Е. Термостимулированная люминесценция сульфата калия, активированного ртутеподобными ионами // Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент: сб. ст. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2002. — Вып. 3. — С. 136–139.
- 4 Мурашова З.Ф. Радиационные свойства кристаллов K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, активированных гетеровалентными ионами: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Караганда, 2002. — С. 18–21.
- 5 Балтабеков А.С. Радиационно-стимулированные процессы в кристаллах фосфата калия, активированных ионами переходных металлов: дис. ... д-ра филос. (PhD). — Алматы, 2011. — С. 124.
- 6 Солдатхан Д. Влияние примеси двухвалентного свинца (Pb<sup>2+</sup>) на эффективность накопления радиационных дефектов в кристалле K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: дис. ... магистра физики. — Астана, 2008. — С. 70–72.
- 7 Нурахметов Т.Н., Қайнарбаев А.Ж., Токбергенов И.Т., Солдатхан Д. Люминесценция, возникающая при рекомбинации наведенных дефектов в сульфатах щелочных и щелочноземельных металлов // Вестн. Евразийского ун-та. Сер. Физика. — 2008. — № 2. — С. 109–113.

Д. Солдатхан, З.К. Баймуханов

### Влияние примеси двухвалентного свинца (Pb<sup>2+</sup>) на дефектообразование в кристаллах K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

В статье проанализировано влияние примеси двухвалентного свинца (Pb<sup>2+</sup>) на дефектообразование в облученных сульфатах K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Методами термоактивационной спектроскопии и рентгенолюминесценции исследованы механизмы дефектообразования в облученных рентгеновскими лучами кристаллах K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Pb. Уровни захвата, появляющиеся в послесвечении, изучены методом термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Измерены спектры термостимулированной люминесценции и рентгенолюминесценции кристаллов K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Pb в широкой области температур.

D. Soldathan, Z.K. Baimukhanov

### Influence divalent a impurity Pb<sup>2+</sup> on the defect formation in crystals K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

In given article researches of bivalent impurity Pb<sup>2+</sup> on defect formation in the irradiated sulfates K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was investigated. Methods of thermoactivation spectroscopy and a roentgenoluminescence have researched defect formation mechanisms in the crystals K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Pb irradiated with roentgen rays. The capture levels appearing in after radiation are researched by method of thermostimulated luminescence (TSL). Ranges of a thermo stimulated luminescence and roentgenoluminescence of crystals K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Pb are measured in wide area of temperatures.

#### References

- 1 Nurakhmetov T. *Electronic excitation and radiation defects in the face-centered AHC and sulfates of alkali and alkaline earth metals*: Phys.-math. Dr. of sci. dis. thesis, Almaty, 2001, p. 23–26.
- 2 Kuketaev T.K. *Luminescence of crystals*, 2nd ed., Karaganda: KarSU Publ., 2001, 93 p.
- 3 Kuketaev T.A., Murashova Z.F., Sagyndykova G.E. *Chaos and structures in nonlinear systems. Theory and experiment*: work coll., Karaganda: KarSU Publ., 2002, 3, p. 136–139.
- 4 Murashova Z.F. *Radiation properties of crystals K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, activated heterovalent ions*: Phys.-math. Cand. of sci. dis. thesis, Karaganda, 2002, p. 18–21.
- 5 Baltabekov A.S. *Radiation-stimulated processes in crystals of potassium phosphate, doped with transition metals*: PhD dis. thesis, Almaty, 2011, p. 124.
- 6 Soldathan D. *Effect of divalent impurities lead (Pb<sup>2+</sup>) on the effectiveness of the accumulation of radiation defects in the crystal K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*: Master of physics dis., Astana, 2008, p. 70–72.
- 7 Nurakhmetov T.N., Kaynarbaev A.Zh., Tokbergenov I.T., Soldathan D. *Eurasian University Bull. Physics Ser.*, 2008, 2, p. 109–113.