

КDP кристалдарындағы радиациялық процестерге марганец қоспалық иондарының әсер ету ерекшеліктері

Features of influence on radiation processes by impurity manganese ions on crystals KDP

Көкетайтегі Т.Ә., Балтабеков А.С., Тағаева Б.С., Әлмағамбетова Қ.Н.

Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті (E-mail: abskargu@mail.ru)

Объектами исследования в статье являются кристаллы КDP, активированные ионами переходных металлов. По литературным данным известно, что при активации кристаллов дигидрофосфата калия сульфатом марганца ионы металла преимущественно занимают в кристаллической решетке межзельные положения. Нами измерены кривые термостимулированной люминесценции и спектры поглощения до и после облучения рентгеновскими квантами. Все измерения проведены в температурном диапазоне 80–300 К. Анализ полученных результатов показал, что интерпретация наблюдаемых явлений достигается, если учесть, что часть ионов марганца — ионы замещения в катионных узлах кристаллической решетки.

The objects of study are KDP crystals, doped with transition metals ions. According to the literature it is known that at activation of potassium by the dihydrogen phosphate crystals of manganese sulfate, the metal ions are predominantly occupied in the interstitial positions of a crystal lattice. We have measured the curves of thermally stimulated luminescence (TSL) and the absorption spectra before and after irradiation by X-rays. All measurements were performed in the temperature range 80–300 K. Analysis of the results showed that the interpretation of the observed phenomena is achieved, if we consider, that the part of the manganese ions are the ions of substitution in the crystal lattice's cationic knots.

Калий дигидрофосфаты KH_2PO_4 (KDP) монокристалдары лазерлік техникада екінші, үшінші және төртінші гармоникаларды генерациялау үшін қолданылады [1]. Әдебиеттерге жасалған шолуды талдау осы қосылыстардағы радиациямен стимулденген процестерді зерттеуге деген құлшыныстың кейінгі кезде артуын көрсетті. Себебі аталған материалда радиациялық ақаулар түзіліп, уақыт өтуіне байланысты жарамсыз болып қалады. Зерттелетін қосылысқа қоспалық иондар қосу — кристалдардағы ақау түзілу механизмдерін зерттеу әдістерінің бірі. Сондай қоспалық иондардың бір өкіліне *d*-қабықшасы аяғына дейін толмаған өтпелі металдар иондарын жатқызуға болады. Оларға никель, марганец және кобальт иондары жатады. Аталған қоспалық иондардың сульфаттық тұздары қосылған KH_2PO_4 монокристалдары жұмыстың зерттеу нысандары болып табылады. Зерттеу нысандары қаныққан су ерітіндісінде 40 °С температурада тұрақты булану әдісі арқылы өсіріліп алынды. Бастапқы ерітіндіге қоспалық иондар 0,2 моль% мөлшерде қосылды.

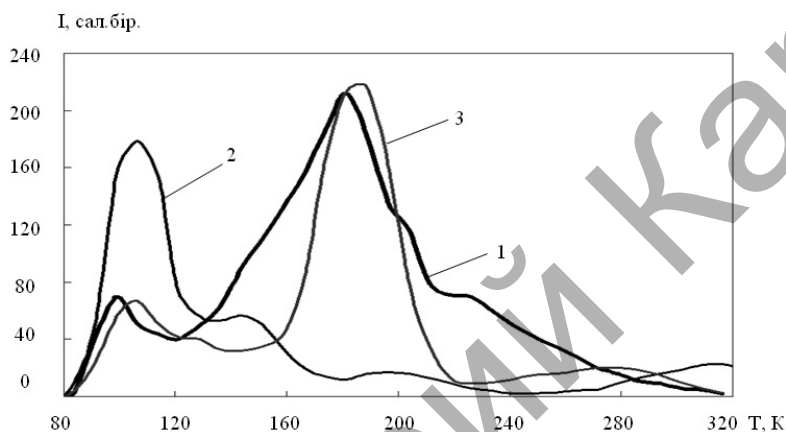
Ертеректен екі валентті мыс иондары КDP кристалдарында әр түрлі орындарда орналасатыны белгілі. КDP кристалдарын активациялау үшін ерітіндіге CuSO_4 тұзын қосқанда қоспалық иондар түйінаралық орындарда орналасса, ал $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ тұзын қосқанда — катиондық түйіндерде орналасады. [2] жұмыста КDP кристалдық торындағы Mn^{2+} парамагниттік орталықтардың спектрлері активатор ретінде қолданылған металл тұзының түріне байланысты қатты өзгертіні ЭПР-әдісімен тағайындалды. Аталған жұмыстың авторлары бұл жайтты КDP-ның кристалдық торындағы екі валентті марганец иондарының әр түрлі орындарда орналасуымен байланысты екенін растайды.

Жұмыстың мақсаты — КDP кристалдарындағы радиациялық процестерге марганец қоспалық иондарының әсер ету ерекшеліктерін тағайындау.

Активтендірілмеген калий дигидрофосфаты кристалының термостимулденген люминесценция (ТСЛ) қисығы максимумдары 110–130 К, 180 К және 290 К үш шыңнан тұрады [3]. Рентген кванттарымен сәулелену кезінде КDP кристалдарының мөлдірлік аймағында жұту жолақтары пайда болады. Радиациядан пайда болған жұту жолақтарының термиялық түссіздену қисықтарын ЭПР-спектрлерінің қарқындылықтарының температуралық тәуелділіктерімен [4] салыстыру [5] жұмыстың авторларына радиациядан пайда болған жұту жолақтары мен матрица ақаулары арасындағы байланысты орнатуға мүмкіндік жасады. 80 К температурадағы радиациядан пайда болған жұту жолақтарының туындауына В-радикалдар мен сутегінің түйінаралық атомдары түріндегі ақаулар жауапты. Жоғарыда келтірілген мәліметтерді ТСЛ қисықтарымен салыстыру, 110–130 К аймақтағы

шың В-радикалдардың ыдырауына, ал максимумы 180 К-гі шың А-радикалдардың ыдырауына байланысты екенін растайды. Екі рекомбинациялық процеске де артық электроны бар ақау ролін атқаратын атомдық сутегі қатысады. 110–130 К аймақта рекомбинациялық процесс — кемтіктік, 180 К аймақта — электрондық [5]. [3] жұмыста максимумы 290 К-гі ТСЛ шыңы PO_3^{2-} ақауларының ыдырауына байланысты екені туралы жорамал ұсынылды.

1-суретте MnSO_4 , NiSO_4 немесе CoSO_4 -пен активтендірілген KDP кристалдарына тән ТСЛ қисықтары келтірілген. Ертеректе KDP кристалдарындағы радиациялық ақаулардың түзілуі, жинақталуы және рекомбинациясы сияқты процестерге SO_4^{2-} қоспалық аниондардың әсері зерттелген. Калий дигидрофосфатының кристалдық торына сульфаттық аниондарды енгізу максимумдары 180 К және 290 К аймақтағы ТСЛ шыңдарындағы жарық жиынтығының жинақталуын төмендетуге әкеледі. 1-суреттегі қисықтарды таза KDP кристалының ТСЛ қисығымен салыстыру активтендірілген кристалдарда рекомбинациялық процестердің айтарлықтай сапалық өзгерістерге ұшырайтынын көрсетті.



1-сур. Активтендірілген калий дигидрофосфаты кристалдары үшін ТСЛ қисықтары: 1 – KDP-Mn^{2+} ; 2 – KDP-Co^{2+} ; 3 – KDP-Ni^{2+} . Сәулелеу дозасы — 150 кГр

Екі валентті марганец (1-қисық) иондары қоспасы бар кристалдарда максимумдары 140 К, 210 К және 230 К болатын ТСЛ-ның жаңа шыңдары пайда болады. Максимумы 140 К жарқырау шыңы матрицаның өзіне тән максимумы 180 К-гі рекомбинациялық люминесценцияның төменгі температуралы қанатында «иық» түрінде көрінеді. 100–130 К аймақта максимумы 100 К болатын жарқыраудың ерекше максимумы пайда болады. Таза KDP кристалдарында осы температуралық аралықтағы рекомбинациялық жарқыраудың жарығы айтарлықтай емес. Құрамында қоспалық марганец иондары бар активтендірілген кристалда төменгі температуралы шыңдағы жарық жиынтығы матрицаның 180 К-гі шыңымен салыстырғанда едәуір көп.

Екі валентті кобальт иондары қоспасы бар кристалдарда (2-қисық) 140 К-гі жаңа шың анық көрініп тұрады. Максимумдары 180 К және 290 К-гі матрицаға тән ТСЛ шыңдары төмендеген. Рекомбинациялық люминесценцияның төменгі температуралы шыңының максимумы — 110 К. Осы жарқырау шыңының жарық жиынтығы ТСЛ қисығында басты болып табылады.

Екі валентті никель иондары қоспасы бар кристалдарда (3-қисық) ТСЛ-ның жаңа шыңы максимумы 110 К жарқырау шыңының жоғары температуралы қанатында «иық» түрінде көрінеді. Алдын ала рентген кванттарымен сәулеленген үлгі үшін 100–110 К аймақта термокүйдіру жүргізгенде жаңа жарқырау шыңын ерекшелеп алдық. Оның максимумы 140 К аймақта жатыр. Матрицаға тән максимумы 290 К ТСЛ шыңы төмендеген. Жарық жиынтығы бойынша максимумы 190 К болатын рекомбинациялық шың басты болып табылады.

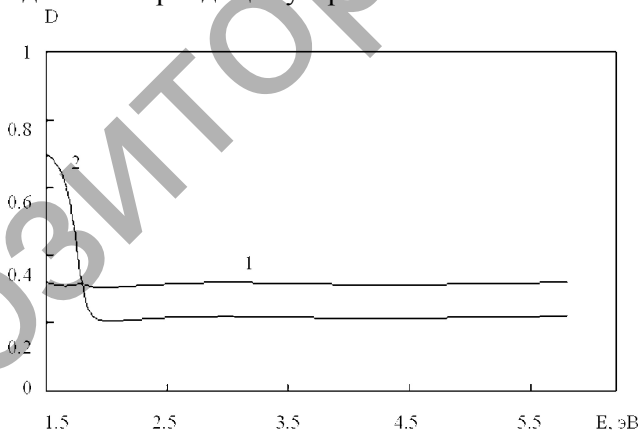
Зерттеліп отырған үлгілер өтпелі металдардың сульфаттық тұздарын қолдана отырып активтендірілді. Байқалып отырған өзгерістер кристалдарда Me^{2+} және SO_4^{2-} қоспалық иондарының болуына байланысты болу мүмкін. [3] жұмыста KDP кристалдарындағы рекомбинациялық процестерге аниондық сульфаттардың әсері бойынша нәтижелер келтірілген. Сұйық азот температурасында алдын ала рентген кванттарымен сәулеленгеннен $\text{KDP-K}_2\text{SO}_4$ кристалына 180 К температура үшін изотермиялық күйдіру жүргізілді. Осының нәтижесінде максимумы 210 К жаңа ТСЛ шыңы ерекшелініп алынды. Жұмыс авторлары оны үлгідегі сульфаттық аниондармен байланыстырады.

Таза кристалдың ТСЛ қисығымен салыстырғанда, барлық активтендірілген кристалдарда максимумы 140 К-де жаңа жарқырау шыңы пайда болады. Бұл жарқырау шыңы матрицаның өзіне тән В-радикалдарға байланысты екені көрсетілген. Яғни В-радикалдардың бір бөлігінің термиялық тұрақтылығы қоспалық иондарға байланысты артады.

Өтпелі металдар иондарымен активтендірілген калий дигидрофосфатының ТСЛ қисықтарын өлшеу барысында екі валентті кобальттың, никельдің немесе марганецтің сульфаттары рекомбинациялық люминесценцияның жаңа шыңдарының пайда болуына әкелетінін көрсетті. Барлық үлгілерде максимумдары 140 К және 220 К болатын жаңа шыңдар байқалады. Тек марганец сульфаты қоспасы бар кристалдарда ғана максимумы 230 К жарқырау шыңы бар. Сульфаттық аниондар барлық зерттеліп отырған үлгілердің құрамында бар болғандықтан, аталған ТСЛ шыңы қоспалық марганец иондарына негізделген.

[2] әдебиеттегі мәліметтер бойынша, KDP кристалдарын марганец сульфатымен белсендіру кезінде металл иондары кристалдық торда түйінаралық орындарда орналасады. [6] жұмыстан қоспалық иондар түйінаралық орындарда люминесценция орталықтарын түзбейтіні, яғни олар оптикалық белсенді еместігі, белгілі. Барлық өтпелі металдар иондары, оның ішінде екі валентті мыс иондары үшін ТСЛ қисықтарының ұқсас болып келуі барлық иондардың KDP кристалдық торында түйінаралық орындарда орналасады деп жорамал жасауға әкеледі. Бұл жайтқа марганец иондары жатпайды. 2-суретте бөлме температурасында өлшенген KDP-CoSO₄ кристалының жұту спектрі көрсетілген. Осы суретте таза KDP кристалы үшін алынған қисық келтірілген. Суреттен 1,5–1,8 эВ аймақта активтендірілген кристалда жаңа жұту жолағының шеті көрінеді. Оның пайда болуы үлгіде кобальт иондарының болуына байланысты. Ертеректе KDP кристалдық торында қоспалық сульфаттық аниондар жұту жолақтарының пайда болуына әкелмейтіні тағайындалған. Рентген кванттарымен сәулеленгеннен кейін қоспалық жұту жолағындағы оптикалық тығыздықтың өзгерістері тәжірибе жүзінде тағайындалмады. Осыдан екі валентті мыс иондары радиациямен стимулденген процестерге қатыспайды, олар тек қана осы процестерге әсер етеді деген қорытынды жасауға болады.

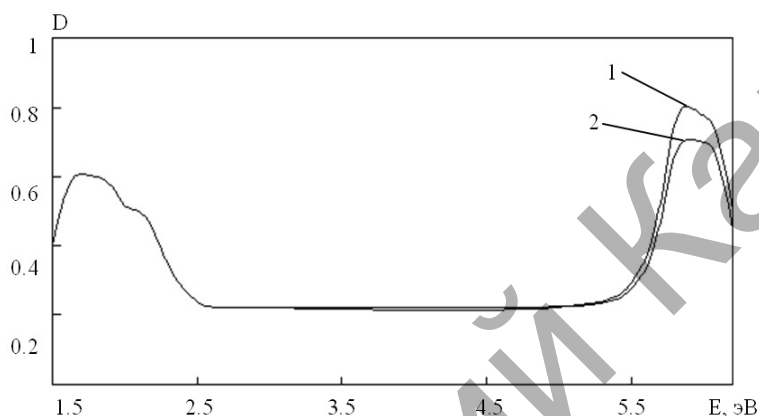
KDP-MnSO₄ кристалдарында жағдай басқаша. 3-суретте 80 К-де өлшенген жұту спектрі келтірілген. Матрицаның мөлдір аймағында оптикалық жұтылудың екі кең жолағы көрінеді. Оның біреуі 1,5–2,2 эВ аймақта, екіншісі 5,7–6,2 эВ аймақта жатыр. Осы жұту жолақтарының пайда болуы қоспалық металл иондарындағы электрондық өтулерге байланысты.



2-сур. Бөлме температурасында өлшенген жұту спектрлері: 1 – таза KDP кристалы үшін; 2 – KDP-CoSO₄ кристалы үшін

Мұнда сұйық азот температурасында рентген сәулелерімен сәулеленген кейінгі KDP-MnSO₄ кристалының жұту спектрі де көрсетілген. KDP кристалдары иондаушы радиацияның әсерінен боялады. Максимумдары 2,26 эВ, 3,17 эВ және 5,75 эВ болатын радиациядан пайда болған оптикалық жұту жолақтары байқалады. Олар В-радикалдарға және түйінаралық орындардағы сутегі атомдарына байланысты. Матрицаның өзіндік жұтылуы иондаушы радиацияның әсерінен марганец иондарының жұту жолақтарындағы оптикалық тығыздықтың өзгерісін байқауды қиындатады. Сондықтан KDP-MnSO₄ кристалдарының сәулеленуге дейінгі және кейінгі жұту спектрлері таза KDP кристалдарына қатысты өлшенді. Таза KDP кристалы да бірінші үлгімен бірге рентген кванттарымен сәулеленді. 3-суреттен қысқа толқынды қоспалық жолақтағы оптикалық тығыздықтың сәулеленуден кейін азаятыны көрініп тұр. Ал ұзын толқынды жолақтың оптикалық тығыздығы өзгерген жоқ. Аталған

нәтиже келесі қорытынды жасауға мүмкіндік береді: KDP кристалын сульфатпен активациялау кезінде марганец иондары кристалдық торда екі түрлі қоспалық орталық түзеді. Олардың біреуі ұзын толқынды жұту жолағын береді және ол радиациялы-стимулденген процестерге тікелей қатыспайды. Сәулеленуден кейін қысқа толқынды жұту жолағының оптикалық тығыздығының азаюының жалғыз түсіндірмесі бар. Қоспалық орталықтардың екінші түрі сыртқы әсерден өзінің зарядтық күйін өзгертеді. Осыған ұқсас құбылыс кобальт иондарымен активтендірілген үлгілерде жоқ болғандықтан, онда бұл келесі болжамды жасауға мүмкіндік береді: KDP кристалын марганец сульфатымен активациялау кезінде металл иондарының бір бөлігі орынбасу иондары болып табылады. [2] жұмыста марганец сульфатын қолдану кезінде өтпелі металдар иондары KDP кристалдық торында түйінаралық орындарда орналасады делінген. Жоғарыдағы жайт бұл жұмыстың нәтижелеріне қарама-қайшы келеді. Дегенмен осы жұмыстың авторлары бұл барлық қоспалық иондарға қатысты деген қорытынды жасаған жоқ.



3-сур. 80 К температурадағы KDP-MnSO₄ кристалының қосымша жұту спектрлері: 1 – сәулеленуге дейін; 2 – сәулеленуден кейін

Барлық алынған нәтижелердің жиынтығы KDP-MnSO₄ кристалының ұзын толқынды жұту жолағы түйінаралық орындардағы — марганец иондарына, ал қысқа толқындысы катиондық түйіндерде орналасқан қоспалық иондарға негізделген екенін растауға мүмкіндік береді. Соңғылары рентген кванттарымен сәулелену кезінде радиациядан пайда болған орталықтар түзіп, олардың ыдырауы максимумы 230 К-гі ТСЛ-ның жаңа шыңының пайда болуына әкеледі.

Жұмыс авторлары осы зерттеу жұмыстарын талдауда ғылыми кеңесін берген ф.-м.ғ.д. Л.М.Қимге алғыстарын білдіреді.

Жұмыс Қазақстан Республикасының Білім және ғылым министрлігінің іргелі зерттеулер бағдарламасының № Ф.05–08 гранты негізінде орындалды.

References

1. *Koehler W.* Solid-state laser engineering. — Berlin: Springer, 1999. — 296 p.
2. *Koga H., Hukuda K.* ESP of KDP crystals doped by Mn²⁺ // J. Phys. Soc. Jap. — 1968. — Vol. 25. — № 6. — P. 630–635.
3. *Tagaeva B.S.* Mechanisms of disintegration radiating defects and recombination luminescence in crystals KDP: Thesis for Ph.D. degree in physics and mathematics: 01.04.07. — Almaty, 2010. — 16 p.
4. *Chirila M.M., Garces N.Y. et al.* Production and thermal decay of radiation-induced point defects in KD₂PO₄ crystals // J. Appl. Phys. — 2003. — Vol. 94. — № 10. — P. 6456–6462.
5. *Kim L.M., Tagaeva B.S.* The radiation-induced bands of absorption in crystals KDP // Vestnik of KarSU. Physics. — 2008. — № 4. — P. 21–26.
6. *Vasilev A.I., Mihajlin V.V.* Introduction in spectroscopy of a solid state. — M.: Moscow State University, 1987. — 187 p.