

ПРИРОДА ПРИМЕСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ $K_2SO_4 - Mn$

Б.Н. Юсупбекова, К. Жанылысов, Т. Алибай, Д. Толеков, Т. Кабадулла, А. Манат
Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,
ул. Сатпаева 2, 010000 Нур-Султан, Казахстан,
bagila7@mail.ru, keleshek92@yandex.ru, temirulanalibay@gmail.com,
doszhan_ta_93@mail.ru, t.maratbekovna@bk.ru, aza_kz_ast@mail.ru.

Спектроскопическими методами исследована природа примесного излучения Mn^{2+} и образование электронно-дырочных центров захвата в облученных кристаллах $K_2SO_4 - Mn^{2+}$. В кристаллах $K_2SO_4 - Mn$ впервые обнаружены две группы полос рекомбинационного излучения: при 2.75 эВ и 2.33 эВ, 2.1 эВ и 1.96 эВ связанные с примесными ионами Mn^{2+} . На основе измерений спектров возбуждения групп полос излучений предполагается, что одна группа излучения связана с люминесценцией Mn^{2+} расположенного в узле решетки возле дефектов, вторая группа связана с люминесценцией Mn^{2+} расположенного в междоузельных положениях кристаллической решетки. На основе измерений спектров фосфоресценции предполагается, что обнаруженные группы излучений связаны с рекомбинацией электронов и дырок на созданных центрах захвата возле примесей Mn^{2+} .

Ключевые слова: сульфаты; щелочные металлы; электрон-дырочные центры; примесь; рекомбинационное излучение.

THE NATURE OF IMPURITY EMISSION AND THE FORMATION OF ELECTRONIC HOLE TRAP CENTERS IN IRRADIATED CRYSTALS $K_2SO_4 - Mn$

B.N. Yussupbekova, K.B. Zhangylyssov, T.T. Alibay, D.A. Tolekov, T. Kabadulla, A. Manat
L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev Str., 010000 Nur-Sultan, Kazakhstan,
bagila7@mail.ru, keleshek92@yandex.ru, temirulanalibay@gmail.com,
doszhan_ta_93@mail.ru, t.maratbekovna@bk.ru, aza_kz_ast@mail.ru

The deposition method was used during preparing the objects of study $K_2SO_4 - Mn^{2+}$. The emission, excitation and phosphorescence spectra of crystals were studied using a thermoactivation complex, which makes it possible to measure the emission, excitation and phosphorescence spectra upon excitation by photons with energies of 6.2 - 5.5 eV, X-ray radiation in a wide temperature range of 80-300 K. Sulfates of alkali and alkaline earth metals belong to anisotropic crystals. It was investigated the nature of the impurity radiation Mn^{2+} and the effect of impurities on the efficiency of the formation of electron-hole trapping centers in the $K_2SO_4 - Mn^{2+}$ crystal. Depending on the efficiency of the incorporation of impurities Mn^{2+} and the degree of anisotropy of the optical properties, in sulfates the spectral position of the impurity radiation Mn^{2+} is in a different spectral region from 2.4 eV to 1.85 eV. Our research has shown that the emission of the impurity Mn^{2+} in K_2SO_4 is in two spectral ranges 2.75 eV and 1.96 - 2.33 eV. These emission bands are excited in the same way at photon energies of 6.2 eV, 5.9 eV, 4.77 eV, 3.59 eV, 3.35 eV, 3.18 eV. Thus, upon excitation of $K_2SO_4 - Mn^{2+}$ in the fundamental region at 6.2-5.5 eV are realized: in the first case, the impurity Mn^{2+} ; in the second case, electron-hole trapping centers with an energy distance of 4.77 eV, 3.59 eV, 3.35 eV, 3.18 eV are created. Electron-hole trapping centers are formed during the capture of electrons Mn^{2+} by ions and localization of holes in the form of a SO_4^- radical near various lattice defects.

Keywords: sulfates; alkali metal; electron-hole centers; impurity; recombination radiation.

Введение

Сульфаты щелочных металлов, активированные переходными металлами, которые имеют незаполненную d - оболочку

применяются в лазерной технике и детекторах излучений. В сульфатах активированный примесями, Dy^{3+} , Ce^{3+} , Ag^+ ионы Mn^{2+} используются как сенсители

при релаксации собственных электронных возбуждений [1]. Измерение спектров поглощения кристаллов $K_2SO_4 - Mn$ показало, что в области прозрачности матрицы появляются полосы поглощения при 5.04 эВ и 4.0 эВ. При облучении кристалла $K_2SO_4 - Mn$ создается дополнительная наведенная полоса поглощения при 5.49 эВ, интенсивность основных полос поглощения уменьшается на 10-20% от первоначальной величины [2].

В облученном $K_2SO_4 - Mn$ появляются пики ТСЛ при 190 К и 280-300 К со спектральным составом при 2.6 эВ и 3.1 эВ, соответственно. С увеличением дозы облучения увеличивается светосумма под полосой ТСЛ. Проявление ТСЛ означает, что после облучения появляются наведенные электронно-дырочные центры захвата [3]. Фотолюминесценция в настоящей работе не исследовалась. В работе [4] для кристаллов $CaSO_4 - Mn$ исследована катодолюминесценция при возбуждении электронным пучком при температурах 5 К и 380 К. Была обнаружена полосы катодолюминесценция при 2.5-2.05 эВ и 2.9-3.0 эВ при 5 К, а также фосфоресценция после прекращения облучения. В кристалле $CaSO_4 - Ce, Mn$ обнаружена передача энергии от примеси Ce^{3+} к Mn^{2+} . В работе авторов [5] в кристалле $CaSO_4 - Mn$ обнаружены собственные рекомбинационные полосы излучений, которые возникают в электронно-дырочных центрах захвата при 3.0-3.1 эВ. Обнаруженные полосы излучения при 2.48 эВ, 2.34 эВ, 2.25 эВ, которые создаются при возбуждении фотонами с энергией 6.2 эВ, 5.9 эВ, 5.64 эВ, отнесли к излучению примеси Mn^{2+} . Полосы излучения соответствующие примеси возбуждаются в области прозрачности матрицы при 3.5 и 3.7 эВ.

В работе авторов [6] в кристаллах $ZnS:Mn$ обнаружены полосы излучений, возникающие в двух спектральных областях: от 3.6 эВ, 3.14 эВ, 2.95 эВ, 2.66 эВ до 2.5 эВ. Эти полосы излучения соответствуют ионам Mn^{2+} возле неизвестных структурных дефектов. Предполагается,

что энергия рекомбинационных процессов на дефектах передается примесям Mn^{2+} . Вторая группа полос излучения при 2.22 эВ, 2.14 эВ, 2.06 эВ относится к примесям Mn^{2+} расположенных в междоузельных положениях возле структурных дефектов решетки. Эти полосы излучения возбуждаются при энергии 3.5 эВ, 2.97 эВ, 2.65 эВ и 2.5 эВ в области прозрачности матрицы. В настоящей работе исследована природа полос излучения и формирование электронно-дырочных центров захвата в кристалле $K_2SO_4 - Mn$.

Объекты и методы исследования

Объектом исследований в данной работе являются образцы кристаллов и порошков (осч. 99.99%) K_2SO_4 с примесью марганца Mn^{2+} ($K_2SO_4 - Mn^{2+}$). При получении образцов методом осаждения использовались нитраты калия и марганца, сульфат аммония (Sigma-Aldrich, Merck). При синтезе $K_2SO_4 - Mn^{2+}$ нитраты калия и марганца растворены в 100 мл деионизированной воды на магнитной мешалке в течении 1 часа при температуре 35 °С. После добавлено 200 мл этанола. На конечном этапе синтеза по каплям добавлен в стехиометрическом количестве растворенный сульфат аммония.

Полученный раствор центрифугировали и сушили при температуре 100 °С в течение 24 ч.

Полученные кристаллографические порошки подвергались отжигу в атмосфере аргона в течении 1 ч при 700°С. Кристаллы исследовались на термоактивационном комплексе, позволяющий измерять спектры излучения, возбуждения и фосфоресценции при возбуждении фотонами с энергией 6.2-5.5 эВ, рентгеновским излучением в широкой области температур 80-300 К.

Регистрация излучения проводилась через монохроматор МДР-41 с помощью ФЭУ 1Р28 (Hamamatsu, Japan). Спектр возбуждения исправлен на спектральное распределение интенсивности возбуждающего излучения.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлен спектр излучения кристалла порошка $K_2SO_4 - Mn$ при 300 К при возбуждении фотонами с энергией 5.9 эВ (кривая 1) и 5.6 эВ (кривая 2).

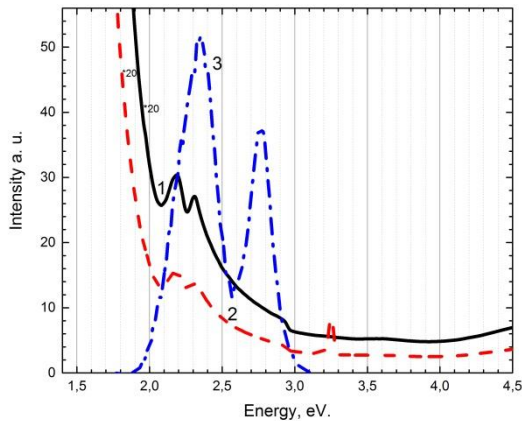


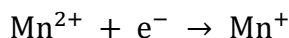
Рис. 1. Люминесценция $K_2SO_4 - Mn$ возбужденного фотонами с энергией 1 – 5.9 эВ; 2 – 5.6 эВ при 300 К; 3 – фосфоресценция
Fig. 1. Luminescence of $K_2SO_4 - Mn$ excited by photons with energies of 1 – 5.9 eV; 2 – 5.6 eV at 300K; 3 – Phosphorescence

Из рис. 1 видно, что появляются полосы излучения при 2.75 эВ, 2.5 эВ, 2.33 эВ, 2.10 эВ. Измерен спектр возбуждения полосы излучения 2.75 эВ при 80 К и 300 К. Измерение показало, что полоса излучения 2.75 эВ возбуждается при энергиях фотона 6.2 эВ, 5.9 эВ, 4.77 эВ, 3.59 эВ, 3.35 эВ, 3.18 эВ. Также измерен спектр возбуждения для полосы излучения 2.33 эВ при 80 К и 300 К. Показано, что полоса излучения 2.33 эВ возбуждаются при энергии фотона 6.2 эВ, 5.9 эВ, 4.77 эВ, 3.59 эВ, 3.35 эВ, 3.18 эВ и 2.80-2.75 эВ.

На следующем этапе был измерен спектр возбуждения для полосы излучения 2.10 эВ при 80 К и 300 К. Показано, что полоса излучения 2.1 эВ возбуждается при энергиях фотона 6.2 эВ, 5.9 эВ, 4.77 эВ, 3.59 эВ, 3.35 эВ, 3.1–3.18 эВ, 2.8–2.75 эВ, 2.53 эВ. Измерен также спектр возбуждения полосы излучения 1.96 эВ при 80 К. Показано, что полоса излучения при 1.96 эВ возбуждается при энергии фотона 4.77эВ, 3.60 эВ, 3.5 эВ, 3.06 эВ, 2.80 эВ, 2.4–2.5 эВ. На рис. 1 (кривая 3) представлен спектр фосфоресценции кристалла

$K_2SO_4 - Mn$ облученного рентгеновскими лучами при 80 К в течение 15 мин. Из рисунка 1 (кривая 3) можно видеть, что в спектре фосфоресценции проявляются почти все основные полосы излучения, которые создавались в облученном фотонами с энергией 5.9-6.2 эВ при 80-300 К кристаллическом порошке $K_2SO_4 - Mn$. Экспериментальные факты означают, что полосы рекомбинационных излучений, создаваемые фотонами при возбуждении в фундаментальной области спектра при 2.75 эВ, 2.33 эВ, 2.1 эВ и 1.96 эВ относятся к электронно-дырочным центрам захватов. При возбуждении кристаллов $K_2SO_4 - Mn$ в фундаментальной области возникают электронно-дырочные пары, т.е. собственные электронные возбуждения. На рис. 1 показано, что при возбуждение фотонами с энергией 5.9 эВ (кривая 1) и 5.6 эВ (кривая 2) возникают две группы полос излучения: первая при 2.75 эВ и вторая 2.3 эВ, 2.1 эВ, 1.96 эВ. Например, в кристалле $ZnS:Mn$ при возбуждении в фундаментальной области спектра появляются аналогичные группы полос излучения. Измеренные спектры возбуждения показывают, что первая группа полос 2.75 эВ возбуждаются в спектральной области 5.9-6.2 эВ и 4.77эВ, 3.59 эВ, 3.35 эВ, 3.18 эВ. В фундаментальной области кристалла K_2SO_4 при 6.2 эВ и 5.9 эВ, а также в области прозрачности матрицы K_2SO_4 от 4.77эВ до 3.18 эВ возбуждаются полосы излучения 2.75 эВ и 2.33 эВ. Вторая группа полос излучений при 2.1 эВ и 1.96 эВ возбуждаются почти в той же спектральной области, но с незначительным отклонением спектрального положения. На рис. 1 (кривая 3) представлена фосфоресценция кристалла $K_2SO_4 - Mn$ после облучения рентгеновскими лучами при 80 К. В спектре фосфоресценции проявляются все четыре полосы рекомбинационного излучения, которые возникают в процессе возбуждения кристалла $K_2SO_4 - Mn$ фотонами с различной энергией. Выявление этих четырех полос излучения при 2.75, 2.33, 2.1 и 1.96 эВ в спектре фосфоресценции

указывает, что на создание в кристалле $K_2SO_4 - Mn$ электронно-дырочных центров захвата возле примесей Mn^{2+} следует по реакции:



Центры захвата $Mn^+ - SO_4^-$ в кристаллической решетке располагаются на разных энергетических расстояниях возле различных собственных кристаллических дефектов кристалла. Предполагается, что возникновение четырех полос рекомбинационных излучений и спектра фосфоресценции в кристалле $K_2SO_4 - Mn$ связывается с анизотропическими свойствами кристалла K_2SO_4 , как в кристалле ZnS [2]. В этих кристаллах возникают двойникование и образование центров захватов в кристаллической решетке с разными энергетическими состояниями в зависимости от кристаллографического направления. Поэтому в облученных кристаллах K_2SO_4 и ZnS примесями Mn^{2+} образуются несколько типов электронно-дырочных центров захватов, которые возбуждаются в широкой спектральной области и передают энергию примесям Mn^{2+} расположенного возле таких нарушенных кристаллической решетки. Таким образом, при возбуждении в фундаментальной области кристалла фотонами с энергией 6.2-5.9 эВ: возбуждается примесь Mn^{2+} , а также создаются электронно-дырочные центры захвата с энергетическим расстоянием 4.77 эВ, 3.59 эВ, 3.35 эВ, 3.18 эВ при захвате электронов ионами Mn^{2+} и локализацией дырки в виде SO_4^- радикала возле различных дефектов решетки.

Заключение

В кристалле $K_2SO_4 - Mn$ впервые обнаружены две группы рекомбинационных излучений, связанные с примесными ионами Mn^{2+} при 2.75, 2.33, 2.1, 1.96 эВ. На основе измерений спектров возбуждения групп излучений предполагается, что первая группа

излучения связана с люминесценцией Mn^{2+} , расположенного в узле решетки возле различных дефектов, вторая группа излучений связана с люминесценцией Mn^{2+} в междоузельных положениях кристаллической решетки. На основе измерения спектров фосфоресценции предполагается, что обнаруженные группы излучений связана с рекомбинацией электронов с дырками на созданных центрах захватов возле примесей Mn^{2+} .

Благодарность

Эти исследования были финансированы Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант IRN AP09259303).

Библиографические ссылки

1. Maghrabi M., Karali T., Townsend P.D., Lakshmanan A.R. Luminescence spectra of $CaSO_4$ with Ce, Dy, Mn and Ag codopands. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2000; 33(5): 477-484.
2. Балтабеков А.С., Ким Л.М., Тагаева Б.С. Влияние ионов марганца на рекомбинационную люминесценцию в кристаллах фосфата калия. *Вестник Карагандинского университета* 2006; (2): 4-8.
3. Балтабеков А.С., Тулегулов А.Д., Ким Л.М. Влияние ионов переходных металлов на накопление радиационных дефектов в сульфатах калия. *Вестник Карагандинского университета* 2009; (4): 12-16.
4. Kudryavtseva I., Azmaganbetova Z.A., Kerikmäe M., Liblik P., Lushchik A., Maaros A., et al. Luminescence of pure and doped $CaSO_4$. Editor: Andris Sternberg. International Conference on Functional materials and nanotechnologies (March 31-April 3, 2009), Institute of Solid State Physics, University of Latvia., Riga, Latvia. 2009. P. 24.
5. Nurakhmetov T.N., Salikhodzha Zh.M., Zhangylyssov K.B., Zhunusbekov A.M., Kainarbay A.Zh., Daurenbekov D.H., et al. Energy transfer of intrinsic electronic excitation to impurities in the $CaSO_4 - Mn$ crystal. *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials* 2021; 5(1): 31-38.
6. Bacherikov Yu.Yu., Zhuk A.G., Optasyuk S.V., Okhrimenko O.B., Kardashov K.D., et al. The factors influencing luminescent properties of $ZnS:Mn$ obtained by the method of one-stage synthesis. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and*

Optoelectronics 2012; 15(3): 239-246.

References

1. Maghrabi M., Karali T., Townsend P.D., Lakshmanan A.R. Luminescence spectra of CaSO_4 with Ce, Dy, Mn and Ag codopands. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2000; 33(5): 477-484.
2. Baltabekov A.S., Kim L.M., Tagaeva B.S. Vliyaniye ionov margantsa na rekombinatsionnyuyu lyumimestsentsiyu v kristallakh fosfata kaliya. *Vestnik Karagandinskogo Universiteta* 2006; (2): 4-8 (In Russian).
3. Baltabekov A.S., Tulegulov A.D., Kim L.M. Vliyaniye ionov perekhodnykh metallov na nakopleniye radiatsionnykh defektov v sul'fatakh kaliya. *Vestnik Karagandinskogo Universiteta* 2009; (4): 12-16 (In Russian).
4. Kudryavtseva I., Azmaganbetova Z.A., Kerikmäe M., Liblik P., Lushchik A., Maaros A., et al. Luminescence of pure and doped CaSO_4 . Editor: Andris Sternberg. International Conference on Functional materials and nanotechnologies (March 31-April 3, 2009) Institute of Solid State Physics, University of Latvia Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia. 2009. P.24
5. Nurakhmetov T.N., Salikhodzha Zh.M., Zhangylyssov K.B., Zhunusbekov A.M., Kainarbay A.Zh., Daurenbekov D.H., et al. Energy transfer of intrinsic electronic excitation to impurities in the $\text{CaSO}_4 - \text{Mn}$ crystal. *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials* 2021; 5(1): 31-38.
6. Bacherikov Yu.Yu., Zhuk A.G., Optasyuk S.V., Okhrimenko O.B., Kardashov K.D., et al. The factors influencing luminescent properties of ZnS:Mn obtained by the method of one-stage synthesis. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics* 2012; 15(3): 239-246.