

ӘОК 538.915

K₂SO₄ КРИСТАЛЫНЫҢ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯСЫ

Нұрлыбек Азамат Мейірбекұлы

nurlybekazamat@mail.ru

Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ студенті, Нұр–Сұлтан, Қазақстан
Ғылыми жетекшісі – Салиходжа Ж.М.

Кіріспе

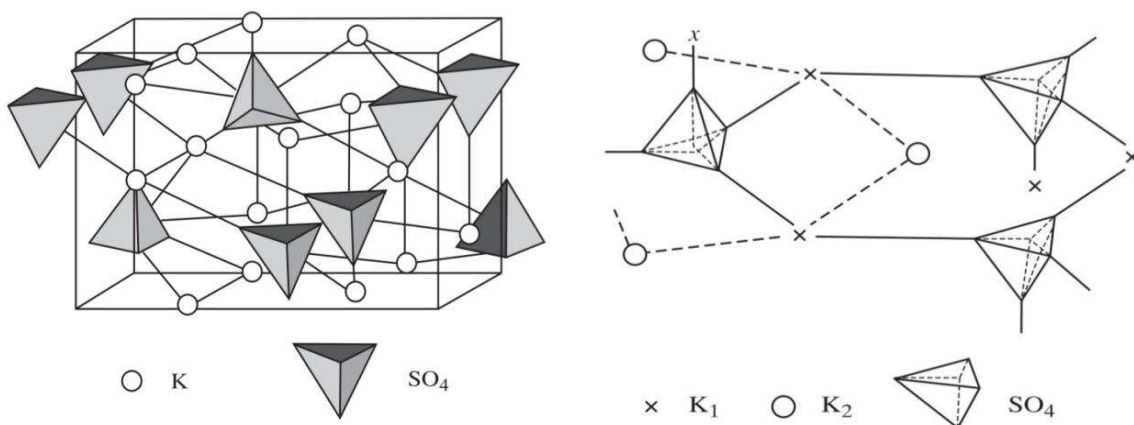
Қатты дене физикасының өзекті мәселелерінің бірі радиацияға сезімтал, тиімді дозиметрлік материалдарды зерттеу. Дозиметрлік материалдар мен люминофорлардағы электрондық козулардың (ЭҚ) релаксациялық процесстерін білу оларды дайындау технологияларын игеруге мүмкіндік береді. Сілтілік және сілтілікжер металл сульфаттарының термолюминесцентті дозиметрлер, люминофор және детекторлар ретінде практикалық қолданылуы сыртқы сәулеленуден кейін ЭҚ-дың релаксациясының ерекшеліктеріне байланысты. ЭҚ-дың релаксациясы екі жолмен жүруі мүмкін: электрон-

кемтіктік жұптың тура рекомбинациясы кезіндегі сәулелік ыдырау; электрон-кемтіктік жұптың рекомбинациясы кезінде радиациялық ақау тудыратын сәулелік емес ыдырау. Сәулелік және сәулелік емес ыдырау кезінде электрон-кемтіктік жұп кристалдың энергетикалық құрылымына байланысты. Сәулелік емес ыдырау радиациялық ақауларды тудырады, яғни вакансия немесе түйінаралық атомдар мен иондардың пайда болуына алып келеді. Кристалдардағы радиациялық ақауларды анықтап, оларды зерттеу үлкен практикалық маңызға ие. Кристалдардағы радиациялық ақаулардың пайда болу типін, олардың түрленуін және термиялық тұрақтылығын, сондай-ақ, кристалдардағы радиациялық ақаулардың материал қасиетіне әсерін білу, радиацияға төзімді материалдардың жасалуына мүмкіндік береді.

Көптеген зерттеушілер аймақтық есептеулер мен шағылу және жұту спектрлерін өлшеу нәтижелеріне сәйкес сілтілік және сілтілікжер металдардың сульфаттарын кең аймақты диэлектриктерге жатқызады. Алайда кейбір сульфаттардың дәлірек зерттелуі K_2SO_4 кристалы үшін шағылу спектрінің 4,4 эВ-қа дейін созылатынын көрсетті[1]. [2] мақалада калий сульфатының шағылу спектрлері мен люминесценциясы төмен температурада зерттелген. 4,2 К-де K_2SO_4 рентгенлюминесценциясының спектрі 3,8 эВ интенсивті қысқа толқынды жолақтан және 3,1 эВ, 2,3 эВ ұзын толқынды жолақтан тұратындығы анықталған. Екі жолақтың да люминесценция қарқындылығының температуралық тәуелділігі 4,2÷150 К температура аралығында ұқсас болып келеді[3]. Калий сульфатында сәулелену кезінде жүретін процестерді зерттеу осы топқа жататын кристалдар үшін K_2SO_4 -кристалын модельдік кристалл ретінде қарастыруға мүмкіндік береді.

Зерттеу нысанының физика-химиялық қасиеттері

Калий сульфаты (K_2SO_4) – $T = 25^\circ C$ бөлме температурасында $D_{2h}^{16} = P_{nma}$ орторомбылық кеңістіктік топқа жатады және тор параметрлері $a = 7,476 \text{ \AA}$, $b = 10,071 \text{ \AA}$ және $c = 5,763 \text{ \AA}$ болатын элементар ұяшықта төрт формулалық бірлік орналасады. $T_t \approx 587^\circ C$ -қа қыздырғанда калий сульфаты $a = 5,92 \text{ \AA}$ және $c = 8,182 \text{ \AA}$ ($640^\circ C$ -та өзгереді) мәндеріне тең $D_{6h}^4 = P_6/mmc$ гексагональдық кеңістіктік топқа айналады және SO_4^{2-} тетраэдрда оттегі жартылай орналасады, тетраэдрда S–O арақашықтығы шамамен 0,15нм (1-сурет).



1-сурет – Элементар ұяшықтар[4]

2-сурет – Негізгі құрылымдық мотив[4]

K^+ иондары кристалда екі эквивалентті емес K_1 және K_2 позицияларында орналасады. Координациялық сандары K_1^+ үшін 10 және K_2^+ үшін 9-ға тең. Катиондық түйін көлемі $V_{K_1} > V_{K_2}$. K_2SO_4 кристалды құрылымының негізгі құрылымдық мотиві ab жазықтық ұяшықтарының негізіне параллельді тор құратын графиттегі көміртегіге ұқсас алты бөлшекті сақина болып табыланы (2-сурет). Әрбір сақина көлденең орналасқан үш K_1^+ және үш SO_4^{2-} -ден тұрады[4]. Жоғары T температуралы гексагональды фаза α - K_2SO_4 деп аталады, ал

ромбылық фаза β - K_2SO_4 деп аталады. K_2SO_4 кристалы бөлме температурасы кезінде $a_0 = 5.763(2)$, $b_0 = 10.071(4)$ және $c_0 = 7.476(3)$ элементар ұяшықты P_{mcn} кеңістіктік тобында кристалданады. Басқа авторлар K_2SO_4 кристалының α - β өтулерін сәйкесінше $592^\circ C$ немесе $612^\circ C$ -тарда зерттеді, алайда бұл зерттеулер қоспасыз K_2SO_4 орнына қоспалар арқылы орындалды. Монокристалдардағы электрөткізгіштігін өлшеуде өту температурасының диапазоны 3 К-ге дейін созылады, $586,9^\circ C$ -та жылыту болған жағдайда және $581,5^\circ C$ -та 54 К жылулық гистерезиспен салқындату кезінде өту орын алады. Электрөткізгіштігінің және диэлектрлік өтудің температуралық тәуелділігі $587^\circ C$ шамасында кристалл жоғары температуралы α - K_2SO_4 формасына өтетіндігі анықтады[5]

Зерттеу нәтижелері

K_2SO_4 монокристалдарын өсіру

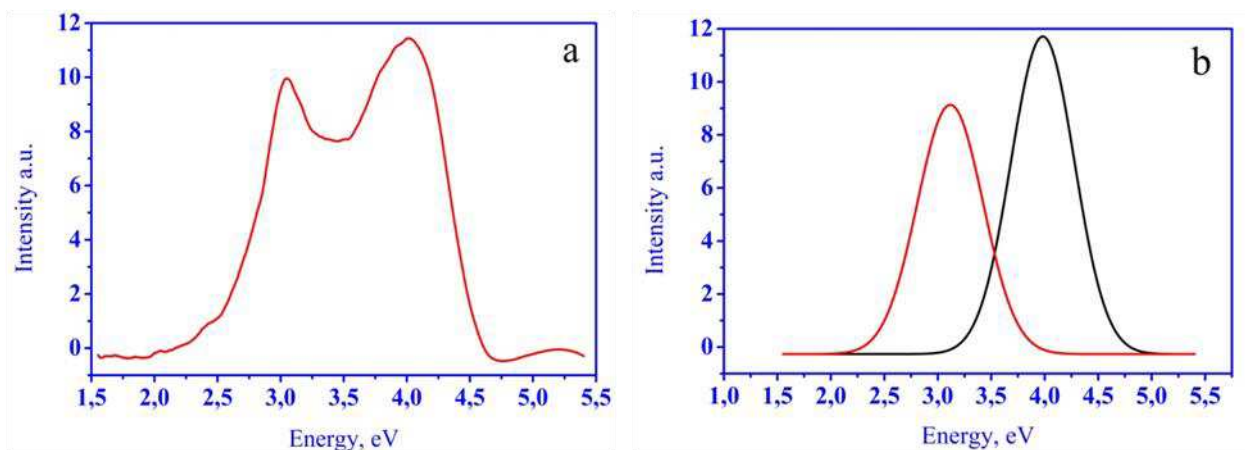
Мөлдір, түссіз K_2SO_4 монокристалдары $40^\circ C$ тұрақты температурада баяу буландыру әдісімен сулы ерітіндіден өсірілді. Ерітінді дайындау үшін калий сульфатының ұнтағы және дистилденген су қолданылды және олардың қатынасы сәйкесінше 1:4 етіп алынды. Ерітіндіні дайындау үшін алдымен дистилденген суды қайнатып алып, оның температурасы $45^\circ C$ дейін төмендеген кезде алдын ала дайындалған калий сульфатының ұнтағы қосылды. Кристалдың өсуін тездететін қоспалар пайдаланылған жоқ. Ұнтақ бірқалыпты еруі үшін магниттік араластырғыш пайдаланылды. Пайда болған ерітіндіні арнайы сүзгілер көмегімен бірнеше рет тазаладық. Нәтижесінде мөлдір ерітінді аламыз. Алынған ерітіндіні тұрақты $40^\circ C$ ұстаймыз және үнемі баяу араластырып отырамыз. Сыртқы факторлардың әсері мен температураның төмендеуі ерітіндіде тұнба түзілуіне, сонымен қатар кристалл пішінінің өзгеріске ұшырауына алып келеді. Осылай 10-15 күннен кейін 3-суретте көрсетілгендей өлшемдері 4-5 мм болатын кристалдар өседі. Өсірілген кристалдардың габитусы орторомбылық топқа жататындығын байқау қиын емес.



3-сурет – K_2SO_4 кристалдары

K_2SO_4 кристалының люминесценциясы

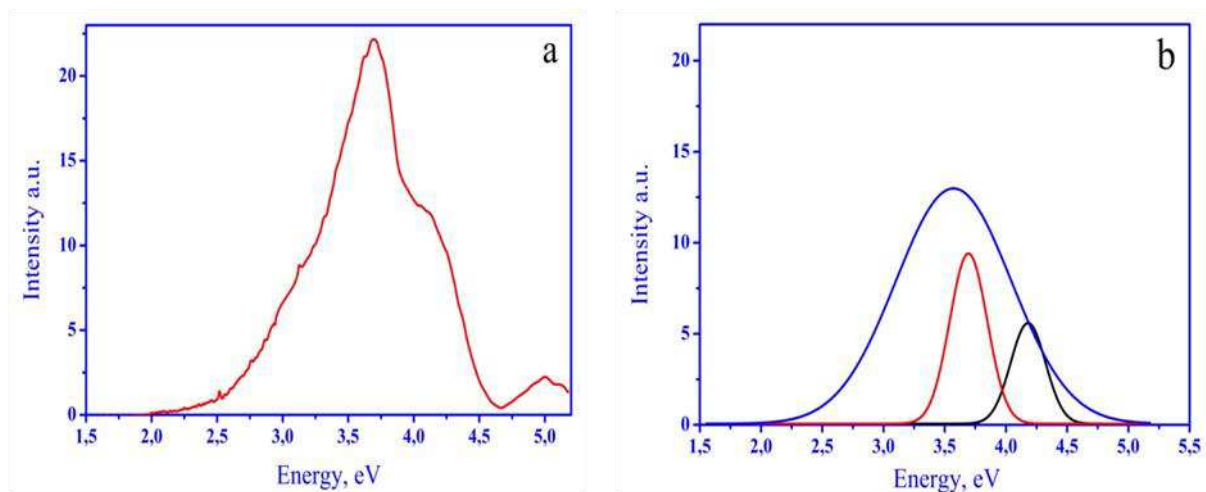
Solar CM 2203 спектрофлуориметрі көмегімен тұрақты температура мен тұрақты қысымда өсірілген K_2SO_4 кристалының люминесценциялық спектрлері өлшенді. Алынған деректер Origin 7 компьютерлік бағдарламасының көмегімен өңделген.



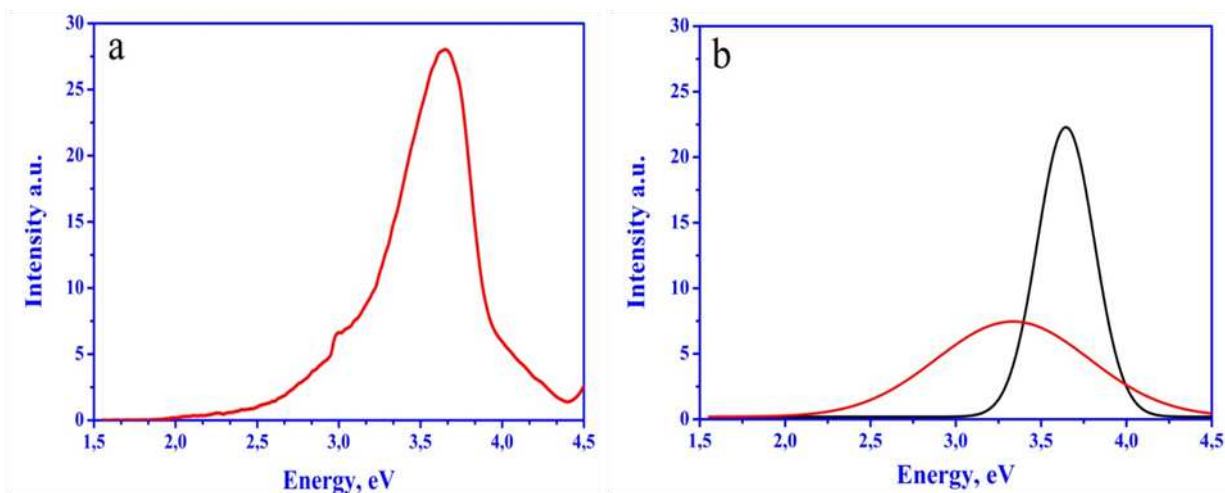
4-сурет – 6,2 эВ (200нм) энергиялы фотондармен сәулелендірілген K_2SO_4 кристалының люминесценция спектрі

4(a)-суретте K_2SO_4 кристалын энергиясы 6,2 эВ фотондармен сәулелендіргендегі люминесценция спектрі көрсетілген. Суретте максимумдары 3,1 эВ және 4 эВ болатын шыңдар айқын байқалады. 4(b)-суретте энергиясы 6,2 эВ фотондармен сәулеленген K_2SO_4 кристалының люминесценция жолақтарының Гаусс қисықтарына жіктелуі көрсетілген.

5(a)-суретте энергиясы 5,8 эВ фотондармен сәулелендірілген K_2SO_4 кристалының люминесценция спектрі көрсетілген. Люминесценция спектрінен максимумдары 3,5 эВ, 3,7 эВ және 4,2 эВ болатын шыңдар байқалады. 5(b)-суретте энергиясы 5,8 эВ фотондармен сәулеленген K_2SO_4 кристалының люминесценция жолақтарының Гаусс қисықтарына жіктелуі көрсетілген.



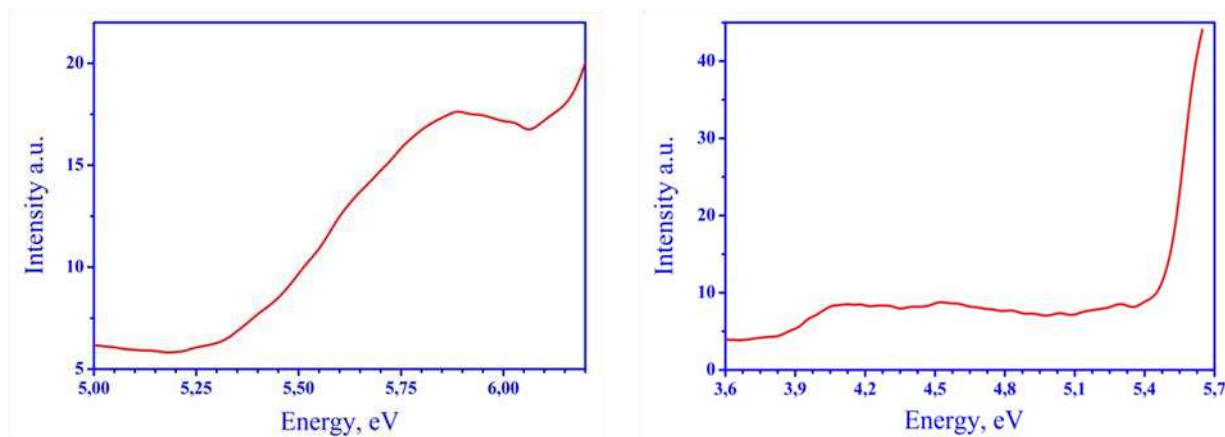
5-сурет – Энергиясы 5,8 эВ (215нм) фотондармен сәулеленген K_2SO_4 кристалының люминесценция спектрі



6-сурет – Энергиясы 5,5 эВ (228нм) фотондармен сәулеленген K_2SO_4 кристалының люминесценция спектрі

6(a) – суретте энергиясы 5,5 эВ фотондармен сәулелендірілген K_2SO_4 кристалының люминесценциясы көрсетілген. Люминесценция спектрінен максимумдары 3,3эВ, 3,6эВ болатын шыңдар айқын көрінеді. 6(b)-суретте энергиясы 5,5эВ фотондармен сәулелендірілген кристалдың люминесценциясы Гаусс қисықтарына жіктелуі көрсетілген.

7- суретте K_2SO_4 кристалының 4 эВ және 3эВ энергиялы сәулелену жолқтары үшін козу спектрлері көрсетілген. Сурет бойынша энергиясы 4 эВ сәулелену жолағының козу спектрінің 5,2 эВ пен 5,9 эВ энергия фотондарымен қоздырғанда байқалады. Энергиясы 3 эВ сәулелену жолағының козу спектрі 5,4 эВ және 5,6 эВ аралығында байқалады.



7-сурет – Энергиясы 4эВ және 3эВ сәуле жолақтарының козу спектрі

Қорытынды

Тұрақты температурада баяу буландыру әдісі арқылы сулы ерітіндіден K_2SO_4 кристалдары өсірілді. Энергиясы 5,8 эВ және 6,2 эВ фотондармен сәулелендірілген K_2SO_4 люминесценция спектрінің 3,1эВ, 4эВ және 3,5-4,2 эВ сәуле жолақтары байқалды. Жоғары энергиялы сәуле жолақтары 3,5÷4,2 эВ электрондарды эквивалентті емес орналасқан SO_4^- кемтіктермен рекомбинациясы нәтижесінде пайда болады. Ал, энергиясы 3-3,5 эВ болатын сәуле жолақтары электрондық қармау орталықтарының өздігінен қармалған кемтіктермен рекомбинациясына байланысты. Энергиясы 4эВ және 3эВ сәуле жолақтарының козу

спектрлері K_2SO_4 кристалының рұқсат етілмеген аймағының ені шамамен 5,2 эВ екендігін көрсетеді.

Қолданылған әдебиеттер тізімі

1. Нурахметов Т.Н., Жунусбеков А.М., Салиходжа Ж.М., Кайнарбай А.Ж., Бекмырза К.Ж., Дауренбеков Д.Х., Жанылысов К.Б., Наурызбаев К.Е., Елшенбек М.Б., Люминесценция и радиационные дефекты в сульфатах щелочных и щелочноземельных металлов при возбуждении низкоэнергетическими фотонами. //Материалы XIII международной научной конференции «Физика твердого тела», посвященной 20-летию Евразийского Национального университета имени Л.Н. Гумилева. Астана. 2016. – С. 22.

2. Plehanov V.G., Osminin V.S. Issledovanie spektrov otrazhenija i ljuminescencii sul'fata kalija pri nizkoj temperature. //Optika i spektroskopija. – Т. XXXVIII. – 1975. вып. – р. 120 .

3. Нурахметов Т.Н., Салиходжа Ж.М., Жунусбеков А.М., Кутербек К.А., Кайнарбай А.Ж., Дауренбеков Д.Х., Жанылысов К.Б., Нурланова М.С., Шульденов С. Природа рекомбинационной люминесценции кристалла K_2SO_4 . //Вестник ЕНУ часть II. 2017. - С. 24.

4. Гнатюк В.С., Мурашова З.Ф. О природе полос поглощения в кристаллах K_2SO_4 , активированных ионами таллия. //Вестник южного научного центра. Том 10. № 3. 2014. – С. 18.

5. Bin Anooza S., Bertramb R., Klimmb D.. The solid state phase transformation of potassium sulfate. //Solid State Communications 141. 2007. – р. 497.