

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ LiKSO_4 НА РЕКОМБИНАЦИОННУЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ

Рассмотрены результаты исследований влияния полиморфных фазовых переходов на рекомбинационную люминесценцию в кристаллах LiKSO_4 . Установлено, что перестройка кристаллической решетки оказывает влияние на рекомбинационную люминесценцию посредством изменения энергии ее термической активации. Показано, что полиморфный фазовый переход может быть использован для получения дополнительной информации о протекании в кристаллах радиационно-стимулированных процессов в рамках традиционных методов исследований.

Кристаллы LiKSO_4 относятся к группе кристаллов с ионно-ковалентным характером химической связи. Ковалентная связь реализуется в тетраэдрическом анионе. Особенностью LiKSO_4 является наличие в температурном диапазоне 80-300К двух полиморфных фазовых переходов: при 180К и 250К в режиме нагревания [1]. В настоящее время нет общепринятой модели фазовых переходов в кристалле LiKSO_4 . Считается, что они связаны либо с перескоком ионов лития по неэквивалентным узлам, либо с поворотами тетраэдрических анионов на определенный угол [1]. Данное соединение относится к широкозонным диэлектрическим материалам. Оценка ширины запрещенной зоны составляет 8-9 эВ [2].

При перестройке кристаллической решетки наблюдаются изменения оптических, люминесцентных, электрофизических свойств кристаллов. Например, в аммонийно-галоидных кристаллах изучено влияние полиморфных фазовых переходов на свойства примесных центров свечения [3]. Измерения диэлектрической проницаемости являются одним из стандартных методов изучения полиморфных фазовых переходов.

В данной статье рассмотрены некоторые аспекты влияния структурных фазовых переходов на рекомбинационную люминесценцию в кристаллах LiKSO_4 .

Выбор объектов исследования обусловлен не только наличием в удобном температурном диапазоне двух полиморфных фазовых переходов, простотой получения монокристаллов, но и имеющимися аналогиями между LiKSO_4 и K_2SO_4 . Последний с точки зрения протекания радиационно-стимулированных процессов является наиболее изученным.

Монокристаллы LiKSO_4 были выращены из насыщенного равномольного водного раствора сульфата калия и лития при температуре 40°C, т.е. по взятой из работы [4] методике. Рентгенофазовый анализ показал, что полученные кристаллы представляют собой однофазное соединение.

Изучение рекомбинационной люминесценции в монокристаллах LiKSO_4 проводилось в температурном интервале 80-350К, в диапазоне длин волн 200-800 нм. В качестве источника ионизирующей радиации использовался рентгеновский аппарат УРС-55а. Дозы облучения определялись с помощью химического ферросульфатного дозиметра Фрике [5].

Полученные монокристаллы были прозрачны во всем оптическом диапазоне. После облучения рентгеновскими квантами при температуре жидкого азота они не окрашиваются. Отсутствие радиационно-наведенных полос оптического поглощения в области прозрачности кристаллов существенно ограничивают возможности применения оптических методов исследования.

Для чистых монокристаллов литий-калий сульфата нами были измерены кривые термостимулированной люминесценции (ТСЛ). На рис. 1 приведена кривая ТСЛ для кристалла LiKSO_4 . Получена достаточно сложная картина, имеющая максимумы рекомбинационного свечения при 125К, 150К, 205К, 260К. Кроме того, в области 170К-180К наблюдается возрастание люминесценции, сопровождающееся стохастическими выбросами интенсивности. Последний пик свечения является сложным, поскольку на высокотемпературном крыле имеется «плечо», которое свидетельствует о наличии еще одного пика ТСЛ

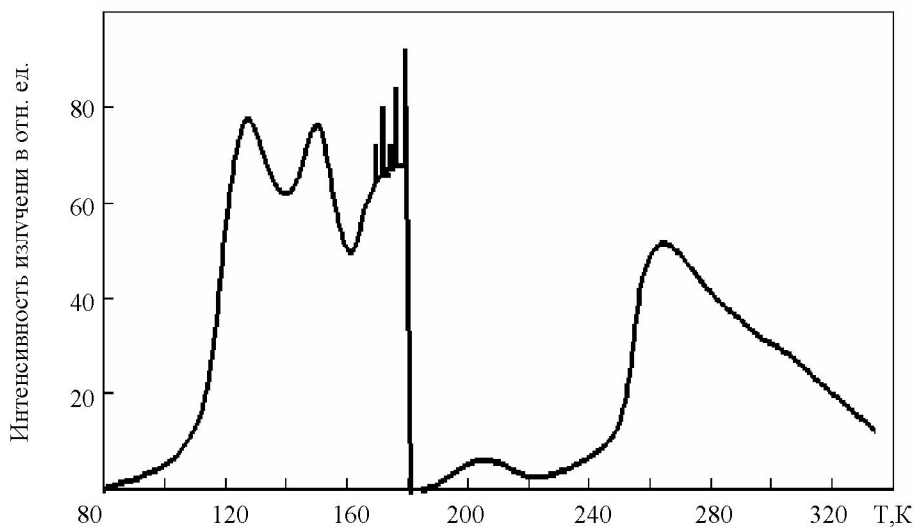


Рис. 1. Кривая ТСЛ LiKSO_4 . Доза облучения 150 кГр.

с меньшей светосуммой и сильно перекрывающегося с люминесценцией при 260К.

Вид кривой ТСЛ на рис. 1 выявляет ряд аномалий в температурных областях 180К и 250К. При 180К интенсивность рекомбинационной люминесценции резко падает до нуля, с другой стороны при 250К наблюдается аномально резкое возрастание интенсивности рекомбинационного свечения. Температурное положение этих аномалий хорошо совпадают с температурами полиморфных фазовых переходов в кристаллах LiKSO_4 . Поэтому вполне естественно связать наблюдаемые явления с перестройкой кристаллической решетки.

Установлено, что изотермический отжиг при 175К кристаллов, облученных рентгеновскими квантами при температуре жидкого азота, приводит к исчезновению слабого свечения в области 205К. Светосумма пика рекомбинационной люминесценции с максимумом при 205К существенно зависит от скорости нагревания при измерениях кривых ТСЛ. Это показывает, что люминесценция в области 170-180К и 205К обусловлена одинаковыми рекомбинационными процессами. Их температурное разделение можно объяснить тем, что в результате полиморфного фазового перехода при 180К увеличивается энергия активации рекомбинационных процессов. Подобное явление наблюдалось ранее в кристаллах галоидов аммония, активированных ионами таллия [6].

Стохастические выбросы в области 170-180К повторяются от эксперимента к эксперименту.

Экспериментально установлено, что их число, интенсивности, температурное положение отдельного выброса меняются случайно. Неизменными остаются температурный диапазон их наблюдения и положение последнего. Отметим, что в необлученном кристалле этого явления нет. Следовательно, оно имеет рекомбинационный характер. Вспышки рекомбинационной люминесценции в области температур 170-180К в кристаллах LiKSO_4 и их стохастический характер объясняются, если предположить, что структурному фазовому переходу при 180К предшествует образование “зародышей” новой фазы. Фазовый переход при 180К является фазовым переходом первого рода и сопровождается выделением тепла [1, 7]. Тогда становится понятными экспериментально установленные закономерности: температурный интервал их наблюдения, случайное температурное положения каждой отдельной вспышки и случайные изменения их интенсивности свечения, неизменность температурного положения последней вспышки. Образование “зародышей” новой фазы носит случайный характер и сопровождается выделением тепла. Выделяющаяся тепловая энергия приводит к активации рекомбинационной люминесценции. Анализ литературных данных показал, что сведений об образовании “зародышей” новой фазы в кристалле LiKSO_4 в данном температурном диапазоне нет. Скорее всего, это связано с тем, что фазовые переходы в сложных сульфатах исследуются в основном по интегральным оптическим,

механическим и тепловым характеристикам кристаллов, электрофизическими методами [1]. При таком методическом подходе экспериментальные результаты несут информацию о кристалле в целом. Рекомбинационные процессы имеют отпечаток о более локальных по масштабам характеристиках кристалла, а электрооптические методы регистрации обладают высокой чувствительностью.

Выше уже указывалось, что пик термостимулированного свечения облученного рентгеновскими лучами кристалла LiKSO_4 с максимумом при 260К на низкотемпературном крыле имеют аномально резкое возрастание интенсивности. Это объясняется тем, что в результате перестройки кристаллической решетки при полиморфном фазовом переходе происходит уменьшение энергии активации рекомбинационных процессов. Рассчитать энергию активации для двух разных фаз из экспериментальной кривой ТСЛ не представляется возможным. Но это можно проверить экспериментально. В режиме охлаждения, которое достигалось регулируемой подачей в криостат паров азота, этот фазовый переход происходит при 200К [1]. При этих условиях нами кристалл LiKSO_4 облучался рентгеновскими квантами при температуре 215-220К. Измерения кривых ТСЛ показало, что светосумма в этой температурной области не накапливается. Таким образом, можно сделать вывод, что максимум высокотемпературных пиков ТСЛ для сложного сульфата лития и калия смещается в сторону более низких температур в этой кристаллической фазе. Следова-

тельно, уменьшается энергия активации рекомбинационных процессов.

Рекомбинационное свечение в области 170-180К и 205К обусловлены процессами одной природы и их температурное разделение связано с перестройкой кристаллической решетки при 180К. Это создает ситуацию, когда возможно ожидать явления «холодной» вспышки, т.е. возрастание интенсивности рекомбинационной люминесценции при понижении температуры. На рис. 2 представлен этот результат. Стрелками показаны направления изменения температуры в эксперименте. «Холодная» вспышка наблюдается, если облученный кристалл нагрет до температуры выше температуры фазового перехода, но, при этом не происходит термоотжига пика ТСЛ при 205К. Тогда в режиме охлаждения наблюдается рекомбинационная люминесценция в виде сильно асимметричного пика. Его асимметрия связана с тем, что при охлаждении происходит аномально резкое возрастание интенсивности люминесценции. Это аналогично тому, что наблюдается для пика ТСЛ также с максимумом при 260К. Этот факт, дополнительно подтверждает, что при полиморфном фазовом переходе, который имеет место при 180К и при 250К, в режиме нагревания происходит скачкообразные изменения энергий активации рекомбинационных процессов. Из рис. 2 видно, что появление «холодной» вспышки происходит при температуре немного более низкой, чем температура полиморфного фазового перехода в режиме нагревания. Это согласуется с тем, что по литературным

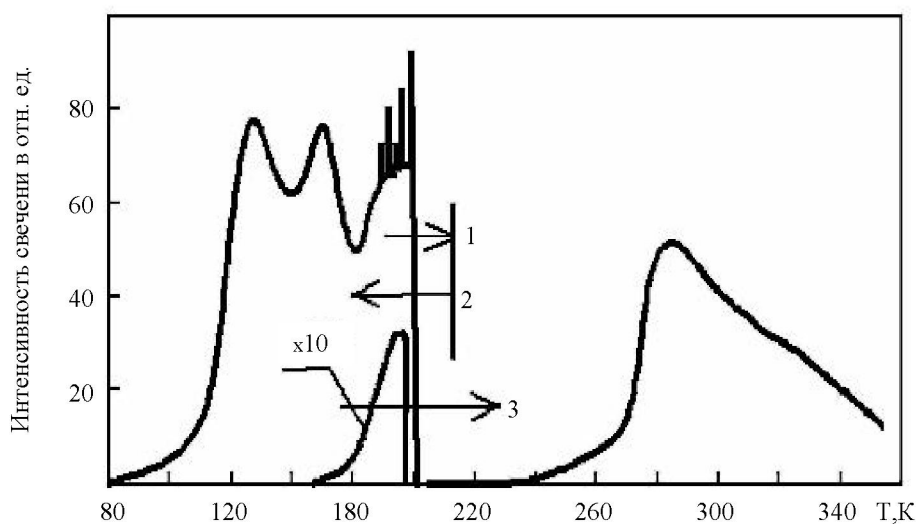


Рис. 2. «Холодная» вспышка. Цифрами указаны последовательности режимов нагревания и охлаждения

данным в режиме охлаждения этот структурный фазовый переход имеет гистерезис в пределах 5 градусов [1]. Светосумма пика ТСЛ в сложном литий-калий сульфате с максимумом при 205К небольшая и сильно зависит от скорости нагревания. При охлаждении кристалла сложного сульфата, облученного при 80К, и нагретого до 185-195К, возникающее рекомбинационное свечение полностью исчерпывает светосумму пика ТСЛ с максимумом при 205К. Если провести термоотжиг пика ТСЛ с максимумом при 205К, “холодная” вспышка не наблюдается.

Аномальный спад рекомбинационной люминесценции в области 180К и явление “холодной” вспышки наблюдаются в кристаллах $\text{Li}_{1-z}\text{K}_{1+z}\text{SO}_4$ при x до 0.15. Изменение стехиометрического

состава кристаллов приводит к понижению температуры первого полиморфного фазового перехода, что согласуется с многочисленными литературными данными. Вид кривых ТСЛ качественных изменений не претерпевает.

Пик ТСЛ при 260К в кристалле LiKSO_4 не меняет форму при увеличении дозы облучения. Это позволяет провести измерения по накоплению светосуммы в зависимости от температуры облучения без разделения на отдельные пики. На рис. 3 приведен результат по накоплению светосуммы в пиках ТСЛ в области 260К в зависимости от температуры облучения. Эти измерения проводились при неизменных параметрах рентгеновского аппарата и геометрии экспериментальной установки.

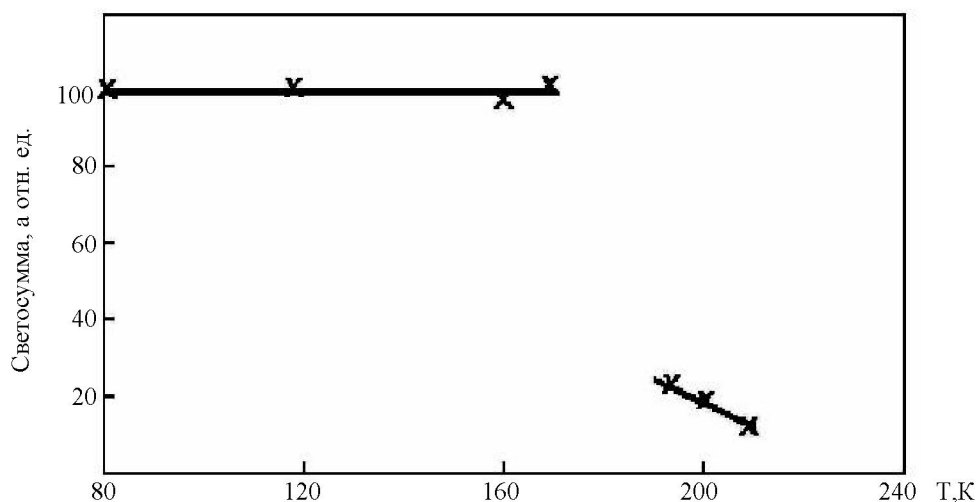


Рис. 3. Зависимость накопления светосуммы в пике ТСЛ при 260К от температуры облучения

Из рис. 3 видно, что величина накопленной светосуммы изучаемых пиков ТСЛ не зависит от температуры облучения вплоть до 180К. Выше температуры фазового перехода она скачком существенно уменьшается. Зависимость светосуммы пиков ТСЛ при 260К от температуры облучения, которая появляется после полиморфного фазового перехода, связана, вероятно, с частичным отжигом радиационных дефектов во время облучения. Такое поведение свидетельствует, что за пики ТСЛ при 260К в смешанном сульфате лития и калия ответственен распад дефектов, возникающих при преобразовании первичных. В кристаллах со сложными анионами или катионами радиационные дефекты можно условно разделить на первичные и вторичные. К первым от-

носят те дефекты, которые образуются в результате распада электронных возбуждений, вторые - в результате преобразования первых. Очевидно, что миграционные процессы являются структурно-чувствительными.

Из всех известных радиационных дефектов в сульфатах щелочных металлов вторичным является единственный - SO_3^- [8]. Это позволяет утверждать, что пики ТСЛ в области 260К обусловлены распадом этих радикалов.

Таким образом, приведенные результаты показывают, что перестройка кристаллической решетки оказывает влияние на рекомбинационную люминесценцию посредством изменения энергии ее термической активации. Полиморфный фазовый переход может быть использован для полу-

чения дополнительной информации о протекании в кристаллах радиационно-стимулированных процессов в рамках традиционных методов исследований.

Данная работа выполнена при поддержке гранта № ФИ-4.7/2006 Министерства образования и науки РК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). Новосибирск: Россия, 1993. 287 с.
2. El-Fadl A.A., Gaffar M.A., Jmar M.H. Absorption spectra and optical parameters of lithium-potassium sulphate single crystals // Physica B. 1999. 3-4. P. 403-408.
3. Кукетаев Т.А. Люминесценция и фазовые переходы в кристаллах галоидов аммония // ОиС, 1985. Т. 59, вып. 2. С. 337-341.
4. Перекалина З.Б., Смирнова Н.Л., Власова И.Н. Выращивание кристаллов $\text{KLiS}(\text{Cr})\text{O}_4$ // "Проблемы кристаллографии" Сб. науч. тр. М.: МГУ, 1976. С. 310-313.
5. Штольц В., Бернхардт Р. Дозиметрия ионизирующих излучений. Рига: Зинатне, 1982. 142 с.
6. Уйбо Л.Я. О «холодной вспышке» в фосфоре $\text{NH}_4\text{Cl-Tl}$ // Труды ИФА АН ЭССР, 1960. 11. С. 108-114.
7. Искорнев И.М., Флеров И.Н., Горев М.В., Кот Л.А.,

Гранкина В.А. Теплоемкость и фазовые переходы в кристаллах LiKSO_4 // ФТТ. 1984. Т. 26, вып. 10. С. 3199-3200.

8. Aiki K., Hukuda K. EPR study of γ -irradiated K_2SO_4 // J. Phys. Society Japan. 1969. V. 26, № 4. P. 1066-1170.

Резюме

LiKSO_4 кристалдарындағы полиморфты фазалық ауысулардың рекомбинациялық люминесценцияға әсерін зерттеу нәтижелері қарастырылған. Кристалдық тордың қайта құрылуы термиялық активтену энергиясының өзгеруі арқылы рекомбинациялық люминесценцияға әсер ететіндігі тағайындалды. Полиморфты фазалық ауысу кристалдарда радиациялы-стимулдік процестердің өтуі туралы дәстүрлі зерттеу әдістердің төңірегінде қосымша ақпарат алу үшін қолдануға болатындығы көрсетілген.

Summary

In this work the investigation results of the influence by polymorphic phase transitions to recombinational luminescence. It is established, that the reorganization of a crystal lattice renders influence to recombinational luminescence by means change of its thermal activation energy. It is shown, the polymorphic phase transition can be used for reception of the additional information about course in crystals radiation-induced processes within the framework of researches by the traditional methods.

Қарагандинский государственный

университет им. Е. А. Букетова

Поступила 20.11.07г.