

К.Т. РУСТЕМБЕКОВ

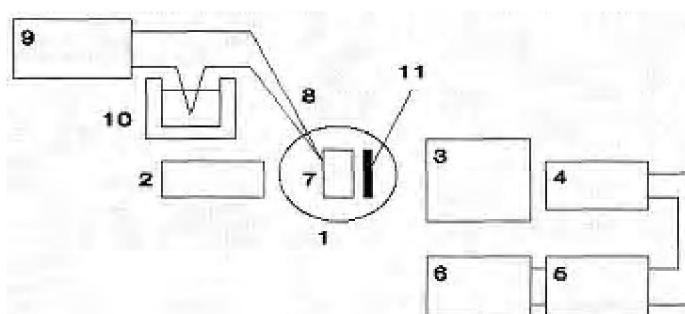
ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ и $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$

Методом термостимулированной люминесценции в интервале температур 80-300 К исследованы впервые синтезированные дителлуритоцинкат (II) натрия и диселенатокадмат (II) кальция.

Среди важнейших классов неорганических соединений, с изучением которых связано создание целого ряда уникальных практически ценных веществ, особое место занимают соединения селена и теллура. Производные селена и теллура характеризуются высокой химической активностью, что определяет перспективность синтетических трансформаций, направленных на получение новых полупроводниковых, сегнетоэлектрических и радиолюминесцентных материалов широкого спектра применения. Кроме того, иссле-

дования последних лет, проводимые в этой области химии, показали, что соединения, синтезированные с участием щелочных, переходных металлов и неметаллов, с большей долей вероятности проявляют разнообразие в физико-химических свойствах. А двойные селенаты и теллуриты s- и d-элементов в этом отношении являются малоизученными соединениями.

Цель настоящей работы – исследование новых двойного теллурита $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ и двойного селената $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$ методом термостиму-



1 – азотный криостат, 2 – рентгеновский аппарат, 3 – монохроматор, 4 – ФЭУ,
5 – усилитель постоянного тока, 6 – самописец, 7 – образец, 8 – дифференциальная термопара,
9 – цифровой вольтметр, 10 – сосуд с тающим льдом, 11 – нагреватель.

Рис. 1. Блок-схема установки для измерения кривых ТСЛ

лированной люминесценции. Соединения впервые синтезированы твердофазным и жидкофазным способами по методикам, описанным ранее [1, 2].

Измерение кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) представляет собой эффективный способ изучения рекомбинационных процессов. Рекомбинационные процессы по механизму традиционно подразделяются на электронные, дырочные и электрон-дырочные в зависимости от подвижной компоненты. Существует еще туннельный рекомбинационный процесс. Его легко отделить от остальных, поскольку интенсивность рекомбинационной люминесценции не зависит от температуры.

Метод ТСЛ является одним из основных методов исследования центров, образованных ионизирующей радиацией в кристаллах. Следует отметить, что изучение только кривых ТСЛ не дает возможности получения всей информации о микроструктуре центров в кристалле. Полной теории ТСЛ в настоящее время нет. Кривые термовысвечивания интерпретируются феноменологически на основе статистических моделей.

На рисунке 1 приведена блок-схема установки измерения спектров ТСЛ. Объект исследования помещался в криостат, охлаждался до температуры жидкого азота и облучался рентгеновскими лучами через бериллиевое окно аппарата УРС-55а. Рентгеновская трубка была с медным анодом, ток в трубке равнялся 10 мА, напряжение – 35 кВ.

Для определения поглощенных доз рентгеновского излучения нами использовался химический дозиметр. В химических дозиметрах для определения поглощенной дозы излучения используются измеримые изменения в химическом со-

ставе веществ (твердых, жидких, газообразных), вызванные ионизирующими излучением. Только небольшая часть общей энергии, переданной веществу излучением, превращается в химическую энергию. Однако для ряда радиационно-химических реакций не удалось создать условия, при которых эта доля энергии постоянна и не зависит от рода излучения и внешних влияний. Таким образом, между поглощенной дозой и измеряемой характеристикой радиационно-химической реакции существует соотношение, эквивалентное основному уравнению ионизационной дозиметрии [3].

Наиболее изученной химической дозиметрической системой является ферросульфатный дозиметр Фрике [3]. Его действие основано на радиационно-химическом окислении ионов Fe^{2+} в кислородсодержащем сернокислом растворе. В обычном исполнении стандартный раствор Фрике (плотность $c = 1,024 \text{ г/см}^3$ при 25°C) состоит из: $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ или FeSO_4 в количестве 10^{-3} M , NaCl в количестве 10^{-3} M , H_2SO_4 в количестве $0,4 \text{ M}$ и дистilledированной воды. Раствор должен быть насыщен воздухом. Облучение осуществляется в тонкостенных кварцевых или стеклянных ампулах. Показания дозиметра не зависят от мощности поглощенной дозы излучения вплоть до $10^5 \text{ Гр}\cdot\text{с}^{-1}$. Точность измерения дозиметра Фрике примерно $\pm 5\%$ [3]. Радиационно-химический выход для рентгеновского излучения $G = 15,6 \pm 0,3$, коэффициент молярной экстинкции ионов Fe^{3+} для $0,4$ моля серной кислоты при 25°C равен $2205 \pm 3 \text{ см}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{л}$.

Стандартный раствор радиационно-химического дозиметра Фрике облучался рентгеновскими лучами в тонкостенной кварцевой кювете.

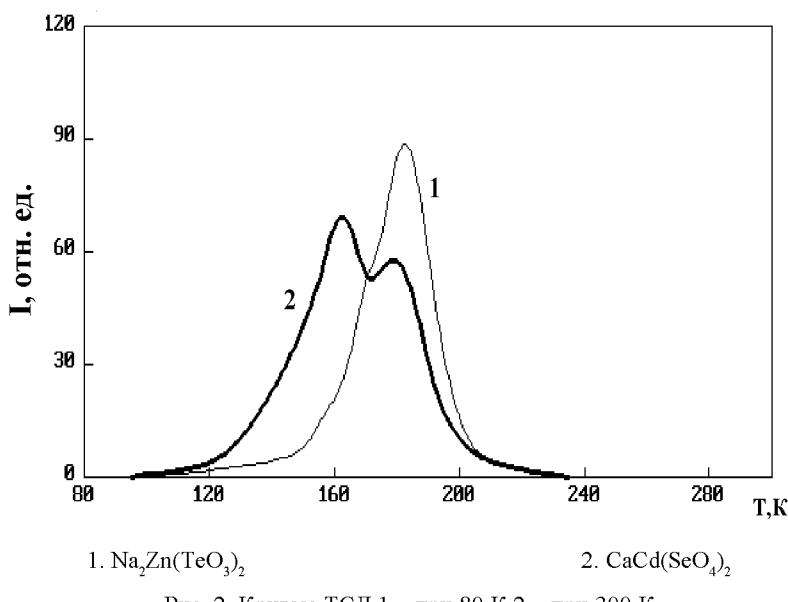
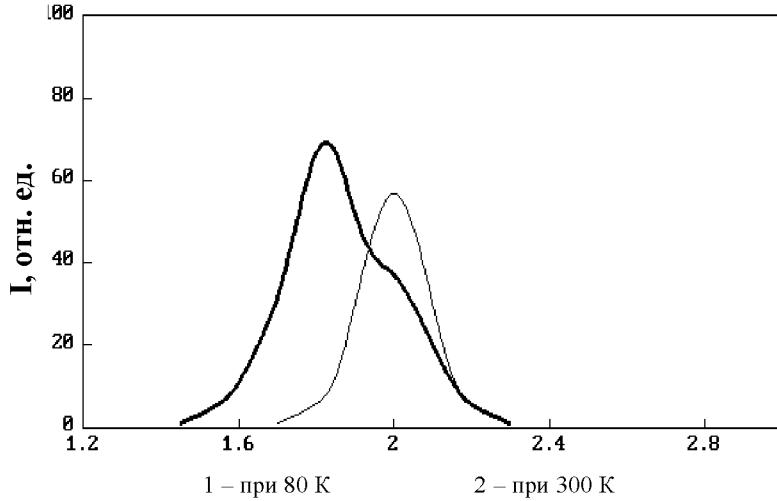


Рис. 2. Кривые ТСЛ 1 – при 80 К 2 – при 300 К

Рис. 3. Спектры рентгенолюминесценции $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$

Концентрация ионов Fe^{3+} определялась спектрофотометрически на длине волны 304 нм. Поскольку ферросульфатный дозиметр Фрике пригоден для определения поглощенной дозы излучения в диапазоне 20–400 Гр нами подбиралась соответствующая экспозиционная доза облучения. В результате проведенных измерений определено, что мощность поглощенной дозы облучения от рентгеновского аппарата УРС-55а с рентгеновской трубкой с медным анодом при напряжении 35 кВ и при токе 10 мА составляет $150 \pm 10 \text{ Гр}\cdot\text{с}^{-1}$.

При измерении кривых термовысвечивания поддерживалась постоянная скорость нагрева в 0,15 град/с, которая контролировалась с помощью дифференциальной медно-константановой термопары, один спай которой находился на образце,

другой в сосуде с тающим льдом. Сигнал с термопары подавался на цифровой вольтметр. Свечение кристаллофосфора регистрировалось фотоэлектронным умножителем ФЭУ-92 (или ФЭУ-79), сигнал которого поступал на вход усилителя постоянного тока и записывался самописцем КСП-4. Для исследования спектрального состава пиков ТСЛ использовался монохроматор МУМ, который размещался между криостатом и ФЭУ. При достижении необходимой температуры запускался двигатель, с помощью которого проводилась развертка спектра излучения по длинам волн. По этой экспериментальной схеме изменился и спектральный состав излучения рентгенолюминесценции, т.е. излучения при непрерывном возбуждении кристалла рентгеновскими лучами.

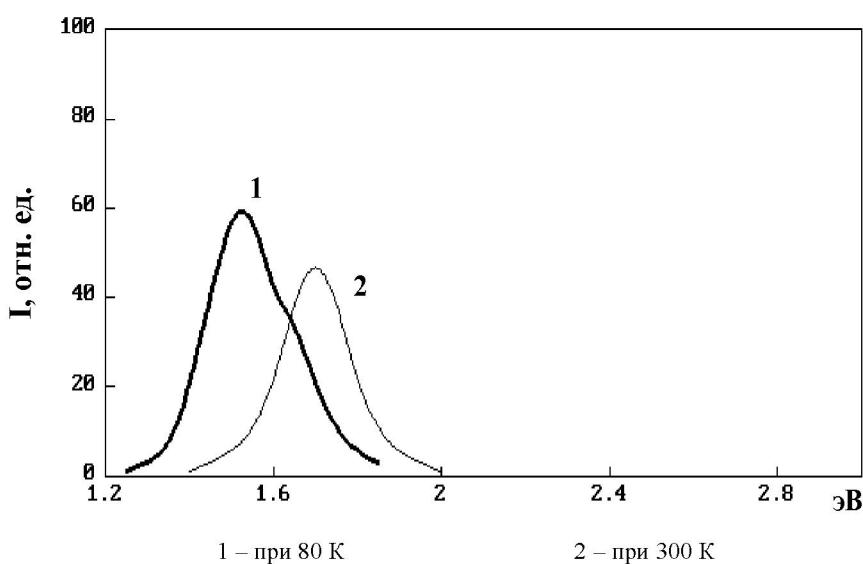


Рис. 4. Спектры рентгенолюминесценции CaCd(SeO₄)₂

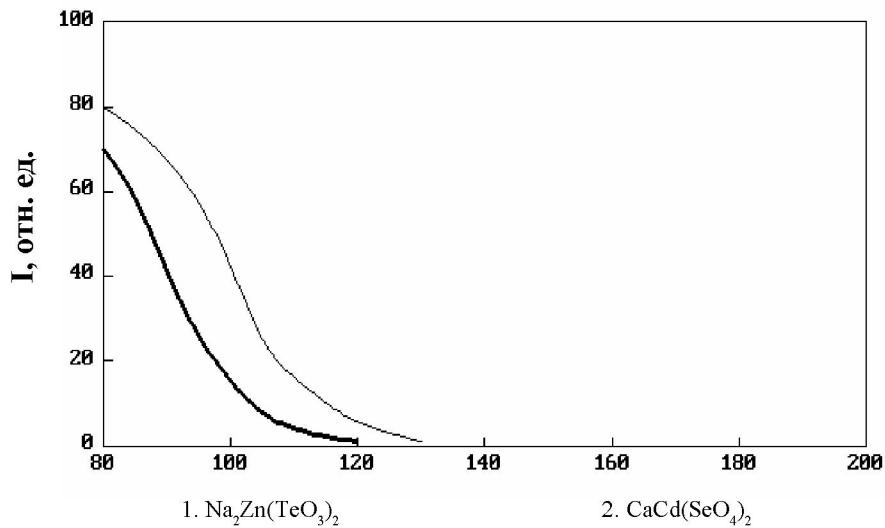


Рис. 5. Кривые температурного тушения длинноволнового излучения

На рисунке 2 представлены кривые ТСЛ для $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ (кривая 1) и $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$ (кривая 2). Доза облучения рентгеновскими лучами при 80 К в обоих случаях равнялась 50 кГр. Из рисунка видно, что у образца $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ в температурном диапазоне 80-300 К наблюдается один ярко выраженный пик рекомбинационной люминесценции с максимумом при 183 К. Форма пика этого свечения явно неэлементарна. Имеются свечения с меньшими светосуммами с максимумами в области 160 К и 170 К. У образца $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$ пики ТСЛ имеют максимумы при 155 К и 180 К. Изотермический отжиг при 150 К показал, что эти пики рекомбинационной люминесценции являются одиночными.

На рисунке 3 представлены спектры рентгенолюминесценции при 80К (кривая 1) и 300 К (кривая 2) для $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$. При 80 К наблюдается две полосы излучения с максимумами при 1,83 эВ и 2,0 эВ. При комнатной температуре одна полоса излучения исчезает.

Аналогичные измерения были проведены для $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$. При 80 К здесь также наблюдаются две полосы излучения с максимумами при 1,78 эВ и 1,70 эВ (рис. 4). Для обоих образцов характерно, что при температуре жидкого азота доминирующим излучением в спектре рентгенолюминесценции является длинноволновое, которое с повышением температуры исчезает.

На рисунке 5 представлены кривые температурного тушения длинноволнового излучения для $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ (кривая 1) и $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$ (кривая 2). Из рисунка 5 видно, что это свечение испытывает сильное температурное тушение и выше 120 К или 130 К, соответственно образцам, практически не наблюдается.

Экспериментально установлено, что в пиках ТСЛ у обоих образцов длинноволновое излучение не наблюдается. Исходя из имеющихся результатов можно предположить, что полоса излучения 1,83 эВ в $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ и 1,52 эВ в $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$ связаны с люминесценцией экситонов.

Спектр пика ТСЛ у $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ содержит только одну полосу излучения с максимумом при 2,0 эВ. Это одиночная полоса излучения наблюдается как на низкотемпературном, так и на высокотемпературном крыльях пика свечения. Спектры обоих пиков ТСЛ у $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$ также одинаковы и состоят из одиночной полосы излучения с максимумом при 1,7 эВ. Данный результат позволяет предположить, что за наблюдавшее свечение в $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ ответственен рекомбинационный процесс одной природы, имеющий несколько уровней его термической активации. Аналогично, подобное справедливо и для рекомбинационной люминесценции в $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$.

Имеющиеся результаты не позволяют установить механизм рекомбинационного процесса и природу радиационных дефектов, возникающих при облучении рентгеновскими квантами.

Кроме того, предварительные исследования электрофизических свойств (диэлектрическая

проницаемость, электросопротивление) в зависимости от температуры в интервале 300-503 К показали, что синтезированные соединения обладают полупроводниковыми и сегнетоэлектрическими свойствами.

Таким образом, теллурит $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ и селенат $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$ являются широкозонными полупроводниками, низкотемпературными люминофорами, которые могут служить как низкотемпературные детекторы или дозиметры ионизирующих излучений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Мустафин Е.С. Синтез и рентгенографическое исследование теллурита цинка-калия // Вестник Карагандинского университета. Серия Химия. 2007. №3 (47). С. 70-71.
2. Дюсекеева А.Т., Рустембеков К.Т. Синтез, строение и электрофизические свойства двойного селената кадмия // Вестник КазНУ им. аль-Фараби, серия химическая. 2007. №1 (45). С. 287-291.
3. Штольц В., Бернхардт Р. Дозиметрия ионизирующих излучений. Рига, 1982. 142 с.

Резюме

Алғашқы рет синтезделген натрий дителлуритоцинката (II) және кальций диселенатокадматы (II) 80-300 К температура аралығында термостимулденген люминесценция әдісімен зерттелді.

$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ теллуритінің және $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$ селенатының көң зоналы жартылай өткізгіштік, төменгі температуралы люминофорлық қасиет көрсететіні және олардың иондаушы сәулеленудің төменгі температуралы детекторы немесе дозиметрі бола алатыны анықталды.

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова,
г. Караганда

Поступила 1.08.2008 г.