

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ**

**ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ И
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ, ИГУ им. К. ТЫНЫСТАНОВА**

Диссертационный совет Д. 01.09.402

На правах рукописи

УДК: 535.34+535.37+
539.122+548.0 (043.3)

Мамытбеков Уланбек Кыдырович

**РАДИАЦИОННЫЕ И ПРИМЕСНЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ
KNaSO₄, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Cr⁶⁺ и Cu²⁺**

Специальность 01.04.07-Физика конденсированного состояния.

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Бишкек - 2011

Работа выполнена в Институте физико-технических проблем и материаловедения НАН КР, лаборатория Кристаллофизики; в Иссык-Кульском государственном университете им. К. Тыныстанова.

Научный руководитель: - доктор физико-математических наук, профессор Шаршеев К.Ш.
(ИГУ им. К. Тыныстанова)

Официальные оппоненты: - Член - корреспондент НАН КР
Орозобаков Т.О.
(ИФТПиМ НАН КР)

кандидат физико - математических наук Шукуров У.Ш.
(Институт А и ИТ НАН КР)

Ведущая организация: Институт электрофизики Уральского отделения РАН (г.Екатеринбург, Россия.)

Защита состоится « 9 » декабря 2011г. в 16-00 ч. на заседании диссертационного совета Д.01.09.402 при Институте физико-технических проблем и материаловедения НАН КР по адресу: г. Бишкек, 710072, проспект Чуй, 265-а

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке НАН КР.

Автореферат разослан «_____» _____ 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Урусова Т.Э.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Двойные сульфатные кристаллы являются весьма сложными модельными объектами для изучения собственных и примесных дефектов в кристаллах. Общеизвестно, что многие свойства кристаллов существенно изменяются при введении примесей, причем легирование может привести как к ухудшению, так и улучшению характеристик. До настоящего времени не существует однозначных критериев, позволяющих предсказать изменение представляющих интерес свойств легированных кристаллов при радиационном воздействии, поэтому по-прежнему важным как в научном, так и в практическом отношении, остаётся установление экспериментальных закономерностей, связанных с проявлением радиационно-стимулированных эффектов в диэлектрических кристаллах и указывающих возможные пути получения материалов с улучшенными свойствами. Особую актуальность приобретают материалы пригодные для создания оптических детекторов излучения многоцелевого назначения (для радиационного мониторинга местности, персональной клинической и аварийной дозиметрии), оптических сред для записи и хранения информации.

Интерес вызываемый в этом плане сложными сульфатами щелочных металлов обусловлен их высокой радиационной чувствительностью, явно выраженными ионными свойствами, прозрачностью в удобной для исследования области спектра, а также сравнительной легкостью синтеза.

В данной работе объектами исследования были кристаллы сложного сульфата калия-натрия с примесями Cu^{2+} и Cr^{6+} .

Связь темы диссертации с государственными программами. Работы по теме диссертации выполнялись в соответствии с темами лаборатории Кристаллофизики Институт физико-технических проблем и материаловедения НАН КР.

Цель работы: Синтез стехиометрических и нестехиометрических кристаллов KNaSO_4 с различными активаторами и исследование электронных возбуждений, радиационно-стимулированных эффектов и процессов светозапасания в этих материалах.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Выращивание монокристаллов KNaSO_4 как беспримесных так и с примесями Cr^{6+} , Cu^{2+} . Исследование кристаллохимических особенностей примесных ионов в структуре KNaSO_4 .

2. Проведение комплексных исследований спектроскопических свойств примесных и собственных оптически-активных и радиационных центров в монокристаллах KNaSO_4 .

3. Обоснование возможности использования кристаллов KNaSO_4 (с различной стехиометрией), легированных ионами переходных металлов, в качестве детекторных материалов.

4. Разработка новых сцинтилляционных и термолюминесцентных материалов на основе монокристаллов KNaSO_4 для регистрации ионизирующих излучений.

Научная новизна:

1. Впервые для беспримесного кристалла KNaSO_4 на кривых ТСЛ обнаружены пики ТСЛ с максимумами при 317 и 327 К, обусловленные ион-радикалами SO_4^- .

2. Впервые установлено, что, в кристаллах KNaSO_4 ион Cu^{2+} может замещать не только катионы K^+ , но также и ионы Na^+ , локализованные в пустотах, образованных анионами SO_4^{2-} . При этом в месте локализации катиона Na^+ происходит трансформация ближайшего окружения.

3. Впервые установлено, что полосы поглощения, наблюдаемые в спектре оптического поглощения облученных кристаллов KNaSO_4 : CrO_4^{2-} , связаны с образующимися под действием радиации ионами CrO_4^{3-} , находящимися в тетраэдрическом окружении. Комплексы CrO_4^{2-} замещают в кристаллах KNaSO_4 некоторое количество групп SO_4^{2-} . При облучении комплексы CrO_4^{2-} переходят в CrO_4^{3-} по схеме $\text{CrO}_4^{2-} + e^- \rightarrow \text{CrO}_4^{3-}$. При введении примеси образуются конкурирующие с ион-радикалами центры, которые существенно влияют на форму спектра оптического поглощения.

4. В спектре поглощения кристалла KNaSO_4 : Cu^{2+} впервые обнаружена неэлементарная полоса поглощения, имеющая основной максимум при $\lambda=848$ нм (11800 см^{-1}) и слабый пик около $\lambda=824$ нм (12000 см^{-1}). Основная полоса поглощения обусловлена переходом электронов с уровня $E_g(d_x^2-y^2)$ на возбужденный энергетический уровень ${}^2T_{2g}(d_{yz})$, а пик около 824 нм связан с переходом ${}^2E_g(d_x^2-y^2) \rightarrow {}^2T_{2g}(d_{xz})$.

5. Впервые при возбуждении синхротронным излучением ультрамягкого рентгеновского диапазона (550 эВ), в кристаллах двойных сульфатов KNaSO_4 обнаружены три интенсивных полосы люминесценции в синей, УФ и ближней ВУФ областях спектра с максимумами при 3.0, 4.7 и 6.5 эВ. Впервые измерены спектры возбуждения люминесценции образцов двойных сульфатов KNaSO_4 . Для кристаллов KNaSO_4 с примесями меди и хрома в спектре люминесценцией доминирует синее свечение.

6. При исследовании кривых термостимулированной люминесценции кристалла KNaSO_4 с примесью Cu^{2+} обнаружены пики, пригодные для использования данного кристалла в качестве рабочего вещества термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма-излучения.

Практическая значимость работы

Результаты проведенных фундаментально-прикладных исследований могут быть использованы для более глубокого понимания механизмов создания дефектов в активированных ионных кристаллах, а также для разработки новых детекторных материалов. Разработан новый неорганический сцинтиллятор для регистрации бета-излучения и электронных пучков на основ сульфатов натрия, калия, лития и меди (патент на изобретение № 2370788 (RU) от 20.10.2009 г., патентообладатели: УГТУ-УПИ (Россия) и ИФНАН КР (Кыргызская республика)). Предложено рабочее вещество для термолюминесцентных детекторов рентгеновского и гамма излучения на основе двойного K-Na-сульфата и разработан способ его получения (заявка на изобретение №2010116448 от 26.04.2010).

Положения, выносимые на защиту:

На защиту выносятся результаты систематических фундаментально-прикладных исследований радиационно-оптических свойств монокристаллов KNaSO_4 , активированных ионами Cu^{2+} и Cr^{6+} , которые сводятся к нижеследующим основным положениям

1. Обнаруженные для облученных кристаллов $\text{KNaSO}_4:\text{CrO}_4^{2-}$ в спектрах оптического поглощения полосы при 350 и 400 нм связаны с ионами CrO_4^{3-} , образующимися по схеме $\text{CrO}_4^{2-} + e^- \rightarrow \text{CrO}_4^{3-}$ и находящимися в тетраэдрическом окружении.

2. В кристаллах KNaSO_4 примесный ион Cu^{2+} может замещать не только катионы K^+ , но и ионы Na^+ , при этом кислородный тетраэдр в месте локализации катиона Na^+ трансформируется до октаэдра. Для ионов Cu^{2+} определена сила кристаллического поля $10Dq (^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}) = 11800\text{см}^{-1}$.

3. Полоса люминесценции 6.5 эВ, обнаруживаемая при 10 К в кристалле $\text{KNaSO}_4:\text{Cu}^{2+}$, носит экситонный характер. Полосы люминесценции с максимумами при 3,0 и 4,7 эВ связаны с дефектами решетки, которые могут служить центрами локализации экситонных возбуждений.

4. Наблюдаемые в кривых ТСЛ беспримесного кристалла KNaSO_4 пики с максимумами при 317 и 327 К могут обусловлены процессами разрушения (мономолекулярного характера) ион-радикалов SO_4^- , SO_3^- и SO_2^- . Наиболее быстро при 100-120°C разрушаются дырочные SO_4^- -центры; несколько более устойчивые центры SO_3^- и SO_2^- полностью разрушаются при температуре 280°C и 180°C.

Личный вклад соискателя. Автор принимал участие в планировании эксперимента. Самостоятельно провел большинство экспериментов. Анализ и интерпретация полученных результатов проведены совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международной научной конференции: Иссык-Кульская международная летняя школа по радиационной физике, новым материалам информационным технологиям SCORPh-2008, Труды международной конференции по распространению упругих и упругопластических волн, посвященной 100-летию со дня рождения академика, Героя социалистического труда Х.А. Рахматулина. (Бишкек-2009), XIV Международной конференции «Радиационная физика и химия неорганических материалов» (Томск-2009), VIII Иссык-Кульская международная конференция по инновационным материалам посвященная 60-летию чл.-корр. НАН КР М.М. Кидибаева. (SCORPh-2010). Международная научная конференция «Образование через науку» ИГУ им. К. Тыныстанова посвященная 60-летию д.ф.-м.н., К. Шаршеева. (Каракол-2010).

Публикации по работе. На основании результатов проведенных исследований получено 1 Патент РФ на изобретение, опубликовано 21 печатных работ, в которых отражено основное содержание диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения с выводами и списка использованной литературы, содержит

130 страниц машинописного текста, включая 37 рисунка, 14 таблиц и список литературы из 130 библиографических наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы и выбор объектов исследования, формулируются цели и задачи диссертационной работы, основные положения, выносимые на защиту. Описаны результаты, полученные автором, его личный вклад, а также научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе содержит литературный обзор. В ней рассмотрены оптические свойства чистых и активированных ионами хрома и меди кристаллов сульфатов, механизмы образования в них стабильных дефектов и модели рекомбинационных процессов. На основе анализа литературных данных в конце главы сформулированы задачи исследования.

Во второй главе описаны методы синтеза объектов исследования и технология приготовления исследуемых образцов, методы экспериментального и теоретического исследований. Экспериментальные результаты представленные в настоящей работе получены нами в различных зарубежных научных центрах и лабораториях (РФ, Германия, Франция).

Приведены данные о кристаллической структуре сложного сульфата калия-натрия и его физико-химических свойствах.

Для получения монокристаллов KNaSO_4 применен метод выращивания монокристаллов из раствора. Для исследования были выращены номинально чистые кристаллы и кристаллы с примесью Cr^{6+} , Cu^{2+} полученные в одинаковых условиях.

Кристаллы KNaSO_4 были выращены при постоянной температуре 42°C методом медленного испарения из насыщенного водного раствора с равными долями K_2SO_4 и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в исходном растворе.

Для изучения спектров оптического поглощения (СОП) исследуемых кристаллов использовались спектрофотометры «Unicam-100» и Specord UV-Vis. СОП регистрировались при комнатной температуре. Использовались образцы размером $15 \times 7 \times 3 \text{ мм}^3$.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировались радиоспектрометром РЭ-1301, работающим в трехсантиметровом диапазоне. Для образования радикалов и изменения валентности примесных ионов применялись рентгеновские лучи. Образцы облучались на рентгеновском аппарате УРС-70 с трубкой УБПВУ-60 с вольфрамовым антикатодом при напряжении 55 кВ и силе тока 10 мА.

Термолюминесценция (ТЛ) кристаллов измерялась на специальной установке, состоящей из блока нагрева, высоковольтного блока, ФЭУ-79, усилителя постоянного тока и самопишущего потенциометра КСП-4. Скорость нагрева выдерживалась постоянной - 10 К/мин.

Исследование инфракрасных (ИК) спектров кристаллов KNaSO_4 было проведено в ИФТП и М НАН КР. Спектры поглощения были зарегистрированы

на ИК-Фурье спектрофотометре IR 200 Thermo Nicolet в интервале 4000-400 см⁻¹. Экспериментальные результаты изучения ВУФ-спектров, представленные в настоящей работе, получены на станции SUPERLUMI лаборатории HASYLAB (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor) синхротрона DESY (Deutsche Elektronen-Synchrotron) (г. Гамбург, Германия). Станция SUPERLUMI обеспечивает широкие возможности для проведения исследований в области люминесцентной ВУФ-спектроскопии с временным и энергетическим разрешением. Исследуемые образцы помещались в рабочую камеру на медный кристаллодержатель продувного гелиевого криостата, обеспечивающего безмасляный сверхвысокий вакуум не хуже $2 \cdot 10^{-10}$ Торр, что гарантировало чистоту поверхности кристаллов при низкотемпературных экспериментах.

Для возбуждения люминесценции использовался первичный двухметровый вакуумный монохроматор (спектральное разрешение 3.2 Å или $25 \cdot 10^{-3}$ эВ для области энергий ~10 эВ), выполненный по схеме McPherson 15° с линейной дисперсией ~ 4 Е/мм. Спектры люминесценции (СЛ) были проанализированы при помощи 0.3-х метрового монохроматора ARC Spectro Pro-380i и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) R6358P (Hamamatsu). СЛ и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) измерены для время-интегрированной люминесценции и для люминесценции, детектируемой во временных окнах шириной t_i , задержанных относительно возбуждающего импульса синхротронного излучения (СИ) на δt_i . Параметры временных окон ВУФ-области: $\delta t_1 = 3$ нс, $\Delta t_1 = 14$ нс и $\delta t_2 = 46$ нс, $\Delta t_2 = 140$ нс. СВЛ корректировались на одинаковое число падающих фотонов возбуждающего излучения, а СЛ приведены без корректировки. Параметры кинетик затухания люминесценции рассчитывались методом свертки. С целью исключения высших порядков дифракционных решеток на выходном окне монохроматора устанавливались фильтры из кварца или LiF. Оптическая схема первичного монохроматора обеспечивала размер пятна СИ на образце 4×0.15 мм².

Дополнительные спектроскопические исследования СВЛ кристаллов выполнены на экспериментальном канале BW3 лаборатории HASYLAB при возбуждении ультрамягким рентгеновским излучением (50-200 эВ и 500-600 эВ). Для селективного возбуждения и температурах 10 и 295 К СИ из ондулятора попадает в тракт возбуждения образца через монохроматор Zeiss SX-700, обеспечивающие поток фотонов $I_{\max} \leq 5 \cdot 10^{12}$ фотонов/с.

В третьей главе приведены результаты комплексного исследования образования собственных центров кристаллической решетки и их изменение под действием облучения.

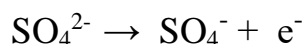
Исследование проведено с использованием данных электронного парамагнитного резонанса. Результаты проведенного исследования ТСЛ показывают, что обладая малым значением эффективного атомного заряда, кристаллы KNaSO₄ пригодны для использования в качестве рабочего вещества для термолюминесцентного дозиметра рентгеновского излучения.

В спектре ЭПР облученного кристалла KNaSO_4 , снятом при комнатной температуре в произвольной ориентации кристалла относительно внешнего магнитного поля, наблюдается пять линий.

Спектр существенно упрощается, если кристаллографические оси KNaSO_4 располагаются параллельно внешнему магнитному полю, при $B||c$ спектр состоит из двух линий. Как показало исследование угловых зависимостей, одна из этих линий состоит из наложенных трех линий одинаковой интенсивности (A_1 , A_2 и A_3), а другая – из наложенных двух частично перекрывающихся линий S и F . Разделение мало анизотропной линии F и изотропной линии S происходит при $B||a$. Анизотропия линий $A_{1,2,3}$ намного больше, чем анизотропия линии F , и их угловые зависимости при вращении кристалла относительно внешнего магнитного поля в кристаллографических плоскостях “ ab ”, “ bc ” и “ ca ” идентичны.

Анализ угловых зависимостей положения линий в спектре ЭПР и полученные главные значения g -фактора и направляющих косинусов позволяет сделать следующие выводы.

Линии A_1 , A_2 , и A_3 обусловлены ион-радикалами, образовавшимися при облучении кристаллов KNaSO_4 по следующей схеме:



Расщепление каждой линии A_{1-3} на две составляющие обусловлено тем, что ион-радикалы SO_4^- в кристалле KNaSO_4 обладают двукратной ориентационной неэквивалентностью.

Величина главных значений g -фактора для слабо анизотропных линий F меньше, чем g -фактор свободного электрона ($g = 2.0023$). Обычно таким g -фактором характеризуются электронные парамагнитные центры, поэтому линия F нами приписана центрам, которые образуются при захвате электронов катионными вакансиями.

Изотропная линия S с g -фактором, равным 2.0036, является очень интенсивной, при большем усилении прибора около нее наблюдаются сателлитные линии, обусловленные сверхтонким взаимодействием с изотопом серы $^{33}_{16}\text{S}$. Это указывает на то, что линия S обусловлена ион-радикалом SO_3^- .

Повторение графика угловых зависимостей через каждые 60° в плоскости “ ab ” и общая схожесть угловых зависимостей в плоскостях “ bc ” и “ ca ” являются характерными для ЭПР линий, наблюдаемых в кристаллах и относящихся к “средним сингониям”, к которым причисляются и KNaSO_4 с пространственной группой R_{3m1} и с гексагональной сингонией.

В четвертой главе рассмотрены оптические свойства кристаллов KNaSO_4 с примесью ионов Cr^{6+} и Cu^{2+} . Полученные СОП в видимом и ИК-диапазонах позволяют получить данные о структуре примесных центров в кристалле.

СОП облученного кристалла KNaSO_4 с примесью CrO_4^{2-} показаны на рис. 1. Кривая 1 показывает спектр до облучения. Кривая 2 показывает спектр поглощения кристалла после 5 часов облучения. Видно, что интенсивность полос уменьшается, тем не менее их форма сохраняется после облучения. В

СОП кристалла $\text{KNaSO}_4:\text{Cr}^{6+}$, измеренном при комнатной температуре, наблюдаются полосы с максимумами при 248, 350 и 400 нм (рис. 1, кривая 1).

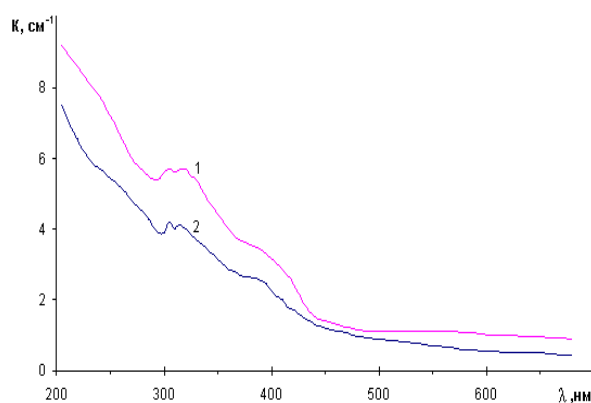
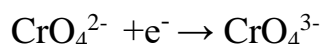


Рис. 1. Спектры оптического поглощения кристаллов $\text{KNaSO}_4:\text{CrO}_4^{2-}$, измеренные при 300 К: 1—до облучения; 2—после 5 часов рентгеновского облучения.

Эти полосы поглощения характерны на основе схемы энергетических уровней, предложенной Висте и Греем и др., согласно которой они могут быть отнесены к переходу ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ в комплексе CrO_4^{2-} . Полосы поглощения при 350 и 248 нм обусловлены переходами электронов с несвязывающей орбитали t_1 , на антисвязывающие орбитали $2e$ и $4t_2$ соответственно, а полоса при 262 нм—переходом электрона с орбитали $3t_2$ на $2e$.

Поскольку полосы поглощения связаны с переходами на антисвязывающие орбитали молекулярный ион в возбужденном состоянии расширяется. Это приводит к смещению параболы Кондона для возбужденного состояние по отношению к конфигурации основного состояние, в результате чего становятся разрешенными переходы из основного состояние. Поэтому может наблюдаться тонкая структура СОП со средним разделением между компонентами, равным частоте нормальных колебаний иона CrO_4^{2-} .

Исследования спектров ЭПР показало, что при рентгеновском облучении кристаллов $\text{KNaSO}_4:\text{CrO}_4^{2-}$ количество примеси уменьшается и это уменьшение обусловлено образованием ионов CrO_4^{3-} в результате захвата электронов ионами Cr^{6+} , по следующей схеме:



В СОП облученных кристаллов $\text{KNaSO}_4:\text{CrO}_4^{2-}$ были обнаружены полосы поглощения при 350 нм (28571 см^{-1}) и 400 нм (25000 см^{-1}) эти полосы поглощения вероятнее всего связаны с ионами CrO_4^{3-} находящимися в тетраэдрическом окружении. Как указывалось выше комплексы CrO_4^{2-} замещают в кристаллах KNaSO_4 некоторое количество групп SO_4^{2-} которое при облучении переходят в CrO_4^{3-} .

Расположение энергетических уровней хромата зависит от степени искажения кислородного тетраэдра вокруг центрального иона. Образование Cr^{5+} вместо Cr^{6+} при рентгеновском облучении примесных кристаллов KNaSO_4 обуславливает образование анионной вакансии для сохранения зарядовой нейтральности матрицы. Это приводит к понижению локальной симметрии местоположения иона Cr^{5+} . ЭПР исследованиями установлено, что локальная симметрия CrO_4^{3-} в кристалле KNaSO_4 является C_1 . Влияние снижения симметрии от T_d до C_1 зависит от «сжимаемости» или «растянутости» тетраэдра.

Понижение локальной симметрии с T_d до C_1 приводит к снятию вырождения энергетических уровней ионов CrO_4^{3-} . Тогда полосы поглощения 350 нм (28571 см^{-1}), 400 нм (25000 см^{-1}) обусловлены переходами ${}^2A_1(\dots t^6_1 2e^1 t^0_2) \rightarrow {}^2T_2(\dots t^5_1 2e^2 t^0_2)$; ${}^2A_1(\dots t^6_1 2e^1 t^0_2) \rightarrow {}^2T_1(\dots t^5_1 2e^2 t^0_2)$ соответственно.

Результаты измерений спектров поглощения ионов Cu^{2+} в решетке $KNaSO_4$ приведены на рисунке 2. Край поглощения расположен в области 365-380 нм ($E_g \approx 3.25-3.38$ эВ). С примесными ионами меди в кристаллах $KNaSO_4$ связана неэлементарная полоса поглощения, имеющая основной максимум при 848 нм, второй максимум расположен при 824 нм (рис. 2.). Структура наблюдаемых полос несколько отличается от таковой для ионов меди в кристаллах $LiKSO_4$ (отличается положением полос поглощения).

Свободному иону Cu^{2+} с электронной конфигурацией $3d^9$ принадлежит только один терм 2D . В октаэдрическом поле пятикратно вырожденное основное состояние 2D расщепляется на нижний дублет 2E_g и верхний триплет ${}^2T_{2g}$. Поэтому для кристаллов содержащих ионы Cu^{2+} в кубическом окружении, должна наблюдаться только одна широкая полоса поглощения, соответствующая электронному переходу ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$.

Разность энергий между этими энергетическими уровнями равна $10Dq$, так что положение этой полосы оптического поглощения определяет силу

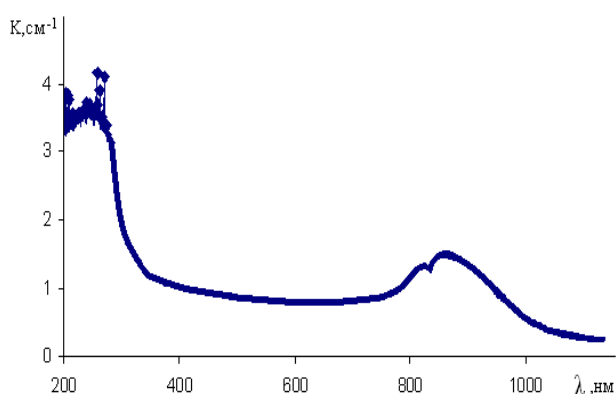


Рис. 2. Спектр оптического поглощения ионов Cu^{2+} в кристаллах $KNaSO_4$, при комнатной температуре.

кубического кристаллического поля. Однако ионы Cu^{2+} в кристаллах редко находятся в правильном (неискаженном) октаэдрическом окружении. Наиболее часто встречается тетрагональное искажение октаэдра, что приводит к понижению симметрии центра. При понижении симметрии окружения иона Cu^{2+} изменяется и вид спектр поглощения.

Вместо одной широкой полосы, характерной для иона меди в правильном октаэдрическом окружении при тетрагональном искажении кристаллического поля должно наблюдаться две полосы поглощения, часто неразрушающиеся. При ромбическом искажении число их увеличивается до трех, при сильном тетрагональном искажении-до четырех. При наличии в структуре кристалла ионов Cu^{2+} , находящихся в положениях с различной симметрией окружения, спектр поглощения кристалла будет представлять собой суперпозицию полос поглощения, обусловленных всеми различными (по симметрии окружения) Cu^{2+} -центрами.

Пятикратно вырожденное основное состояние $3d^9$ ионов в октаэдрическом поле расщепляется на нижний дублет 2E_g и верхний триплет ${}^2T_{2g}$. В полях более низкой симметрии вырождение уровней снимается

полностью и число полос поглощения увеличивается. Полоса поглощения при 848 нм обуславливается переходом электронов с уровня $E_g(d_x^2-y^2)$ на возбужденный энергетический уровень ${}^2T_{2g}(d_{yz})$.

Из анализа спектров оптического поглощения ионов Cu^{2+} в кристаллах KNaSO_4 можно определить только силу кристаллического поля.

$$10Dq ({}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}) = 11800\text{см}^{-1}, \quad Dq = 1180\text{см}^{-1}$$

Для определения остальных параметров, характеризующих данный ион Cu^{2+} в кристалле (параметров Рака В.С.), нет достаточных экспериментальных данных.

Для кислорода в плотнейшей упаковке радиусы катионов колеблются от 0.3 до 0.5Å в тетраэдрической координации 0.5 до 1Å в октаэдрической. Поэтому крупные катионы, каким является и ион Cu^{2+} , входят преимущественно в октаэдры. Внедрение ионов Cu^{2+} в данные матрицы изменит кристаллическое поле из-за изменения зарядности при замещении, хотя ионные радиусы Cu^{2+} и Na^+ близки по значению ($R_{\text{Cu}^{2+}}=0.80\text{Å}$, $R_{\text{Na}^+}=0.95\text{Å}$). Зарядовая компенсация осуществляется за счет вакансионного механизма.

В нашем случае величина силы кристаллического поля, определенная из эксперимента, равна $Dq=1180\text{см}^{-1}$. Это значение ближе по значению к данным работы, что является подтверждением вышеприведенного предположения об искаженном октаэдрическом окружении примесного иона Cu^{2+} ионами O^{2-} в кристалле KNaSO_4 .

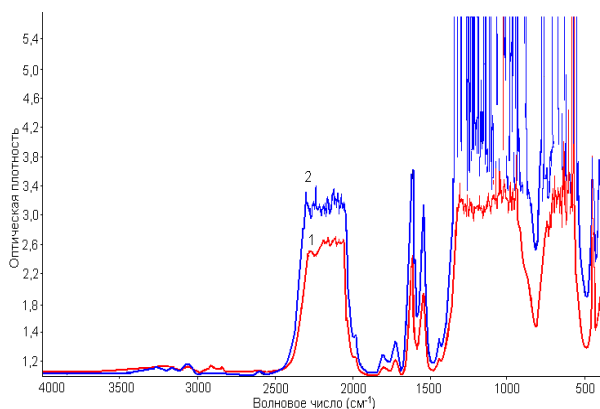


Рис. 3. Спектр поглощения монокристалла KNaSO_4 (1-необлученный, 2-облученный).

Было проведено исследование ИК-спектров поглощения кристаллов KNaSO_4 в интервале частот $4000-400\text{см}^{-1}$. Данное исследование было предпринято с целью получения новых материалов пригодных для использования в качестве рабочего вещества дозиметров для персональной дозиметрии и радиационного мониторинга территорий.

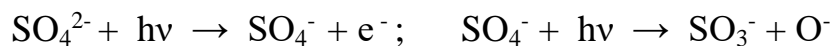
Спектры ИК-спектры монокристалла KNaSO_4 состоят из большого количества линий различной интенсивности (рис. 3., кривая 1).

Внутренние фундаментальные частоты колебаний иона SO_4^{2-} определены как 981см^{-1} ($\nu_1 A_1$), 451см^{-1} ($\nu_2 E$), 1104см^{-1} ($\nu_3 F_2$) и 613см^{-1} ($\nu_4 F_2$), где ν_1 обозначает симметрическое растяжение, ν_2 симметрический изгиб, ν_3 асимметрическое растяжение и ν_4 асимметричный изгиб иона SO_4^{2-} , причем только мода F_2 является активной в инфракрасной области. Так как правила отбора в кристалле KNaSO_4 не такие строгие, в его ИК-спектре можно наблюдать все четыре основные частоты. Слабые пики при $2170, 2120, 2280\text{см}^{-1}$ приписываются комбинации мод и обертоны, а именно $A_1 + E$ и $2E$.

Таким образом, в спектре поглощения наблюдается большинство внутренних оптических мод, предсказанных анализом фактор-групп для комплекса SO_4^{2-} в KNaSO_4 .

При облучении кристалла KNaSO_4 общий вид спектра практически не изменяется, однако происходит увеличение интенсивности всех пиков и смещение их в область высоких частот на несколько см^{-1} (рис. 3., кривая 2).

Увеличение интенсивности наблюдаемых пиков можно связать с радиационным повреждением комплекса SO_4^{2-} , при облучении которого происходит образование серно-кислородных радикалов по следующей схеме:



В пятой главе приведены результаты исследования ТСЛ и люминесценции при возбуждении СИ кристаллов KNaSO_4 активированных ионами Cu^{2+} и Cr^{6+} , и рассмотрена возможность их использования в качестве рабочего вещества термолюминесцентного дозиметра.

Кристаллы двойных сульфатов $\text{KNaSO}_4:\text{Cu}^{2+}$ и $\text{LiKSO}_4:\text{Cu}^{2+}$ относятся к классу детекторных материалов. В перечисленных источниках встречаются упоминания о применении кристаллов сложного сульфата калия и натрия $\text{KNaSO}_4:\text{Cu}^{2+}$ в качестве абсорбционного и ЭПР-детекторов рентгеновского излучения. Их аналоги, кристаллы $\text{LiKSO}_4:\text{Cu}^{2+}$, используются как неорганические сцинтилляторы для регистрации нейтронов и α -частиц ($\lambda_{\text{max}} = 435\text{--}445$ нм, полуширина полосы люминесценции 75 нм, длительность сцинтилляционной вспышки при α -возбуждении ~ 90 нс). Однако для кристаллов $\text{KNaSO}_4:\text{Cu}^{2+}$ и $\text{KNaSO}_4:\text{Cr}^{6+}$ детальных исследований целого ряда люминесцентных свойств, таких как спектры свечения и возбуждения в видимом и ВУФ-диапазонах, а также исследований их кинетических характеристик ранее не проводилось. Настоящее исследование восполняет этот пробел.

При возбуждении СИ ультрамягкого рентгеновского диапазона (550 эВ), в кристаллах двойных сульфатов KNaSO_4 обнаружены три интенсивных полосы люминесценции с максимумами около 3.0, 4.7 и 6.5 эВ (рис. 4.). Последний пик наблюдается только при низкой температуре.

СВЛ полосы 2.76 эВ при 10 К, состоит из нескольких пиков – 7.0, 9.5, и 12 эВ (рис. 5., кривая 1). Видно, что спектр возбуждения находится «в противофазе» со спектром отражения (рис. 5., кривая 2) в области 9–10 эВ. Такое явление характерно для длинноволнового края фундаментальной полосы поглощения. По-видимому, запрещенная зона кристалла превышает значение 9.5 эВ. Ранее данные о величине запрещенной зоны в двойных сульфатах не были известны.

Кристаллы KNaSO_4 с примесями меди и хрома при разных энергиях возбуждения люминесцировали в синей области спектра (рис. 6.).

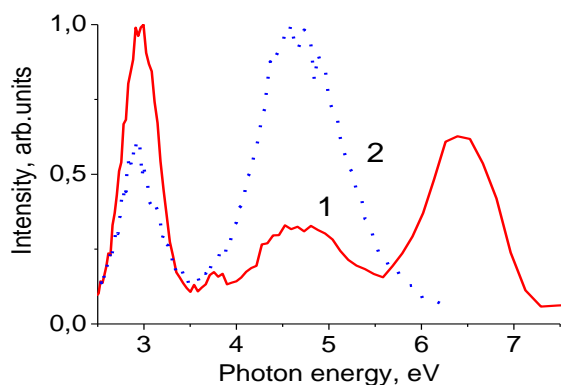


Рис. 4. Спектры люминесценции кристалла $\text{KNaSO}_4:\text{Cu}^{2+}$, измеренные при возбуждении синхротронным излучением ультрамягкого рентгеновского диапазона с энергией 550 эВ и температурах 10 К (1) и 300 К (2)

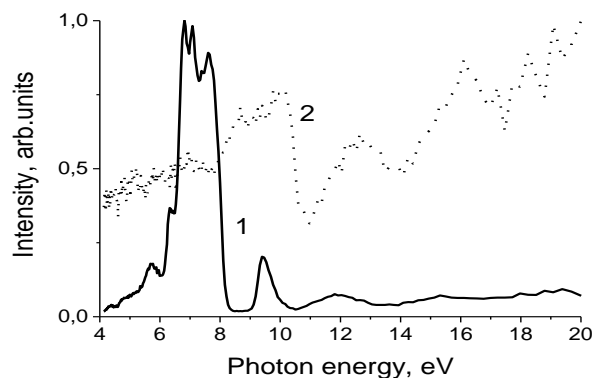


Рис. 5. Спектр возбуждения люминесценции 2,76 эВ кристалла $\text{KNaSO}_4:\text{Cu}^{2+}$ (1), измеренный интегрально при температуре $T = 10$ К, в сравнении со спектром отражения (2)

Максимумы их люминесценции совпадают, но форма полос различна. Тем не менее, из рис. 6. следует, что основная светосумма излучения сосредоточена около 2.9 эВ (т. е. максимум свечения расположен при 428 нм. Аналогичный спектр свечения наблюдался, в которой максимум свечения был зафиксирован при 435–445 нм). Таким образом, положение максимума свечения не зависит от примесного состава кристалла и возбуждается ниже предполагаемого края фундаментального поглощения. Следовательно, это свечение связано с дефектами решетки. Примеси, тем не менее, оказывают влияние не только на форму спектра люминесценции, но и на кинетику затухания свечения (рис. 7). В кристаллах KNaSO_4 с хромом наблюдается только быстрое экспоненциальное затухание с постоянной времени 4 нс. В кристаллах с примесью меди кроме быстрого компонента, присутствует также медленный компонент затухания свечения (пьедастал кривой 2 на рис. 7). Таким образом, примеси влияют на структуру дефектов решетки, образуя дополнительные центры свечения. Это хорошо заметно на время-разрешенных спектрах люминесценции кристаллов. Так, в KNaSO_4 с хромом люминесценция, зарегистрированная в быстром временном окне, хорошо согласуется с интегральной люминесценцией при 2.9 эВ в кристаллах KNaSO_4 с медью. В то же время спектр люминесценции в медленном временном окне сосредоточен в области 2.3 эВ, что соответствует другому центру свечения (рис. 8).

Следует обратить особое внимание на существование низкотемпературной полосы ВУФ-люминесценции в исследуемых кристаллах (рис. 7).

Обычно в оксидах столь коротковолновые свечения связывают с люминесценцией автолокализованных экситонов.

Существование явления автолокализации или “самосвязывания”

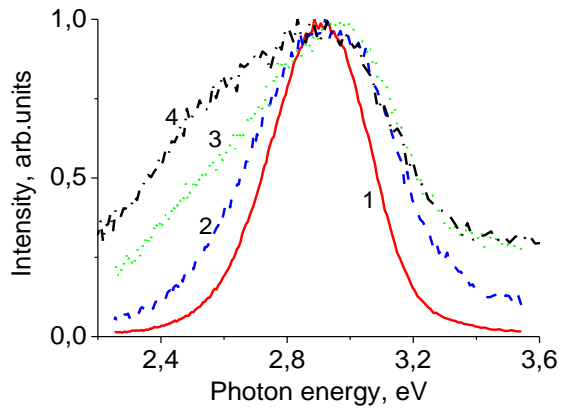


Рис. 6. Спектры люминесценции кристаллов $\text{KNaSO}_4:\text{Cu}^{2+}$ (1, 2) и $\text{KNaSO}_4:\text{Cr}^{6+}$ (3, 4) при энергиях возбуждающего синхротронного излучения 5.06 эВ (4), 6.89 эВ (1,3) и 9.46 эВ (2); $T = 10 \text{ K}$

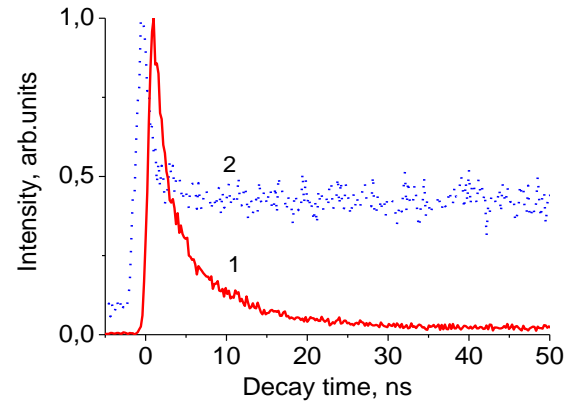


Рис. 7. Кинетики затухания люминесценции 3,2 эВ кристаллов $\text{KNaSO}_4:\text{Cr}^{6+}$ (1) и $\text{KNaSO}_4:\text{Cu}^{2+}$ (2) при энергиях возбуждения 6.89 эВ (1) и 9.46 эВ (2); $T = 10 \text{ K}$.

экситонов обуславливает и экситонный канал передачи энергии к другим центрам свечения. Это можно увидеть на рис. 6., где синее свечение дефектов эффективно возбуждается в области предполагаемого края фундаментального поглощения (возбуждение 9.46 эВ), где в широкозонных кристаллах создаются экситоны.

Последние могут релаксировать с образованием автолокализованных состояний, либо передавая энергию другим центрам излучения.

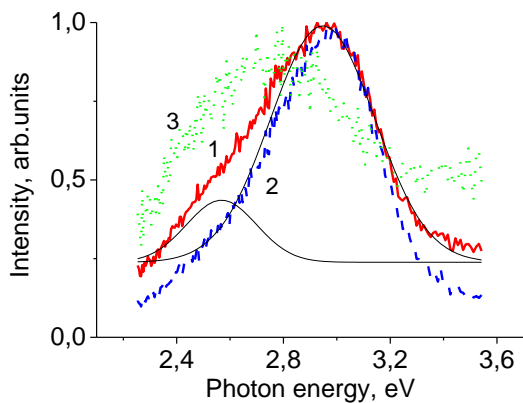


Рис. 8. Спектры люминесценции кристалла $\text{KNaSO}_4:\text{Cr}^{6+}$, измеренные интегрально (1), в быстром (2) и медленном (3) временных окнах, при энергии возбуждения 6.89 эВ; $T = 10 \text{ K}$. На рисунке приведено разложение спектра люминесценции, измеренного интегрально, на гауссовы составляющие

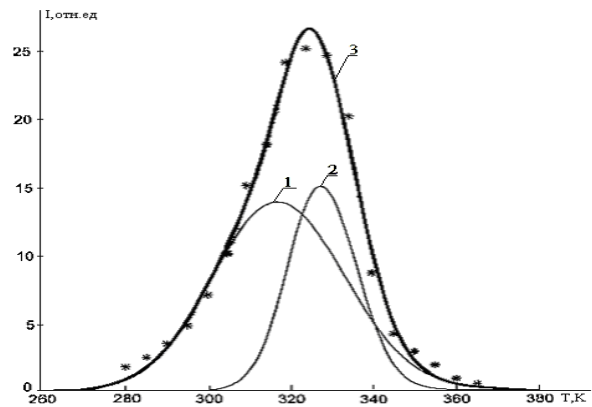


Рис. 9. Разложение кривой термолуминесценции облученного ($x=1\text{h}$) кристалла KNaSO_4 на составляющие (1,2); их сумма – 3; (точки – экспериментальные данные).

Чтобы решать фундаментально-прикладные задачи надо знать механизм образования и разрушения примесных центров в кристаллах.

Для этого нами были изучены спектры ТСЛ кристаллов KNaSO_4 с примесью ионов Cr^{6+} . В спектре ТСЛ беспримесного кристалла KNaSO_4 наблюдается одна широкая, несимметричная полоса.

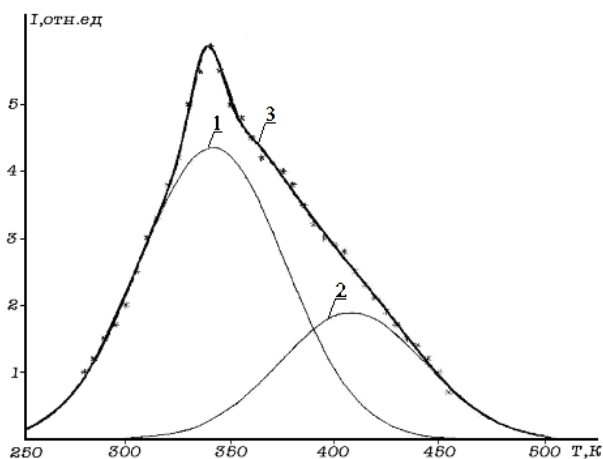


Рис. 10. Разложение кривой термолюминесценции облученного ($x=1h$) кристалла $KNaSO_4$ с примесью Cr^{6+} на составляющие (1,2); их сумма – 3; (точки – экспериментальные данные).

соответствующую каждому термопику, по формулам предложенным Урбахом и Луциком.

Сравнение значений энергий активации в чистых и примесных кристаллах, определенных методом ТСЛ и термического разрушения центров в облученном кристалле, позволяет сделать предположение, что термопики с максимумами при 312К, 371К, 317К, 327К и 338К, 408К обусловлены ион-радикалами SO_4^- и SO_3^- соответственно.

Полученные значения энергий активации приведены в таблице

Таблица 1-Значения энергия активации

Кристалл	T_{max}	Энергия активации E (эВ)		
		$E = T_m/500$	$E = 25kT_m$	$E = kT_m^2/(T_2-T_m)$
$KNaSO_4$	317	0.634	0.683	0.481
	327	0.654	0.704	0.709
$KNaSO_4:Cr^{6+}$	338	0.676	0.728	0.234
	408	0.816	0.879	0.387
$KNaSO_4:Cu^{2+}$	312	0.624	0.672	0.466
	371	0.742	0.799	0.409

Следует отметить, что сравнение кривых ТСЛ беспримесных кристаллов и с примесью шестивалентного хрома обнаруживает их некоторое сходство в позициях пиков ТСЛ. Однако, при равных условиях облучения и регистрации интенсивность пиков ТЛ примесного кристалла ниже, чем беспримесного.

Анализ показывает, что в кристаллах $KNaSO_4$ влияние примеси на образование серно-кислородных радикалов не очень ярко выражено.

Это объясняется, по-видимому, тем, что в облученных кристаллах $KNaSO_4$ наряду с ион-радикалами SO_3^- и SO_4^- появляются ион-радикалы SO_2^- и O_3^- ,

Разложение (рис. 9) показало, что она состоит из двух полос, максимумы которых находятся при 317 и 327 К.

ТСЛ кристалла $KNaSO_4:CrO_4^{2-}$ (рис. 10) наблюдаются максимумы ТЛ при 338К и 408К.

Исследование изотермического затухания свечения при температурах, соответствующих максимумам термопиков, показало, что затухание свечения подчиняется экспоненциальному закону, следовательно, кинетика процесса ТЛ является мономолекулярной.

В таком случае можно определить энергию активации,

которые являются конкурирующими ловушками электронов и дырок. Вследствие этого процесса перераспределение электронов в кристаллах

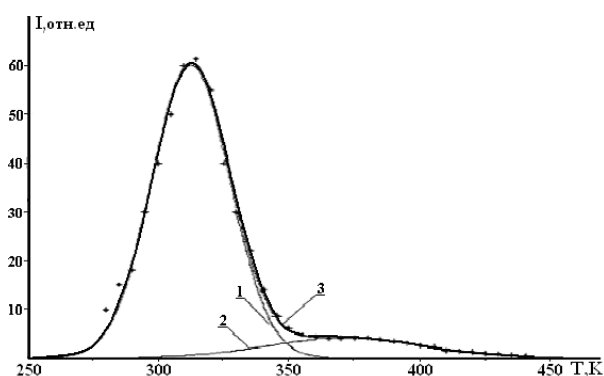
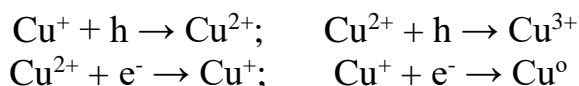


Рис. 11. Разложение кривой термолуминесценции облученного ($x=1h$) кристалла $KNaSO_4$ с примесью Cu^{2+} на составляющие (1,2); их сумма – 3; точки – экспериментальные данные.

$KNaSO_4$ с различными примесями имеет довольно сложный характер. Появление пиков ТСЛ в данной области спектра связано с локализацией электронов и дырок в центрах захвата или с созданием новых дефектов при распаде электронно-дырочных пар. Такой же вывод был сделан для кристалла K_2SO_4 .

В спектре ТСЛ кристалла $KNaSO_4:Cu^{2+}$ первый термопик смещается до 312 К (рис. 11). Второго максимум исчезает, но появляется

слабый пик около 371 К с большой полушириной и малой интенсивностью. По-видимому, за него ответственны ион-радикалы SO_3^- и SO_2^- . В спектрах ЭПР обнаружены новые линии, указывающие на изменение валентности ионов меди в кристалле. Часть ионов Cu^{2+} из двухвалентного состояния, путем захвата дырок, переходит в трехвалентное состояние Cu^{3+} , а захватывая электрон - в одновалентное состояние Cu^+ . При рентгеновском облучении возможно также создание различных парамагнитных центров со сложной структурой типа $V_k-SO_4^-$ и $V_{Na}-SO_4^-$, где V_k и V_{Na} – катионные вакансии, возникающие в кристалле $KNaSO_4$ при замещении одновалентных катионов K^+ и Na^+ двухвалентным ионом Cu^{2+} .



По-видимому, электронные центры должны создаваться при распаде анионного комплекса SO_4^{2-} возле примеси меди по реакции:



т.е. из анионной группы вырывается один из кислородов и образуется кислородная вакансия, которая является хорошей ловушкой для электронов. Исследован процесс изохронного отжига серно-кислородных радикалов в облученных кристаллах $LiKSO_4$ и $LiNaSO_4$. Показано, что процесс разрушения ион-радикалов SO_4^- , SO_3^- и SO_2^- является мономолекулярным, наиболее быстро разрушаются дырочные SO_4^- –центры при 100-120°C. Несколько более устойчивы центры SO_3^- и SO_2^- , которые полностью разрушаются при температуре 280°C и 180°C, соответственно.

При рекомбинации индуцированных электронных центров Cu^+ и Cu^0 с дырочными центрами появляется ТЛ.

Положение пиков у образцов с различными концентрациями примеси несколько отличается, а интенсивность изменяется в широких пределах.

Выяснение симметрии ближайшего окружения примесного иона, механизма зарядовой компенсации и уточнение структуры кристалла проведены с изучением спектра ЭПР ионов Cu^{2+} в сульфатах щелочных металлов. Исследованы ЭПР ионов Cu^{2+} в кристаллах β -модификации K_2SO_4 . Кристаллы K_2SO_4 (β) выращены из водного раствора путем медленного испарения. Кристаллы K_2SO_4 (β) кристаллизуются в орторомбической системе и принадлежат к пространственной группе P_{nam} . В элементарной ячейке содержится четыре молекулы K_2SO_4 и в нем ионы K^+ имеют различное кислородное окружение, поэтому они обозначаются как K^{1+} и K^{2+} . Авторы установили, что наблюдаемый спектр обусловлен тремя различными типами парамагнитных центров, образующихся при замещении ионов K^{2+} ионами Cu^{2+} , определены параметры ромбического спин-гамильтониана g_x, g_y, g_z и A_x, A_y, A_z . Образование трех типов парамагнитных центров объясняется механизмом зарядовой компенсации, которая имела место при замещении одновалентного иона K^{2+} двухвалентным ионом Cu^{2+} , с образованием вакансий в положении соседних ионов K^{1+} .

Поскольку ион серы в кристалле окружен четырьмя кислородами по октаэдрическому типу, можно предположить, что медь в случае сульфата калия-натрия может замещать ион K^+ и быть электростатически связана с соседней вакансией иона Na^+ . В кристаллах KNaSO_4 ион Cu^{2+} может замещать не только катионы K^+ , но также и ионы Na^+ , локализованные в пустотах, образованных анионами SO_4^{2-} .

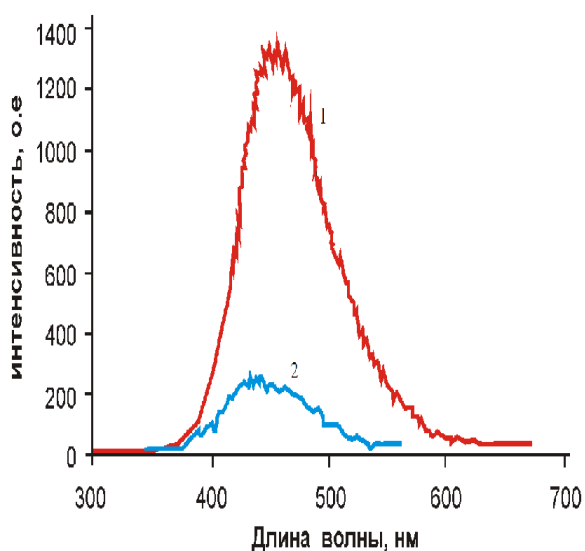


Рис. 12. Спектры сцинтилляции 1-кривая $\text{KNaSO}_4:\text{Cu}^{2+}$, 2-кривая $\text{LiKSO}_4:\text{Cu}^{2+}$

При этом, в месте локализации катиона Na^+ происходит трансформация ближайшего окружения. Учитывая, что при добавлении меди изменяется структура кристалла, можно считать, что ионы Cu^{2+} входят в пустоты.

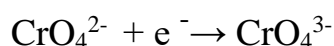
Был получен патент РФ г. Екатеринбург на изобретение неорганического сцинтиллятора. Для регистрации бета-излучения и электронов пучков сцинтилляционным методом используют сцинтилляционные материалы с малым альбедо, что может быть обеспечено только применением сцинтилляторов с малым эффективным атомным

номером $Z_{\text{эфф}}$. Сцинтилляционные материалы с большим $Z_{\text{эфф}}$ неэффективны для регистрации бета-излучения и электронных пучков. Результаты измерения приведены на рис. 12.

Видно, что световыход сцинтилляций для полученного по предлагаемому способу неорганического сцинтиллятора (K-Na-Li-сульфата, активированного медью), рис.12. кривая 1, в 3-4 раза выше, чем таковой для состава $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$, кривая 2, полученного по известному способу.

ВЫВОДЫ

1. В спектре оптического поглощения облученных кристаллов KNaSO_4 : CrO_4^{2-} найдены полосы поглощения при 350 нм и 400 нм. Эти полосы поглощения связаны с ионами CrO_4^{3-} находящимися в тетраэдрическом окружении. При облучении комплексы CrO_4^{2-} переходят в CrO_4^{3-} по следующей схеме:



2. Показано, что в кристаллах KNaSO_4 ион Cu^{2+} может замещать не только катионы K^+ , но и ионы Na^+ . При этом кислородный тетраэдр в месте локализации катиона Na^+ трансформируется до октаэдра.

Из анализа спектров оптического поглощения ионов Cu^{2+} в кристаллах KNaSO_4 была определена сила кристаллического поля.

$$10Dq (^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}) = 11800\text{см}^{-1}$$

3. Исследованы спектры возбуждения люминесценции монокристалла $\text{KNaSO}_4\text{:Cu}^{2+}$, при гелиевой и комнатной температуре. При возбуждении синхротронным излучением ультрамягкого рентгеновского диапазона (550 эВ), в кристаллах двойных сульфатов KNaSO_4 обнаружены три интенсивных полосы люминесценции с максимумами. Последние могут релаксировать с образованием автолокализованных состояний, либо передавая энергию другим центрам излучения.

4. В спектре ТСЛ беспримесного кристалла KNaSO_4 наблюдаются пики с максимумами при 317 К и 327 К. Эти пики обусловлены ион-радикалами SO_4^- и SO_3^- .

Показано, что процесс разрушения ион-радикалов SO_4^- , SO_3^- и SO_2^- является мономолекулярным, наиболее быстро разрушаются дырочные SO_4^- – центры при 100-120°C. Несколько более устойчивы центры SO_3^- и SO_2^- , которые полностью разрушаются при температуре 280°C и 180°C, соответственно.

5. На кристалл $\text{KNaSO}_4\text{:Cu}^{2+}$ был получен патент РФ (г. Екатеринбург) на изобретение. Данный кристалл является пригодным для создания сцинтилляционных датчиков, используемых в комплексах и системах радиационного мониторинга подконтрольных объектов и территорий, зон радиационного загрязнения, а также для целей персональной дозиметрии в рамках сцинтилляционного метода.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. **Мамытбеков, У.К.** Спектр оптического поглощения кристаллов KNaSO_4 с примеси CrO^{2-}_4 и CrO^{3-}_4 [Текст] / М.М. Кидибаев, К. Шаршеев, У.К. Мамытбеков и др. // Труды V международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и в процессе неорганических материалов» Томск, Россия. 28июля – 4августа, 2006.- С. 392-396.
2. **Мамытбеков, У.К.** Люминесцентные свойства кристаллов KNaSO_4 .» //Труды V международной научной конференции [Текст] / О.И. Клименко, М.М. Кидибаев, У.К. Мамытбеков и др. // Радиационно-термические эффекты и в процессе неорганических материалов Томск, Россия. 28июля – 4августа, 2006.- С. 42.
3. **Мамытбеков, У.К.** Люминесцентные свойства кристаллов KNaSO_4 с примесью Cr^{6+} [Текст] / М.М. Кидибаев, Г.С. Денисов, У.К. Мамытбеков и др. // Наука и новые технологии №1-2, 2007.- С. 28-29.
4. **Мамытбеков, У.К.** Термолюминесценция кристаллов KNaSO_4 [Текст] / М.М. Кидибаев, Г.С. Денисов, У.К. Мамытбеков и др. // Известия НАН КР. 2007/4. С.14-17.
5. **Мамытбеков, У.К.** Люминесцентные свойства монокристаллов KNaSO_4 легированных ионами двухвалентной меди [Текст] / У.К. Мамытбеков // Вестник КГУ им. И.Арабаева. 2008. Вып.11. С.217-220.
6. **Мамытбеков, У.К.** Люминесцентные свойства кристаллов $\text{KNaSO}_4:\text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Cr}$) при возбуждении синхротронным излучением [Текст] / У.К. Мамытбеков, М.М. Кидибаев, Г.С. Денисов и др. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008. Вып. 24. С.165-170.
7. **Мамытбеков, У.К.** Сцинтилляционный состав на основе сульфата щелочных элементов [Текст] / У.К. Мамытбеков, М.М. Кидибаев, К. Шаршеев // Люминесцентные материалы и твердотельные детекторы ионизирующих излучений. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, Тезисы IV Уральского семинара ТТД-2008.- С.107.
8. **Мамытбеков, У.К.** Свечение кристаллов KNaSO_4 чистых и примесями меди и хрома [Текст] / У.К. Мамытбеков, В.Ю. Иванов, Г.С. Денисов и др. // Иссык-Кульская международная летняя школа по радиационной физике, новым материалам информационным технологиям SCORPh-2008.- С. 98
9. **Мамытбеков, У.К.** Структура и свойства примесных центров Cu^{2+} в кристаллах LiKSO_4 [Текст] / К. Шаршеев, О.И. Клименко, У.К. Мамытбеков // Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы инженерной техники и современных технологий», посвященная 45-летию ОшТУ и открытию памятника М.М. Адышеву 16-17октября 2/2008.- С.154-158.
10. **Мамытбеков, У.К.** О симметрии окружения примесных ионов Cu^{2+} в кристаллах KNaSO_4 [Текст] / У.К. Мамытбеков // Труды международной конференции по распространению упругих и упругопластических волн,

- посвященной 100-летию со дня рождения академика, Героя социалистического труда Х.А.Рахматулина. Бишкек 2009. - С.167-169.
11. **Мамытбеков, У.К.** Электронные спектры кристаллов LiKSO_4 с примесью ионов Cr^{6+} [Текст] / У.К. Мамытбеков, К. Шаршеев, Г.С. Денисов и др. // 14th International Conference on Radiation Physics & Chemistry of Inorganic Materials. Томск-2009. - С.197-199.
 12. Мамытбеков, У.К. Новые неорганические сцинтилляционные материалы [Текст] / Б.В. Шульгин, А.Н. Черепанов, У.К. Мамытбеков и др. // 14th International Conference on Radiation Physics & Chemistry of Inorganic Materials. Томск-2009.- С. 208-211.
 13. **Мамытбеков, У.К.** Ионно-лучевой метод получения нанокристаллических покрытий на основе LiF и NaF [Текст] / Ф.Г. Нешов, А.Н. Черепанов, Б.В. У.К. Мамытбеков и др. // 14th International Conference on Radiation Physics & Chemistry of Inorganic Materials. Томск-2009.- С. 439-442.
 14. **Мамытбеков, У.К.** Радиоэкологический мониторинг прииссыккуля как пример международного сотрудничества в области безопасности биосферы [Текст] / У.К. Мамытбеков, А.С. Бекташов, Т.М. Асаналиева и др. // Сборник тезисов докладов Международного молодежного научного симпозиума «Безопасность биосферы-2009», Екатеринбург УГТУ-УПИ, 2009.- С.126.
 15. **Мамытбеков, У.К.** Неорганический сцинтиллятор [Текст] / М.М. Кидибаев, К. Шаршеев, У.К. Мамытбеков и др. // Заявка 2008122177/28, 02.06.2008. Опубликовано: 20.10.2009 Бюл. №29. Патент РФ №2370788.
 16. **Мамытбеков, У.К.** Влияние облучения на структуру кристалла KNaSO_4 [Текст] / У.К. Мамытбеков // Известия вузов №8, 2009.- С.3-6.
 17. **Мамытбеков, У.К.** Инфракрасные спектры кристаллов K_2SO_4 и Na_2SO_4 [Текст] / Г.С. Денисов У.К. Мамытбеков // Известия НАН КР 2010/2.- С.71-75.
 18. **Мамытбеков, У.К.** Исследование кристаллов KNaSO_4 , активированных медью [Текст] / У.К. Мамытбеков, М.М. Кидибаев, К. Шаршеев // VIII Исык-Кульская международная конференция по инновационным материалам посвященная 60-летию чл.-корр. НАН КР М.М. Кидибаева SCORPh-2010.- С.216-220.
 19. **Мамытбеков, У.К.** Рабочее вещество для термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма-излучения на основе двойного К-На –сульфата и способ его получения [Текст] / У.К. Мамытбеков, М.М. Кидибаев, Г.С. Денисов и др. // Вестник ИГУ, №27, 2010. - С.52-58.
 20. **Мамытбеков, У.К.** Люминесценция кристаллов двойных сульфатов с медью при возбуждении синхротронным излучением ВУФ-мягкого рентгеновского диапазона / У.К. Мамытбеков, М.М. Кидибаев, Г.С. Денисов и др. // Вестник ИГУ, №27, 2010. - С.40-43.
 21. Мамытбеков, У.К. Двойной К-На-сульфат в качестве рабочего вещества термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма-излучения и способ его получения (Патент РФ) [Текст] / М.М. Кидибаев, К. Шаршеев, У.К. Мамытбеков и др. // Заявка 2008122177/28, 02.06.2008. Бюл. №29. Патент РФ.

РЕЗЮМЕ

Мамытбеков Уланбек Кыдырович
« Cr^{6+} жана Cu^{2+} иондору менен активдештирилген KNaSO_4
кристаллындагы радиациялык жана кошулмалуу дефектилери»

*деген темада 01.04.07-конденсацияланган абалынын физикасы адистиги
боюнча физика-математика илимдеринин кандидатына талап кылынган
диссертация*

Ачкыч сөздөр: татаал сульфаттар, өтмө металлдардын иондору, электрондук парамагниттик резонанс, оптикалык жутуу, термостимулдук люминесценция, инфракызыл спектрлер, дүүлүгүнүн люминесценциясынын спектри, рентгендик нурдануу.

Изилденүүчү объект катары Cr^{6+} жана Cu^{2+} кошулмалары кошулган KNaSO_4 монокристаллы алынды.

Иштин максаты: Түрдүү кошулмалуу KNaSO_4 кристаллдарынын стехиометриялык жана стехиометриялык эмес синтези жана радиациялык-стимулдаштырылган эффекттердин электрондук дүүлүгүүлөрүн изилдөө.

Диссертациялык иште Cr^{6+} жана Cu^{2+} иондору менен активдештирилген KNaSO_4 монокристаллдарынын изилдөө жыйынтыктары келтирилди.

KNaSO_4 монокристаллдарынын кошулмасы жок жана Cr^{6+} , Cu^{2+} кошулмаларын кошу менен автор биринчи болуп синтездеген. Булардын спектроскопиялык касиеттерин комплекстүү изилдөөлөрү жүргүзүлгөн. Cu^{2+} иону K^+ катионун гана эмес Na^+ ионун да алмаштыра алаары аныкталган, ошондой эле кычкылтек тетраэдри Na^+ катиону турган жерде октаэдрге чейин трансформацияланат. Нурдандырылган $\text{KNaSO}_4:\text{CrO}_4^{2-}$ кристаллдарынын оптикалык спектринде тетраэдр курчоосундагы CrO_4^{3-} иондору менен байланышкан жутулуу тилкелери табылган. Cu^{2+} кошулмасы бар KNaSO_4 кристаллынын люминесценциялык дүүлүгү спектринде максимумдары 3,0; 4,7 жана 6,5эВ болгон үч күчтүү тилкелери табылган, алар болсо релаксация аркылуу энергиясын башка нурдануу борборлоруна бере алат же автолокалдуу абал түзө алат. Изилдөөнүн негизинде кристалл детектордук зат катары табылды. Инфракызыл спектринин жардамы менен KNaSO_4 торчосуна Cr^{6+} иону кирет жана SO_4^{2-} ионун алмаштырат.

РЕЗЮМЕ

диссертации Мамытбекова Уланбека Кыдыровича на тему:
**«Радиационные и примесные дефекты в кристаллах KNaSO_4
активированных ионами Cr^{6+} и Cu^{2+} »**

*на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по
специальности 01.04.07-физика конденсированного состояния*

Ключевые слова: сложные сульфаты, ионы переходных металлов, электронный парамагнитный резонанс, оптическое поглощение, термостимулированная люминесценция, инфракрасные спектры, спектры возбуждения люминесценции, рентгеновское облучение.

Объектами исследования являлись монокристаллы KNaSO_4 , активированные ионами Cr^{6+} и Cu^{2+} .

Цель работы: Синтез стехиометрических и нестехиометрических кристаллов KNaSO_4 с различными активаторами и исследование электронных возбуждений, радиационно-стимулированных эффектов и процессов светозапасания в этих материалах.

В диссертационной работе представлены результаты исследований монокристаллов KNaSO_4 , активированных ионами Cr^{6+} и Cu^{2+} .

Автором впервые синтезированы монокристаллы KNaSO_4 (беспримесные и легированные примесями Cr^{6+} и Cu^{2+}). Проведены комплексные исследования их спектроскопических свойств. Установлено, что ион Cu^{2+} может замещать не только катионы K^+ , но и ионы Na^+ , при этом кислородный тетраэдр в месте локализации катиона Na^+ трансформируется до октаэдра. В спектре оптического поглощения облученных кристаллов KNaSO_4 : CrO_4^{2-} найдены полосы поглощения, связанные с ионами CrO_4^{3-} , находящимися в тетраэдрическом окружении. В спектрах возбуждения люминесценции кристалла KNaSO_4 с примесью Cu^{2+} обнаружены три интенсивные полосы с максимумами 3.0, 4.7 и 6.5 эВ, которые могут релаксировать, передавая энергию другим центрам излучения, или с образованием автолокализованных состояний. Обоснована возможность использования исследованных кристаллов в качестве детекторных материалов. По полученным ИК-спектрам определено, что ионы хрома Cr^{6+} входят в решетку KNaSO_4 , замещая ионы SO_4^{2-} .

THE SUMMARY

Mamytbekov Ulanbek Kydyrovich
«Radiation and admixture defects in crystals KNaSO_4 activated by
 Cr^{6+} and Cu^{2+} ions»

*for competition of a scientific degree of candidate of physical-mathematical
sciences (Specialty: 01.04.07-physics of condensed state)*

Key words: complex sulfates, ions of transition metals, an electronic paramagnetic resonance, optical absorption, a thermostimulated luminescence, infra-red spectra, spectra of luminescence of an excitation, a x-ray irradiation.

Objects of research were monocrystals KNaSO_4 activated ions Cr^{6+} and Cu^{2+} .

Cool of the work: synthesis of stoichiometric and nonstoichiometric crystals KNaSO_4 with different activators and investigation of electronic excitations, radiation-stimulated effects and processes of light accumulation in these materials.

The results of researches of monocrystals KNaSO_4 activated by Cr^{6+} and Cu^{2+} are presented in the work.

The monocrystals KNaSO_4 (pure and alloyed with admixtures Cr^{6+} and Cu^{2+}) were synthesized for the first time by the authors, complex researches were conducted of their spectroscopic properties. It was established, that Cu^{2+} ion can replace both K^+ ions and Na^+ ions, at that oxygen tetrahedron transforms to octahedron in a place of cation Na^+ localization. In spectra of optical absorption of irradiated crystals $\text{KNaSO}_4:\text{CrO}_4^{2-}$ absorption bands were found connected with ions CrO_4^{3-} being in tetrahedron surrounding. In luminescence excitation spectra of crystals KNaSO_4 with admixture Cu^{2+} three intensive bands were detected with maximums 3.0, 4.7 and 6.5 eV, which can relax, transmitting energy to other radiation centers, or with forming autolocalized states. A possibility of studied crystals use was stipulated as detector materials.

It was determined on obtained IR spectra, that Cr^{6+} ion enters a lattice KNaSO_4 , replacing SO_4^{2-} ions.