

**DOI:10.26104/NTTK.2023.16.45.001**

*Райымкул кызы Н., Ганиева А.С., Мамытбеков У.К.,  
Кидибаев М.М., Шаршеев К.*

**KNASO<sub>4</sub> ЖАНА KNASO<sub>4</sub>:CU КРИСТАЛЛАДАРЫНЫН  
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯСЫ**

*Райымкул кызы Н., Ганиева А.С., Мамытбеков У.К.,  
Кидибаев М.М., Шаршеев К.*

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ KNaSO<sub>4</sub> И KNaSO<sub>4</sub>:Cu**

*Raiymkul kuzy N., A. Ganyeva, U. Mamytbekov,  
M. Kidibaev, K. Sharsheev*

**LUMINESCENCE OF KNaSO<sub>4</sub> AND KNaSO<sub>4</sub>:Cu CRYSTALS**

УДК: 535:46; 538.9; 535.337.

Суу эритиндисинен өстүрүлгөн таза жана жез кошул-малуу KNaSO<sub>4</sub> кристаллдарынын термолюминесценция (ТЛ) спектри өтө төмөнкү (8К жана андан жогору) температура-ларда изилденди. Бул изилдөөлөр персоналдык дозиметрия жана территориялардын радиациялык мониторингин жүргүзүү үчүн дозиметрлердин жумушчу заты катары керектүү болгон материалдарды алуу максатында жүргүзүлдү. Термолюминесценция спектрлери 8-150К аймагында байкалып, алардын негизи чокулары ~40÷50-75 жана 120К аймактарында жатаары аныкталды. Бул аймакта ТЛ чокуларынын пайда болушу тузак борборлорунда электрондордун жана көңдөйлөрдүн локализациялануусу же электрон-көңдөйчө түгөйлөрүнүн ажыроосу менен жаңы дефектилердин жаралышы менен, б.а. автожержилектешкен активдештирүүчүнүн экситондор менен, ошондой эле тилкелер эквиваленттүү эмес (октаэдрдик же тетраэдрдик) кристаллографиялык абалдарда жайланышкан активдештирүүчүнүн иондору байланышта болушу божомолдонду.

**Негизги сөздөр:** монокристаллдар, термолюминесценция, термостимулдашкан люминесценция, спектрлер, иондор, активдештирүүчү, тилке, кристаллографиялык абал.

Исследованы спектры термостимулированной люминесценции (ТСЛ) облученных кристаллов чистого и легированного медью двойных сульфатов KNaSO<sub>4</sub>, выращенные и из водных растворов в области сверхнизких (при 8К и выше) температур. Данное исследование было предпринято с целью получения новых материалов пригодных в качестве рабочего вещества дозиметров для персональной дозиметрии и радиационного мониторинга территорий. Наибольшей интенсивностью ТСЛ обладают активированные образцы: наблюдаются слабый максимум при 75 К и мощный пик ТСЛ при 90-120К. Для неактивированных образцов в этой области проявляются ярко выраженные пики ТСЛ при ~ 40÷50, ~75 и 120К, хотя их интенсивность на порядок ниже, чем у активированных образцов. Установлено что появление пиков ТСЛ в данной области могут быть связано с локализацией электронов и дырок в центрах захвата или с созданием новых дефектов при распаде электронно-дырочных пар т.е. автолокализованными активаторными экситонами, а также с ионами активатора, занимающие неэквивалентные (октаэдрические или тетраэдрические) кристаллографические позиции.

**Ключевая слова:** монокристаллы, термолюминесценция, термостимулированная люминесценция, спектры, ионы, активаторы, полосы, кристаллографические позиции.

The thermally stimulated luminescence (TSL) spectra of irradiated crystals of pure and copper-doped KNaSO<sub>4</sub> double sulfates grown from aqueous solutions in the region of ultralow (at 8 K and above) temperatures have been studied. This study was undertaken in order to obtain new materials suitable as a working substance for dosimeters for personal dosimetry and radiation monitoring of territories. It has been established that the main maxima of the TSL spectra are located in the region ~40÷50, 75 and 120K. It has been found that the appearance of TSL peaks in this region can be associated with the localization of electrons and holes in trapping centers or with the creation of new defects during the decay of electron-hole pairs, i.e. self-trapped activator excitons, as well as with activator ions occupying nonequivalent (octahedral or tetrahedral) crystallographic positions. The thermoluminescence (TL) spectra of KNaSO<sub>4</sub> double sulfate crystals have been studied in the region of ultralow (at 8 K and above) temperatures. It has been established that the main maxima of the TSL spectra are located in the range of 40÷50, 75 and 120K. These bands can be associated with activator ions occupying nonequivalent (octahedral or tetrahedral) crystallographic positions, as well as self-trapped activator excitons.

**Key words:** single crystals, thermoluminescence, thermally stimulated luminescence, spectra, ions, activators, bands, crystallographic positions.

**Введение.** В рамках системного подхода к изучению электронно-оптических свойств смешанных сульфатов I группы периодической таблицы Менделеева, наряду с ЭПР-свойствами, были проведены поисковые исследования их люминесцентных свойств. Понять люминесцентные свойства сульфатов (при различных условиях возбуждения: фото-, и рентгеновское возбуждение, возбуждение, электронными лучами высокой плотности и др.) представляется весьма перспективным по целому ряду причин. Во-первых, сульфаты элементов II группы, аналоги изучаемых систем, давно вошли в арсенал промышленных кристаллофосфоров, в частности, в арсенал рабо-

чих веществ для термолюминесцентной дозиметрии. Во-вторых, ближайшие аналоги анализируемых сульфатов – составы на основе  $K_2SO_4$  также известны как люминесцирующие. И в-третьих, исследуемые матрицы типа  $M^I_{(1)}M^I_{(2)}SO_4$  (где  $M^I_i = Li, Na, K$ ), в частности  $LiKSO_4$  и  $LiNaSO_4$ , обладая достаточно большой шириной запрещенной зоны  $E_g$  (по оценке  $E_g > 6,2 \text{ эВ}$ ) прозрачны для возможной собственной и примесной люминесценции.

Определенный интерес в этом плане могут представлять кристаллы  $KNaSO_4$ . Нами были изучены спектры термостимулированной люминесценции беспримесных кристаллов  $KNaSO_4$ .

Кристалл калий натрий сульфат (КНС)  $KNaSO_4$  принадлежит к группе сульфатов  $BSO_4$ , где  $B = Li, K, Na, Rb, Cs, \dots$ , которые привлекают внимание многих исследователей исследователей из-за способности испытывать ряд фазовых превращений и при этом отличаются ферроэлектрическими, сегнетоэлектрическими, а также суперионными свойствами.

Кристаллы  $KNaSO_4$  относятся к тригональной сингонии и обладают пространственной группой  $R\bar{3}m1-C_{3v}$ , параметры элементарной ячейки равна  $a = 5,643 \text{ \AA}$  и  $c = 7,259 \text{ \AA}$  [1]. Структурные исследования, проведенные нами, показали, что параметры элементарной ячейки несколько отличаются от вышеприведенных и составляют,  $a = 5,6110 \text{ \AA}$  и  $c = 7,3124 \text{ \AA}$  [2]. В элементарной ячейке имеются две молекулы  $KNaSO_4$ . В структуре  $KNaSO_4$  есть три типа катионных пустот, имеющих в своем ближайшем окружении 6, 10 и 12 ионов кислорода. Кислородные октаэдры типа  $AX_6$  как правило, заполняются катионами меньшего размера. В правильном полиэдре с симметрией  $\bar{3}m$  и координационным числом  $K.Ч. = 6+6$  шесть атомов кислорода образуют вокруг крупного катиона А тригональную антипризму с гексагональным кольцом вокруг нее. Другой крупный полиэдр с центром на оси 3 имеет  $K.Ч. = 10$  и полярную симметрию  $m$ . В кристаллах  $KNaSO_4$  октаэдры  $MX_6$  заполнены меньшими катионами натрия, а полиэдры  $MX_{10}$  упорядоченным образом занимает  $Na^+$  и  $K^+$ , что обуславливает понижение симметрии кристалла и его принадлежность к полярному классу  $3m1$  [3].

Ионы  $Cu^{2+}$  обладают электронной конфигурацией  $3d_9$ . Комплексы меди могут быть искаженными октаэдрами, переходящими в пределе в плоский квадрат, либо тетраэдрами. Как и конфигурации  $d^1$ , конфигурации  $d^9$  принадлежит только один терм  ${}^2D$ . В кристаллическом поле он расщепляется на два термина:  ${}^2D(t^5_e^4)$  и  ${}^2E(t^6_e^3)$ . При замене электронов на дырки знак  $D_q$  меняется на обратный. Таким образом, у иона  $Cu^{2+}$  в октаэдрическом поле нижним является терм  ${}^2E$ , а в тетраэдрическом  ${}^2T_2$ . Примесь  $Cu^{2+}$  хорошо охарактеризована в ионных кристаллах, таких как ЦГК

и сульфаты щелочных металлов. Установлено, что в последнем случае  $Cu^{2+}$  может входить в решетку, замещая ион щелочного металла.

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.

Физические свойства кристалла  $KNaSO_4$  довольно хорошо изучены. В работе [4] приведены результаты измерений спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) облученных кристаллов. В работах [5-7] исследовались люминесцентные свойства кристаллов  $KNaSO_4$  в области температур  $T > 300 \text{ К}$ . При рекомбинации индуцированных электронных центров  $Cu^+$  и  $Cu^0$  с дырочными центрами появляется термолюминесценция.

В настоящей работе, выполненной в развитие работ [5-7] приведены результаты исследования особенности спектров люминесценции при интервале температур  $8 \div 150 \text{ К}$ .

**Объекты эксперимента.** Кристаллы  $KNaSO_4$  были выращены из насыщенного водного раствора методом медленного изотермического испарения при постоянной температуре  $42^\circ \text{C}$ . Соотношение количества солей в 100 г растворителя составляло 66,7 г  $Na_2SO_4$  и 33,3 г  $K_2SO_4$ . При выращивании кристаллов с примесью меди в раствор добавлялся сульфат меди  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  в количестве 15 г/л. Беспримесные кристаллы были бесцветны и имели дипирамидальную форму, вытянутую вдоль оси С. Примесные кристаллы, имели бледно-голубую окраску. Для эксперимента образцы были подготовлены в виде плоско-параллельных пластинок оптического качества размером  $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$ .

**Техника эксперимента.** Для охлаждения исследуемых образцов до температуры 8К использовали оптический криостат фирмы Yanis (с кварцевыми входными окнами). Охлаждение обеспечивалось с помощью криопальца RDK-205D и системы охлаждения, работающей по замкнутому циклу Гиффорда-Мак-Магона [8]. Исследуемые образцы при измерении низкотемпературных спектров рентгенолюминесценции в диапазоне длин волн 190-800нм охлаждались до температуры 8К. Источник возбуждения УРС-0,02, трубка с медным анодом, 40кВ, 400мкА. Монохроматор MDP-23, щели 3мм, решетки 1-1200 шт/мм (диапазон 190-490 нм); 2-1200 шт/мм (диапазон 490-800 нм), фильтр второго порядка устанавливался на длине волны 560нм, спектры сшиты. ФЭУ Hamamatsu R6356.

Доза облучения образцов рентгеновским излучением при ТСЛ измерениях не нормирована, скорость нагрева образцов 6к/мин. Регистрация кривых ТСЛ проводилась с помощью ФЭУ-130.

**Экспериментальные результаты.** Спектры термолюминесценции (ТСЛ). Кривые ТСЛ (термостимулированная люминесценция) неактивированных образцов  $\text{KNaSO}_4$  приведены на рисунке 1, а образцов  $\text{KNaSO}_4:\text{Cu}$  на рисунке 2.

Представленные данные о ТСЛ (до 100000 отн. ед.) получены для низкотемпературной области 8-150К. Наибольшей интенсивностью ТСЛ обладают активированные образцы: наблюдаются слабый мак-

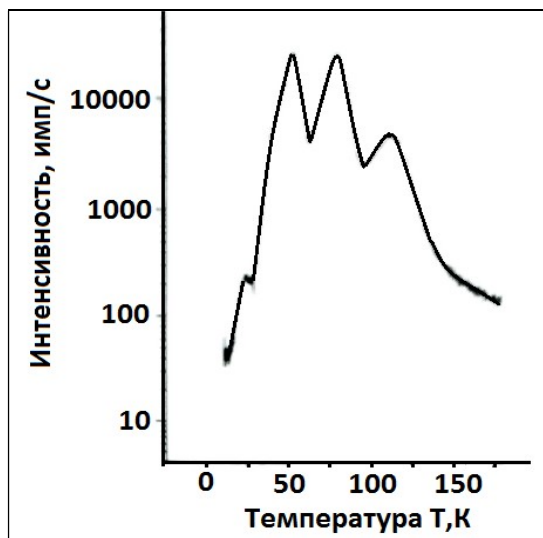


Рис. 1. Кривые ТСЛ состава  $\text{KNaSO}_4$

симум при 75 К и мощный пик ТСЛ при 90-120К. Для неактивированных образцов в этой области проявляются ярко выраженные пики ТСЛ при  $\sim 40\div 50$ ,  $\sim 75$  и 120К, хотя их интенсивность на порядок ниже, чем у активированных образцов. Для двойных сульфатов  $\text{KNaSO}_4$  облученных при 8К, наблюдаются также пики ТСЛ при повышенных ( $\sim 100^\circ$ ) температурах. На рисунках 1 и 2 эти полосы не показаны.

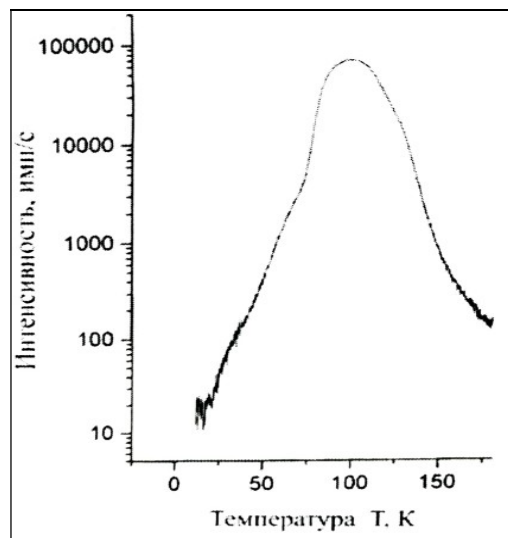


Рис. 2. Кривые ТСЛ состава  $\text{KNaSO}_4:\text{Cu}$

**Обсуждение результатов.** Кристаллы  $\text{KNaSO}_4$  относятся к перспективным материалам для персональной дозиметрии рентгеновского, бета-, гамма- и электронного излучений, поскольку они обладают эффективным атомным номером близким к эффективному атомному номеру биологической костной ткани и достаточно высоким световыходом [8,9].

Спектры ТСЛ, облученных рентгеном кристаллов  $\text{KNaSO}_4$  изучалась в работе [10]. Измерение кривых ТСЛ проведено в интервале температур 293-500К. В этом спектре наблюдалось одна широкая, несимметричная полоса, состоящая из двух полос с максимумами при 317 и 327 К. На основе сравнений значений энергией активации термического разрушения центров, определенных методом ЭПР [9] и методом ТСЛ в облученном кристалле  $\text{KNaSO}_4$  установлено, что термопики при 317К и 322К обусловлены радикалами  $\text{SO}_4^-$  [10]. В спектре ТСЛ кристаллов  $\text{KNaSO}_4:\text{Cu}^{2+}$  первый термопик смещается до 312 К. Второй максимум исчезает, но появляется слабый пик около 371 К с большой полушириной и малой интенсивностью. По-видимому, за него ответственен ион-радикалами  $\text{SO}_3^-$  и  $\text{SO}_2^-$ .

**Заключение.** В первые кристаллы двойных сульфатов  $\text{KNaSO}_4$  активированных ионами меди, исследованы в области сверхнизких (при 8К и выше)

температур. Установлено, что при сверхнизких температурах спектры термолюминесценции (ТЛ) расположены в области  $\sim 40\div 50$ , 75 и 120К. Предполагается, что эти полосы могут быть связаны занимающими неэквивалентные (октаэдрические или тетраэдрические) кристаллографические позиции, а также с автолокализованными активаторными экситонами.

Результаты проведенного исследования ТСЛ показывают, что, обладая малым значением эффективного атомного заряда, кристаллы  $\text{KNaSO}_4$  пригодны для использования в качестве рабочего вещества для термолюминесцентного дозиметра рентгеновского излучения.

#### Литература:

1. Okada K., Otsuka V., Structures of potassium sodium sulphate  $\text{KNaSO}_4$  and potassium sulphate  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Acta Cryst. 1980. V36. P.919-921.
2. Шаршеев К., Боромбаев М.К., Калдыбаев К.А., Мусаев К.М. Исследование кристаллической структуры монокристаллов  $\text{KNaSO}_4$ . Тез. док. 1-й Респ. конф. Молодых учителей и преподавателей физики. - Фрунзе, 1990. - С. 139-140.
3. Александров К.С., Безносиков Б.В. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). – Новосибирск: Наука, 1993. - 287с.
4. Шаршеев К., Ордобаева Ч., Юсупов Р.Х. Нурландырылган  $\text{KNaSO}_4$  кристаллынын ЭПР спектри. // К.Тыныстанов ат. мамлекеттик университетинин 40 жылдык мааракесине ар-

- налган илимий теориялык конференциянын тезистери. - Каракол, БМУ, 1993. - С. 48-49.
5. Кидибаев М.М., Шаршеев К., Мамытбеков У.К., Клименко О.И. Люминесцентные свойства кристаллов  $\text{KNaSO}_4$ . Труды V международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». - Томск, 2006. - С. 42.
  6. Кидибаев М.М., Шаршеев К., Денисов Г.С., Мамытбеков У.К., Клименко О.И. Люминесцентные свойства кристаллов  $\text{KNaSO}_4$  с примесью  $\text{Cr}^{6+}$ . / Наука и новые технологии. 2007. - №1. - С.28-29.
  7. Сарычев М.Н., Мильман И.И. Аппаратурно программный комплекс для исследования люминесцентных процессов в интервале температур 4-500К. / Материалы научно-практической конференции. Российской государственной профессионально-педагогический университет, 2018. - PP. 315-327.
  8. Шаршеев К., Ордобаева Ч. Асимметрия окружение примесных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллах  $\text{KNaSO}_4$ . / Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвузов. сб. научн. трудов. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ. 1993. - Вып. 1. - С.59-62.
  9. Шаршеев К. Радиационные и примесные центры с переменной валентностью в кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов. / К. Шаршеев. - Каракол-Екатеринбург: Полиграфист, 1999. - 209 с.
  10. Кидибаев М.М., Денисов Г.С., Шаршеев К., Клименко О.И., Мамытбеков У.К. Термолюмисценция кристаллов  $\text{KNaSO}_4$ . / Известия НАН КР, 2007. - №4. - С.14-17.