

## ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ СУЛЬФАТІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

**В. В. Бойко, О. В. Гоменюк,**  
*кандидати фізико-математичних наук*  
**С. Г. Неділько, доктор фізико-математичних наук**  
*e-mail: nni.elektrik@gmail.com*

**Анотація.** Досліджено спектральні властивості сульфатів лужних металів – спектри поглинання, фотолюмінесценції, рентгенолюмінесценції, фотозбудження люмінесценції та спектри комбінаційного розсіяння як монокристалічних зразків, так і порошків сульфатів лужних металів.

**Ключові слова:** спектри фотолюмінесценції та рентгенолюмінесценції, центр люмінесценції, сульфати лужних металів

Дослідження спектральних властивостей сульфатів лужних металів викликають як науковий, так і практичний інтерес. Так, належний до сульфатів лужних металів сульфат калію  $K_2SO_4$  є представником структури великої групи кристалів типу  $A_2BX_4$  – так званого сімейства сульфату калію, яке налічує понад 300 сполук. Наявність ряду температурних структурних фазових переходів (ФП) різної природи, можливість існування співмірно та неспівмірно-модульованих фаз із сегнетоелектричними, сегнетоеластичними і суперіонними властивостями є характерною ознакою сульфату калію та інших кристалів цієї групи. Серед них кристали сульфатів і, зокрема,

$K_2SO_4$  характеризуються високою оптичною прозорістю, є термічно стійкими. Такі властивості дають змогу на їх прикладі вивчати фізичні процеси, характерні для кристалів усього сімейства. Існують також певні перспективи практичного застосування кристалів сульфатів лужних металів. Пов'язано це з їх сегнетоелектричними характеристиками, а також з властивим їм явищем екзоемісії електронів.

**Мета досліджень** – визначити спектральні властивості сульфатів лужних металів – спектри поглинання, фотолюмінесценції, рентгенолюмінесценції, фотозбудження люмінесценції та спектри комбінаційного розсіяння монокристалічних зразків і порошків сульфатів лужних металів. Такі дослідження мають не тільки науковий інтерес із позиції фізики люмінесцентних процесів у таких матеріалах, але й дають інформацію щодо структури центрів поглинання та випромінювання в матеріалах, що відомі своїми практичними застосуваннями. Тому такі дослідження є актуальними та перспективними.

**Матеріали та методика досліджень.** Досліджували монокристалічні та полікристалічні зразки сульфатів лужних металів (наприклад  $K_2SO_4$ ). Під полікристалічними зразками розуміються як такі,

що мають вигляд мозаїчних блоків, які складаються з невеликого розміру монокристалів, так і дрібнодисперсні порошки сульфатів лужних металів. Усі зразки готувалися з попередньо осушених у форвакуумі (0,05 мм. рт. ст.) за температури  $\sim 100$  С вихідних солей  $\text{Me}_2\text{SO}_4$  фабричного виробництва. Саме за таких температур солі сульфатів, зокрема сульфату калію, ефективно втрачають воду. Монокристали сульфату калію вирощували випаровуванням із водного розчину солі.

Мозаїчні зразки одержували з розплаву шихти осушених солей сульфатів. Шихта розплавлялася у відкачаних до форвакууму кварцевих ампулах. За температур, що приблизно на  $50$  °С перевищували температури плавлення відповідних солей сульфатів, розплав витримувався близько 30 хвилин. Потім його повільно ( $\sim 14$  годин) охолоджували. Одержані зразки мали вигляд композиції блоків із окремих монокристалів розмірами  $\sim 10$  мм<sup>3</sup>. Дрібнодисперсні порошки одержували розтиранням осушених вихідних солей сульфатів та в деяких випадках – розтиранням мозаїчних зразків.

Люмінесценцію досліджували за  $T = 4,2, 77$  та  $300$  К. Зразки розміщували в гелієвому або азотному кріостатах, в рідкому гелії або азоті за температури зразків  $4,2$  або  $77$  К відповідно. Люмінесценцію збуджували випромінюванням лазера ИЛГИ-501 (довжина хвилі збудження  $\lambda_{36} = 337,1$  нм) та випромінюванням ксенонової лампи ДКеЕл-1000 (область довжин хвиль збудження  $300\text{--}650$  нм), яке розкладали у спектр за допомогою подвійного призмового монохроматора ДМР – 4. Спектрометр ДФС – 12 (обернена лінійна дисперсія  $10$  Å/мм) використовували для реєстрації спектрів люмінесценції.

Спектри люмінесценції при збудженні в області вакуумного ультрафіолету та спектри, збуджені в цій області, вимірювалися на станції SUPERLUMI синхротрону DESY в м. Гамбург (Німеччина). Спектри люмінесценції записувалися в діапазоні довжин хвиль  $275\text{--}950$  нм і спектри збудження люмінесценції – у діапазоні  $50\text{--}334$  нм за температур від низьких (гелієвих)  $10$  К до  $300$  К.

Спектри рентгенолюмінесценції реєструвалися за одночасного опромінення неперервним рентгенівським джерелом приблизно впродовж  $1200$  с, за кімнатної температури й за температури рідкого азоту ( $T = 300$  і  $77$  К відповідно).

**Результати досліджень.** Досліджувані монокристали  $\text{K}_2\text{SO}_4$  характеризувалися пропусканням в області  $12000\text{--}32000$  см<sup>-1</sup> (рис. 1, крива б). У цій самій області розташовуються й смуги РЛ такого кристала (рис. 1, крива 1). За температури  $77$  К спостерігаються такі самі смуги синьо-зеленого випромінювання, але при деякій зміні співвідношення їх інтенсивностей (рис. 1 б). З цього ж рисунку видно, що спектр РЛ для монокристала практично співпадає зі спектром порошку вихідної солі сульфату калію з тією особливістю, що короткохвильова смуга з максимумом в околі  $400$  нм тут послаблена.

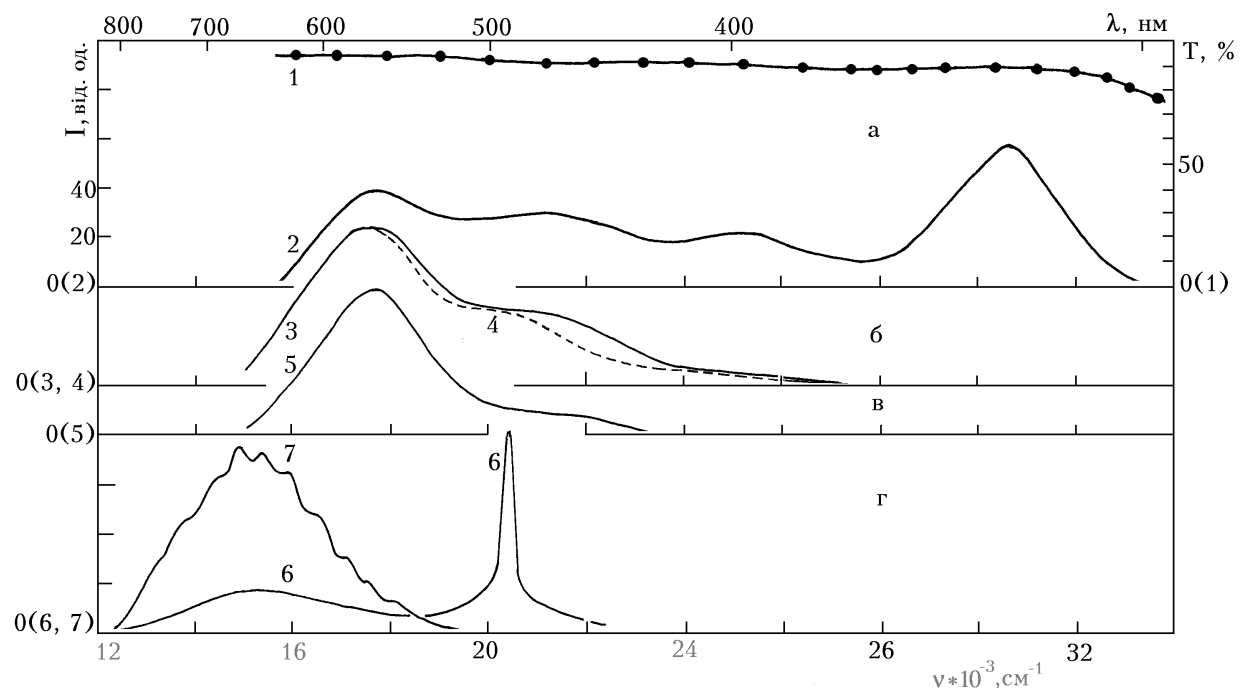
При фотозбудженні (потужний ультрафіолет: сфокусоване лазерне випромінювання з  $\lambda_{36}=337,1$  нм) ця остання смуга практично зникає (це

особливо стосується монокристалічних зразків); послаблюється при цьому й смуга з  $\lambda_{\text{мак}} \cong 470$  нм ( $22275 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 1 в).

Відпал порошоків у вакуумі в діапазоні відносно низьких температур (до 400 С) не призводить до суттєвих змін у спектрах випромінювання, однак при подальшому підвищенні температури відпалу зазначене раніше свічення практично зникає і виникає інтенсивне зелене свічення, що, порівняно з описаним вище, характеризується відносно вузькою спектральною смугою з  $\lambda_{\text{мак}} \cong 485$  нм при  $T = 77$  К.

Подальше підвищення температури відпалу призводить до зникнення зазначених “зеленої” та “жовтої” смуг, натомість з’являється інтенсивне “оранжево-червоне” свічення. Спектр цього випромінювання, як правило, має “тонку” структуру як регулярні смужки, що проявляються на безструктурному фоні. Подібні ж спектри мають зразки одержані після кристалізації розплавлених солей (рис. 1, крива 7).

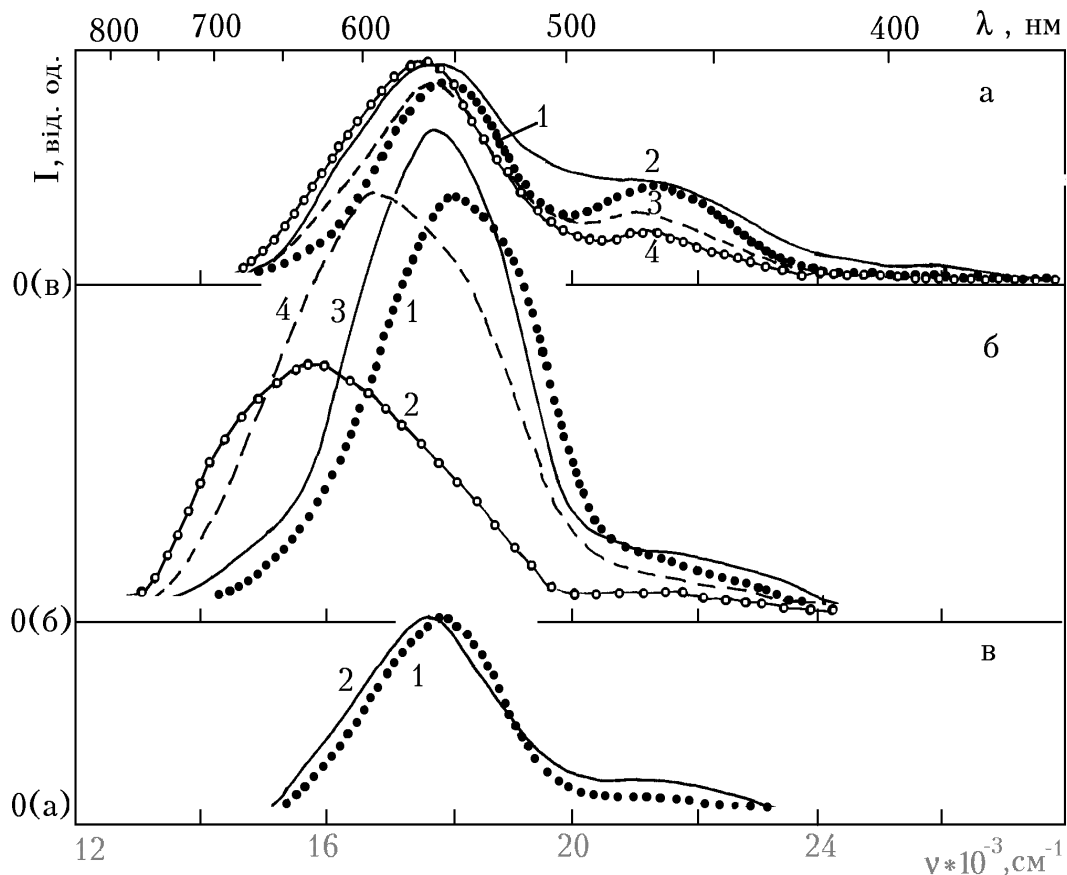
Розглянуті вище на прикладі сульфату калію люмінесцентні характеристики стосуються також і сульфатів інших лужних металів: натрію, калію та рубідію. Отже, сукупність вихідних та оброблених певним чином зразків сульфатів характеризується трьома типами свічення: а) “синьо-зелене” широкосмугове випромінювання невідпалених зразків; б) “зелене” вузькосмугове та “жовте” випромінювання зразків, відпалених низьких температур; в) структурне “оранжево-червоне” випромінювання зразків одержаних за високих температур відпалу та з розплаву.



**Рис. 1. Спектр пропускання (1), РЛ (2-4) і ФЛ (5-7) сульфату калію при  $\lambda_{36} = 337,1$  нм і за температури 4,2 (1, 2) та 77 К (3-7):**

1-3 – монокристал; 4-7 – полікристалічні зразки; 3-5 – вихідні, тобто не відпалені, зразки; 6 – зразок відпалений при  $T = 600$  °С; 7 – відпал при  $T \geq 700$  С та кристалізація з розплаву

Усі три смуги, що характеризують це свічення (рис. 2), певною мірою залежать від наявності спеціально введених домішок типу катіонів лужно-земельних елементів, катіонів талію, свинцю, нікелю та ін.



**Рис. 2. Спектри невідпалених зразків сульфатів натрію (1), калію (2), рубідію (3) і цезію (4) при рентгенівському (а) та фотозбудженні ( $\lambda_{зб} = 337,1$  нм) (б, в). Температура зразків 77 (а, б) і 4,2 К (в)**

При цьому спостерігається деяка невідтворюваність положення максимумів, форми контуру, співвідношення інтенсивностей характеристик від зразка до зразка. Однак, хоча в поведінці різних смуг і виявляються певною мірою однотипні залежності, але, слід відрізнити за характером короткохвильові смуги від найбільш довгохвильової.

*Сині смуги в діапазоні  $20000\text{--}28000\text{ см}^{-1}$ .* У цьому діапазоні спостерігалися дві смуги випромінювання. За своєю поведінкою вони також між собою дещо відрізняються. Короткохвильова має невелику інтенсивність навіть при рентгенівському збудженні. У ФЛ вона практично відсутня. Більш довгохвильова смуга з цих двох ( $\lambda_{\text{мак}} \cong 475$  нм) (рис. 1 в) спостерігалася як при рентгенівському, так і при УФ збудженні. Вона існує для кристалів сульфатів із різними катіонами ґратки; її інтенсивність відносно інших смуг значно зростає при рентгенівському збудженні й залежить від дози опромінення (збільшується зі зростанням), а форма та положення її максимуму зазнають при цьому незначних змін.

Таким чином, можна говорити, що ці смуги належать центрам, що не пов'язані між собою. За своїми характеристиками вони подібні до

розглянутих у роботах, де мали справу з нелегованими кристалами сульфатів. Їх можна, враховуючи наведені вище ознаки та висновки зазначених робіт, приписати центрам забарвлення, що, можливо, утворюються на основі радикалів  $SO_2^-$ ,  $SO_3^-$ ,  $S_2O_3^-$ , або ж з одно- та двоелектронними F та  $F_2$  центрами. Більш конкретну інтерпретацію цієї смуги дати поки що неможливо, враховуючи, зокрема, відому подібність властивостей одно- та двозарядових молекулярних радикалів сульфатів.

«Зелена» смуга. Цю смугу, за аналогією з центрами  $CrO_4^{2-}$ , можна віднести до випромінювання молекулярних груп  $SO_4^{2-}$ , що сильно zdeформовані внаслідок взаємодії з дефектами й утворюють з ними комплексні центри. Дефектами можуть бути, наприклад, вакансії або домішки. Така точка зору узгоджується з виявленою залежністю максимуму цієї смуги від типу катіона, а її інтенсивності – від способу одержання кристала, наявності домішок та їх концентрацій. Форма контуру цієї смуги за температури 77 K без сумніву свідчить про те, що вона складається з декількох смуг, що напевно відповідають випромінюванню різного типу комплексних центрів. Якщо за низьких (~ 4,2 K) температур світлом збуджується тільки окремий тип центрів, то при підвищенні температури енергія від дефектів, що її поглинули, передається на молекулярні центри різного типу, що й призводить до складного вигляду відповідних спектрів (рис. 1 б).

Суттєвим, однак, є і факт зростання інтенсивності довгохвильової смуги при переході від рентгенівського до УФ збудження. Це означає, що її збудження відбувається за рахунок переходів у забороненій зоні.

Разом з тим помічена аналогія в температурній залежності інтенсивності як при рентгенівському, так і при фотозбудженні (рис. 3) свідчить про подібність механізмів збудження: захоплення електрона центром свічення. Тобто не виключено, що центром свічення є молекулярний сульфатний аніон  $SO_4$ , зарядовий стан якого відрізняється від стану 2-.

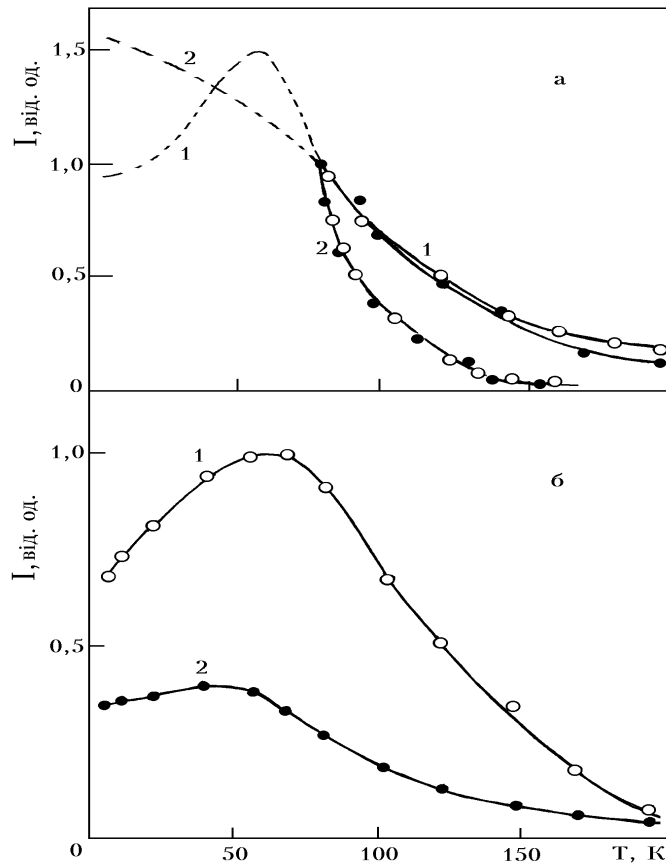
Відзначимо, що подібна інтерпретація довгохвильових смуг люмінесценції, як таких, що належать дефектним МА кристалів, узгоджується також із результатами досліджень теплового гасіння синьо-зеленої ФЛ кристалів сульфатів (рис. 3).

Для смуг РЛ та ФЛ було можливим провести дослідження температурної залежності інтенсивності довгохвильової смуги окремо та сумарної інтенсивності для всіх більш короткохвильових. Як видно, нормовані залежності РЛ для монокристалів та порошоків практично ідентичні. Для ФЛ виділяються дві ділянки температур: 0 - 60 K та  $T > 60$  K. На першій з них спостерігається зростання інтенсивності люмінесценції, причому для довгохвильової смуги воно сильно виражене, тоді як для короткохвильового випромінювання таке зростання ледь помітне.

Для смуг РЛ та ФЛ було можливим провести дослідження температурної залежності інтенсивності довгохвильової смуги окремо та сумарної інтенсивності для всіх більш короткохвильових. Як видно,

нормовані залежності РЛ для монокристалів та порошків практично ідентичні. Для ФЛ виділяються дві ділянки температур: 0 - 60 К та  $T > 60$  К.

На першій з них спостерігається зростання інтенсивності люмінесценції, причому для довгохвильової смуги воно сильно виражене, тоді як для короткохвильового випромінювання таке зростання ледь помітне.



**Рис. 3. Температурні залежності інтенсивності довгохвильової (1) та сумарної інтенсивності короткохвильових смуг (2) рентгено- (а) та фотолюмінесценції (б) монокристала (світлі точки) та порошка (чорні точки) сульфату калію**

Високотемпературна ділянка гасіння непогано описується формулою Мотта з енергіями активації  $\Delta E_a : 380 \pm 40$  і  $400 \pm 40$   $\text{см}^{-1}$  при рентгенівському та фотозбудженні відповідно і, як видно, ці значення близькі до частот ( $420\text{-}650$   $\text{см}^{-1}$ ) деформаційних коливань сульфат-аніонів у сполуках  $M_2SO_4$ .

### Висновки

1. Відпалені полікристалічні сульфати лужних металів за низьких температур виявляють помітну ФЛ, яка практично не спостерігається за тих самих умов для відповідних монокристалів.

2. Характер люмінесценції залежить від умов термообробки. Очевидно, залежно від них, змінюється співвідношення кількості центрів, що відповідають за те чи інше свічення.

3. “Синьо-зелена” люмінесценція невідпалених зразків пов’язана з дефектністю їх структури. Такими дефектами можуть бути сульфатні молекулярні групи типу  $SO_2^-$ ,  $SO_3^-$ ,  $S_2O_3^-$  і основна сульфатна група матриці – сульфатний аніон  $SO_4^{2-}$  з надлишковим зарядом.

Збудження центрів “синьо-зеленої” люмінесценції може відбуватися як напряму, так і за рахунок переносу енергії, або заряду від дефектів матриці.

#### Список літератури

1. Гринев Б. В. Оптические монокристаллы сложных оксидных соединений / Гринев Б. В., Дубовик М. Ф., Толмачев А. В. – Х. : Институт монокристаллов, 2002. – 265 с.
2. Blasse G. Luminescent materials. – Amsterdam: Elsevier, 1996. – 214 p.
3. Крэбс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений / Г. Крэбс. – М. : Мир, 1971. – 304 с.
4. Ребане К. К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов / К. К. Ребане. – М. : Наука, 1968. – 231 с.
5. Цященко Ю. П. Статическое и динамическое взаимодействие примесных молекулярных анионов  $XO_4^{2-}$  ( $X = Cr, Se, Mo, W$ ) с кристаллическими решетками  $K_2SO_4$  и  $Na_2SO_4$  / Ю. П. Цященко, Г. Е. Краснянский, В. М. Запорожец // ФТТ. – 1977. – Т. 19, N 4. – С. 1144–1149.
6. Структура центров поглощения и люминесценции в кристаллах галоидных солей калия и цезия с примесью тетраэдрических анионов / М. У. Белый, В. В. Бойко, Ю. Д. Глинка и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1989. – Т. 53, № 9. – С. 1778–1782.
7. Бойко В. В. ИК-спектры поглощения примесных тетраэдрических анионов в кристаллах  $CsCl$  / В. В. Бойко, И. Я. Кушниренко, Х. К. Максимович // Оптика и спектроскопия. – 1981. – Т. 50, № 6. – С. 778–785.
8. Бойко В. В. Влияние внешнего окружения на колебательные спектры примесных анионов  $SO_4^{2-}$  и  $SO_3^{2-}$  в кристаллах  $KCl$  и  $KBr$  / В. В. Бойко, И. Я. Кушниренко, В. И. Вайданич // Физика твердого тела (ФТТ). – 1983. – Т. 25, № 3. – С. 861–869.
9. Бойко В. В. Локальная симметрия примесных анионов  $SeO_3^{2-}$  в кристаллах  $CsCl$ ,  $CsBr$ ,  $CsI$  / В. В. Бойко, И. Я. Кушниренко, В. И. Вайданич // Журнал Прикладной Спектроскопии (ЖПС). – 1983. – Т. 39, № 6. – С. 803–809.
10. Бойко В. В. Низкотемпературные ИК спектры высокого разрешения кристаллов  $KCl$  и  $KBr$  в области полностью симметричного колебания аниона  $SO_4^{2-}$  / В. В. Бойко, И. Я. Кушниренко, В. П. Щербацкий // Оптика и спектроскопия – 1987. – Т. 63, вып. 1. – С. 222 – 224.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М. : Мир, 1966. – 411 с.

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

***В. В. Бойко, О. В. Гоменюк, С. Г. Недилько***

***Аннотация.*** Исследованы спектральные свойства сульфатов щелочных металлов – спектры поглощения, фотолюминесценции, рентгенолюминесценции, фотовозбуждения люминесценции и спектры комбинационного рассеяния как монокристаллических образцов, так и порошков сульфатов щелочных металлов.

***Ключевые слова:*** спектры фотолюминесценции и рентгенолюминесценции, центр люминесценции, сульфаты щелочных металлов

## LUMINESCENT PROPERTIES OF SULFATES OF ALKALINE METALS

***V. Boyko, O. Gomenyuk, S. Nedilko***

***Annotation.*** Spectral properties such as spectra of absorption, photoluminescence, X-rays luminescence, photo excitation, raman spectra of single crystal and powders of sulfates of alkaline metals have been investigated.

***Key words:*** spectra of photoluminescence, X-rays luminescence, center of luminescence, sulfates of alkaline metals