СИСТЕМА ЦЕНТРІВ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ В ТЕРМООБРОБЛЕНИХ КРИСТАЛАХ СУЛЬФАТІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

С. Неділько
Фізичний факультет Київського університету імені Тараса Шевченка, проспект акад. Глушкова, 6, Київ, 252022, Україна
(Отримано 25 листопада 1997 р.)

Подано огляд нових результатів досліджень люмінесцентних властивостей полікристалів сульфатів лужних металів. Коротко нагадано основні результати, одержані раніше. Показано, що в полікристалічних сполуках сульфатів у результаті структурних та хемічних перетворень, що відбуваються внаслідок теплового відпалу, утворюються прості атомарні та молекулярні центри свічення. Установлено основні спектрально–люмінесцентні характеристики та зроблено висновки про походження й будову відповідних центрів люмінесценції.
Ключові слова: сульфат, сірка, молекулярний, аніон, центр, фотолюмінесценція.

PACS number(s): 78.55.Hx

I. ВСТУП

Оксидні діелектричні кристали типу A_nBO_4 в деяких випадках (хромати, ванадати, вольфрамати) характеризуються власною, так званою "самоактивованою" люмінесценцією [1–4]. Природа центрів, відповідальних за власну люмінесценцію, має бути подібною для всього кола об'єктів, однак, без сумніву, для кожного з них усе ж таки необхідно враховувати особливості хемічної природи та відмінності в характері й силі певних взаємодій. Власну люмінесценцію кристалів A_nBO_4, як правило, пов'язують з електронно–коливальними переходами в молекулярних групах — аніонах BO_4^{n-}, що деформовані взаємодією з дефектами найближчого оточення або ж навіть формують з ними комплексні центри [2].

Очевидно, це не єдиний спосіб, яким утворюються центри свічення в таких кристалах. Зокрема, не можна нехтувати можливими хемічними та структурними перетвореннями, що відбуваються в кристалічних сполуках у процесі одержання з високотемпературного стану та підготовки зразків до експериментів. Наші попередні експерименти показали, що, наприклад, сульфати лужних металів у певних умовах під дією ультрафіолетового (УФ) світла можуть інтенсивно люмінесціювати, причому характер люмінесценції (спектральний розподіл, інтенсивність, кінетика загасання) залежить від попереднього зовнішнього впливу: термічний відпал, уведення домішок, дія йонізуючого опромінення. Сполуки сульфатів лужних металів цікаві ще й тим, що приналежний їм сульфат калію є представником структури великої групи кристалів типу A_2BX_4 — так званого сімейства сульфату калію, яке нараховує понад 300 сполук [5, 6].

II. ЗРАЗКИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Кристали сульфатів лужних елементів $Me\mathrm{SO}_4$ (Me = Na, K, Rb, Cs) за подібністю їхньої кристалічної будови та особливостями температурних фазових перетворень розподіляються на групу сульфатів калію, рубідію, цезію та сульфат натрію, що за цими характеристиками відрізняється від них.

Елементарна комірка сульфатів калію, рубідію та цезію містить чотири формульні одиниці з нееквівалентною просторовою орієнтацією. У низькотемпературній ромбічній β–фазі (наприклад, для кристалів $\mathrm{K_2SO_4}$ при $T < 860$ K) їх структура характеризується просторовою групою симетрії $P_{\mathrm{man}} \equiv D_{2h}^{16}$ [7, 8]. Структурним елементом, що визначає основні властивості подібних кристалів, є тетраедрична група — молекулярний аніон (МА) $\mathrm{SO_4^{2-}}$. Під час підвищення температури від кімнатної ($T_{\text{к}}$) при температурі $T \sim 673$ K починає відбуватися переорієнтація тетраедрів $\mathrm{SO_4^{2-}}$, а при фазовому переході (ФП) ($T = 860$ K) можливий поворот групи $\mathrm{SO_4^{2-}}$ навколо осі (001). У температурній області 860–864 K, що близька до точки ФП, кристали характеризуються проміжною несумірною фазою. У високотемпературній гексагональній α–фазі (для кристалів $\mathrm{K_2SO_4}$ при $T > 860$ K) вони мають просторову групу симетрії $P63/\mathrm{mmc} \equiv D_{6h}^{4}$.

Сульфат натрію (в елементарній комірці 8 формульних одиниць) існує в п'яти модифікаціях (I–V), з яких стабільними є тільки V, III та I. При кімнатній температурі існує ромбічна фаза III, яка із зростанням температури в інтервалі $\sim$ 160–180°C перетворюється у фазу IV, що, ймовірно, є моноклінною. Ця фаза при $T \sim 185$°C знову перетворюється в ромбічну фазу III. Нарешті при 241°C $\mathrm{Na_2SO_4}$ переходить у гексагональну фазу I, що, можливо, є ізоморфною високотемпературній фазі $\mathrm{K_2SO_4}$. Указані перетворення відбуваються досить повільно, так що при нагріванні та охолодженні може бути одночасно декілька фаз. Крім того, якщо, наприклад, при охолодженні вдається запобігти перетворенню при $T =$ 241°C, то тоді при $T = 236$°C спостерігаємо інверсію у фазу II, яка, однак, є нестабільною при звичайних низьких тисках [9].

При нагріванні в сполуках сульфатів відбуваються також певні хемічні зміни та деформації. Так, кристали сульфату калію, вирощені з водного розчину, під час швидкого нагрівання при температурі ~ 570 К розтріскуються. Це пов'язано з утворенням бульбашок водяної пари, що утворюються з молекул води, які заміщують катіони калію у вихідних кристалах. Припускаємо, що при вирощуванні кристалів з водного розчину на місці деяких йонів K^+ розташовуються йони OH_3^+ [10]. При досягненні певних температур відбувається розпад йонів OH_3^+ з наступним виділенням молекул H_2O з кристала. Залишки йонів водню утворюють дефекти заміщення, займаючи положення катіонів калію. Далі відбувається рекомбінація водню з виділенням молекул H_2. Унаслідок цього в підґратці катіонів калію утворюються вакансії, а кристал електрично заряджається. Це викликає необхідність електричної компенсації, яка може відбуватися за рахунок розпаду сульфатних груп з виділенням сірчаного газу та кисню:

$$2\cdot(K_{1-x}\otimes_x)_2SO_4 \rightarrow (2-2x)\cdot K_2SO_4 + 2x\cdot SO_3\uparrow + x\cdot O_2\uparrow .$$

Мас–спектрометричні дослідження показали, що максимальне виділення води відбувається в діяпазоні температур 423–433 К. При $T = 513$ К починається виділення кисню та водню, яке є максимальним при $T = 613$–633 К. Далі інтенсивність виділення спадає, і при $T > 733$ К виділення кисню припиняється.

Є дані про основні процеси, які відбуваються під дією теплової обробки в ізоструктурних до сульфатів кристалах хроматів лужних металів і які, очевидно, властиві і кристалам сульфатів [11]:

1. При невеликих температурах відпалу ($T_{обр} =$ 150–250°C) і відкачці у вакуумі відбувається повна дегідратація зразків з одночасним механічним розпадом їхньої структури (пари води, що виходять, розривають ґратку);

2. В інтервалі температур 400–780°C в кристалах хроматів лужних металів відбувається перехід у високотемпературну α–модифікацію. При охолодженні кристалів — зворотній перехід $\alpha \rightarrow \beta$, однак при цьому в охолодженних зразках зберігається значна кількість α–модифікації у вигляді включень мікрофаз, що повинно сприяти зростанню кількости локальних дефектів ґратки;

3. α–модифікація при високих температурах характеризується значною провідністю. Основна її частина ($\cong 75\%$ для Li^+, 52% для Rb^+) визначається катіонами, а решта — електронами. Катіонна провідність при цьому викликає утворення великої кількости дефектів типу Френкеля (катіони в міжвузлах, вакансії в катіонній підґратці) [12], а електронна може забезпечувати перенос електронів до місць розташування ефективних позитивних зарядів ґратки. При охолодженні кристала можлива стабілізація утворених дефектів з одночасним формуванням певної кількости дефектів в аніонній підґратці.

Наведені вище дані про структурні та хемічні перетворення в кристалах сульфатів (та ізоморфних до них хроматів) показують, що внаслідок їх відпалу при певних температурах слід очікувати змін у співвідношенні дефектів того чи іншого типу в складі кристалічної матриці. Зростання кількости певних дефектів створює умови для їх виявлення, зокрема люмінесцентними методами. Однак на сьогодні люмінесценцію кристалів сульфатів практично не досліджували. Винятком є роботи [13, 14], де при рентґенівському збудженні в люмінесценції спостерігали дві смуги: короткохвильову з максимумом $E_м \cong 30650$ см$^{-1}$ і напівшириною ~ 2400 см$^{-1}$ та довгохвильову, складну за структурою смугу у діяпазоні $16000 \div 27000$ см$^{-1}$.

У нашій роботі досліджено спектри поглинання, фото– (ФЛ) і рентґенолюмінесценції (РЛ), спектри фотозбудження люмінесценції та комбінаційного розсіювання світла (КРС) монокристалічних зразків та порошків сульфатів лужних металів. Дослідження проведено в широкому температурному діяпазоні (4.2–300 К) із застосуванням сучасної спектрально–реєструючої апаратури.

Під полікристалічними зразками ми розуміємо як мозаїчні блоки, що складаються з невеликого розміру монокристалів, так і дрібнодисперсні порошки сульфатів лужних металів. Усі зразки готували з попередньо осушених у форвакуумі (0.05 мм. рт. ст.) при температурі ~ 100°C вихідних солей Me_2SO_4 фабричного виробництва. Саме при таких температурах солі сульфатів, зокрема сульфату калію, ефективно втрачають воду [10].

Монокристали сульфату калію вирощували випаровуванням з водного розчину солі при $T = 55$ К.

Мозаїчні зразки одержували з розплаву шихти осушених солей сульфатів. Шихту розплавляли у відкачаних до форвакууму запаяних кварцевих ампулах. При температурах, що на ~ 50°C перевищували температури плавлення відповідних солей сульфатів, розплав витримували близько 30 хвилин. Потім його повільно ($\sim$14 годин) охолоджували. Одержані зразки мали вигляд композиції блоків з окремих монокристалів розмірами $\sim 3 \div 3$ мм^3.

Дрібнодисперсні порошки одержували розтиранням осушених вихідних солей сульфатів та в деяких випадках розтиранням мозаїчних зразків.

При вирощуванні кристалів, леґованих додатковими домішками, використовували солі $CaCl_2$, $BaCl_2$, Tl_2SO_4, $CuSO_4$, $NiSO_4$ кваліфікації "ХЧ" або "Ч". В останньому випадку їх додатково очищали перекристалізацією з водного розчину. Концентрації домішкових сполук у шихті варіювали у межах 0.0005–5.0 мас.%. Температуру розплавів при синтезі таких додатково леґованих зразків було збільшено на 100°C, а час витримки розплаву при цій температурі доведено до двох годин.

Термооброблені зразки — це відпалені протягом $1 \div 6$ годин при фіксованих температурах ($T_{обр}$) з інтервалу від 200°C до температури плавлення і відносно швидко (до 1 год.) охолоджені до кімнатної температури полікристали сульфатів. Після охолодження зразки перетирали з метою їх подрібнення і гомоґенізації. Під час відпалу порошки знаходилися в вакуумованих або, навпаки, відкритих кварцевих ампулах.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Монокристали K_2SO_4 характеризуються високим пропусканням ($\sim$94÷96%) в області 12000–32000 см$^{-1}$ (рис. 1, крива 1). У цій же області розташовуються і смуги РЛ такого кристала (рис. 1, крива 2). При температурі 77 К спостерігаємо такі ж смуги "синьо–зеленого" випромінювання, але при деякій зміні співвідношення їхніх інтенсивностей (рис. 1б). (Назви всіх смуг тут і далі мають умовний характер.) Із цього ж рисунка видно, що спектр РЛ для монокристала практично збігається зі спектром порошку вихідної солі сульфату калію з тією особливістю, що короткохвильова смуга з максимумом в околі 400 нм для останнього послаблена.

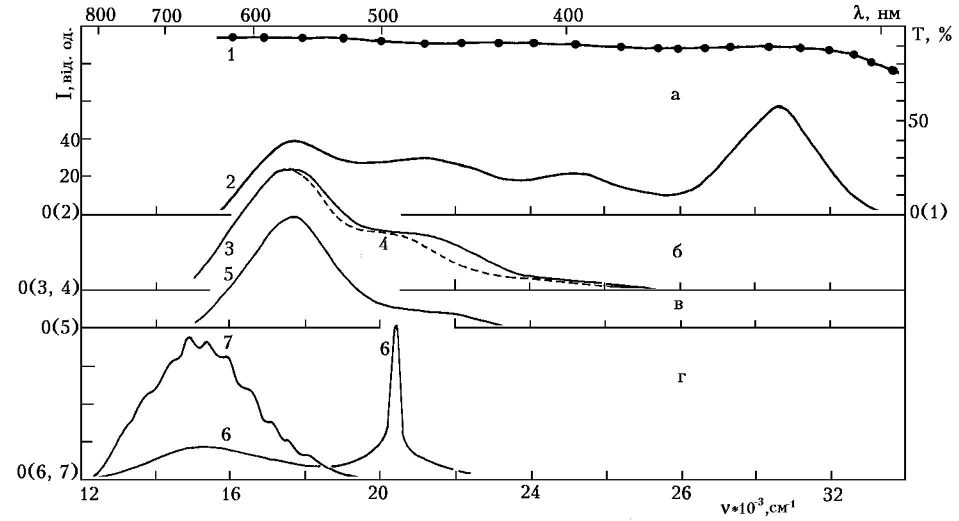

Рис. 1. Спектр пропускання (1), спектри рентґено– (2–4) і фотолюмінесценції (5–7) сульфату калію при $\lambda_{зб} = 337.1$ нм і температурі 4.2 (1, 2) та 77 К (3–7).

Інтенсивність люмінесценції при фотозбудженні (потужне ультрафіолетове світло: сфокусоване лазерне випромінювання з $\lambda_{зб} = 337.1$ нм) є дуже незначною. (Це особливо стосується монокристалічних зразків.) При цьому короткохвильова смуга практично зникає; послаблюється і наступна смуга з $\lambda_{мак} \cong 470$ нм ($\nu_{мак} \cong 22275$ см$^{-1}$) (рис. 1в).

Відпал порошків у вакуумі в діяпазоні відносно низьких температур (до 400°С) не приводить до суттєвих змін у спектрах випромінювання, однак при подальшому підвищенні температури відпалу вказане раніше свічення практично зникає і виникає інтенсивне "зелене" свічення, що в порівнянні з описаним вище характеризується відносно вузькою (півширина $\sim 300 \div 400$ см$^{-1}$) спектральною смугою з $\lambda_{мак} \cong 485$ нм при $T = 77$ К (рис. 1г).

Подальше підвищення температури відпалу приводить до зникнення зазначеної "зеленої" смуги: натомість з'являється інтенсивне "оранжево–червоне" свічення. Спектр цього випромінювання, як правило, має "тонку" структуру у вигляді регулярних смужок, 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:

— "синьо–зелене" широкосмугове випромінювання невідпалених зразків;

— "зелене" вузькосмугове випромінювання зразків, відпалених при низьких температурах;

— структурне "оранжево–червоне" випромінювання зразків, одержаних при високих температурах відпалу та з розплаву.

У цій роботі ми провели дослідження всіх зазначених типів люмінесценції. Результати досліджень центрів, що відповідають за кожний тип свічення, ми викладемо в окремих частинах роботи.

IV. ПОХОДЖЕННЯ ЦЕНТРІВ "СИНЬО–ЗЕЛЕНОГО" СВІЧЕННЯ

Характеристики всіх трьох смуг, що властиві цьому свіченню, певною мірою залежать від наявности спеціяльно введених домішок типу катіонів лужно–земельних елементів, катіонів талію, свинцю, нікелю та ін. При цьому простежуємо деяку невідтворюваність положення максимумів, форми контуру, співвідношення інтенсивностей від зразка до зразка. Хоча в їхній поведінці певною мірою і виявляється однотипність, але слід відрізняти за характером короткохвильові смуги від найбільш довгохвильової.

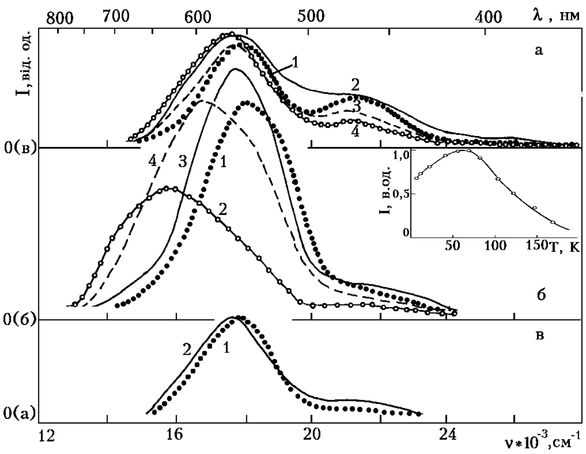

Рис. 2. Спектри невідпалених зразків сульфатів натрію (1), калію (2), рубідію (3) і цезію (4) при рентґенівському (а) та фото– збудженні ($\lambda_{зб} = 337.1$ нм) (б, в). Температура зразків 77 (а, б) і 4.2 К (в). На вставці: температурна залежність інтенсивности довгохвильової смуги ФЛ монокристала сульфату калію.

“Сині” смуги в діяпазоні 20000–26000 см$^{-1}$. У цьому діяпазоні спостерігали дві смуги випромінювання (рис. 2). За своєю поведінкою вони також дещо відрізняються між собою. Короткохвильова має невелику інтенсивність навіть при рентґенівському збудженні. У ФЛ вона практично відсутня. Одну з цих двох смуг, що має найдовші хвилі ($\lambda_{мак} \cong 475$ нм) спостерігали, як при рентґенівському, так і при УФ збудженні (рис. 2б). Вона властива кристалам сульфатів з різними катіонами ґратки; її інтенсивність відносно інших смуг значно зростає при рентґенівському збудженні і залежить від дози опромінення (зростає зі збільшенням), а форма та положення її максимуму зазнають при цьому незначних змін. Тобто можна припускати, що ці смуги належать центрам, які не пов’язані між собою. За своїми характеристиками вони подібні до розглянутих у роботах [13–15], де мали справу з нелеґованими кристалами сульфатів. Враховуючи наведені вище ознаки і висновки вказаних робіт, їх можна приписати центрам забарвлення, що, можливо, утворюються на основі радикалів SO_2^-, SO_3^-, $S_2O_3^-$, або ж одно– та двоелектронним F та F_2 центрам. Дати конкретнішу інтерпретацію цієї смуги поки що неможливо.

“Зелена” смуга в діяпазоні 16000–20000 см$^{-1}$. Цю смугу, за аналогією з центрами на основі аніонів CrO_4^{2-} в кристалах хроматів [2], можна віднести до випромінювання молекулярних груп SO_4^{2-}, що здеформовані взаємодією з дефектами і утворюють з ними комплексні центри. Такими дефектами можуть бути, наприклад, вакансії і домішки в катіонній підґратці або аніонні вакансії, що узгоджується з виявленою залежністю максимуму цієї смуги від типу катіона, а її інтенсивности — від способу одержання кристала, наявности домішок та їхніх концентрацій. Форма контуру цієї смуги при температурі 77 К свідчить, що вона складається з декількох смуг, які, напевно, відповідають випромінюванню різного типу центрів. Якщо при низьких (~ 4.2 К) температурах світло збуджує тільки окремий тип центрів (рис. 2в), то при підвищенні температури енерґія від дефектів, які її поглинули, передається на молекулярні центри різного типу, що і приводить до складного вигляду відповідних спектрів (рис. 2б).

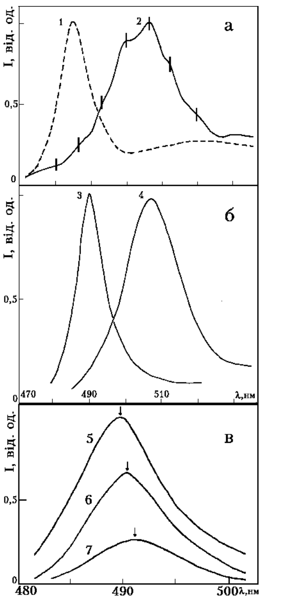

Рис. 3. Спектри “зеленої” люмінесценції кристалів K_2SO_4 (а) та Rb_2SO_4 (б, в) при $T = 77$ (1, 3, 5–7) та 300 К (2,4). Густина потужности збудження $P_{зб} = 1.03 \cdot 10^6$ (1–5), $0.54 \cdot 10^6$ (6) і $0.26 \cdot 10^6$ Вт/см^2 (7). $T_{обр} = 600$ (1,2) і 550°С (3–7); $\lambda_{зб} = 337.1$ нм.

Суттєвим є спостережений факт зростання інтенсивности “зеленої” смуги при переході від рентґенівського до УФ збудження. Це означає, що її ефективне збудження відбувається за рахунок переходів у забороненій зоні. Водночас, помічена аналогія в температурній залежності інтенсивности цієї смуги як при рентґенівському, так і при фотозбудженні може свідчити про подібність механізмів збудження: захоплення електрона центром свічення. Тобто не виключено, що центром свічення є молекулярна сульфатна група SO_4, зарядовий стан якої відрізняється від стану МА SO_4^{2-}.

Відзначимо, що подібна інтерпретація довгохвильових смуг люмінесценції як таких, що належать дефектним аніонним молекулярним групам кристалів, узгоджується з міркуваннями авторів [13, 14], де її розглядають як випромінювальну рекомбінацію молекулярного екситона Френкеля, який за рахунок взаємодії з коливаннями автолокалізується, та з результатами експериментальних досліджень люмінесценції різного типу оксидних кристалів з молекулярними групами в аніонних вузлах, наприклад: Me_3VO_4, Me_2WO_4, $CdWO_4$, $CaWO_4$ та ін. [1, 16–18]. Такий висновок узгоджується також зі значеннями $\Delta E_а$ енерґій активації безвипромінювальних переходів, які ми одержали з досліджень температурних залежностей інтенсивности світіння (вставка на рис. 2б). Встановлено, що високотемпературну ділянку загасання довгохвильової смуги люмінесценції непогано описує відома формула Мотта з $\Delta E_а = 380 \pm 40$ та 400 ± 40 см$^{-1}$ при рентґенівському та фотозбудженні відповідно. Указані значення близькі до частот (420–650 см$^{-1}$) внутрішніх деформаційних коливань сульфатних МА в сполуках Me_2SO_4 [19–23].

V. РЕКОМБІНАЦІЙНА “ЗЕЛЕНА” ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ СУЛЬФАТІВ

“Зелену” вузькосмугову люмінесценцію сульфатів лужних металів, що характеризується смугою випромінювання з $\lambda_{мак} \cong 480$–510 нм, можна ініціювати відпалом у вакуумі попередньо просушених порошків, одержаних кристалізацією з водних розчинів відповідних сульфатних солей. Температури відпалу при цьому повинні лежати в інтервалі $\sim 75 \div 50$ К нижче від температурних точок фазових переходів. Інтенсивність люмінесценції зростає при підвищенні температури відпалу $T_{обр}$ аж до точки ФП. При подальшому зростанні $T_{обр}$ люмінесценція зникає, натомість з’являється “оранжево–червоне” випромінювання.

Спектральні характеристики “зеленої” люмінесценції залежать від типу катіона, що входить до складу сульфатної сполуки та потужности збуджуючого світла (рис. 3). (Середня відстань між смужками тонкої структури високотемпературної смуги свічення кристала K_2SO_4 складає ~ 270 см$^{-1}$).

Вимірювання кінетики люмінесценції показали, що її загасання описує крива, яка є далекою від експоненти (рис. 4). Ефективний час загасання (інтервал, протягом якого інтенсивність після припинення збудження зменшується в е–разів) оцінено в $1.5 \cdot 10^{-7}$ мкс. Спектрально–кінетичними дослідженнями також установлено, що максимум низькотемпературних спектрів випромінювання, одержаних з часовим розділенням, при збільшенні часу затримки реєстрації t$_з$ на 10 мкс зміщується в довгохвильовий бік на 162 см$^{-1}$ від положення $\nu_{мак}$=20500 см$^{-1}$ при $t_з = 0$ (рис. 4).

Укажемо найсуттєвіші, на наш погляд, загальні характеристики спостереженої люмінесценції:

по–перше, описані смуги не елементарні, а складні. Це випливає з даних про вплив температури обробки, температури зразків, а також із залежности спектральних характеристик від вибору тієї чи іншої ділянки зразків для досліджень;

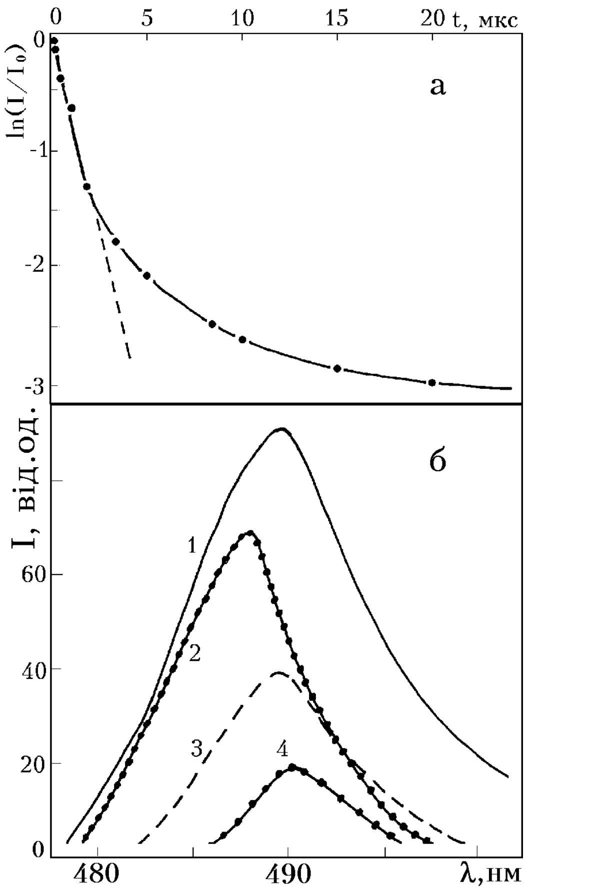

Рис. 4. Крива загасання (а) та інтегральний (1) і з часовим розділенням (2, 3, 4) спектри (б) люмінесценції кристалів Rb_2SO_4 ($T_{обр} = 600°$C) при 77 К і $\lambda_{зб} = 337.1$. Час затримки $t_з = 0(2)$, 1.0 (3) та 3.0 мкс (4). $P_{зб} = 0.54 \cdot 10^6$ Вт/см^2.

по–друге, кінетика загасання люмінесценції не експоненціяльна;

по–третє, спектральний розподіл люмінесценції залежить від потужности збуджуючого випромінювання. Детальніше цей вплив виглядає так: при зростанні густини збудження $P_{зб}$ у межах від $0.26 \cdot 10^6$ до $1.03 \cdot 10^6$ Вт/см^2 максимум смуги люмінесценції зміщується в короткохвильовий бік від значення з $\lambda_{мак} = 4910$ Å ($\nu_{мак}$=20367 см$^{-1}$) до значення $\lambda_{мак} = 4895$ Å ($\nu_{мак}$=20429 см$^{-1}$) (рис. 3в). При подальшому зростанні густини збудження інтенсивність цієї смуги люмінесценції $I_{люм}$ падає і з’являється довгохвильова смуга свічення з $\lambda_{мак} = 4980$ Å ($\nu_{мак}$=20080 см$^{-1}$) при $P_{зб} = 25 \cdot 10^6$ Вт/см^2. Задовільну апроксимацію експериментальних залежностей $I_{люм} = f(P_{зб})$ степеневою функцією $I_л = kP_{зб}^m$ можна було здійснити при значеннях $m = 1.3$ і 1.4 для діяпазону великих потужностей ($P_{зб} = 10^{-6} - 25 \cdot 10^6$ Вт/см^2) та 2.1 і 1.5 в діяпазоні малих потужностей

($P_{зб} \leq 10^{-6}$ Вт/см^2) для кристалів Rb_2SO_4 і K_2SO_4 відповідно. Отже, особливістю "зеленої" люмінесценції є нелінійний характер залежности її інтенсивности від інтенсивности збуджуючого світла.

Таким чином, "зелену" люмінесценцію можна розглядати як таку, що складається з двох компонентів: один — це короткохвильова низькотемпературна (~77 К) смуга, що збуджується при менших потужностях світла, і другий — довгохвильова смуга, яку спостерігаємо при високих (~ 300 К) або ж при низьких температурах, але великих потужностях збудження.

Виявлені особливості "зеленої" люмінесценції не дозволяють характеризувати це випромінювання як внутрішньоцентрове. Проведений аналіз літературних даних показав необхідність урахування одного з видів рекомбінаційної люмінесценції, а саме, рекомбінації на донорно–акцепторних (Д–А) парах. Більше того, намагання розібратися в джерелах цього свічення привели нас до необхідности його зіставлення з так званим крайовим випромінюванням напівпровідникових кристалів групи $A^{II}B^{VI}$ [24–33], причому неважко було встановити, що за наведеними вище спектральними характеристиками найближчим є сульфід кадмію — CdS [34–38]. Узагальнюючи наявні літературні дані, можна стверджувати, що в кристалах CdS, які не містять спеціяльно введених домішок, в актуальній для нас області спектра спостерігають "голубу" (складається з декількох ліній у діяпазоні 485–500 нм) та "зелену" (характеризується структурою у вигляді еквідистантних смужок на ділянці 505–540 нм) смуги люмінесценції.

Таким чином, ми маємо досить значну аналогію в спектроскопічних проявах "голубої" та "зеленої" люмінесценції CdS та спостережених двох смуг "зеленого" вузькосмугового випромінювання сульфатів лужних металів. Указана аналогія виявляється не тільки в положенні відповідних смуг, параметрах кінетики загасання, але й у наявності тонкої структури, характері впливу інтенсивности збудження та взаємозв'язку смуг. Очевидно, зазначена аналогія є виявом подібности природи центрів та механізмів переходів. Слід відзначити, що тепер встановлено механізми фотопереходів, які зумовлюють указані рекомбінаційні смуги свічення, та визначено параметри відповідних центрів люмінесценції в кристалах CdS. Водночас природа центрів, їхній склад, роль дефектів та домішок усе ще залишається предметом досліджень і дискусій. Тобто, обговорюючи питання про центри свічення в кристалах сульфатів, ми можемо робити висновки тільки на рівні твердження про їхню **подібність** до центрів відповідного свічення в сульфіді кадмію без конкретизації будови. І тут, як нам здається, головним є те, що і "голубу", і "зелену" смуги в CdS пов'язують з донорними та акцепторними рівнями, зумовленими такими дефектами, як вакансії сірки та міжвузловий кадмій або, навпаки вакансії кадмію і міжвузлова сірка. Деякі з ліній "голубого" свічення CdS пояснюють наявністю неконтрольованих домішок атомів лужних металів, зокрема літію або натрію, що заміщують кадмій. Указане вище та дані розділу II свідчать, що в кристалах сульфатів лужних металів, очевидно, є умови для утворення подібних центрів свічення.

Спираючись на зазначену вище аналогію і враховуючи найпоширенішу модель центрів свічення в кристалах CdS, ми маємо припустити, що короткохвильова смуга люмінесценції сульфатів пов'язана з рекомбінацією Д–А пар, компонентами яких є міжвузлові йони лужного металу $Me_{\rm i}^{+}$ чи аніонні вакансії V_A^{n+} (донорний компонент пари) та міжвузлові йони сірки $S_{\rm i}^{-}$ або вакансії металу $[V_{Me}]^{-}$ (акцепторний компонент). У збудженому стані Д–А пари — це відповідно центри Me^0 чи $V_A^{(n-1)+}$ та S^0 і $[V_{Me}]^0$.

Довгохвильова ж смуга може бути виявом випромінювальної рекомбінації вільних носіїв із зв'язаними на міжвузлових атомах $S_{\rm i}^{0}$ чи йонах S_i^{-} сірки. Зазначимо, що на відміну від ситуації в кристалах CdS ми маємо справу з виявом рекомбінаційних переходів на відносно глибокі центри, які забезпечують люмінесценцію при кімнатній і навіть вищих температурах.

Крім описаних тут атомарних центрів люмінесценції в кристалах сульфатів лужних металів, можуть утворюватися й молекулярні — двоатомні центри свічення. Про це в наступному розділі роботи.

VI. МОЛЕКУЛЯРНІ ЦЕНТРИ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ В КРИСТАЛАХ СУЛЬФАТІВ

Кристали сульфатів лужних металів, одержані з розплаву або в результаті відпалу при температурах T >600°C, при фотозбудженні в області 21000–30000 см$^{-1}$ люмінесціюють в "оранжево–червоній" спектральній області 12000–19000 см$^{-1}$. Характерною ознакою люмінесценції є серія смужок практично однакової півширини $\sim$ (200÷300) см$^{-1}$. При зниженні температури від кімнатної до 4.2 К смужки розщеплюються на вузькі інтенсивні лінії та структуровані крила, що їх супроводжують (рис. 5). Указані спектри та зміни, що відбуваються з ними, характерні для електронно–коливальних переходів у локальних центрах, утворених домішковими молекулярними аніонами в кристалах: випадок сильної взаємодії електронного переходу з внутрішньоцентровими локальними коливаннями та відносно слабкої взаємодії з кристалічними коливаннями. Спостережені смужки є, таким чином, виявом безфононних ліній (БФЛ) — вузькі лінії та переходів з генерацією фононів матриці — структурне фононне крило (ФК), що супроводжує БФЛ. Сукупність фононного крила та безфононної лінії (БФЛ+ФК) має назву вібронної смужки.

Недавні наші дослідження показали, що аналогічну структуру можна спостерігати і в спектрах фотозбудження описаної люмінесценції (рис. 6). Крім того встановлено, що при фотозбудженні світлом з діяпазону 27000–30000 см$^{-1}$ можна спостерігати додаткову "червону" смугу свічення, що складається із серій смужок $(C + c)$ (рис. 5).

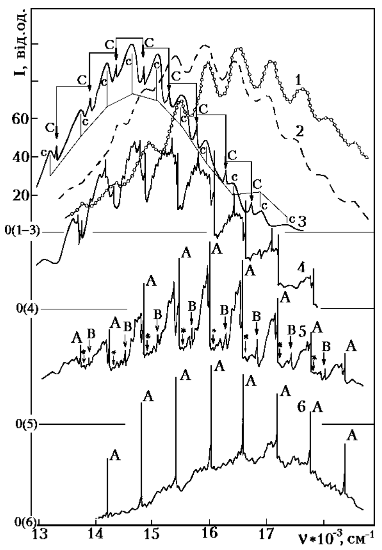

Рис. 5. Інтеґральні в часі (1–5) та з часовим розділенням при $t_з = 0.4$ мкс (6) спектри люмінесценції МА S_2^- в кристалах Rb_2SO_4 при температурі 300(1,2) та 4.2 К (3–6). $\lambda_{зб} = 337.1$ (3, 6), 374.0 (2), 441.5 (1, 4) та 488 нм (5).

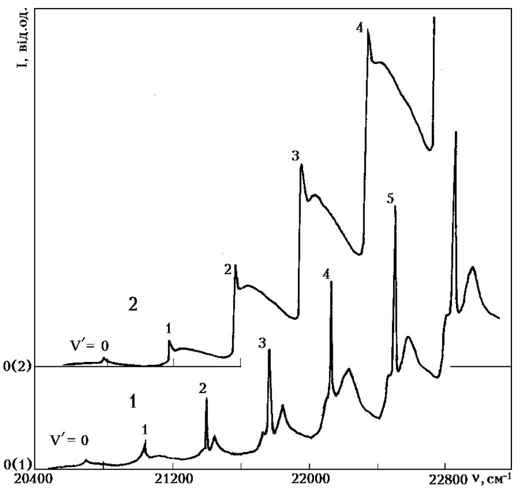

Рис. 6. Ділянка спектрів фотозбудження кристалів K_2SO_4–S_2^- (1) та Na_2SO_4–S_2^- (2) при T =4.2 К. Реєстрація свічення в області БФЛ з $v = 6$.

Із порівняння отриманих результатів зі спектрально–кінетичними характеристиками МА S_2^- в лужно–галоїдних кристалах (ЛГК) [42–45] випливає, що серії смужок типу A, які простежуються в спектрах збудження та люмінесценції, відповідають електронно–коливальним переходам з основного коливального рівня ($v = 0$ чи $v' = 0$) вихідного електронного стану молекулярного центра S_2^- на коливальні рівні з різним коливальним числом (v' чи v) збудженого $^2\Pi_g$ (електронна конфіґурація $\pi_u^4\sigma_g^2\pi_g^3$) станів. Можна вважати, що в ґратці кристала аніон S_2^- заміщує групу SO_4^{2-}. Можливість саме такого розміщення узгоджується з виявом однієї серії вібронних смужок у спектрах кристалів Na_2SO_4. Дійсно, у кристалічному полі симетрії D_2, що відповідає розташуванню аніона SO_4^{2-} в цих кристалах, знімається виродження термів за схемою $^2\Pi \to {}^2B_2 + {}^2B_3$. Переходи типу $^2B_2 \leftrightarrow {}^2B_2$ та $^2B_3 \leftrightarrow {}^2B_3$ при цьому заборонені за симетрією, унаслідок чого в спектрах і спостерігається лише одна серія смужок. У кристалічному ж полі з локальною симетрією C_s (для кристалів K_2SO_4, Rb_2SO_4, Cs_2SO_4) зняття виродження з розщепленням електронних термів МА S_2^- відбувається за схемою $^2\Pi_g \to {}^2A''$, $^2\Pi_u \to {}^2A' + {}^2A'$. Переходи з нижнього підрівня збудженого стану $^2A'$ на підрівні основного стану $^2A'' + {}^2A''$ (такі переходи є дозволеними) зумовлюють прояв у спектрах люмінесценції МА S_2^- в цих кристалах двох серій БФЛ A та B з подібними люмінесцентно–кінетичними характеристиками: час загасання випромінювання та розподіл інтенсивностей БФЛ серій A та B в спектрі практично однакові, стоксові втрати на локальні коливання дорівнюють восьми квантам.

Одержані спектроскопічні характеристики було використано для розрахунку потенціяльних кривих центрів S_2^-. Оскільки положення БФЛ у спектрах люмінесценції ($\nu^{люм}$) та її збудження ($\nu^{зб}$) узгоджуються з виразами для енергії ангармонічного осцилятора,

$$\nu^{люм} - \nu_c^{люм} = \nu_e(v + 1/2) - \kappa\nu_e(v + 1/2)^2,$$
$$\nu^{зб} - \nu_c^{зб} = \nu_e'(v' + 1/2) + \kappa'\nu_e'(v' + 1/2)^2, \qquad (1)$$

де $2\kappa\nu_e(2\kappa'\nu_e')$ — коефіцієнти ангармонічности, а $\nu^{люм}(\nu_c^{зб})$ — для серій ліній типу (1) — константи, що відрізняються від частоти електронного переходу ν_{00} на значення частот нульових коливань МА в збудженому (основному) стані, то конфіґураційні криві слушно було описувати потенціялом Морзе, що має вигляд $U = D_e\ [1 - \exp(-\beta x)]^2$ та $U' = D_e'\ [1 - \exp(-\beta'(x - x_0)]^2$ відповідно для основного та збудженого станів [46]. Використання його в рівнянні Шредінґера, як відомо, приводить до власних значень саме у вигляді двочленних формул (1) для енергії ангармонічного осцилятора. Енерґію коливальних рівнів осцилятора Морзе визначали за формулою:

$$E_v = D_e\left[1 - \frac{\beta}{\pi}\sqrt{\frac{h}{8c\mu D_e}}\left(v + \frac{1}{2}\right)\right]^2 \qquad (2)$$

де ν — маса локального осцилятора, x — коливальна координата, а x_0 — зсув положення рівноваги у збудженому стані відносно основного стану, D_e — енерґія дисоціяції центра, яка відраховується від мінімуму кривої Морзе, β — параметр. Оскільки локальне коливання ми розглядаємо як внутрішньомолекулярне, то маса осцилятора дорівнює зведеній масі МА S_2^- ($\mu(S_2') = 2.66 \cdot 10^{-26}$ кг). Параметри D_e

та β визначали за величинами перших та других різниць у положеннях БФЛ спектрів люмінесценції та фотозбудження:

$$\Delta_1\nu = \frac{\beta}{\pi}\sqrt{\frac{D_e}{2\mu c}} - \frac{h\beta^2}{4\pi^2 c\mu}(v+1),$$

$$\Delta_2\nu = \frac{h\beta^2}{4\pi^2 c\mu}. \quad (3)$$

Отримані значення вказаних вище параметрів потенціяльних кривих, силові сталі K і $K^{'}$ МА S_2^- відповідно в основному і збудженому станах та спектроскопічні характеристики центрів світіння наведено в таб. 1. Відповідно до розрахунків, у наближенні Франка–Кондона максимум інтенсивности в спектрі поглинання (збудження) повинен припадати на вібронну смужку з номером $v = 17$. Однак за експериментальними даними він припадає на $v = 11$. Однією з причин такого зміщення може бути перекриття потенціяльної кривої збудженого стану $^2\Pi_u$, актуального в люмінесценції, з іншим, неактивним в "оранжевому" випромінюванні, збудженим станом. За розрахунками, проведеними для МА O_2^-, який є аналогом МА S_2^-, таким станом може бути слабкозв'язаний стан $^4\Sigma_u$ [47].

Параметри	Кристал	
	Na_2SO_4	K_2SO_4
ν_e	589	607
$\nu_e^{'}$	430	384
$2\kappa\nu_e$	6	7
$2\kappa^{'}\nu_e^{'}$	7	4
$\beta \cdot 10^{-8}$	1.689	1.825
$\beta^{'} \cdot 10^{-8}$	1.825	1.379
D_e	29800	26320
$D_e^{'}$	13207	18430
$x_0 \cdot 10^8$	0.297	0.299
$K \cdot 10^{-20}$	17.00	17.53
$K^{'} \cdot 10^{-20}$	8.8	7.01
ν_{00}	20796÷ 6	20763÷ 11

Таблиця 1. Спектроскопічні характеристики та параметри потенціяльних кривих центрів S_2^- при $T = 4.2$ К в станах, що зумовлюють серії смужок серії A в спектрах люмінесценції (усе в см$^{-1}$, K і $K^{'}$ — в см$^{-3}$, x_0 — в см).

Взаємодія електронного переходу з внутрішньомолекулярним коливанням домішкових МА S_2^- приводить до повторення БФЛ та їхніх ФК у спектрах із періодом, що дорівнює квантові локального коливання. У цілому, структура ФК спектрів люмінесценції в серіях A і B подібна й повторюється в загальних рисах від групи до групи за числом v, що свідчить про виконання так званого закону "подібности" [44]. Водночас слід відзначити, що зі збільшенням v простежується зменшення стоксових утрат на кристалічні коливання (інтеґральна інтенсивність ФК зменшується відносно інтенсивности БФЛ), а "тонка" структура ФК при цьому дещо поліпшується (щодо прояву нових деталей): такі зміни свідчать про існування ангармонічного зв'язку локального коливання з кристалічними фононами та про послаблення ступеня електрон–фононної взаємодії за мірою збудження квантів локального коливання. Слід відзначити, що таку залежність "тонкої" структури ФК від номера v для центрів S_2^- в кристалах раніше не спостерігали.

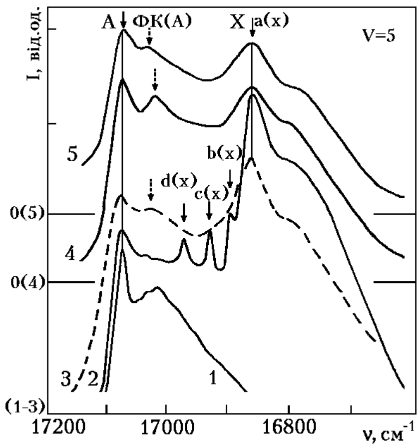

Рис. 7. Вібронна група спектрів люмінесценції при T=4.2 К кристалів Na_2SO_4–S_2^- (1) та Na_2SO_4–S_2^-+$CaCl_2$ ($5 \cdot 10^{-3}$ мас.%) (2–5) в залежності від довжини збуджуючого світла: $\lambda_{зб}$ = 458 (1, 2), 455 (3), 400 (4) та 360 нм (5).

Максимуми ФК, як правило, пов'язують з виявом взаємодії електронного переходу з коливаннями матриці, що відповідають так званим особливим (критичним) точкам фононного спектра кристала. Дані про динаміку ґраток сульфатів нам не відомі, тому для інтерпретації спостережених максимумів їх зіставляли із спектрами КРС "чистих" та спеціяльно леґованих сіркою кристалів сульфатів. При цьому було показано, що основні піки ФК знаходять відповідність у спектрах КРС [39–41]. Разом з тим привертає увагу наявність дуже складної, насиченої деталями структури фононних крил у спектрах кристалів з важким катіоном ґратки. Так, для кристалів сульфатів рубідію та цезію ФК може займати дуже широкий діяпазон 0–300 см$^{-1}$ і містити при цьому до 13 піків у структурі ФК як для серії A, так і для серії B (рис. 5, крива 4). Інтенсивність цих ділянок у ФК є занадто великою, як для переходів за участю 2–3-х фононів, а найінтенсивніші піки ФК не мають аналогів у спектрах КРС, і отже, вони не породжуються коливаннями ґратки.

Як попереднє пояснення походження цих піків ми висловили припущення про їхній зв'язок із центрами іншого типу [40]. Хоча, як показано вище, у сульфатах лужних металів, підданих відпалу або одержаних з розплаву, основним типом центрів люмінесценції є аніони S_2^-, що розміщуються на місці груп SO_4^{2-}, однак не можна виключати можливість їх міжвузлового розташування. У цьому випадку виникає необхідність нейтралізації нескомпенсованого заряду -1, що може бути реалізовано, наприклад, за рахунок додаткового леґування кристалів позитивно зарядженими йонами. Для додаткового леґування ми застосували сполуки типу Me^+Hal^-, $Me^{2+}Hal_2^-$, Me^+SO_4, $Me^{2+}SO_4$, де $Me^+=Cs^+$, Tl^+; $Me^{2+}=Ca^{2+}$, Ba^{2+}; $Hal=Cl^-$, Br^-. Детальні дослідження проведено на концентраційних серіях кристалів Na_2SO_4, активованих катіонами Ca^{2+} та Ba^{2+}: (Na_2SO_4-Me^{2+}). Вибір визначався тим, що картина спектрів для кристалів Na_2SO_4 у їхньому вихідному стані, тобто без Me^{2+}, є найпростішою: у спектрах люмінесценції спостерігали лише одну серію вібронних смужок — A. Аналіз спектральних змін залежно від концентрації Me^{2+} свідчить, що з уведенням у кристал катіонів Me^{2+} інтенсивність смужок серії A зменшується, а на відстані 100–200 см$^{-1}$ від відповідних БФЛ з'являється нова серія вібронних смужок — X (рис. 7а). Очевидно, за рахунок взаємодії з компенсатором і пониження внаслідок цього симетрії знімається заборона на переходи між двома складовими станів $^2\Pi$ МА S_2^-. У спектрах при цьому можна очікувати прояв до чотирьох ліній для кожного вібронного переходу. Виходячи саме з цих міркувань, ми вважаємо, що лінії $a(x)$, $b(x)$, $c(x)$ та d(x) (рис. 7а) відповідають чотирьом можливим переходам між збудженим та основним станами МА S_2^-. Таким чином, люмінесценцію на відстані 100–300 см$^{-1}$ від БФЛ основної серії A (смужки серії X) дійсно можна пов'язувати зі згаданими вище міжвузловими центрами S_2^-, що взаємодіють із йоном–компенсатором $Me^{+(2+)}$.

Установлення походження смужок "червоної" люмінесценції ($C + c$) потребує додаткових досліджень, тому в цій роботі його не обговорюємо. Відзначимо тільки, що на наш погляд, вони також пов'язані з центрами на основі МА S_2^-, що знаходяться у вузлах ґратки на місці сульфатної групи, але для яких ефективний (відносно ґратки) заряд +1, на відміну від центрів, що зумовлюють основні A та B серії в спектрах, компенсується локальним, а не просторовим способом.

VII. ВИСНОВКИ

Фотолюмінесценція кристалів сульфатів лужних металів пов'язана з дефектами їхньої кристалічної ґратки. Кількість дефектів значно зростає внаслідок теплового відпалу зразків або їх плавлення. Дефектами, що можуть бути виявлені люмінесцентним методом є атомарні та молекулярні йони сірки (S^-, S_2^-), що утворюються внаслідок розпаду молекулярних сульфатних груп SO_4^{2-}.

[1] А. А. Фотиев, Б. В. Шульгин, А. С. Маквин и др., *Ванадиевые кристаллофосфоры. Синтез и свойства* (Наука, Москва, 1976).

[2] М. У. Белый, С. Г. Неделько, О. В. Чукова, Журн. прикл. спектроскоп. **63**, 241 (1995).

[3] О. В. Кононов, Журн. прикл. спектроскоп. **21**, 644 (1974).

[4] И. Я. Кушниренко, З. Т. Мороз, Л. Л. Нагорная и др., Укр. фіз. журн. **37**, 97 (1992).

[5] А. Н. Винчелл, Г. Винчелл, *Оптические свойства искусственных минералов* (Мир, Москва, 1967).

[6] К. С. Александров, Б. В. Безносиков, *Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия)* (Наука, Новосибирск, 1993).

[7] B. John, J. A. Mc Ginnety, Acta Crystallogr. **28**, 2845 (1972).

[8] J. A. Mc Ginnety, Acta Crystallogr. Sect. B **40**, 347 (1984).

[9] El–Kabbany, Y. Badr, M. Tosson, Phys. Status Solidi A **63**, 699 (1981).

[10] H. Arnold, W. Kurts, A. Richter–Zinnins *et al.*, Acta Crystallogr. Sect. B **37**, 1643 (1981).

[11] Б. Ф. Ормонт, *Структура неорганических веществ* (Гостехиздат, Москва–Ленинград, 1950).

[12] Н. П. Бурмистрова, В. П. Кулешов, Журн. физ. химии **47**, 2491 (1973).

[13] В. Г. Плеханов, В. С. Осминин, Опт. спектроскоп. **38**, 120 (1975).

[14] В. Г. Плеханов, В. С. Осминин, Опт. спектроскоп. **39**, 604 (1975).

[15] N. Hariharan, J. Sobhanadri, Indian J. Pure Appl. Phys. **8**, 252 (1970).

[16] В. В. Шульгин, Г. И. Полупанова, А. В. Кружалов и др., *Ортогерманат висмута* (Екатеринбург, 1992).

[17] А. Л. Ивановский, В. П. Жуков, В. К. Слепухин и др., Журн. структ. химии **21**, 30 (1980).

[18] Л. Н. Лимаренко, А. Е. Носенко, М. В. Пашковский, *Влияние структурных дефектов на физические свойства вольфраматов* (Вища школа, Львів, 1978).

[19] К. Накамото, *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений* (Мир, Москва, 1966).

[20] F. Meserole, J. C. Decius, R. E. Carlson, Spectrochim. Acta. Part A **30**, 2179 (1974).

[21] И. Я. Кушниренко, Ю. А. Первак, Журн. прикл. спектроскоп. **21**, 271 (1974).

[22] G. J. Wu, R. Frech, J. Chem. Phys. **64**, 4897 (1976).

[23] Ю. П. Цященко, Г. Е. Краснянский, В. М. Запорожец, Физ. тверд. тела **19**, 1144 (1977).

[24] В. В. Соболев, *Зоны и экситоны соединений группы* $A^{II}B^{VI}$ (Штиинца, Кишинев, 1980).

[25] *Физика соединений* $A^{II}B^{VI}$, под ред. А. Н. Георгобиани (Наука, Москва, 1986).

[26] Г. А. Вульф, *Полупроводниковые соединения* $A^{II}B^{VI}$, под ред. В. Н. Вигдоровича, Я. Н. Намельского (Ме-

таллургия, Москва, 1976).
[27] А. Н. Георгобиани, Усп. физ. наук. **11**, 129 (1974).
[28] Р. Е. Холстед, в *Физика и химия соединений* A_2B_6 (Мир, Москва, 1970), с. 324.
[29] В. В. Сердюк, Ю. Ф. Ваксман, *Люминесценция полупроводников* (Вища школа, Київ–Одеса, 1988).
[30] Ж. Панков, *Оптические процессы в полупроводниках* (Наука, Москва, 1973).
[31] F. E. Williams, Phys. Status Solidi **25**, 493 (1968).
[32] T. Kamija, E. Wagner, J. Appl. Phys. **47**, 3219 (1976).
[33] E. E. Mendez, M. Heiblum, K. Fisher *et al.*, J. Appl. Phys. **54**, 4202 (1983).
[34] Н. А. Власенко, Н. И. Витриховский, З. Л. Денисов и др., Опт. спектроскоп. **21**, 466 (1966).
[35] І. Б. Єрмолович, Г. І. Матвієвська, Г. С. Пекар та ін., Укр. физ. журн. **18**, 729 (1973).
[36] В. Ф. Гринь, В. Е. Лашкарев, Е. А. Сальков, В. А. Хвостов, Укр. физ. журн. **18**, 118 (1973).
[37] Н. Е. Корсунская, И. В. Маркевич, М. Д. Моин и др., Физ. тверд. тела **24**, 3223 (1982).
[38] С. Р. Григорьев, Б. В. Новиков, Физ. тверд. тела **34**, 433 (1992).
[39] М. У. Белый, И. Я. Кушниренко, С. Г. Неделько и др., Опт. спектроск. **69**, 354 (1990).
[40] Д. Н. Говорун, И. Я. Кушниренко, С. Г. Неделько и др., Физ. тверд. тела **33**, 2868 (1991).
[41] М. У. Белый, С. Г. Неделько, В. И. Шелудько, Журн. прикл. спектроскоп. **62**, 283 (1994).
[42] J. Rolfe, J. Chem. Phys. **49**, 4193 (1968).
[43] M. Ikezawa, J. Rolfe, J. Chem. Phys. **58**, 2024 (1973).
[44] Л. А. Ребане, О. И. Сильд, Т. Ю. Хальдре, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ. **35**, 1395 (1971).
[45] А. М. Фрейберг, Л. А. Ребане, Труды ИФ АН ЭстССР **59**, 75 (1986).
[46] М. А. Ельяшевич, *Атомная и молекулярная спектроскопия* (Физматгиз, Москва, 1962).
[47] M. Krauss, D. Neumann, A. C. Wahl *et al.*, Phys. Rev. A**7**, 69 (1973).

THE SYSTEM OF THE PHOTOLUMINESCENCE CENTERS IN THE THERMALLY TREATED ALKALI METALS SULPHATE CRYSTALS

S. G. Nedilko
Taras Shevchenko Kyiv University, Department of Physics,
6 akad. Glushkova Pr., Kyiv, UA–252022, Ukraine

The new results of the luminescence properties investigations of the alkali metals sulphate polycrystals are presented in this review. The main earlier received results are briefly mentioned. It was shown that structure and chemical transformations of those had been realized after a thermal treatment of the polycrystalline sulphate compounds resulted in simple one–atomic and molecular emission centers formation. The basic spectral-luminescence characteristics were established and the conclusions about the nature and structure of respective luminescence centers were made.