

## ОБРАЗОВАНИЕ НОВЫХ ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА В ИК-СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ KI:CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ME<sup>2+</sup>

*В работе исследованы кристаллы иодистого калия, легированные ионами хрома и металлическими примесями, подвергнутые воздействию ионизирующих излучений. Рассматриваются механизмы образования молекулярных центров, структура и симметрия комплексов, образующихся в результате облучения.*

*Ключевые слова: кристалл, калий йодид, хром, ионы хрома, молекула, валентность.*

## THE FORMATION OF NEW TRAPPING CENTERS IN THE IR ABSORPTION SPECTRA OF IRRADIATED CRYSTALS KI: CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ME<sup>2+</sup>

*In the work, crystals of potassium iodide doped with chromium ions and metallic impurities exposed to ionizing radiation were investigated. Mechanisms for the formation of molecular centers, the structure and symmetry of complexes formed as a result of irradiation are considered.*

*Key words: crystal, potassium iodide, chromium, chromium ions, molecule, valence.*

Измеренные нами спектры ИК- поглощения необлученных примесных кристаллов иодистого калия показывают, что в области асимметричного валентного колебания  $\nu_3(F_2)$  иона CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> вместо одной полосы, которая должна быть в случае симметрии T<sub>d</sub>, наблюдается ряд полос, что свидетельствует не только о понижении симметрии иона хромата, но и наличии в кристаллах центров различных типов симметрии [1, 2].

Как известно, свободный ион CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> относится к симметрии T<sub>d</sub>. Этот молекулярный ион входит в кристалл замещением аниона, причем 4 кислородных лиганда направлены к четырем ионам щелочного металла в углах куба. Так как точечная группа T<sub>d</sub> иона CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> является подгруппой симметрии анионных положений O<sub>h</sub>, ион CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в совершенном кристаллическом окружении сохраняет свои колебательные моды A<sub>1</sub>, E и 2T<sub>2</sub>. Следовательно, любое расщепление мод должно приписываться влиянию другого дефекта в окружении иона CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, снижающего точечную симметрию.

Для сохранения электронейтральности кристалла избыточный отрицательный заряд иона CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> должен компенсироваться другим заряженным дефектом. В случае, когда кристалл свободен от двухвалентных примесей, для компенсации заряда иона CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> образуется анионная вакансия. Если эта вакансия расположена по соседству с ионом CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, его симметрия понижается до C<sub>s</sub> и в спектре наряду со слабыми полосами колебаний  $\nu_1(A_1)$  и  $\nu_3(F_2)$  соответственно с частотами 855 и 889 см<sup>-1</sup> наблюдается интенсивный линии с частотами 926 см<sup>-1</sup> и 937. Если кристалл содержит двухвалентную катионную примесь, заряд иона CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> компенсируется этой двухвалентной катионной примесью в одном из шести ближайших положений. Это приводит к снижению симметрии иона CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> до C<sub>2v</sub>. В этом случае мода  $\nu_3$  расщепляется на три (A<sub>1</sub>+B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>), а полносимметричная мода  $\nu_1$  становится инфракрасно-активной. Дециус и др.[3] показали, что при изменении симметрии от T<sub>d</sub> до C<sub>2v</sub> компоненты A<sub>1</sub> и B<sub>2</sub> моды  $\nu_3$  расположены выше невозмущенной частоты  $\nu_3(T_d)$ , а спектре кристалла KI:CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup> имеется две линии выше (926 и 937 см<sup>-1</sup>) и одна ниже (889 см<sup>-1</sup>) невозмущенной частоты  $\nu_3(T_d)$ , расположенной при 907 см<sup>-1</sup>, что согласуется с

расчетами.

При легировании одновременно с  $\text{CrO}_4^{2-}$  другими двухвалентными металлическими примесями, спектр в области частоты  $\nu_3$  невозмущенного иона  $\text{CrO}_4^{2-}$  также состоит из трех основных линий, частоты которых для разных  $\text{Me}^{2+}$  несколько отличаются друг от друга. Это обстоятельство свидетельствует в пользу предположения об образовании комплексов с симметрией  $C_{2v}$  между ионом  $\text{CrO}_4^{2-}$  и ионом  $\text{Me}^{2+}$ , расположенном в катионном узле на месте одного из шести ближайших соседей иона  $\text{CrO}_4^{2-}$  [4].

Рентгеновское облучение приводит к некоторому ослаблению полос поглощения в ИК- спектре кристалла  $\text{KI}:\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  (рис. 3.2.) при этом в спектре появляются новые дополнительные полосы в низкочастотной области. В спектрах инфракрасного поглощения облученных беспримесных кристаллов йодистого калия данные полосы поглощения отсутствуют, что указывает на их связь с примесно-радиационными дефектами. С увеличением длительности облучения скорости ослабления исходного спектра и роста новых полос поглощения уменьшаются и после 10-12 часов облучения они достигают насыщения (рис. 1).

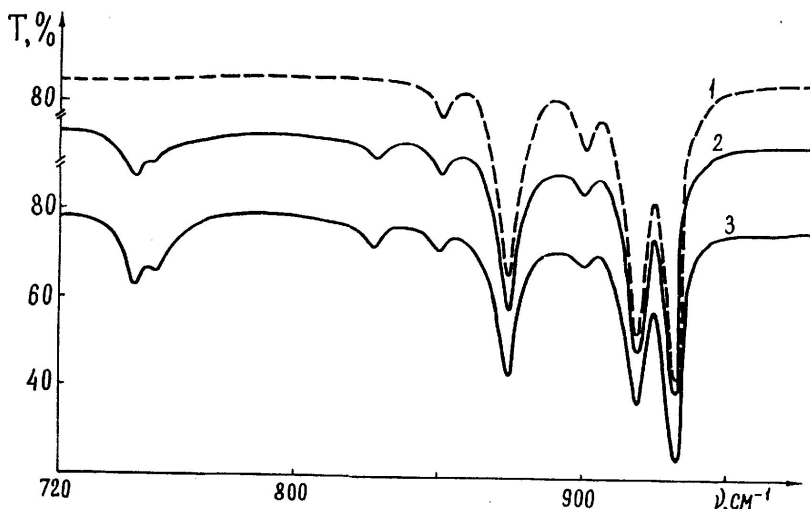


Рис.1. Влияние рентгеновского облучения при комнатной температуре на ИК-спектры поглощения кристалла  $\text{KI}:\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ :

1 - до рентгеновского облучения, 2 - после облучения в течение 5 часов, 3 - после облучения в течение 40 часов

Поскольку данные новые полосы отсутствуют в спектрах поглощения облученных беспримесных кристаллов, можно заключить, что они связаны с примесно-радиационными дефектами. Дозные зависимости интенсивностей первоначальных полос поглощения в этом случае аналогичны тем, что наблюдались ранее для кристаллов  $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .

Ослабление полос инфракрасного поглощения примесных кристаллов бромистого калия при облучении указывает на уменьшение концентрации центров, обуславливающих эти полосы. Такое уменьшение может происходить или в результате разрушения комплексов  $\text{CrO}_4^{2-}$  с зарядокомпенсирующими дефектами, или если меняется зарядовое состояние примесных ионов.

В случае разрушения комплексов должна увеличиваться концентрация ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ , которые находятся в совершенном кристаллическом окружении, и ИК-полоса в спектре, соответствующая этому состоянию, должна возрастать.

Однако в эксперименте этого не было обнаружено, поэтому такая возможность исключается.

В молекулярном анионе  $\text{CrO}_4^{2-}$  до облучения ион хрома находится в шестивалентном состоянии и имеет заполненную электронную оболочку. Изменение зарядового состояния иона  $\text{CrO}_4^{2-}$  может происходить путем захвата дырки или электрона центральным ионом хрома. Если ион  $\text{CrO}_4^{2-}$  захватывает дырку, образуется ион  $\text{CrO}_4^-$  и высвобождается компенсаторы заряда:



При увеличении положительного заряда центрального иона и отсутствии возмущающих дефектов в ближайшем окружении должна возрастать сила притяжения кислородных лигандов к центральному иону и, следовательно, возрастать частота колебания  $\nu_3$ , однако в ИК-спектре поглощения подобные полосы после облучения не регистрируются.

Если изменение зарядового состояния  $\text{CrO}_4^{2-}$  происходит вследствие захвата электрона, тогда:



и возникает необходимость компенсации еще одного отрицательного заряда. Избыточный заряд компенсируется в этих случаях еще одной анионной вакансией, имеющейся изначально или созданной в процессе рентгеновского облучения. Вследствие увеличения количества зарядокомпенсирующих дефектов и уменьшения положительного заряда центрального иона (он становится пятивалентным) увеличивается длина связей Cr-O и, следовательно, уменьшаются силовые постоянные связей. Все это приводит к уменьшению частоты колебания  $\nu_3$ . В проведенных нами экспериментах после облучения появляются новые полосы поглощения в низкочастотной области спектра, что свидетельствует об изменении зарядового состояния ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  вследствие захвата электронов.

#### Литература:

1. Алыбаков А.А., Акчалов Ш., Жанибеков М. Влияние рентгеновского облучения на ИК-спектры ионов хромата в кристаллах KBr и RbCl // Материалы I Республиканской конференции «Ионные и электронные процессы в ионных кристаллах».- Ош.-1986. С. 84-85.
  2. Алыбаков А.А., Тойчиев Н., Жанибеков М. Образование примесных центров в облученных кристаллах бромистого калия с ионами хрома и щелочноземельных металлов // Материалы I Региональной научной конференции по радиационной физике твердого тела.- Узбекистан.-Самарканд,1991.
  3. Decius J.C. Infrared Frequencies and Intensities of Sulfate Ion Impurities in KBr Crystals and the Theore of the Vibrational Stark Effect due to Internal Fields.// Spectr.Acta.-1985.-V.21.- P.15-22.
  4. Алыбаков А.А., Тойчиев Н., Жанибеков М. Исследование парамагнитных центров и облученных кристаллов  $\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Ba}^{2+}$  // Сборник трудов II Республиканской конференции по физике твердого тела.- ОшГУ.- Ош.- 1989.- С. 94.
-