УДК 548.0:535.34

К Шаршеев, О.И. Клименко, У.К.Мамытбеков
K. Sharsheev, O.I. Klimenko, U.K. Mamytbekov

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ CU^{2+} В КРИСТАЛЛАХ $LIKSO_4$

В работе представлены результаты исследований монокристаллов $LiKSO_4$ активированных ионами Cu^{2+} выполненных методами оптического поглощения, циркулярного и линейного дихроизма и ЭПР. Установлено, что в монокристаллах $LiKSO_4$ примесные ионы Cu^{2+} замещают как катионы K^+ находящиеся в октаэдрической координации, так и катионы Li^+ находящиеся в тетраэдрах состоящих из ионов O^{2-}.

Ключевые слова: монокристаллы, оптическое поглощение, активированный ион, катион, электрическое поля.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF CU2 + IMPURITY CENTERS IN LIKSO4 CRYSTALS

The paper presents the results of studies of single crystals of LiKSO4 activated by Cu2 + ions performed by optical absorption, circular and linear dichroism and EPR. It has been established that in impurity ions, Cu2 + ions replace both K + cations in octahedral coordination, and Li + cations in tetrahedra consisting of O2- ions.

Key words: single crystals, optical absorption, activated ion, cation, electric field.

Ионы Cu^{2+} с электронной конфигурацией $3d^9$ широко используются в качестве зондов для исследования симметрии кристаллических электрических полей методом ЭПР-поглощения. В частности, примесь Cu^{2+} хорошо охарактеризована в ионных кристаллах, таких как ЩГК и сульфаты щелочных металлов. Установлено, что в последнем случае Cu^{2+} входит в решетку, замещая ион щелочного металла. Для компенсации избыточного заряда иона Cu^{2+} создается вакансия на месте соседнего иона щелочного металла. Катионная вакансия ведет себя по существу подобно отрицательному заряду и поэтому связана с примесным ионом кулоновским притяжением. Симметрия локального электрического поля определяется главным образом ее расположением.

Кристаллы $LiKSO_4$-Cu^{2+}, имеющие эффективный атомный номер $Z_{эф}$=14.47, близкий к таковому для биологической (костной) ткани ($Z_{ЭФ}^{К.Т.}$=12), могут представлять интерес для индивидуальной дозиметрии как абсорбционные или ЭПР детекторы излучения.

Исследование спектров оптического поглощения и ЭПР кристалла $LiKSO_4$ было предпринято нами с целью выяснения особенностей локализации примесных ионов Cu^{2+} в кристаллической решетке.

Спектры оптического поглощения $LiKSO_4$, активированного ионами Cu^{2+}, исследовались при комнатной температуре в спектральном интервале 300-2500 нм. Кристаллы $LiKSO_4$ обнаруживают полное поглощение в ультрафиолетовой области с резким краем около 400 нм, в ближней ИК- области наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения, максимум которой при комнатной температуре расположен около 840 нм, при азотной температуре ее максимум смещался в коротковолновую сторону, а форма полосы свидетельствует о том, что она состоит из нескольких подполос.

После разложения ее на составляющие (рис.1), компоненты имели максимумы при 740, 825, 863, 970, 1040 и 1140 нм (13513, 12121, 11587, 10309, 9615 и 8771 $см^{-1}$). Исследование спектров циркулярного дихроизма кристаллов $LiKSO_4$:Cu^{2+} показало, что

вдобавок к вышеназванным полосам, наблюдаемым в спектре оптического поглощения, обнаруживаются дополнительные полосы с максимумами при 780 и 920 нм (12821 см$^{-1}$ и 10721 см$^{-1}$). Таким образом, спектр оптического поглощения кристаллов $LiKSO_4$:Cu^{2+} состоит из 8 полос.

В тетрагональном кристаллическом поле уровень $^2T_{2g}$ расщепляется на $^2T_{2g}(d_{xy})$ и $^2T_{2g}(d_{xz}, d_{yz})$, а ^2E_g на $^2E_g(d_{x^2-y^2})$ и $^2E_g(d_{z^2})$ соответственно. При сильном тетрагональном искажении вырождение энергетических уровней полностью снимается т.е. $^2T_{2g}(d_{xz}, d_{yz})$ расщепляется на $^2T_{2g}(d_{xz})$ и $^2T_{2g}(d_{yz})$.

В октаэдрическом окружении орбитали d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$, располагаются таким образом, что они подвергаются сильному воздействию поля лигандов. Электроны занимающие эти орбитали, имеют большую энергию. Электроны находящиеся на орбиталях d_{xy}, d_{xz} и d_{yz} наоборот обладают меньшей энергией.

Полученные в работе [1] результаты дают информацию об электронном основном состоянии примесных ионов Cu^{2+} в кристаллах. Согласно [2], для ромбических g-величин (с $g_z>g_y>g_x$) справедливы следующие соотношения: $R=(g_y-g_x)/g_z-g_y>1$ когда основным состоянием являются преимущественно d_z^2, а для основного состояния $d_{x^2-y^2}$ $R<1$. Полученное экспериментальное соотношение между компонентами g-тензора дает величину $R<1$, т.е. электронным основным состоянием ионов меди в кристалле $LiKSO_4$ является преимущественно $d_{x^2-y^2}$.

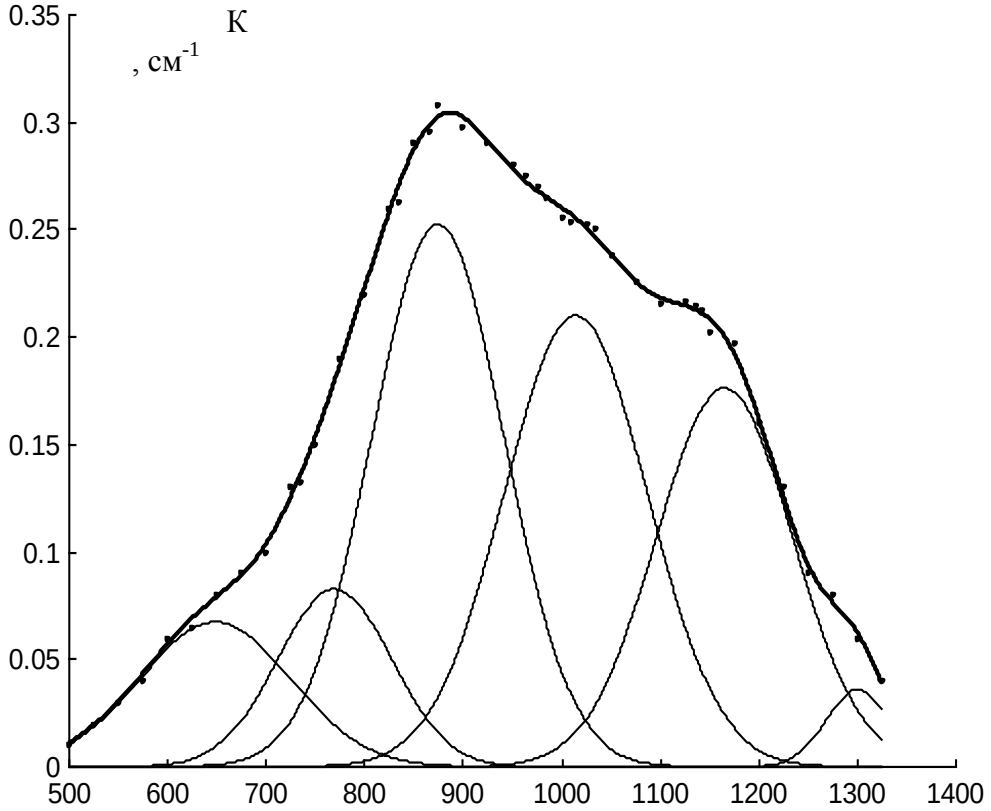

Рис. 1. Разложение на составляющие спектра оптического поглощения кристалла

В приближении сильного тетрагонального кристаллического поля спектроскопические параметры характеризующие примесный ион Cu^{2+} в кристалле $LiKSO_4$ находящийся в положении катиона K^+, определены с использованием следующих формул [3].

$LiKSO_4$-Cu^{2+}.

$$^2E_g(d_{x^2-y^2}) \rightarrow {}^2T_{2g}(d_{yz})=10D_q+3D_s-5D_t$$

$$^2E_g(d_{x^2-y^2}) \rightarrow {}^2T_{2g}(d_{xy})=10D_q$$

$$^2E_g(d_{x^2-y^2}) \rightarrow {}^2E_g(d_z^2)=4D_s+5D_t$$

В частности, отмечалось, что в спектре наблюдалось 8 полос поглощения которые были идентифицированы как полосы соответствующие иону Cu^{2+} в октаэдрической координации находящемся в решетке $LiKSO_4$ в двух неэквивалентных положениях. Для обоих случаев были вычислены параметры кристаллического поля, которые приведены в таблице 1 вместе с другими сходными соединениями.

Таблица 1

Комплекс	Переход на dx^2-y^2 с уровня			Параметры кристаллического поля ($см^{-1}$)			Литера-тура
	d_z^2	dxz, dyz	dxy	Dq	Ds	Dt	
$Cu(HCO_2)_2*4H_2O$	9200	13200	11200	1120	1600	560	4
$Cu_4(SO_4)(OH)_6$	8330	14285	10520	1050	1730	285	4
$Cu_8(Si_4O_{11})(OH)_4$	8330	14080	10695	1070	1674	327	4
$Cd(NH_4)_2(SO_4)_2*6H_2O$	7843	11905, 13158	9756	975	1607	282	5
$CdK_2(SO_4)_2*6H_2O$	7936	11695, 13072	9901	990	1586	326	6
$LiKSO_4$:Cu^{2+}(A–центр)	8771	13513, 12121	10309	1030	1710	386	
$LiKSO_4$:Cu^{2+}(B–центр)	9615	12821, 11587	10721	1072	1673	584	

Спектры ЭПР кристаллов $LiKSO_4$-Cu^{2+} изучались в работе [1]. При комнатной температуре, при произвольной ориентации кристалла, наблюдается 24 линии. При B//c наблюдается всего 4-линии одинаковой интенсивности, а при B//a и B// в* спектр состоит из 8 линий, подразделенных на две группы, различающиеся тем, что интенсивность четырех линий группы A вдвое больше, чем линий группы B.

Центры ответственные за эти линии характеризуются следующими средними значениями g-факторов (таблица 2).

Таблица 2

Центр	**Значения g-факторов при T=300 K**			Значения g-факторов при T=77 K		
	g_X	g_Y	g_Z	g_X	g_Y	g_Z
$A_{1,2}$	2,0349	2,2069	2,3797	2,0309	2,1867	2,3983
$B_{1,2}$	2,0507	2,2121	2,3650	2,0332	2,2019	2,3964

Однако, слияние всех наблюдаемых линий при ориентации кристалла B||c говорит о том, что и линии A и линии B обусловлены парамагнитными центрами одного и того же типа локализованными в двух магнитно неэквивалентных положениях, каждый из которых имеет трехкратное ориентационное вырождение.

В таблице 3 показаны значения направляющих косинусов для одного ориентационно- неэквивалентного положения центров A_1 и B_1.

Таблица 3

Типы центров	Углы относительно осей при 300 К			Углы относительно осей при 77 К		
	a	***b****	***c***	***a***	***b****	***c***
A_1	78,90	24,48	68,46	78,43	25,13	68,00
	76,34	113,99	169,26	76,04	114,63	151,21
	17,78	94,75	72,90	18,30	94,88	72,39
B_1	28,52	70,66	110,12	34,54	65,34	112,58
	66,67	85,30	23,52	59,61	76,54	33,77
	105,97	19,96	78,34	104,89	28,53	66,29

Изучение спектров ЭПР при температуре жидкого азота показало, что охлаждение не изменяет количество линий в спектре ЭПР, но все линии становятся значительно уже.

При понижении температуры значения g-факторов, характеризующих примесный ион, проявляют следующие свойства: g_Z увеличивается, а g_Y уменьшается. Наблюдавшееся изменение значений g-факторов характерно для ромбического поля вокруг иона Cu^{2+} и эти изменения подобны тем, что наблюдались для легированных медью систем $K_2Zn(SO_4)*6H_2O$ [4] и цинк (II) бис (пиридин-3-сульфонат) гидрат [5], в которых Cu^{2+} испытывает ромбическое искажение. Большая величина g_Z типична для связи Cu-O [6].

Неполное укомплектование электронами орбиталей d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} или d_z^2, $d_{x^2-y^2}$, нарушает симметрию комплекса, это нарушение может быть очень сильным. У иона Cu^{2+} имеющего конфигурацию d^9, в октаэдрическом окружении на орбитали $d_{x^2-y^2}$ находится только один электрон. Эта орбиталь экранирует заряд ядра меньше чем другие. Поэтому расположенные около неё четыре лиганда будут связаны значительно прочнее, чем два других, последние могут легко отщепляться от комплекса. Поэтому для комплекса Cu^{2+} характерно координационное число 4 и плоское строение комплексов.

В кристалле $LiKSO_4$ октаэдры и тетраэдры окружения образуются ионами кислорода анионной группы SO_4^{2-}. Ионы кислорода расположенные по оси Z слабо связаны с катионом, они легко подвергаются смещению. Это смещение усиливается при замещении двухвалентным катионом Cu^{2+} одновалентных катионов K^+ или Li^+, так как в этом случае для сохранения электрической нейтральности матрицы образуется катионная вакансия. По видимому, образование вакансии каким-то образом воздействует на окружение примесного иона. При этом происходит растяжение или сжатие октаэдра образованного ионами кислорода вокруг Cu^{2+}. Оценить растяжение или сжатие можно сравнением соотношений g-факторов. Если $g_z > g_x, g_y$, то октаэдр будет растянутым, а при $g_z < g_x, g_y$ сжатым. Поскольку в кристалле $LiKSO_4$ выполняется соотношение между компонентами g-тензора $g_z > g_x, g_y$, то следовательно комплексы Cu^{2+} в $LiKSO_4$ имеют форму растянутого октаэдра.

Литература:

1. Шаршеев К.Ш. Радиационные и примесные центры с переменной валентностью в кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов. Екатеринбург-Каракол, 1999 г.
2. Laksham S.V.J. and A.Sundar Jacob. EPR and optical absorption spectra of Cu^{2+} in $LiKSO_4$. //Phys. Letters. 1984.-V.10.-№2.-P.109-113.
3. Satyanarayana N., Radhakrishna S. Optical absorption spectra of ion Cu^{2+} in $Cd(NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ single crystals. //Solidi. State. Commun. 1985.-V.54.-№10.-P.891-894.

4. Krishnan V.G. Исследование ЭПР ионов Cu^{2+}, замещающих Zn^{2+} в центрах тетраэдрической координацией в монокристаллах сульфата цинка-гуанадиния. //Chem. Phys.1978.-V.68.-№2.-P.660-662.
5. Satyanarayana N., Radhakrishna S. Optical absorption spectra of ion Cu^{2+} in $Cd(NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ single crystals. //Solidi. State. Commun. 1985.-54.-№10.-P.891-894.
6. Yi-Yang Zhou. EPR studi Cu^{2+} ion in $K_2Cd(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. //Phys. Status. Solidi. 1987.-B142.-№1.- P.229-235.