УДК 548.75

М.Ж. Жанибеков - к.ф.-м.н., ОшТУ
M.Zh. Zhanibekov - c.ph.m.s, OshTU

ОБРАЗОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫХ ЦЕНТРОВ НОВОГО ТИПА В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ДВОЙНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

Свободный ион CrO_4^{2-} относится к симметрии T_d. Для сохранения электронейтральности кристалла избыточный отрицательный заряд иона CrO_4^{2-} должен компенсироваться другим заряженным дефектом.

Ключевые слова: ион, щелочной металл, анион, кристалл, симметрия, двухвалентные примеси.

THE FORMATION OF A NEW TYPE OF RADIATION-STIMULATED CENTERS IN IONIC CRYSTALS WITH DIFFERENT IMPURITIES DOUBLE

Free ion CrO42- refers to the symmetry Td. To maintain electrical neutrality of the crystal excess negative charge CrO42- ion should be compensated by other charged defect.

Keywords: ion, an alkali metal, anion crystal symmetry, divalent impurities.

Как известно, свободный ион CrO_4^{2-} относится к симметрии T_d. 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_d иона CrO_4^{2-} является подгруппой симметрии анионных положений O_h, ион CrO_4^{2-} в совершенном кристаллическом окружении сохраняет свои колебательные моды A_1, E и $2T_2$. Следовательно, любое расщепление мод должно приписываться влиянию другого дефекта в окружении иона CrO_4^{2-}, снижающего точечную симметрию.

Измеренные нами спектры ИК- поглощения необлученных примесных кристаллов иодистого калия показывают, что в области асимметричного валентного колебания $\nu_3(F_2)$ иона CrO_4^{2-} вместо одной полосы, которая должна быть в случае симметрии T_d, наблюдается ряд полос, что свидетельствует не только о понижении симметрии иона хромата, но и наличии в кристаллах центров различных типов симметрии [1, 2].

Для сохранения электронейтральности кристалла избыточный отрицательный заряд иона CrO_4^{2-} должен компенсироваться другим заряженным дефектом. В случае, когда кристалл свободен от двухвалентных примесей, для компенсации заряда иона CrO_4^{2-} образуется анионная вакансия. Если эта вакансия расположена по соседству с ионом CrO_4^{2-}, его симметрия понижается до C_s и в спектре наряду со слабыми полосами колебаний $\nu_1(A_1)$ и $\nu_3(F_2)$ соответственно с частотами 855 и 889 см$^{-1}$ наблюдается интенсивный линии с частотами 926 см$^{-1}$ и 937. Если кристалл содержит двухвалентную катионную примесь, заряд иона CrO_4^{2-} компенсируется этой двухвалентной катионной примесью в одном из шести ближайших положений. Это приводит к снижению симметрии иона CrO_4^{2-} до C_{2v}. В этом случае мода ν_3 расщепляется на три (A_1+B_1+B_2), а полносимметричная мода ν_1 становится инфракрасно-активной. Дециус и др.[3] показали, что при изменении симметрии от T_d до C_{2v} компоненты A_1 и B_2 моды ν_3 расположены выше невозмущенной частоты $\nu_3(T_d)$, а спектре кристалла KI:CrO_4^{2-}, Ca^{2+} имеется две линии выше (926 и 937 см$^{-1}$) и одна ниже (889 см$^{-1}$) невозмущенной частоты $\nu_3^o(T_d)$, расположенной при 907 см$^{-1}$, что согласуется с расчетами.

При легировании одновременно с CrO_4^{2-} другими двухвалентными металлическими примесями, спектр в области частоты ν_3 невозмущенного иона CrO_4^{2-} также состоит из трех

основных линий, частоты которых для разных Me^{2+} несколько отличаются друг от друга. Это обстоятельство свидетельствует в пользу предположения об образовании комплексов с симметрией C_{2v} между ионом CrO_4^{2-} и ионом Me^{2+}, расположенном в катионном узле на месте одного из шести ближайших соседей иона CrO_4^{2-} [4].

Рентгеновское облучение приводит к некоторому ослаблению полос поглощения в ИК-спектре кристалла KI::CrO_4^{2-}, 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).

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 KBr:CrO_4^{2-}, Ca^{2+}.

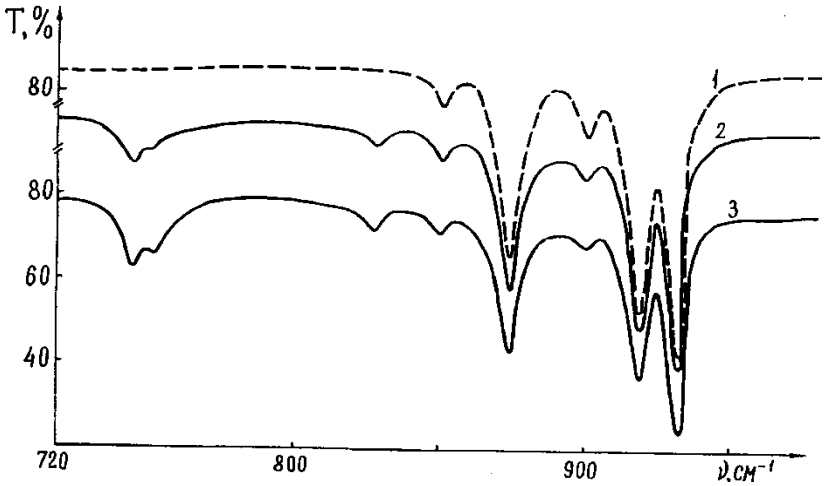

Рис. 1. Влияние рентгеновского облучения при комнатной температуре на ИК-спектры поглощения кристалла KI:CrO_4^{2-}, Ca^{2+}:
1 - до рентгеновского облучения, 2 - после облучения в течение 5 часов, 3 - после облучения в течение 40 часов

Ослабление полос инфракрасного поглощения примесных кристаллов бромистого калия при облучении указывает на уменьшение концентрации центров, обусловливающих эти полосы. Такое уменьшение может происходить или в результате разрушения комплексов CrO_4^{2-} с зарядокомпенсирующими дефектами, или если меняется зарядовое состояние примесных ионов.

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

В молекулярном анионе CrO_4^{2-} до облучения ион хрома находится в шестивалентном состоянии и имеет заполненную электронную оболочку. Изменение зарядового состояния иона CrO_4^{2-} может происходить путем захвата дырки или электрона центральным ионом хрома. Если ион CrO_4^{2-} захватывает дырку, образуется ион CrO_4^{-} и высвобождается компенсаторы заряда:

$$CrO_4^{2-}Va^{+}+e^{+}\rightarrow CrO_4^{-}+Va^{+} \qquad CrO_4^{2-}Ca^{2+}+e^{+}\rightarrow CrO_4^{-}+Ca^{2+}$$

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 ν_3, однако в ИК-спектре поглощения подобные полосы после облучения не регистрируются.

Если изменение зарядового состояния CrO_4^{2-} происходит вследствие захвата электрона, тогда:

$$CrO_4^{2-}Va^{+}+e^{-}\rightarrow CrO_4^{3-}Va^{+} \qquad CrO_4^{2-}Ca^{2+}+e^{-}\rightarrow CrO_4^{3-}Ca^{2+}$$

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 зарядо- компенсирующих 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 ν_3. В проведенных нами экспериментах после облучения появляются новые полосы поглощения в низкочастотной области спектра, что свидетельствует об изменении зарядового состояния ионов 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 Freguencies 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 $KBr:CrO_4^{2-},Ba^{2+}$ // Сборник трудов II Республиканской конференции по физике твердого тела.- ОшГУ.- Ош.- 1989.- С. 94.