

**РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ЦЕНТРЫ В КРИСТАЛЛАХ
ЙОДИСТОГО КАЛИЯ С ИОНАМИ ХРОМА И МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ
ПРИМЕСЯМИ**

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: Примесные кристаллы, молекулярный анион, симметрия кристалла, легирование, инфракрасное поглощение

Zhanibekov Maksatbek Zhanibekovich - Ph.D., professor,
Osh technological university

**RADIATION-STIMULATED CENTERS IN IODISTASSIUM CHLORIDE
CRYSTALS WITH CHROMIUM IONS AND METALLIC IMPURITIES**

In this article researched out alkali haloidic crystals alloyed with ions of chromium and different metallic things, which subjected under the influence of ionic radiations. Considers mechanisms of molecular centers training, structure and symmetric complexes, forming under the results of radiations.

Key words: Impurity crystals, molecular anion, crystal symmetry, doping, infrared absorption

Как известно, свободный ион CrO_4^{2-} относится к симметрии T_d . Этот молекулярный ион входит в кристалл замещением аниона, причем 4 кислородных лиганды 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 интенсивные линии с частотами 926 см^{-1} и 937. Если кристалл содержит двухвалентную

катионную примесь, то 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 $\text{KI}:\text{CrO}_4^{2-}$, Ca^{2+} имеется две линии выше (926 и 937 см^{-1}) и одна ниже (889 см^{-1}) невозмущенной частоты $\nu_3^0(T_d)$, 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 $\text{KI}:\text{CrO}_4^{2-}$, 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).

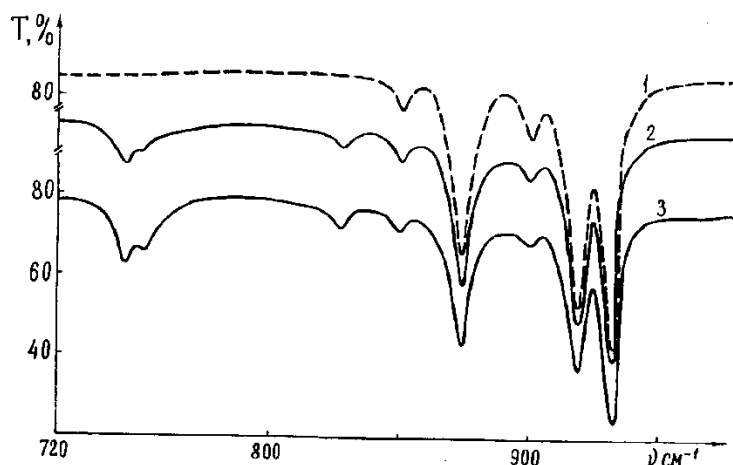


Рис. 1. Влияние рентгеновского облучения при комнатной температуре на ИК- спектры поглощения кристалла $\text{KI}:\text{CrO}_4^{2-}$, Ca^{2+} :

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

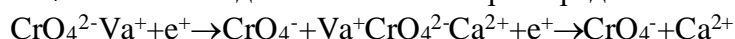
Поскольку данные новые полосы отсутствуют в спектрах поглощения облученных беспримесных кристаллов, можно заключить, что они связаны с примесно-радиационными дефектами. Дозные зависимости интенсивностей первоначальных полос поглощения в этом случае аналогичны тем, что наблюдались ранее для кристаллов $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}$, 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 CrO_4^{2-} с зарядокомпенсирующими дефектами, или если меняется зарядовое состояние примесных ионов.

В случае разрушения комплексов должна увеличиваться концентрация ионов CrO_4^{2-} , которые находятся в совершенном кристаллическом окружении, и ИК-полоса в спектре, соответствующая этому состоянию, должна возрастать.

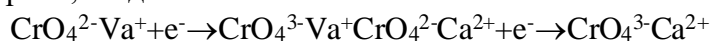
Однако в эксперименте этого не было обнаружено, поэтому такая возможность исключается.

В молекулярном анионе 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:



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:



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.** Влияние рентгеновского облучения на ИК- спектры ионов хромата в кристаллах KBr и RbCl // Материалы I Республиканской конференции «Ионные и электронные процессы в ионных кристаллах» [Текст]
2. // Ш.Акчалов, М. Жанибеков // Ош. -1986. С. 84-85.
3. **Алыбаков, А.А.** 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 [Текст] / Н. Тойчиев, М. Жанибеков // Самарканд, 1991.
4. **Жанибеков, М.Ж.** Исследование парамагнитных центров и облученных кристаллов $\text{KBr: CrO}_4^{2-}, \text{Ba}^{2+}$ // Сборник трудов II Республиканской конференции по физике твердого тела.- ОшГУ [Текст] // А.А. Алыбаков, Н.Тойчиев // Ош.-1989.- С. 94.
5. **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.