

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

На правах рукописи

УДК:
535.34+535.37+
539.122+548.0

КЛИМЕНКО Олег Ильич

**ОСОБЕННОСТИ ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИМЕСНЫМИ ИОНАМИ
КАТИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ LiKSO_4 .**

Специальность 01.04.07- физика конденсированного состояния.

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук.

Каракол 2005

Работа выполнена в Ысыккульском государственном университете им. К.Тыныстанова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор **Шаршеев К.Ш.**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор **Макаров В.П.**

кандидат физико-математических наук, доцент **Кадышев С.К.**

Ведущая организация: Казахский Национальный университет им. аль-Фараби.

Защита состоится 20 января 2006 г. в 14.00 на заседании Межведомственного диссертационного совета Д.01.05.294 по присуждению ученых степеней доктора и кандидата наук при Институте физики НАН КР, Ысыккульском государственном университете им. К.Тыныстанова и Ошском государственном университете по адресу:
710072, г.Бишкек, проспект Чуй 265-а.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке НАН КР.

Автореферат разослан « 16 » декабря 2005г.

Ученый секретарь
Межведомственного
диссертационного Совета, к.ф.-м.н.

Меренкова Л.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Практическое применение кристаллов чаще всего обусловлено особенностями их структурно-чувствительных свойств. Для изменения в нужном направлении могут быть использованы различные методы, в том числе такие, как метод преднамеренного введения примесей, приводящий к изменениям свойств в результате изменения химического состава кристалла, и метод воздействия ионизирующими излучениями. В последнем случае изменения свойств связаны со структурными нарушениями, возникающими в кристалле под воздействием радиации, с так называемыми электронными и дырочными центрами. До настоящего времени не существует однозначных критериев, позволяющих предсказать изменение представляющих интерес свойств легированных кристаллов при радиационном воздействии, поэтому по-прежнему важным как в научном, так и в практическом отношении, остаётся установление экспериментальных закономерностей, связанных с проявлением радиационно-стимулированных эффектов в диэлектрических кристаллах и указывающих возможные пути получения материалов с улучшенными свойствами. Особую актуальность приобретают материалы пригодные для создания оптических детекторов излучения многоцелевого назначения (для радиационного мониторинга местности, персональной клинической и аварийной дозиметрии), оптических сред для записи и хранения информации.

Интерес вызываемый в этом плане сложными сульфатами щелочных металлов обусловлен их высокой радиационной чувствительностью, явно выраженными ионными свойствами, прозрачностью в удобной для исследования области спектра, а также сравнительной легкостью синтеза.

В данной работе объектами исследования были кристаллы сложного сульфата лития-калия с примесями Cu^{2+} , Cr^{6+} и Cr^{3+} .

Связь с государственными программами. Работы по теме диссертации выполнялись в соответствии с планами научно-исследовательских работ Ысыккульского государственного университета и по теме научно-исследовательского проекта № ОФГН 029 «Физические свойства ионных кристаллов», финансируемой ГАНИСом при правительстве Кыргызской Республики.

Цель работы: комплексное исследование спектроскопических свойств примесных и собственных оптически-активных и радиационных центров в монокристаллах LiKSO_4 , с целью изучения особенностей замещения примесными ионами катионов и анионов в кристаллической структуре LiKSO_4 .

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать схемы изоморфизма и кристаллохимические особенности примесных ионов в структуре LiKSO_4 .
2. На основании полученных экспериментальных данных и проведенных теоретических расчетов предложить возможные

модели примесных центров возникающих, при легировании кристаллов LiKSO_4 ионами переходных металлов.

Научная новизна:

1. В результате исследования спектров оптического поглощения и циркулярного дихроизма кристаллов $\text{LiKSO}_4:\text{Cu}^{2+}$, установлено, что спектр состоит из 8 полос, 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 и составлены волновые функции.

2. Установлено, что в кристаллической матрице LiKSO_4 ионы Cu^{2+} замещают катионы Li^+ и K^+ .

3. Предложены модели примесных центров Cu^{2+} в кристаллах LiKSO_4 .

4. Рассмотрено влияние радиационно-стимулированного изменения зарядового состояния примесных ионов Cr^{3+} на структуру кристаллической матрицы LiKSO_4 .

5. Установлено, что ионы Cr^{3+} могут замещать не только катионы K^+ в октаэдрах, но также и катионы Li^+ в тетраэдрах образованных ионами O^{2-} в кристаллической решетке LiKSO_4 . Это приводит к трансформации тетраэдрического окружения и оба примесных центра имеют искаженное октаэдрическое окружение.

6. На основании исследования спектров термостимулированной люминесценции кристаллов LiKSO_4 активированных ионами Cu^{2+} и Cr^{6+} , предложено новое эффективное рабочее вещество для термолюминесцентной дозиметрии ионизирующих излучений на основе кристаллов $\text{LiKSO}_4\text{-CrO}_4^{2-}$

Практическая ценность:

Установлено строение различных примесных и собственных оптически-активных и парамагнитных центров возникающих в кристаллической решетке LiKSO_4 .

Полученные данные могут быть использованы при разработке новых радиационно-чувствительных материалов, а также для более глубокого понимания механизмов создания дефектов в активированных ионных кристаллах.

Положения выносимые на защиту:

1. Результаты исследования спектроскопических свойств монокристаллов LiKSO_4 активированных ионами Cu^{2+} , Cr^{6+} и Cr^{3+} .

2. Особенности создания примесных центров в монокристаллах LiKSO_4 .

3. Структурные модели примесных центров в исследованных кристаллах.

Личный вклад соискателя: Автор принимал участие в планировании эксперимента. Самостоятельно провел большинство экспериментов. Анализ и интерпретация полученных результатов проведены совместно с научным руководителем.

Апробация работы: Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международной научной конференции посвященной памяти члена-корреспондента НАН КР Алыбакова А.А. (Бишкек-Каракол 2003), юбилейной научно-практической конференции, посвященной 70-летию факультета физики и электроники КНУ им. Ж.Баласагына (Бишкек 2003), юбилейной научно-теоретической конференции, посвященной 60-летию д.ф.-м.н., профессора Арапова Б. (Ош 2003), 3-ей Международной научной конференции "Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование" (Алматы 2003), 4-ей Международной научной конференции "Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование" (Алматы 2005).

Публикации по работе. На основании результатов проведенных исследований опубликовано 7 печатных работ, в которых отражено основное содержание диссертации.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения с выводами и списка использованной литературы, содержит 148 страниц машинописного текста, включая 44 рисунка, 19 таблиц и список литературы из 152 библиографических наименований.

Основное содержание работы.

Во введении обоснованы актуальность темы и выбор объектов исследования, формулируются цели и задачи диссертационной работы, основные положения выносимые на защиту. Описаны результаты, полученные автором впервые, его личный вклад, а также научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

Первая глава носит обзорный характер. В ней рассмотрены оптические свойства чистых и активированных ионами переходных металлов сульфатов, механизмы образования в них стабильных дефектов и модели рекомбинационных процессов. На основе анализа литературных данных в конце главы сформулированы задачи исследования.

Во второй главе приведены данные о кристаллической структуре сложного сульфата лития-калия и его физико-химических свойствах. Описаны методы синтеза объектов исследования и технология приготовления исследуемых образцов, методы экспериментального и теоретического исследований.

Для получения монокристаллов LiKSO_4 применен метод выращивания монокристаллов из раствора. Для исследования были выращены номинально чистые кристаллы и кристаллы с примесью Cr^{6+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} полученные в абсолютно одинаковых условиях.

Кристаллы LiKSO_4 были выращены при температуре 35°C методом медленного испарения из насыщенного водного раствора с равными долями $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и K_2SO_4 в исходном растворе.

При изучении спектров оптического поглощения исследуемых кристаллов использовались спектрофотометры "Unicam-100" и Specord UV-

ViS. Спектры оптического поглощения регистрировались при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Использовались образцы размером $20 \times 8 \times 3$ мм³.

Спектры электронного парамагнитного резонанса регистрировались радиоспектрометром РЭ-1301, работающем в трехсантиметровом диапазоне. Измерения ЭПР проводились при комнатной температуре и при температуре жидкого азота в криостате с холодным “пальцем”.

Для образования радикалов и изменения валентности примесных ионов применялись рентгеновские лучи. Образцы облучались на рентгеновском аппарате УРС-70 с трубкой УБПВУ-60 с вольфрамовым антикатодом при напряжении 55 кВ и силе тока 10 мА.

Спектры люминесценции исследовались на установке, собранной на базе монохроматора МДР-23. Для возбуждения люминесценции использовалась лампа ДРШ-250.

Термолюминесценция кристаллов измерялась на специальной установке, состоящей из блока нагрева, высоковольтного блока, ФЭУ-79, усилителя постоянного тока и самопишущего потенциометра КСП-4. Скорость нагрева выдерживалась постоянной - 10 К/мин.

Измерение спектров циркулярного дихроизма проводилось на дихрографе изготовленном на базе спектрального комплекса КСВУ-23.

В третьей главе приведены результаты комплексного исследования замещения примесными ионами Cu^{2+} катионов в кристаллах LiKSO_4 с использованием оптических спектров поглощения, спектров циркулярного и линейного дихроизма и данных ЭПР.

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, компоненты имели максимумы при 740, 825, 863, 970, 1040 и 1140 нм (13513 , 12121 , 11587 , 10309 , 9615 и 8771 см⁻¹) (рис.1). Исследование спектров циркулярного дихроизма кристаллов $\text{LiKSO}_4:\text{Cu}^{2+}$ 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 $\text{LiKSO}_4:\text{Cu}^{2+}$ состоит из 8 полос, которые были идентифицированы как полосы соответствующие иону Cu^{2+} в октаэдрической координации находящемуся в решетке LiKSO_4 в двух неэквивалентных положениях. Для обоих случаев были вычислены параметры кристаллического поля.

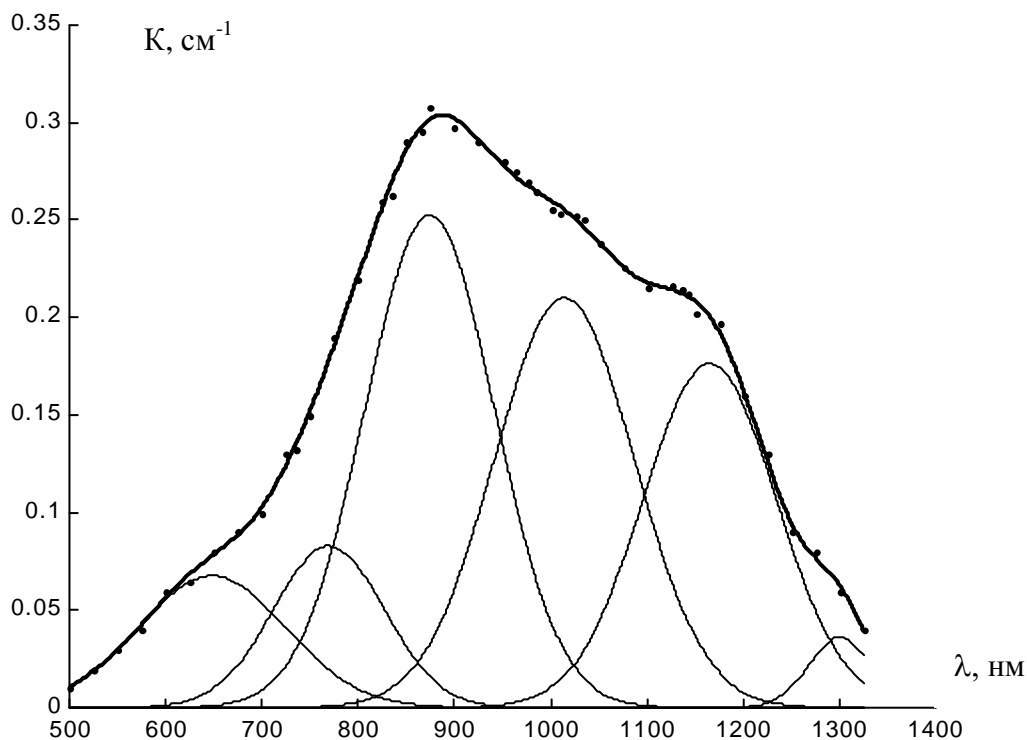


Рис.1. Разложение на составляющие спектра оптического поглощения кристалла $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$.

Спектры ЭПР кристаллов $\text{LiKSO}_4\text{:Cu}^{2+}$ изучались в работе [1]. При комнатной температуре, при произвольной ориентации кристалла, наблюдается 24 линии. При $V||c$ наблюдается всего 4-линии одинаковой интенсивности, а при $V||a$ и $V||b^*$ спектр состоит из 8 линий, подразделенных на две группы, различающиеся тем, что интенсивность четырех линий группы А вдвое больше, чем линий группы В.

Вид спектра наводит на мысль о том, что в кристалле имеются два типа центров Cu^{2+} (условно обозначенные как А и В). Причём количество центров ответственных за линии А должно быть вдвое больше, чем количество центров ответственных за линии В.

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

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 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.

Сопоставляя данные спектров оптического поглощения и спектров ЭПР, следует предположить две возможности:

1. Поскольку в элементарной ячейке находятся две молекулы LiKSO_4 , то ионы Cu^{2+} могут замещать только катионы K^+ , но при этом катионы K^+ должны отличаться друг от друга по месту расположения в кристалле, т.е. имеются ионы K_1^+ и K_2^+ ;

2. В кристаллах LiKSO_4 ион Cu^{2+} может замещать не только катионы K^+ расположенные в октаэдрических пустотах, но также и ионы Li^+ локализованные в тетраэдрических пустотах образованных анионами SO_4^{2-} , при этом кислородный тетраэдр в месте локализации катиона Li^+ трансформируется до октаэдра.

Исследование полос оптического поглощения и линий ЭПР однозначно показывает, что центры А обусловлены замещением ионами Cu^{2+} ионов K^+ в кристаллической решетке LiKSO_4 . Изучение данных о структуре доказывает, что места локализации ионов K^+ в кристалле LiKSO_4 не отличаются друг от друга, следовательно замещение ионами Cu^{2+} ионов K^+ в местах K_1^+ и K_2^+ в кристалле исключается. Таким образом, следует предположить, что примесные центры В обусловлены замещением ионом Cu^{2+} катиона Li^+ в тетраэдре состоящем из ионов кислорода O^{2-} .

Анализ значений направляющих косинусов центров А при 300 и 77 К показывает, что эти значения почти одинаковы как при комнатной, так и при азотной температуре.

Такой же анализ проведенный для значений направляющих косинусов центров В показывает, что в этом случае наблюдается значительное отличие выходящее за пределы ошибки эксперимента.

При понижении температуры от 300 до 77 К в кристалле LiKSO_4 происходит фазовый переход $\text{P6}_3 \rightarrow \text{P31c}$. Исследованиями по структурному анализу, по рассеянию нейтронов, оптическими и радиоспектроскопическими методами показано, что фазовые переходы в кристаллах LiKSO_4 связаны с упорядочиванием и разупорядочиванием тетраэдрических групп SO_4 и LiO_4 [2]. Упорядочивание и разупорядочивание тетраэдрических групп происходит при самопроизвольном вращении тетраэдров относительно осей и переворачиванием отдельных тетраэдров.

Изменение значений направляющих косинусов для линий В при переходе от комнатной температуры до азотной, по-видимому, обуславливается структурными изменениями, имеющими место при фазовом переходе. Это позволяет допустить, что при образовании примесных центров

типа В происходит замещение ионом Cu^{2+} катиона Li^+ в искаженном тетраэдре, состоящем из ионов кислорода O^{2-} .

Однако, спектры оптического поглощения и ЭПР обоих примесных центров характерны для ионов Cu^{2+} в октаэдрическом окружении. Следовательно, при замещении одновалентных катионов Li^+ двухвалентным ионом Cu^{2+} в тетраэдрической позиции, происходит образование вакансий в ближайшем окружении последнего для сохранения зарядовой нейтральности кристаллической матрицы. Образование вакансий приводит к сильному искажению тетраэдра образованного ионами кислорода вокруг иона Li^+ вплоть до трансформации его в октаэдр.

Как известно, предпочтительное замещение возможно при отличии ионных радиусов замещаемого и замещающего ионов не более чем на 15% [3]. Как говорилось ранее интенсивность, а следовательно, и концентрация центров А в кристалле LiKSO_4 , в два раза больше, чем центров В. По-видимому, это связано с менее предпочтительным замещением ионов Li^+ ионами Cu^{2+} . Исследование изоморфного замещения примесными ионами катионов Li^+ , K^+ и Na^+ в кристаллах сложных сульфатов показывает, что катионы Li^+ замещаются менее предпочтительно, чем катионы K^+ и Na^+ .

Также следует отметить, что для ионов Cu^{2+} для октаэдрической координации энергия экстрастабилизации больше, чем для тетраэдрической, что и объясняет вхождение большинства ионов Cu^{2+} в октаэдры.

Пользуясь полученными значениями σ -величин и направляющих косинусов были составлены модели примесных центров типов А и В (рис. 2 и 3).

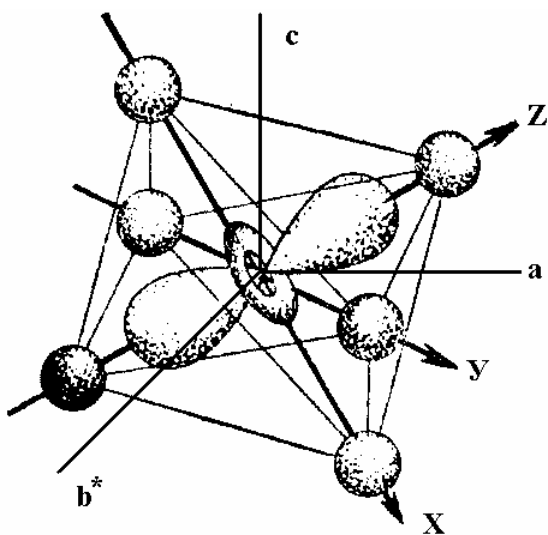


Рис. 2. Расположение орбиталей $d_{x^2-y^2}$ примесного центра типа А при 300 К.

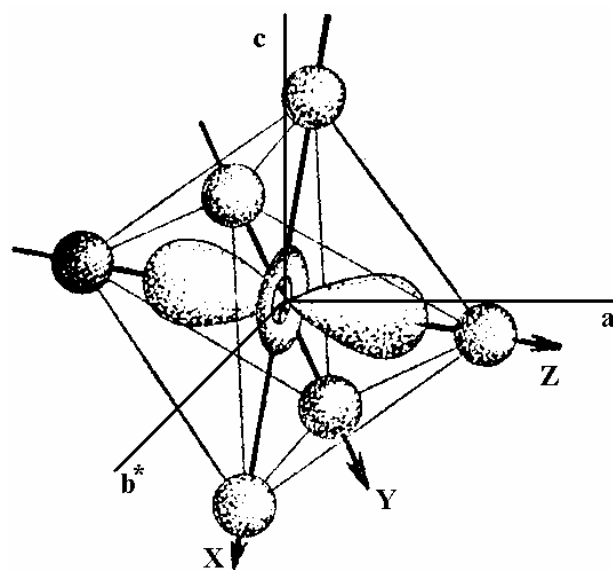


Рис. 3. Расположение орбиталей $d_{x^2-y^2}$ примесного центра типа В при 300 К.

По измеренным σ -величинам можно получить наиболее точную информацию об электронном основном состоянии примесных ионов Cu^{2+} в кристаллах. В работе [4] было показано, что для ромбических σ -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 $d_{x^2-y^2}$ ожидается $R < 1$. Полученное экспериментальное соотношение между компонентами g -тензора дает величину $R < 1$, т.е. электронным основным состоянием ионов меди в кристалле LiKSO_4 является преимущественно $d_{x^2-y^2}$, как было показано в работе [3]. Однако, в большинстве случаев основное состояние не является чисто $d_{x^2-y^2}$ или d_z^2 , а будет смесью их обоих в некотором соотношении.

Используя полученные данные были составлены волновые функции для обоих типов примесных центров ионов Cu^{2+} в кристалле LiKSO_4 при 300 К:

$$\Psi_1^A = (0,9860)^{1/2} [0,8023 |x^2 - y^2\rangle + 0,5969 |z^2\rangle]$$

$$\Psi_1^B = (0,8197)^{1/2} [0,8544 |x^2 - y^2\rangle + 0,5196 |z^2\rangle]$$

Значение α^2 для LiKSO_4 существенно отличается от единицы, что указывает на существование значительной ковалентной связи в $\text{LiKSO}_4 - \text{Cu}^{2+}$.

В четвертой главе приведены результаты исследования замещения примесными ионами Cr^{3+} катионов и ионами Cr^{6+} анионов в кристаллах LiKSO_4 и рассмотрено влияние радиационно-стимулированного изменения зарядового состояния примесных ионов Cr^{3+} и Cr^{6+} на структуру кристаллической матрицы LiKSO_4 .

Спектры поглощения кристаллов LiKSO_4 активированных ионами Cr^{3+} , исследовались при комнатной температуре в спектральном интервале 200-2500 нм на кристаллах толщиной $d=1,85$ и $0,95$ мм. В спектре поглощения были обнаружены полосы с максимумами при $\lambda=278$ нм (35971 см^{-1}), 428 нм (23364 см^{-1}) и 606 нм (16501 см^{-1}). При понижении температуры до азотной наблюдается общее смещение этих полос в коротковолновую сторону и они расположены при $\lambda=275$ нм (36363 см^{-1}), 420 нм (23809 см^{-1}) и 598 нм (16722 см^{-1}). Эти полосы поглощения характерны для ионов Cr^{3+} в октаэдрической координации связаны с разрешенными спин-квартетными переходами из основного состояния ${}^4A_{2g}(F)$ на ${}^4T_{2g}(F)$, ${}^4T_{1g}(F)$, ${}^4T_{1g}(P)$ уровни [3]. Кроме того, обнаружены слабые полосы при $\lambda=656$ нм (15243 см^{-1}) и 684 нм (14619 см^{-1}), которые в [3] связывают со спин-запрещенными переходами ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^2T_{1g}(G)$ и ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^2E_g(G)$. Исследование спектра циркулярного дихроизма кристаллов LiKSO_4 , активированных ионами Cr^{3+} , показало, что длинноволновая полоса (16722 см^{-1}) состоит из трех компонент с максимумами 13400 , 15630 и 18150 см^{-1} . Кроме того, в спектре циркулярного дихроизма появляется новая полоса при 20250 см^{-1} .

Анализ угловых зависимостей линий ЭПР кристалла LiKSO_4 с примесью Cr^{3+} показал, что в решетке LiKSO_4 ионы Cr^{3+} локализованы в 12 неэквивалентных положениях, различающихся ориентацией главных осей кристаллического поля относительно кристаллографических осей.

В кристалле LiKSO_4 с пространственной группой $R\bar{6}_3-C_6^6$ следует ожидать образования шести магнитно-неэквивалентных комплексов Cr^{3+} [5].

Ранее увеличение числа линий ЭПР в кристаллах LiKSO_4 с примесью Cr^{3+} связывалось с двойникованием структуры кристалла LiKSO_4 [3]. Однако, исследование замещения примесными ионами Cu^{2+} катионов в кристаллах LiKSO_4 свидетельствует о том, что примесные ионы могут замещать не только катионы K^+ в октаэдрах, но также и Li^+ в тетраэдрах образованных ионами O^{2-} в кристаллической решетке LiKSO_4 . При этом происходит образование катионных вакансий в ближайшем окружении примесных ионов. В результате возникает сильная деформация тетраэдра, вплоть до трансформации его в октаэдр. Следовательно, возможно предположить, что в спектре ЭПР первая группа линий содержащая 6 линий обусловлена замещением примесными ионами Cr^{3+} катионов K^+ , а вторая группа, также состоящая из 6 линий обусловлена замещением примесными ионами Cr^{3+} катионов Li^+ в кристалле LiKSO_4 (рис. 4).

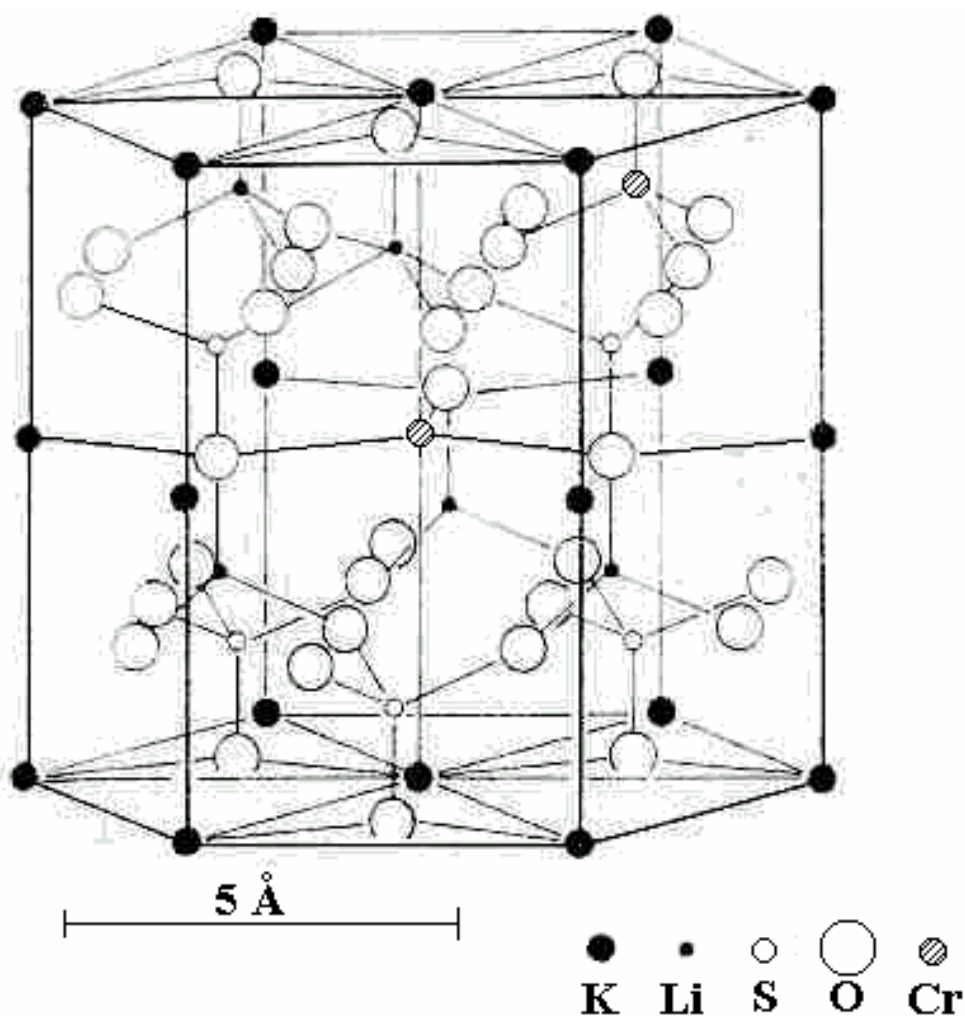


Рис. 4. Замещение примесными ионами хрома катионов в кристаллической структуре LiKSO_4 .

Обычно ионы Cr^{3+} в кристаллах находятся в октаэдрической координации. Это связано с тем, что для кислорода в плотнейшей упаковке радиусы катионов колеблются от $0,3 \text{ \AA}$ до $0,5 \text{ \AA}$ в тетраэдрической координации и от $0,5 \text{ \AA}$ до 1 \AA в октаэдрической. Поэтому крупные катионы

входят преимущественно в октаэдры. Однако, существует ряд структур, в которых тетраэдры имеют размеры, близкие к октаэдрам (при значении кислородного параметра $u > 3/8$). В таких случаях возможно вхождение крупных катионов (с ионным радиусом от 0,4 Å до 1 Å) как в октаэдры, так и в тетраэдры.

Также следует отметить, что энергия экстрастабилизации для ионов Cr^{3+} в тетраэдрической координации равна $16/45 \Delta$, в то время как в октаэдрической координации $6/5 \Delta$ [6], т.е. для октаэдрической координации энергия экстрастабилизации почти в три раза больше, чем для тетраэдрической, что и объясняет вхождение ионов Cr^{3+} для большинства кристаллов в октаэдры.

При облучении кристаллов LiKSO_4 с примесью трехвалентного хрома рентгеновским излучением происходит ослабление полосы поглощения при 598 нм, что свидетельствует об уменьшении количества ионов Cr^{3+} в кристалле. Одновременно с ослаблением полосы при 598 нм в спектре облученного кристалла появляется новая полоса поглощения в области 355 нм. Рост полосы поглощения в области 355 нм при ослаблении полос поглощения, обусловленных ионами Cr^{3+} , свидетельствует о ее связи с центрами, образовавшимися в результате изменения валентности ионов Cr^{3+} .

В спектре ЭПР облученного кристалла LiKSO_4 с примесью Cr^{3+} также появляются новые линии. Сопоставление со спектром ЭПР облученного беспримесного кристалла показывает, что в высокополевой стороне спектра облученного примесного кристалла наблюдается дополнительная группа слабых линий. Поскольку эта группа линий не наблюдалась ни у облученного беспримесного кристалла, ни у необлученного примесного кристалла, можно полагать, что она обусловлена парамагнитными центрами, образовавшимися при облучении в результате изменения валентности ионов Cr^{3+} .

При ориентации $B//a$ эта группа состоит из шести линий примерно одинаковой интенсивности, при отклонении от этой ориентации в плоскости “ ab^* ” каждая из линий расщепляется на две, а в плоскости “ ca ” - на четыре линии. Все линии являются анизотропными. Вид угловых зависимостей свидетельствует о том, что в элементарной ячейке кристалла LiKSO_4 имеются два структурно-неэквивалентных типа центров, каждый из которых расположен в 12 различных позициях.

Как было отмечено выше, ионы Cr^{3+} могут замещать не только катионы K^+ в октаэдрах, но также и катионы Li^+ в тетраэдрах образованных ионами O^{2-} в кристаллической решетке LiKSO_4 .

Введение трехвалентной примеси хрома, заряд которой отличается от заряда ионов матрицы, обуславливает эффекты компенсации заряда. Когда примесь Cr^{3+} встраивается замещением на место одновалентных катионов K^+ или Li^+ избыточный положительный заряд $2e$ должен быть компенсирован в окружающей решетке. Анализ значений направляющих косинусов кристаллов LiKSO_4 с примесью Cr^{3+} до и после облучения показывает, что они претерпевают изменение. Это свидетельствует о том, что компенсация

заряда носит локальный характер, т.е. компенсирующие заряд дефекты находятся в непосредственной близости от примесного иона. Можно, однако, предположить и другую ситуацию- например, ион Cr^{3+} находится в междоузельном положении, тогда для компенсации заряда дефекта нужны три отрицательных заряда в решетке. По-видимому, такое положение энергетически менее выгодно, чем замещающее положение Cr^{3+} . При облучении кристалла ионы Cr^{3+} переходят в Cr^{5+} , при этом образуются ещё две дополнительные вакансии. Это, по-видимому, приводит к трансформации окружения и оба примесных центра имеют искаженное октаэдрическое окружение.

Оценить возникшее искажение можно сравнением соотношений g-факторов. Если $g_z > g_y, g_x$, то октаэдр будет растянутым, а при $g_z < g_y, g_x$ - сжатым. Вычисленные средние значения g-факторов для линий 1-6 и 7-12 облученного кристалла LiKSO_4 с примесью Cr^{3+} показаны в таблице 1.

Таблица 1.

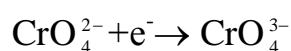
Линии	Средние значения g-тензора
A_{1-6}	$g_x=1,8365$
	$g_y=1,9655$
	$g_z=1,996$
A_{7-12}	$g_x=1,8991$
	$g_y=1,9488$
	$g_z=2,013$

Поскольку в кристалле LiKSO_4 выполняется соотношение между компонентами g-тензора $g_z > g_y, g_x$ то, следовательно, комплексы Cr^{5+} имеют форму растянутого октаэдра.

Спектр оптического поглощения необлученного кристалла LiKSO_4 с примесью CrO_4^{2-} показан на рис. 5 (кривая 1). Спектр состоит из двух выступающих полос при 366 и 262 нм, кроме того имеется плечо в полосе на 248 нм.

Кривая 2 показывает спектр поглощения кристалла после 5 часов облучения. Видно, что интенсивность полос уменьшается, тем не менее их форма сохраняется.

Исследования спектров ЭПР показало, что при рентгеновском облучении кристаллов $\text{LiKSO}_4 - \text{CrO}_4^{2-}$ количество примеси уменьшается и это уменьшение обусловлено образованием ионов CrO_4^{3-} в результате захвата электронов ионами Cr^{6+} , по следующей схеме:



Известно [10, 11], что ионы CrO_4^{3-} имеют интенсивную полосу поглощения в области 360 нм, т.е. в той же области, где обнаруживается длинноволновая полоса поглощения ионов CrO_4^{2-} . Таким образом, более

интенсивное поглощение облученных кристаллов в области 360 нм является результатом наложения близко расположенных полос поглощения ионов CrO_4^{2-} и CrO_4^{3-} .

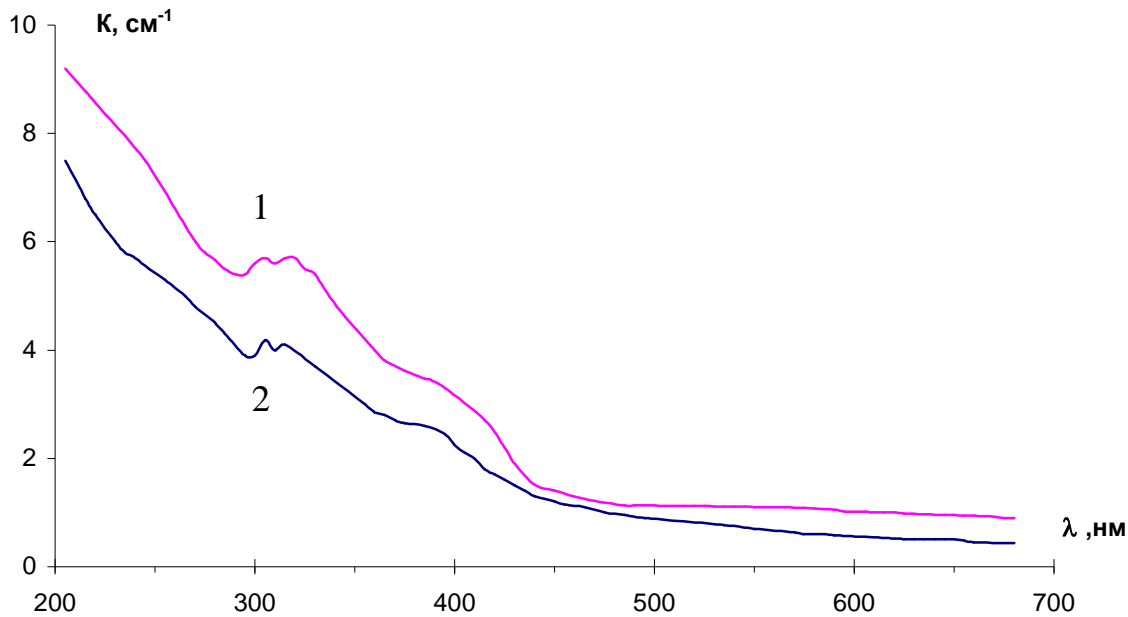


Рис. 5. Спектры оптического поглощения кристаллов $\text{LiKSO}_4\text{-CrO}_4^{2-}$, измеренные при 90 К: 1—до облучения; 2—после 5 часов рентгеновского облучения.

Расположение энергетических уровней хромата зависит от степени искажения кислородного тетраэдра вокруг центрального иона. Образование пятивалентного хрома вместо шестивалентного при рентгеновском облучении примесных кристаллов LiKSO_4 обуславливает образование анионной вакансии для сохранения зарядовой нейтральности матрицы. Это приводит к понижению локальной симметрии местоположения иона Cr^{5+} . ЭПР исследованиями установлено, что локальная симметрия CrO_4^{3-} в кристалле LiKSO_4 является C_1 . Влияние снижения симметрии от T_d до C_1 зависит от «сжимаемости» или «растянутости» тетраэдра (рис. 6).

Оценить растяжение или сжатие можно сравнением соотношений g -факторов. Если $g_z > g_x, g_y$, то тетраэдр будет растянутым, а при $g_z < g_x, g_y$ сжатым. Ионы CrO_4^{3-} находящиеся в кристалле LiKSO_4 в двух неэквивалентных положениях имеют сходные g -факторы имеющие следующие средние значения [3].

$$g_x=1,9172; \quad g_y=1,9467; \quad g_z=1,9869$$

Поскольку в кристалле LiKSO_4 выполняется соотношение между компонентами g -тензора $g_z > g_x, g_y$, то следовательно комплексы CrO_4^{3-} находятся в растянутом кислородном тетраэдре, причем неспаренный электрон локализуется на орбитали x^2-y^2 .

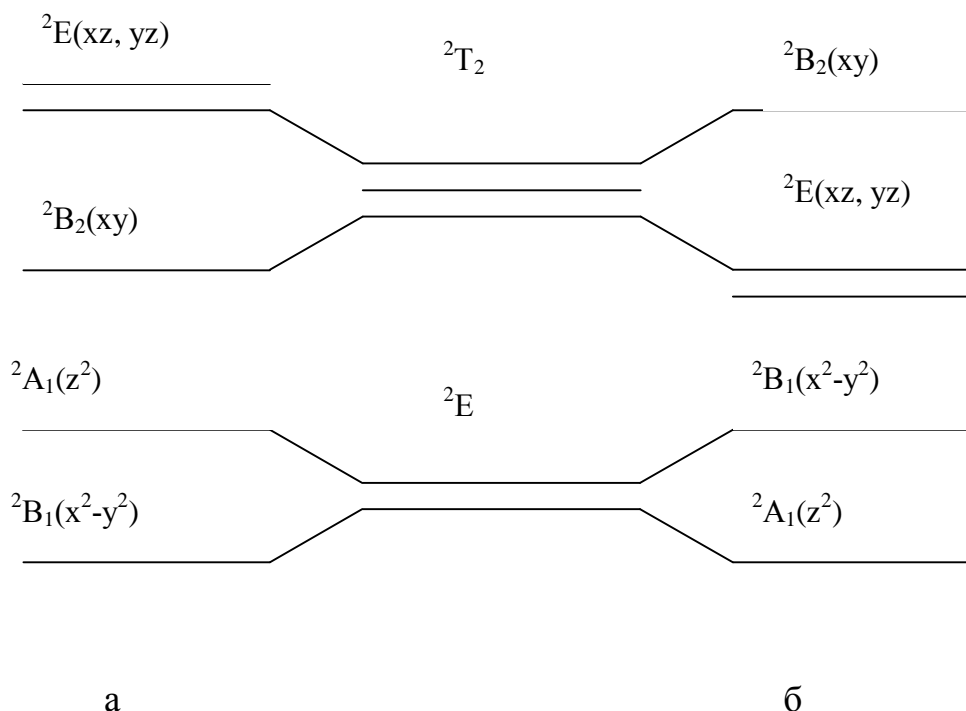


Рис. 6. Влияние снижения симметрии удлинением (а), или сжатием (б).

Понижение локальной симметрии с T_d до C_1 приводит к снятию вырождения энергетических уровней ионов CrO_4^{3-} (рис. 7). Тогда полосы поглощения 262 нм (38167 см^{-1}), 366 нм (27322 см^{-1}) обусловлены переходами ${}^2A_1(\dots t_1^6 2e^1 t_2^0) \rightarrow {}^2T_2(\dots t_1^5 2e^2 t_2^0)$; ${}^2A_1(\dots t_1^6 2e^1 t_2^0) \rightarrow {}^2T_1(\dots t_1^5 2e^2 t_2^0)$ соответственно.

В пятой главе приведены результаты исследования термостимулированной люминесценции кристаллов $LiKSO_4$, активированных ионами Cu^{2+} и Cr^{6+} и рассмотрена возможность их использования в качестве рабочего вещества термолюминесцентного дозиметра.

В облученных при температуре жидкого азота кристаллах $LiKSO_4-Cu^{2+}$ измерялась термостимулированная люминесценция (ТСЛ). В кристалле $LiKSO_4-Cu$ обнаружены пики ТСЛ 115 К и 350-360 К. Светосумма под полосой 115 К в $LiKSO_4$ зависит от концентрации меди.

Измерение спектрального состава пиков ТСЛ, облученных при температуре жидкого азота кристаллов $LiKSO_4-Cu$, показали, что в пиках ТСЛ при 115 К возникает широкая полоса излучения с максимумом 2,95 эВ (в этой полосе содержится и длинноволновое излучения 2,6-2,65 эВ).

Предполагаем, что коротковолновое излучение с максимумом 2,95 эВ соответствует внутрицентровому излучению примеси Cu^+ , а длинноволновое (2,6 эВ) – собственной дырочно-рекомбинационной люминесценции чистого кристалла $LiKSO_4$.

Также была исследована рентгенолюминесценция кристаллов $LiKSO_4 - Cu$. В спектре РЛ были обнаружены две полосы. Широкая основная полоса

имеет максимум при 460 нм (2.7 эВ) с полушириной 70 нм и с плечом при 420 нм (2.94 эВ). Вторая менее интенсивная полоса имеет максимум при 292 нм (4.28 эВ). Было отмечено, что полосы 420-460 нм и 292 нм могут быть связаны с центрами Cu-I для случая, когда ион Cu^+ находится в тетрагональной Li-позиции, и Cu-II, связанный с ионами меди, находящимися в гексагональной K-позиции кристаллической решетки LiKSO_4 .

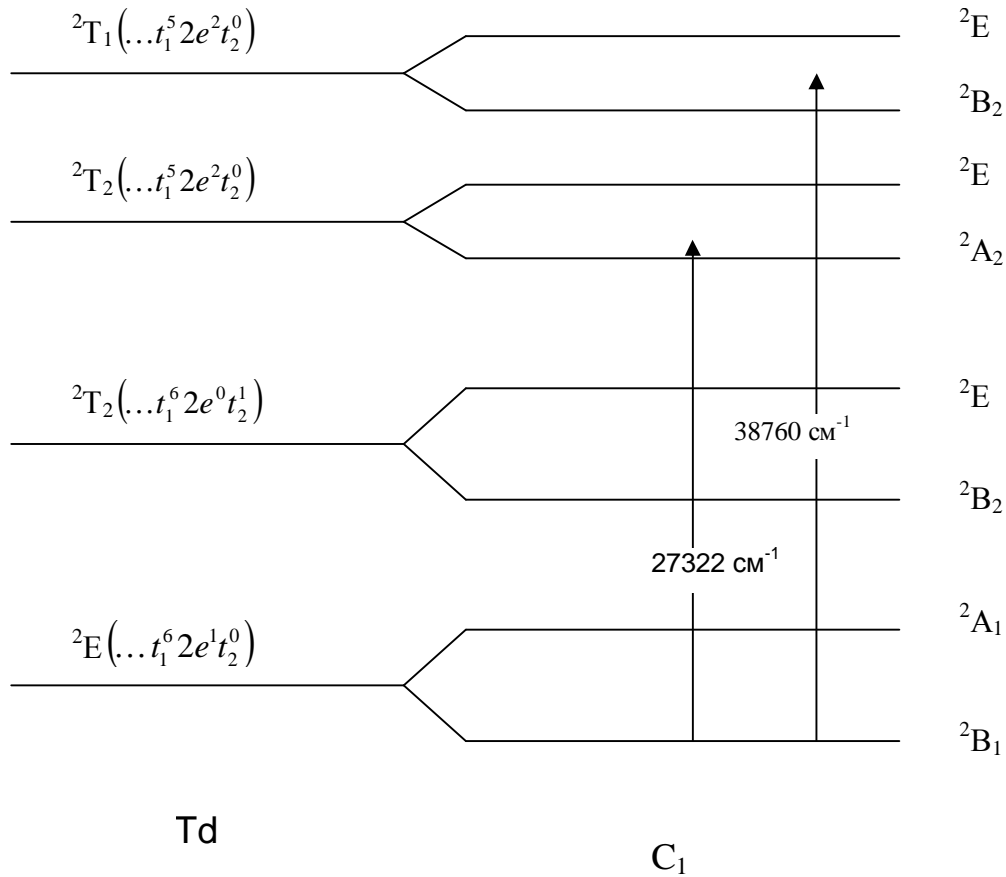


Рис. 7. Диаграмма энергетических состояний иона CrO_4^{3-} .

Результаты измерений кривых ТСЛ беспримесных кристаллов LiKSO_4 и кристаллов $\text{LiKSO}_4\text{-CrO}_4^{2-}$ в интервале температур 293-500 К приведены на рис. 8. Как в беспримесном кристалле (кривая 1), так и в кристалле $\text{LiKSO}_4\text{-CrO}_4^{2-}$ (кривая 2) наблюдаются максимумы термолюминесценции при 325-335, 375-385 и 410-420 К.

Исследование изотермического затухания свечения при температурах, соответствующих максимумам термопиков, показали, что затухание свечения подчиняется экспоненциальному закону, следовательно, кинетика процесса термолюминесценции является мономолекулярной. В таком случае можно определить энергию активации, соответствующую каждому термопику, по формуле Урбаха [9],

$$E = \frac{T_m}{500},$$

где T_m - температура максимума термопика.

Значения энергий активации оказались следующими: 0,66; 0,77 и 0,83 эВ для полос при 330, 385, 415 К соответственно.

Сравнение значений энергий активации термического разрушения центров определенных методом ЭПР [3] и методом ТСЛ в облученном кристалле, позволяет сделать заключение, что термопики с максимумами при 385 и 415 К обусловлены ион-радикалами SO_4^- и SO_3^- соответственно. Для выяснения природы других термопиков требуется дальнейшее исследование с применением дополнительных методов.

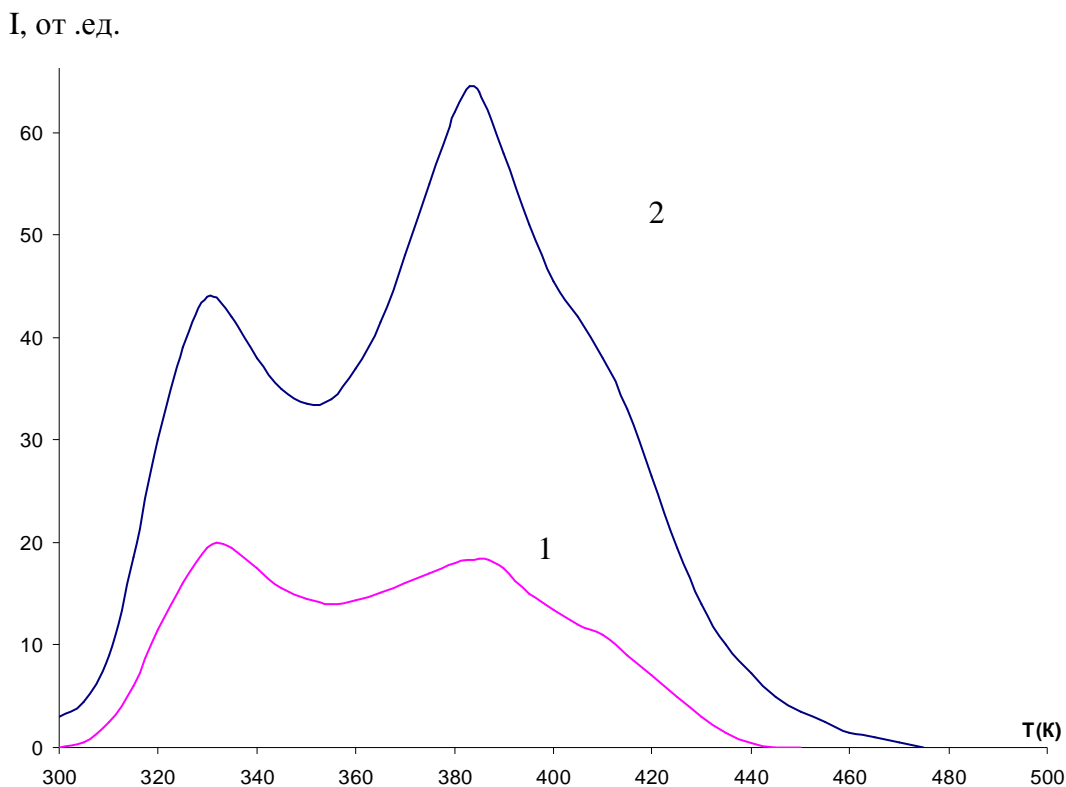


Рис. 8. Спектр термостимулированной люминесценции облученных кристаллов $LiKSO_4$ (кривая 1) и $LiKSO_4-CrO_4^{2-}$ (кривая 2).

Следует отметить, что сравнение кривых ТСЛ беспримесных кристаллов и кристаллов с примесью шестивалентного хрома обнаруживает их большое сходство в позициях пиков ТСЛ. Однако, при равных условиях облучения и регистрации интенсивность пиков термолюминесценции примесного кристалла выше, чем беспримесного. Выше приведенные данные свидетельствуют о том, что при введении примеси в кристалле не создаются новые уровни захвата, а лишь увеличивается концентрация носителей заряда, существующих и в беспримесном образце на этих уровнях захвата.

В примесных кристаллах $LiKSO_4-CrO_4^{2-}$ ионы Cr^{6+} , которые являются хорошими ловушками для электронов, создают дополнительные условия способствующие увеличению образования ион-радикалов SO_4^- . В свою

очередь ионы Cr^{6+} при облучении в результате захвата электронов переходят в другие зарядовые состояния, что и наблюдается в эксперименте.

Результаты проведенного исследования ТСЛ показывают, что обладая малым значением эффективного атомного заряда ($Z=11,64$), кристаллы $\text{LiKSO}_4\text{-CrO}_4^{2-}$ пригодны для использования в качестве рабочего вещества термолюминесцентного дозиметра рентгеновского излучения в присутствии γ -фона.

Основные выводы и результаты

1. Изучены спектры оптического поглощения кристаллов LiKSO_4 , активированных ионами двухвалентной меди. Установлено, что спектр оптического поглощения кристаллов $\text{LiKSO}_4:\text{Cu}^{2+}$ состоит из 8 полос. Определены параметры кристаллического поля иона Cu^{2+} в кристалле LiKSO_4 и составлена схема энергетических уровней иона Cu^{2+} в кристаллическом поле.

2. Установлено, что в кристаллах LiKSO_4 ион Cu^{2+} может замещать не только катионы K^+ расположенные в октаэдрических пустотах, но также и ионы Li^+ локализованные в тетраэдрических пустотах образованных анионами SO_4^{2-} , при этом кислородный тетраэдр в месте локализации катиона Li^+ трансформируется до октаэдра.

3. Комплексы Cu^{2+} в кристалле LiKSO_4 в обоих случаях замещения имеют форму растянутого октаэдра.

4. Составлены волновые функции для обоих типов примесных центров ионов Cu^{2+} в кристалле LiKSO_4 при 300 К:

$$\Psi_1^A = (0,9860)^{1/2} [0,8023 |x^2 - y^2\rangle + 0,5969 |z^2\rangle]$$

$$\Psi_1^B = (0,8197)^{1/2} [0,8544 |x^2 - y^2\rangle + 0,5196 |z^2\rangle]$$

5. Определены параметры химической связи α^2 и P иона Cu^{2+} с окружающими лигандами в монокристаллах LiKSO_4 . Установлено, что связь является ионно-ковалентной. Определено основное электронное состояние Cu^{2+} в кристаллах LiKSO_4 являющееся преимущественно состоянием $d_{x^2-y^2}$.

6. Установлено положение основных пиков ТСЛ (330, 380 и 415 К) облученных кристаллов $\text{LiKSO}_4\text{-CrO}_4^{2-}$ и их связь с разрушением определенных SO_n^- центров окраски. Определены энергии активации радикалов SO_4^- и SO_3^- в беспримесных и содержащих примесь CrO_4^{2-} кристаллах. Исследована кинетика накопления ион-радикалов SO_4^- и SO_3^- и влияние примеси CrO_4^{2-} на образование этих радикалов. Установлено, что примесь CrO_4^{2-} способствует образованию радикалов.

7. На основании исследования спектров термостимулированной люминесценции предложено новое эффективное рабочее вещество для термолюминесцентной дозиметрии ионизирующих излучений на основе кристаллов $\text{LiKSO}_4\text{-CrO}_4^{2-}$.

Список опубликованных работ автора:

1. Калдыбаев К.А., Тынаев А.Ж., Шаршеев К., Перекалина З.Б., Клименко О.И. Исследование циркулярного дихроизма кристаллов LiKSO_4 с примесью Cr^{3+} , облученного рентгеновскими лучами. //Вестник Исык-Кульского университета. 1999.- №1. -С.7-11.
2. Калдыбаев К.А., Перекалина З.Б., Тынаев А.Ж., Шаршеев К., Клименко О.И. Спектры циркулярного дихроизма кристалла LiKSO_4 с примесью Cu^{2+} . //Вестник Исык-Кульского университета. 1999.- №3. - С.111-116.
3. Кидибаев М.М., Ордобаева Ч.Т., Шаршеев К., Клименко О.И. Спектры оптического поглощения ионов Cu^{2+} в кристаллах LiKSO_4 . //Вестник Исык-Кульского университета. 2001.- №5. -С. 230-235.
4. Клименко О.И., Калдыбаев К.А. Исследование циркулярного дихроизма кристаллов LiKSO_4 и KNaSO_4 с примесью Cu^{2+} . //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Екатеринбург 2002.- выпуск 11. -С. 42-46.
5. Кидибаев М.М., Клименко О.И., Орозалиева Ч.О., Шаршеев К. Электронные спектры ионов хрома в кристаллах LiNaSO_4 . Труды международной научной конференции посвященной памяти члена-корреспондента НАН КР Алыбакова А.А. Бишкек-Каракол. 2003. -С.23.
6. Кидибаев М.М., Клименко О.И., Шаршеев К. Замещение ионами хрома катионов в кристаллах LiKSO_4 . Труды международной научной конференции посвященной памяти члена-корреспондента НАН КР Алыбакова А.А. Бишкек-Каракол. 2003. -С.40.
7. Кидибаев М.М., Клименко О.И., Шаршеев К. Волновые функции ионов Cu^{2+} в кристаллах LiKSO_4 . //Вестник ИГУ. 2004.- №13.- С.5-9.
8. Кидибаев М.М., Клименко О.И., Шаршеев К. Образование микродефектов в облученных кристаллах LiKSO_4 легированных ионами хрома. //Вестник ИГУ 2004.- №13.- С.10-13.
9. Клименко О.И. Люминесцентные свойства монокристаллов LiKSO_4 легированных ионами хрома. //Вестник ИГУ 2005.- №15.- С.15-19.

Список цитируемой литературы:

1. Шаршеев К.Ш. Спектры ЭПР монокристаллов LiKSO_4 - Cu^{2+} . //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. 1998.- вып.1.- С.47-58.
2. Александров К.С., Безносиков Б.В. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). – Новосибирск.: РФ, 1993.- 287 с.
3. Шаршеев К.Ш. Радиационные и примесные центры с переменной валентностью в кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов. Екатеринбург-Каракол, 1999.
4. 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.
5. Мейлман М.Л., Самойлович М.И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов.- М.: Атомиздат, 1977. -270 с.
6. Берсукер М.Б. Строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1971. -312 с.

7. Banks E., Greenblat M., Holt S.L. 80 K crystal spectrum of $\text{Ca}_2(\text{CrO}_4, \text{PO}_4)\text{Cl}$. // J.Chem. Phys. 1968.V.49, №3.P.1431-1432.
8. Simo C., Banks E., Holt S.L. Electron structure of CrO_4^{3-} in $\text{Ca}_2(\text{CrO}_4, \text{PO}_4)\text{Cl}$. // Inorg.Chem. 1970. V. 9, №1.P.183-186.
9. Urbach F. Wien. Ber. II a, 139, 353, 1930.
10. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.:Мир, 1966.411 С.
11. Jain S.C., Waller A.V.R., Agarwal S.K. Vibrational and electronic spectra of alkali Halides doped with CrO_4^{2-} ions. // J.Phys.Chem.Sol. 1973.-V.34.-№2.-P.209-215.

РЕЗЮМЕ

Клименко Олег Ильич

Кошулма иондордун LiKSO_4 кристаллдарындагы катиондорду алмаштыруусунун өзгөчөлүктөрү

01.04.07-конденсирлештирилген абалдан физикасы.

Ачыктык сөздөр: татаал сульфаттар, өтмө металлдардын иондору, оптикалык жутуу, электрондук парамагниттик резонанс, циркулярдык дихроизм, толкундук функциялар, рентген нурлантуу.

Изилденбч объект катары Cu^{2+} , Cr^{3+} жана Cr^{6+} кошулмалары кошулган LiKSO_4 монокристаллы алынды.

Иштин максаты: Кошулма иондордун LiKSO_4 кристаллдык тззльшндөгь катиондорду алмаштыруусунун өзгөчөлүктөрүн изилдөө максатында LiKSO_4 монокристаллындагы кошулма жана эздк оптикалык активдз жана парамагниттик борборлорду комплекстз изилдөө.

Диссертациялык иште Cu^{2+} , Cr^{3+} жана Cr^{6+} иондору менен активдештирилген LiKSO_4 монокристаллдарын оптикалык жутуу, циркулярдык жана сызыктуу дихроизм, термолюминесценция, рентгенлюминесценция жана ЭПР ыкмалары менен изилдөөлөрдүн жыйынтыктары келтирилди.

LiKSO_4 монокристаллдарында Cu^{2+} жана Cr^{3+} кошулма иондору O^{2-} иондору тззгөн октаэдрдик координациясындагы K^+ катиондорун да жана тетраэдрдеги Li^+ катиондорун да алмаштыраары аныкталды. Бул оптикалык жутуу, циркулярдык дихроизм жана ЭПР спектрлеринен алынган маалыматтар аркылуу далилденет. Кошулма Cr^{6+} иону CrO_4^{2-} комплексинин курамында аниондук комплекс SO_4^{2-} ни алмаштырат.

Кошулма иондордун курчоосунун бузулуусунун даражасы аныкталды жана алардын толкундук функциялары тззльд.

РЕЗЮМЕ

Клименко Олег Ильич

Особенности замещения примесными ионами катионов в кристаллах LiKSO_4 .

01.04.07- физика конденсированного состояния.

Ключевые слова: сложные сульфаты, ионы переходных металлов, оптическое поглощение, электронный парамагнитный резонанс, циркулярный дихроизм, волновые функции, рентгеновское облучение.

Объектами исследования являются монокристаллы LiKSO_4 активированные ионами Cu^{2+} , Cr^{3+} и Cr^{6+} .

Цель работы: комплексное исследование спектроскопических свойств примесных и собственных оптически-активных и парамагнитных центров в монокристаллах LiKSO_4 , с целью изучения особенностей замещения примесными ионами катионов в кристаллической структуре LiKSO_4 .

В диссертационной работе представлены результаты исследований монокристаллов LiKSO_4 активированных ионами Cu^{2+} , Cr^{3+} и Cr^{6+} , выполненных методами оптического поглощения, циркулярного и линейного дихроизма, термолюминесценции, рентгенолюминесценции и ЭПР.

Установлено, что в монокристаллах LiKSO_4 примесные ионы Cu^{2+} и Cr^{3+} замещают как катионы K^+ находящиеся в октаэдрической координации, так и катионы Li^+ находящиеся в тетраэдрах состоящих из ионов O^{2-} . В последнем случае происходит трансформация тетраэдрического окружения в сильно искаженный октаэдр. Это подтверждается данными спектров оптического поглощения, циркулярного дихроизма и ЭПР. Примесные ионы Cr^{6+} в составе CrO_4^{2-} замещают анионные комплексы SO_4^{2-} в кристаллической решетке LiKSO_4 .

Оценена степень искажения окружения примесных ионов и составлены их волновые функции.

THE SUMMARY

Klimenko Oleg Ilych

Features of replacement impurities by ions cations in crystals LiKSO_4 .

01.04.07- condensed matter physics.

Key words: complex sulphates, ions of transitive metals, optical absorption, electronic paramagnetic resonance, circular dichroism, wave functions, x-ray irradiation.

Objects of research: are the LiKSO_4 single crystals activated by Cu^{2+} , Cr^{3+} and Cr^{6+} ions.

The purpose of work: complex research of spectroscopic properties of impurities and own optic-active and paramagnetic centers in LiKSO_4 single crystals, with the purpose of studying of features of replacement of ion cations impurities in LiKSO_4 crystal structure.

The results of researches of LiKSO_4 single crystals activated by ions Cu^{2+} , Cr^{3+} and Cr^{6+} , executed by methods are submitted to work. The experimental data on spectra of absorption, thermal luminescence, roentgen luminescence are received.

Is established, that in LiKSO_4 single crystals of ion impurities Cu^{2+} and Cr^{3+} replace cations K^+ located in octahedral coordination, as well as cations Li^+ located in tetrahedron consisting of ion O^{2-} . In the latter case there is a transformation of tetrahedral of an environment into strongly deformed octahedron. It is confirmed to by the data of optical absorption spectrum, circular dichroism and EPR.

The degree of distortion of an environment of ion impurity appreciated and the wave functions are made out.