

¹Ошский технологический университет, Кыргызстан²Ошский государственный университет, Кыргызстан**ОБРАЗОВАНИЕ НОВЫХ ПОЛОС В ИК-СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ KI:CrO₄²⁻, Me²⁺**

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].

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.

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 cm^{-1} наблюдается интенсивные линии с частотами 926 cm^{-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 в спектре кристалла KI:CrO₄²⁻, Ca²⁺ имеется две линии выше (926 и 937 cm^{-1}) и одна ниже (889 cm^{-1}) невозмущенной частоты $\nu_3(T_d)$, расположенной при 907 cm^{-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:CrO₄²⁻, Ca²⁺ (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).

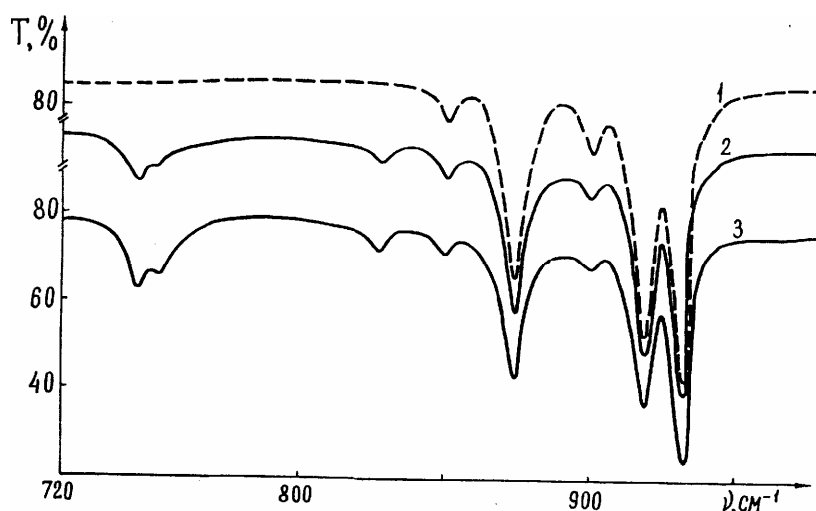


Рис.1. Влияние рентгеновского облучения при комнатной температуре на ИК-спектры поглощения кристалла $\text{KI}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$:

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 бесприимесных 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 CrO_4^{2-} с зарядокompенсирующими 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 возрасть.

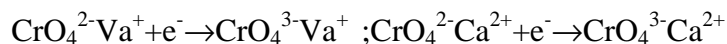
Однако в эксперименте этого не было обнаружено, поэтому такая возможность исключается.

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 высвобождаются компенсаторы заряда:



При увеличении положительного заряда центрального иона и отсутствии возмущающих дефектов в ближайшем окружении должна возрасть сила притяжения кислородных лигандов к центральному иону и, следовательно, возрасть 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 зарядокompенсирующих дефектов и уменьшения положительного заряда

центрального иона (он становится пентавалентным) 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 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 в облученных кристаллах $\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Ba}^{2+}$ // Сборник трудов II Республиканской конференции по физике твердого тела.- ОшГУ.- Ош.- 1989.- С. 94