

ОБРАЗОВАНИЕ МИКРОДЕФЕКТОВ В ОБЛУЧЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ LiKSO_4 ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ХРОМА

Изучены электронные спектры облученных кристаллов LiKSO_4 , легированных ионами Cr^{3+} . Данное исследование было предпринято с целью изучения особенностей замещения примесными ионами катионов в кристаллической структуре LiKSO_4 . Установлено, что примесные ионы хрома замещают в кристаллической структуре катионы K^+ и Li^+ .

Исследование электронных спектров кристаллов, легированных ионами переходных металлов, позволяют получить более полную информацию об их спектроскопических свойствах и особенностях структуры. Нами были изучены спектры облученных кристаллов LiKSO_4 , активированных ионами Cr^{3+} . Данное исследование было предпринято с целью изучения особенностей замещения примесными ионами катионов в кристаллической структуре 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 [1] (рис.1). Кроме того, обнаружены слабые полосы при $\lambda=656$ нм (15243 см^{-1}) и 684 нм (14619 см^{-1}), которые в [1] 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 длиноволновая 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} .

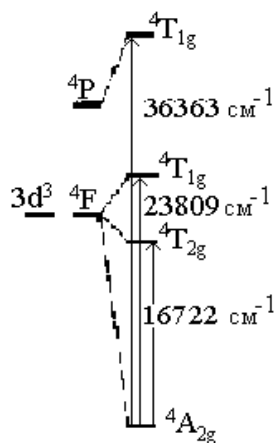


Рис. 1. Схема энергетических уровней иона Cr^{3+} в монокристалле LiKSO_4 .

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+} [2]. 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. 2).

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.

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 $0,4 \text{ \AA}$ до 1 \AA) как в октаэдры, так и в тетраэдры.

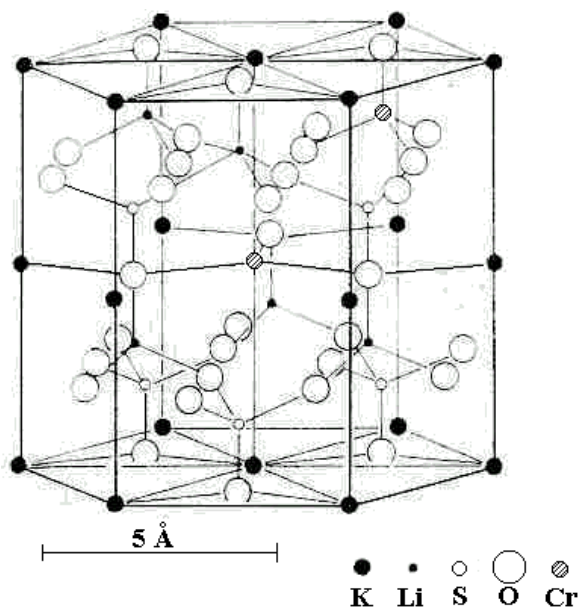


Рис. 2. Замещение примесными ионами хрома катионов в кристаллической структуре LiKSO_4 .

Также следует отметить, что энергия экстрастабилизации для ионов Cr^{3+} в тетраэдрической координации равна $16/45 \Delta$, в то время как в октаэдрической координации $6/5 \Delta$ [4], 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.

Исследование изоморфного замещения, примесными ионами катионов Li^+ , K^+ и Na^+ в кристаллах сложных сульфатов также показывает, что катионы Li^+ замещаются менее предпочтительно, чем катионы K^+ и Na^+ .

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
	$g_x=1,8365$
A ₁₋₆	$g_y=1,9655$
	$g_z=1,996$
	$g_x=1,8991$
A ₇₋₁₂	$g_y=1,9488$
	$g_z=2,013$

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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lakshmana R., Purandar K. Optical absorption spectrum of Cr^{3+} ion doped in Zinc cesium sulphate hexahydrate.//Sol. Stat. Comun. 1981.V.40, №5. P. 567-569.
2. Мейлман М.Л., Самойлович М.И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов.-М.:Атомиздат,1977. -270 с.
3. Шаршеев К. Радиационные и примесные центры с переменной валентностью в кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов. Екатеринбург-Каракол, 1999.
4. Берсукер М.Б. Строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1971. 312 с.