

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ**

**ИНСТИТУТ ФИЗИКИ\***

*На правах рукописи*

**КАНЬБЕК ШАРШЕЕВ**

**РАДИАЦИОННЫЕ И ПРИМЕСНЫЕ ДЕФЕКТЫ  
В МОНОКРИСТАЛЛАХ СЛОЖНЫХ СУЛЬФАТОВ  
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**01.04.07 – Физика твердого тела**

**Автореферат диссертации на соискание ученой  
степени доктора физико-математических наук**

**Кыргызская Республика**

**Бишкек - 2000**

Работа выполнена в Институте физики НАН КР и  
Иссык-Кульском государственном университете имени К.Тыныстанова

- Научный консультант: доктор физико-математических наук,  
профессор КИДИБАЕВ М.М.
- Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор КУКЕТАЕВ Т.А.
- доктор физико-математических наук,  
профессор ПИЛИПЕНКО Г.И.
- доктор физико-математических наук,  
профессор КОНСТАНТИНОВА А.Ф.
- Ведущая организация: Кыргызский государственный  
национальный университет им. Ж.Баласагуна.

Защита состоится « 10 » марта 2000 г. в 10 часов на заседании  
Специализированного совета Д 01.97.65 по присуждению ученых степеней  
доктора и кандидата наук в Институте физики НАН Кыргызской Республики по  
адресу:

720071, г.Бишкек, проспект Чуй, 265-а.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке  
НАН Кыргызской Республики.

Автореферат разослан « 27 » *марта* 2000 г.

Ученый секретарь  
Специализированного совета, к.ф.-м.н.

*Меренкова Л.К.* Меренкова Л.К.

### Общая характеристика работы

Актуальность темы. Физические свойства кристаллов в значительной степени определяются наличием различных дефектов и их структурой. В основе практических применений кристаллов в большинстве случаев также лежит использование свойств дефектов. В настоящее время ионные кристаллы не только служат основными модельными объектами для фундаментальных исследований в физике твердого тела, но и находят многочисленные практические применения в квантовой и эмиссионной электронике, сцинтилляционной и термолюминесцентной технике, для изготовления дозиметров ионизирующих излучений, записи голографического изображения, изготовления ячеек памяти в быстродействующих электронно-вычислительных машинах. Широкое применение ядерных реакторов и других источников радиоактивных излучений, требующее обеспечения адекватного радиационного контроля, обуславливают необходимость поиска новых детекторных материалов с повышенными техническими характеристиками, в частности обладающих избирательной чувствительностью к различным видам излучений.

Интерес, вызываемый в этом плане сложными сульфатами щелочных металлов (ССЩМ), обусловлен их высокой радиационной чувствительностью, явно выраженными ионными свойствами, прозрачностью в удобной для исследования области спектра, а также сравнительной легкостью синтеза. Интерес к изучению радиационно-оптических свойств этих соединений стимулируется еще и целым рядом дополнительных обстоятельств.

Во-первых, кристаллы  $\text{LiNaSO}_4$ ,  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{KNaSO}_4$ , имеющие эффективные атомные номера ( $Z_{\text{эф}}^{\text{LiNaSO}_4} = 11,6$ ;  $Z_{\text{эф}}^{\text{LiKSO}_4} = 14,5$  и  $Z_{\text{эф}}^{\text{KNaSO}_4} = 14,3$ ), близкие к эффективному атомному номеру биологической (костной) ткани

( $Z_{\text{эф}}^{k, \text{ПК}} = 12$ ), могут представлять интерес для персональной дозиметрии как абсорбционные или ЭПР- детекторы рентгеновского излучения (на фоне  $\gamma$ -излучения).

Во-вторых, обладая сильно выраженными пьезоэлектрическими свойствами, кристаллы  $\text{Li}(\text{Na}, \text{K})\text{SO}_4$  являются перспективными материалами для разработки рабочих веществ, используемых в качестве термоэлектронных эмиттеров.

В-третьих, они также представляют интерес в плане разработки на их основе избирательных детекторов тяжелых заряженных частиц на гамма-фоне или избирательных детекторов нейтронов по реакции  ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$  на гамма-фоне.

Введение примеси в кристалл вследствие не тождественности примесных и решеточных ионов приводит к образованию типов центров, физические свойства которых в большей или меньшей степени отличны друг от друга. Эти отличия определяются не только природой примеси, но и взаимодействием примеси с окружением. В связи с этим для понимания явлений, происходящих в примесных центрах (поглощение и излучение света, изменение валентности примеси, распад центров), и эффектов их взаимодействия с собственными радиационными центрами кристалла необходимо детально знать структуру примесных центров (ПЦ), их симметрию, природу ближайшего окружения активатора, параметры взаимодействия с решеточными и локальными колебаниями.

В последнее время ведутся активные поиски кристаллов, содержащих ионы переходных металлов, в частности ионов группы железа в обычных и аномальных валентных состояниях, для использования в качестве лазерных активных элементов. Перспективными в этом плане являются кристаллы с ионом  $\text{Cr}^{4+}$ . Так как четырехвалентное состояние для хрома является аномальным, исследование воздействия рентгеновского излучения на кристал-

лы ССЦМ с примесью трехвалентного хрома для установления направления изменения валентности, конечного зарядового состояния примеси вызывает определенный интерес. Актуальность темы обусловлена также тем, что ионы трехвалентного хрома используются как рабочие ионы для получения эффекта генерации в области узких R-линий и в электронно-колебательной полосе, и как соактиваторы редкоземельных элементов в лазерных средах.

Актуальными остаются вопросы эволюции валентных состояний примесных ионов в твердом теле под влиянием ионизирующих излучений. Такого рода исследования могут дать ценную информацию о строении самих комплексов ионов, симметрии кристаллического поля лигандов и способах компенсации зарядов.

К моменту начала наших исследований кристаллы сложных сульфатов щелочных металлов совершенно не были изучены в плане радиационной физики и спектроскопии твердого тела. Воздействие радиации на материалы приводит к изменению их дефектной структуры и, как следствие, физических и химических свойств. Установление природы процессов создания и преобразования дефектной структуры материалов, природы стимулированных радиацией новых эффектов в конденсированных средах, связей радиационно-индуцированной дефектности с изменением свойств материалов являются фундаментальной задачей радиационной физики твердого тела. С другой стороны, возможность управления типом, концентрацией и распределением дефектов создает благоприятные перспективы целенаправленного изменения свойств твердых тел в нужном направлении. Благодаря этому исследование радиационных дефектов имеет важное значение для решения чисто технических прикладных задач. Например, изучение механизмов создания и закономерностей поведения центров окраски, образующихся при радиационных воздействиях на кристаллы, необходимо для

разработки эффективных кристаллических счетчиков фотонов, радиационных дозиметров, лазерных сред и т. п.

К моменту начала наших исследований не был сделан выбор оптимальных активаторов, обеспечивающих повышенные технические характеристики этих кристаллов. Такими активаторами, как показали наши исследования, оказались ионы хрома и меди. Не были изучены оптические и ЭПР- характеристики примесных центров и собственных анионных группировок, их валентное состояние и изменение валентного состояния (ионов хрома и меди и серно-кислородных радикалов) в процессе радиационного воздействия, что важно в плане представлений о состоянии примесных, собственных и радиационных дефектов в кристаллических матрицах.

*Цель работы:* систематические исследования спектроскопических свойств примесных ( $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) и радиационных дефектов (особенно серно-кислородных радикалов) в монокристаллах сложных сульфатов щелочных металлов, включающие синтез беспримесных и активированных хромом и медью кристаллов, изучение изменения валентности примесных ионов  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и анионных группировок типа  $\text{SO}_2^-$  при радиационном воздействии и установление взаимосвязи процессов светозапасания, термовысвечивания с образованием и распадом парамагнитных центров в кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов в плане установления механизмов возникновения элементарных дефектов и радикалов, структуры и свойства сложных сульфатов щелочных металлов, эволюции изменения зарядового состояния примесных ионов в них, поиска и создания новых эффективных рабочих веществ для сцинтилляционной, термолюминесцентной и термоэкоэмиссионной дозиметрии рентгеновского излучения, а также создания рабочих веществ для термоэлектронных эмиттеров. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Вырастить монокристаллы  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiNaSO}_4$ ,  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{KNaSO}_4$  беспримесные и с примесями  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ;

2. Исследовать влияние соактиваторов на спектры поглощения и ЭПР кристаллов сложных сульфатов щелочных металлов с целью поиска оптимальных композиций, обеспечивающих повышенные характеристики разрабатываемых на их основе оптических сред и детекторов многоцелевого назначения;

3. Исследовать изменения спектров поглощения, ЭПР чистых и примесных кристаллов, обусловленных рентгеновским облучением; изучить влияние отжига на спектры облученных кристаллов, исследовать перенос заряда между примесными ионами и серно-кислородными радикалами типа  $\text{SO}_n^{\cdot-}$ , проанализировать эволюцию зарядового состояния дефектов, исследовать влияние примесей на образование серно-кислородных радикалов при облучении и их разрушении при последующем отжиге;

4. Исследовать спектры рентгеновских эмиссионных линий ( $K_{\alpha}$ -сдвиг) для уточнения, аттестации зарядового состояния примесных ионов хрома в облученных кристаллах;

5. Исследовать термостимулируемую экзоелектронную эмиссию (ТСЭЭ) облученных кристаллов;

6. Исследовать рентгено- и импульсную катодолумinesценции чистых и примесных кристаллов.

7. Провести поиск сцинтилляций в исследуемых системах.

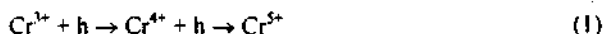
#### *Научная новизна*

1. Впервые методом оптической абсорбционной и ЭПР-спектроскопии проведены систематические исследования кристаллов сложных сульфатов щелочных металлов ( $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiNaSO}_4$ ,  $\text{LiKSO}_4$ ), активированных трехвалентным хромом и подвергнутых действию рентгеновской радиации.

Определены спектроскопические параметры и модели парамагнитных центров (ПЦ), изучена их температурная устойчивость и найдена энергия активации термического разрушения этих центров.

2. В результате систематического исследования спектров оптического поглощения и ЭПР установлена природа и локальная симметрия новых примесных центров в кристаллах  $\text{LiNaSO}_4 - \text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{LiKSO}_4 - \text{CrO}_4^{2-}$ ;  $\text{LiKSO}_4 - \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{KNaSO}_4 - \text{Cu}^{2+}$ .

3. Впервые однозначно определено, что в сложных сульфатах щелочных металлов, подвергнутых действию рентгеновской радиации, примесные ионы хрома из трехвалентного переходят в аномальное пятивалентное состояние путем захвата дырок по схеме:



4. Обнаружено изменение интенсивности полос в электронных спектрах ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в исследованных кристаллах под действием рентгеновского облучения, что связано с изменением валентности активатора.

5. Впервые в кристаллах  $\text{Li}(\text{Na,K})\text{SO}_4$  и  $\text{KNaSO}_4$  оптическим методом и методом ЭПР идентифицированы серно-кислородные радикалы  $\text{SO}_4^{\cdot -}$ ,  $\text{SO}_3^{\cdot -}$ ,  $\text{SO}_2^{\cdot -}$  и  $\text{O}_3^{\cdot -}$ , установлены их основные спектроскопические характеристики, а также термическая устойчивость этих ион-радикалов.

6. Впервые изучено влияние примесных ионов  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  на образование и кинетику накопления серно-кислородных радикалов в кристаллах  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}(\text{Na,K})\text{SO}_4$  и  $\text{KNaSO}_4$ .

7. В результате изучения термостимулированной люминесцентной и термоэлектронной эмиссии установлена склонность кристалла  $\text{LiNaSO}_4 - \text{Cr}^{3+}$  к запасанию светосумм и экзосумм. Установлена повышенная экзосуммиссионная активность кристаллов  $\text{LiNaSO}_4 - \text{Cr}^{3+}$ .



8. Установлено, что эффективными активирующими элементами для кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{KNaSO}_4$  являются ионы меди  $\text{Cu}^{2+}$ . Обнаружена интенсивная люминесценция кристаллов  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}$  (полосы при 290 и 420-440 нм) и  $\text{KNaSO}_4\text{-Cu}$  (полоса при 475 нм) при возбуждении их рентгеновскими излучениями или импульсным электронным пучком с высокой плотностью энергии. Объяснена природа двухполосного свечения, связанного с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в решетке  $\text{LiKSO}_4$ .

#### *Практическая ценность работы*

1. Результаты диссертации могут быть использованы при поиске материалов, обладающих повышенной экзотермической активностью и сильным светозапасанием при воздействии ионизирующих излучений, при поиске неорганических сцинтилляторов, а также для более глубокого понимания механизмов создания и разрушения радиационных дефектов в активированных ионных кристаллах.

2. На основании результатов исследования фундаментальных эмиссионных, радиационно-оптических и спектроскопических свойств кристаллов сложных сульфатов щелочных металлов, активированных хромом, предложено рабочее вещество для термолюминесцентной и термоэкзотермической дозиметрии рентгеновского излучения на базе  $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}$  (а. с. №1264719). Предложено рабочее вещество для термоэкзотермического эмиттера.

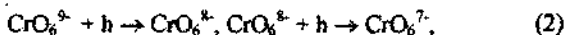
3. Предложено использовать кристаллы  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$  для визуализации импульсных электронных пучков, а также в качестве избирательных сцинтилляторов для регистрации  $\alpha$ -частиц и тепловых нейтронов на фоне гамма-излучения (а. с. №99108175).

4. Полученные результаты применяются в преподавании специального курса для студентов по специальности "Физика" в ИГУ им. К.Тыныстанова в течение последних 10 лет. Часть полученных результатов

по сцинтилляционным свойствам двойных сульфатов вошла в совместную методическую разработку "Новые приемники излучения", изданную в УГТУ, Екатеринбург, Россия.

*На защиту выносятся:*

1. Эффект радиационно-химического окисления примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  до пятивалентного состояния, протекающий по схеме



и стабилизация квазиустойчивого валентного состояния ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в кристаллической решетке сложных сульфатов щелочных металлов.

2. Результаты экспериментального исследования спектров оптического поглощения и ЭПР активированных оксианионами  $\text{CrO}_4^{2-}$  кристаллов  $\text{LiNaSO}_4$  и  $\text{LiKSO}_4$ , результаты по изменению электронных спектров рентгеновского облучения, обусловленного эволюцией зарядового состояния примесных ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  по схеме



3. Данные о природе и локальной симметрии примесных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$  в кристаллах  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{KNaSO}_4$ , результаты по исследованию радиационных дефектов, образовавшихся в облученных кристаллах  $\text{LiKSO}_4$  при наличии примеси  $\text{Cu}^{2+}$ , полученные методами оптической и ЭПР-спектроскопии.

4. Результаты по исследованию спектроскопических свойств радиационных серно-кислородных парамагнитных центров, образовавшихся в сложных сульфатах щелочных металлов при рентгеновском облучении.

5. Модели образования и кинетики накопления радиационных дефектов в кристаллах  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}(\text{Na},\text{K})\text{SO}_4$  и  $\text{KNaSO}_4$  в зависимости от типа примесей.

6. Предложенное рабочее вещество на базе  $\text{LiNaSO}_4 - \text{Cr}^{3+}$  для термомолюминесцентной и термоэлектронной дозиметрии рентгеновского излучения на фоне  $\gamma$ -излучения. Предложенное эффективное рабочее вещество для термоэлектронного эмиттера на базе  $\text{LiNaSO}_4 - \text{Cr}^{3+}$  (а.с. №1264719).

7. Предложенный неорганический сцинтиллятор на основе состава  $\text{LiKSO}_4 - \text{Ca}$ , пригодный для регистрации  $\alpha$ -излучения и тепловых нейтронов, а также пригодный для визуализации импульсных электронных пучков с высокой плотностью энергии (а.с. №99108175).

*Личный вклад автора.* Диссертационная работа является результатом многолетнего труда автора в Институте физики НАН Кыргызской республики и Иссык-Кульском университете им. К.Тыныстанова. Используемые в диссертации результаты, опубликованные в соавторстве с Алыбаковым А. А., Шульгиным Б. В., Гречуничиными Б. Н., Кудабасевым К., Буйко В. М., Губановой В. А. и аспиранткой Иссык-Кульского университета Ордобаевой Ч. Т., получены с личным участием автора. Диссертантом организована научная лаборатория в Иссык-Кульском университете; выполняется госбюджетная тема по гранту Кыргызской республики в течение 1995-1999 гг. Научные положения, выдвигаемые на защиту, разработаны при непосредственном участии автора во всех экспериментах и последующей обработке полученных данных.

*Апробация работы.* Материалы диссертационной работы опубликованы в 34 статьях, а также докладывались на IV Всесоюзном совещании по радиационной физике и химии ионных кристаллов (г. Рига, 1978г.), Конференции профессорско-преподавательского состава Фрунзенского политехнического института (г. Фрунзе, 1978г.), V Всесоюзном симпозиуме "Люминесцентные приемники и преобразователи рентгеновского излучения" (г. Иркутск, 1982 г.), Межреспубликанской конференции моло-

дых ученых, посвященной 60-летию Киргизской ССР (г. Фрунзе, 1984г.), 1-й республиканской конференции "Ионные и электронные процессы в ионных кристаллах" (г.Ош, 1986г.), II Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (г. Фрунзе, 1987г.), IX Межреспубликанской научной конференции молодых ученых (г. Фрунзе,1988г.), XII European crystallographic meeting (Moscow,1989), II Республиканской конференции по физике диэлектриков и полупроводников (г. Ош, 1989г.), 1-й Республиканской конференции молодых учителей и преподавателей физики (г. Фрунзе,1990 г.), 1-й Республиканской научно-теоретической конференции, посвященной 40-летию ИГУ им. К. Тыныстанова (г. Каракол, 1993 г.), Международной конференции по проблемам развития естественных наук (г. Каракол, 1996г.), 1-м Всероссийском симпозиуме по твердотельным детекторам ионизирующих излучений ТТД-97 (г. Екатеринбург, 1997), Конференции по радиационной физике посвященной памяти А.А.Алыбакова КРФ-99 (г.Бишкек-Каракол, 1999), 10-ом международном конференций по радиационной физике и химии неорганических материалов (г.Томск, 1999).

*Публикации.* По теме диссертации опубликовано 46 работы, в том числе монография, 34 статьи, тезисов докладов и 2 авторских свидетельства на изобретения.

*Структура диссертации.* Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 251 страниц машинописного текста, 70 рисунков 37 таблиц и 253 библиографических ссылок.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Введение* посвящено обоснованию актуальности, практической значимости и новизны темы, вопросу о степени ее изученности, выбору объектов исследования, постановке цели, задачи исследования, формулировке основных положений, сведения об апробации диссертации.

*В первой главе* дан краткий обзор литературы об особенностях замещений примесными ионами группы переходных металлов ( $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ) монокристаллов оксидных и сульфатных соединений. Приведены литературные данные по спектрам ЭПР и оптического поглощения ионов  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в монокристаллах и изменению валентности примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине,  $\text{Cr}^{6+}$  в сульфатах и бихроматах при радиационном воздействии. Описываются серно-кислородные радикалы в сульфатах, образовавшиеся при их облучении различными видами излучения. Изложены данные о применении сульфатных монокристаллов в дозиметрии ионизирующего излучения.

*Во второй главе* изложены результаты исследования спектров ЭПР и оптического поглощения примесных ионов  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллах  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}(\text{Na},\text{K})\text{SO}_4$  и  $\text{KNaSO}_4$ . Отметим, что в данных кристаллах электронные спектры этих примесей исследовались нами впервые (кроме спектра оптического поглощения  $\text{Cr}^{6+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{LiKSO}_4$  и спектра ЭПР порошка  $\text{LiKSO}_4 - \text{Cu}^{2+}$ ).

### *Спектры оптического поглощения.*

#### *Ионы $\text{Cr}^{3+}$ в $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Li}(\text{Na},\text{K})\text{SO}_4$*

Беспримесные кристаллы  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}(\text{Na},\text{K})\text{SO}_4$  прозрачны во всей видимой области спектра. В спектре таких кристаллов с примесью трехвалентного хрома при комнатной температуре наблюдаются две широкие интенсивные полосы в видимой области спектра и одна широкая, менее интенсивная полоса в ультрафиолетовой области. При понижении

температуры исследования до азотной наблюдается общее смещение этих полос в коротковолновую сторону. Кроме того, при понижении температуры в спектре кристаллов  $\text{Li}(\text{Na},\text{K})\text{SO}_4$  обнаружены две слабые полосы с максимумами при  $15150$ ;  $14534 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{LiNaSO}_4$  и  $15243$ ;  $14619 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{LiKSO}_4$  (рис. 1). Поскольку три широкие интенсивные полосы поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях, а также характерная зеленая окраска наблюдаются у кристаллов, содержащих ионы  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрическом окружении, наблюдаемые полосы интерпретируются как обусловленные переходами, происходящими между основными  ${}^4\text{A}_{1g}(\text{F})$  и возбужденными уровнями иона  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллическом поле октаэдрической симметрии.

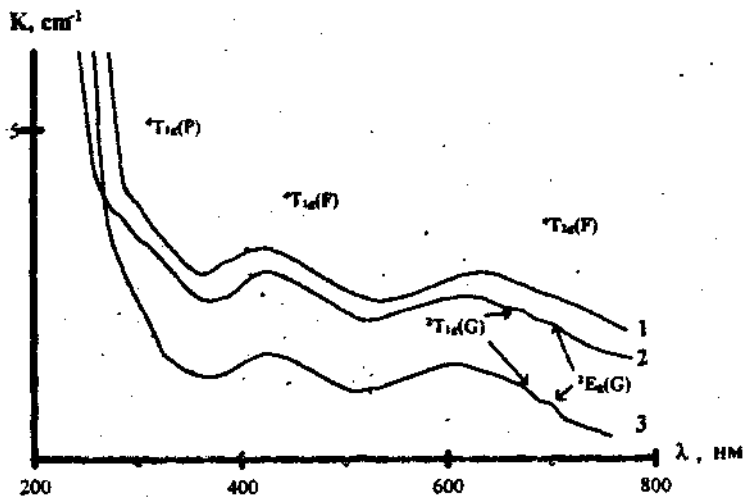


Рис. 1. Спектры оптического поглощения кристаллов  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{LiKSO}_4$  (2) и  $\text{LiNaSO}_4$  (3) с примесью трёхвалентного хрома.  $T=77 \text{ K}$

Положение наблюдаемых полос поглощения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в сопоставлении с результатами расчета, а также их отнесение приведены в табл. 1.

Таблица 1

Положение полос поглощения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  
кристаллах СЦМ при 77 К

Кристалл	Положение полос поглощения			Переход с уровня ${}^4A_{1g}(F)$ на уровень
	экспериментальное		расчетное	
	$\lambda$ , нм	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	268	37300	36180	${}^4T_{1g}(P)$
	420	23800	23182	${}^4T_{1g}(F)$
	588	17000	16300	${}^4T_{2g}(F)$
$\text{LiKSO}_4$	275	36363	37184	${}^4T_{1g}(P)$
	420	23809	23791	${}^4T_{1g}(F)$
	-	-	21410	${}^2T_{2g}(G)$
	598	16722	16710	${}^4T_{2g}(F)$
	656	15243	15281	${}^2T_{1g}(G)$
	684	14619	14540	${}^2E_g(G)$
$\text{LiNaSO}_4$	270	37037	36747	${}^4T_{1g}(P)$
	430	23255	23309	${}^4T_{1g}(F)$
	-	-	21443	${}^2T_{2g}(G)$
	595	16809	16800	${}^4T_{2g}(F)$
	660	15150	15150	${}^2T_{1g}(G)$
	688	14534	14530	${}^2E_g(G)$

#### Ионы $\text{Cr}^{3+}$ в $\text{LiKSO}_4$ и $\text{LiNaSO}_4$

В спектре оптического поглощения кристалла  $\text{LiKSO}_4$  с примесью шестивалентного хрома при комнатной температуре наблюдаются полосы с максимумами при 248,262 и 366 нм (рис.2). Эти полосы поглощения характерны для тетраэдрических ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  и обусловлены переходами между уровнями  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ . Полосы поглощения при 366 и 248 нм

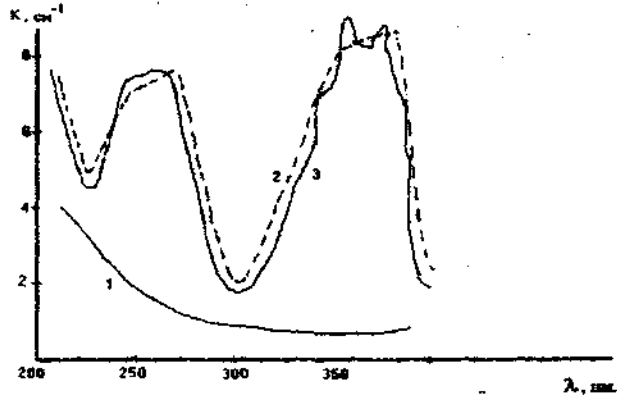


Рис.2 Спектры оптического поглощения кристаллов

1- беспримесный кристалл; 2-3 кристалл с примесью  $\text{Cr}^{6+}$  (0,46 мас. %) при 300 и 90 К соответственно

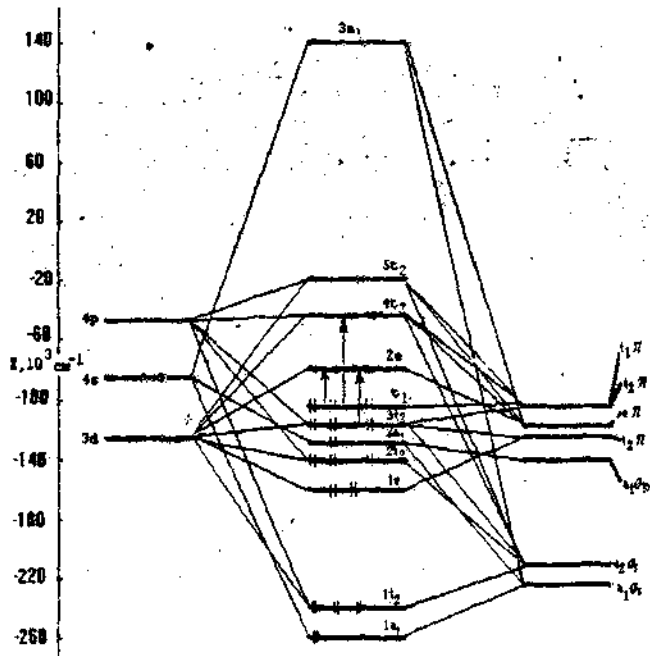


Рис. 3. Схема уровней энергии молекулярных орбиталей  $\text{CrO}_4^{2-}$



обусловлены переходами электрона с несвязывающей орбитали  $t_1$  на антисвязывающие орбитали  $2e$  и  $4t_2$  соответственно, а полоса при 262 нм – переходом электрона с орбитали  $3t_2$  на  $2e$ . (рис.3).

В спектре поглощения, измеренном при температуре жидкого азота, обнаруживается тонкая структура полосы при 366 нм, состоящая из двух серий – 7 компонент со средним разделением  $750\text{ см}^{-1}$  и 4 компонента со средним разделением  $780\text{ см}^{-1}$  (табл. 2).

Таблица 2

Положение полос поглощения  $\text{CrO}_4^{2-}$  в кристаллах  $\text{LiKSO}_4$  и их интерпретация

300 К		77 К		Переход
нм	$\text{см}^{-1}$	нм	$\text{см}^{-1}$	
248	40323	248	40323	${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2(t_1 \rightarrow 4t_2)$
262	38168	260	38462	${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2(3t_2 \rightarrow 2e)$
		329	30395	
		337	29674	
		346	28902	
		350	28571	
		355	28169	
		360	27778	
366	27325	365	27397	${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2(t_1 \rightarrow 2e)$
		370	27027	
		375	26667	
		381	26247	
		386	25907	
Среднее разделение			750   780	

Спектр поглощения  $\text{LiNaSO}_4 - \text{Cr}^{6+}$  аналогичен таковому для  $\text{LiKSO}_4 - \text{Cr}^{6+}$ . При комнатной температуре в спектре наблюдаются полосы с максимумами при 242, 258 и 360 нм, обусловленные теми же переходами, как и в случае  $\text{LiKSO}_4$ . При азотной температуре у полосы с максимумом при 360

ним наблюдается тонкая структура, состоящая из 6 компонентов со средним разделением  $740 \text{ см}^{-1}$ .

Поскольку полосы поглощения связаны с переходами на антисвязывающие орбитали, учитывается расширение молекулярного иона в возбужденном состоянии, приводящее к смещению параболы Кондона возбужденного состояния по отношению к конфигурации основного состояния, в результате чего становятся разрешенными переходы на все колебательные подуровни возбужденного состояния. В свободном состоянии ион  $\text{CrO}_4^{2-}$  имеет четыре нормальные моды колебаний. В области  $800\text{-}900 \text{ см}^{-1}$  лежат частоты двух нормальных колебаний этого иона – полносимметрического колебания  $\nu_1$  ( $847 \text{ см}^{-1}$ ) и трижды вырожденного  $\nu_3$  ( $884 \text{ см}^{-1}$ ), причем частота их в возбужденном состоянии уменьшается примерно на 10 %.

Поэтому можно полагать, что 7 компонент тонкой структуры со средним разделением  $750 \text{ см}^{-1}$  и 6 компонентов со средним разделением  $740 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемые в спектре  $\text{Li}(\text{K},\text{Na})\text{SO}_4 - \text{Cr}^{6+}$ , обусловлены взаимодействием с полносимметричным колебанием  $\nu_1$ , а 4 компонента со средним разделением  $780 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемые только в  $\text{LiKSO}_4 - \text{Cr}^{6+}$ , обусловлены взаимодействием с одной из составляющих моды -  $\nu_3$ .

#### *Спектры поглощения ионов $\text{Cu}^{2+}$ в $\text{LiKSO}_4$ и $\text{KNaSO}_4$*

С примесными ионами меди в кристаллах  $\text{LiKSO}_4$  связана не элементарная полоса поглощения, состоящая из четырех подполос с максимумами при 740, 825, 970 и 1140 нм. Аналогичный спектр  $\text{KNaSO}_4$  состоит из двух подполос с максимумами при 824 и 848 нм.

Свободному иону  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) принадлежит только один терм  ${}^2D$ . В октаэдрическом поле пятикратное вырожденное основное состояние  ${}^2D$  расщепляется на нижний дуплет  ${}^2E_g$  и верхний триплет  ${}^2T_{2g}$ . В кубическом кристаллическом поле с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  связана только одна полоса,

соответствующая переходу  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ . При понижении локальной симметрии вместо одной широкой полосы наблюдаются две полосы, соответствующие тетрагональной симметрии, три полосы – ромбической симметрии, четыре полосы, – ромбической симметрии с учетом спин-орбитального взаимодействия. В обоих случаях локальная симметрия центров  $\text{Cu}^{2+}$  оказалась ромбической.

*Спектры ЭПР ионов в  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Li}(\text{Na}, \text{K})\text{SO}_4$*

*Спектры ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Li}(\text{Na}, \text{K})\text{SO}_4$*

Спектры ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  исследованы при комнатной и азотной температурах на радиоспектрометрах X – диапазона, а в кристаллах  $\text{LiNaSO}_4$  и  $\text{LiKSO}_4$  – при комнатной температуре на радиоспектрометрах Q – полосы. Анализ угловых зависимостей показал, что в решетке  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ионы  $\text{Cr}^{3+}$  локализованы в двух, а в  $\text{LiNaSO}_4$  и  $\text{LiKSO}_4$  – в шести магнитно-неэквивалентных положениях. Наблюдение в моноклинной структуре  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  двух магнитно-неэквивалентных комплексов ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , а в тригональной и гексагональной решетках  $\text{LiNaSO}_4$  и  $\text{LiKSO}_4$  – шести магнитно-неэквивалентных комплексов  $\text{Cr}^{3+}$  свидетельствует о том, что во всех кристаллах локальная симметрия примесного иона триклинная –  $C_1$ . Для описания спектра использован спин-гамильтониан ромбической симметрии с  $S = 3/2$ , без учета эффектов низкой симметрии.

$$H = \beta (g_x B_x S_x + g_y B_y S_y + g_z B_z S_z) + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + AJS. \quad (4)$$

При сопоставлении данных по спектрам оптического поглощения и ЭПР со структурными данными кристаллов было сделано заключение, что, вероятнее всего, ионы  $\text{Cr}^{3+}$  замещают катионы  $\text{Li}^+$  в кристалле  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и катионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  в кристаллах  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  соответственно.

В таблице 3 приведены параметры спин-гамильтониана ионов хрома в сложных сульфатах щелочных металлов.

Таблица 3

Параметры спин-гамильтоняна ионов хром в ССЦМ.

Параметры спин-гамильтоняна	Кристалл		
	LiKSO <sub>4</sub>	LiNaSO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O
g <sub>x</sub>	1.982	1.972	1.985
g <sub>y</sub>	1.980	1.968	1.984
g <sub>z</sub>	1.988	1.977	1.988
D , см <sup>-1</sup>	0.251	0.213	0.130
E , см <sup>-1</sup>	0.032	0.073	0.016
A , см <sup>-1</sup>	-	-	17.8 · 10 <sup>4</sup>

В таблице 3 приведены параметры спин-гамильтоняна ионов хрома в сложных сульфатах щелочных металлов.

#### Спектры ЭПР ионов Cu<sup>2+</sup> в LiKSO<sub>4</sub>

Спектры ЭПР ионов Cu<sup>2+</sup> исследованы в порошках и монокристаллах LiKSO<sub>4</sub> при комнатной температуре и температуре жидкого азота (рис.4,5). В спектре ЭПР для порошка LiKSO<sub>4</sub> - Cu<sup>2+</sup> наблюдались инверсионные точки, которые являются доказательством ромбической или более низкой локальной симметрии примесного иона Cu<sup>2+</sup>. В спектре отчетливо проявляются эффекты, обусловленные сверхтонким взаимодействием с ядром изотопа меди <sup>63</sup>Cu с ядерным спином I = 3/2. При комнатной температуре при произвольной ориентации кристалла в спектре ЭПР наблюдались 24 линии. При понижении температуры измерения до азотной количество линий осталось неизменным, хотя параметры спин-гамильтоняна (СГ) несколько изменились. Анализ экспериментально полученных параметров спин-гамильтоняна показал, что ионы Cu<sup>2+</sup> в LiKSO<sub>4</sub> замещают катионы K<sup>+</sup> в октаэдрических позициях. Были определены характеризующие Cu<sup>2+</sup> в решетке LiKSO<sub>4</sub> параметры связи a<sup>2</sup>, константы квадрупольного взаимодействия P, параметр контактного взаимодействия Ферми K (табл 4).

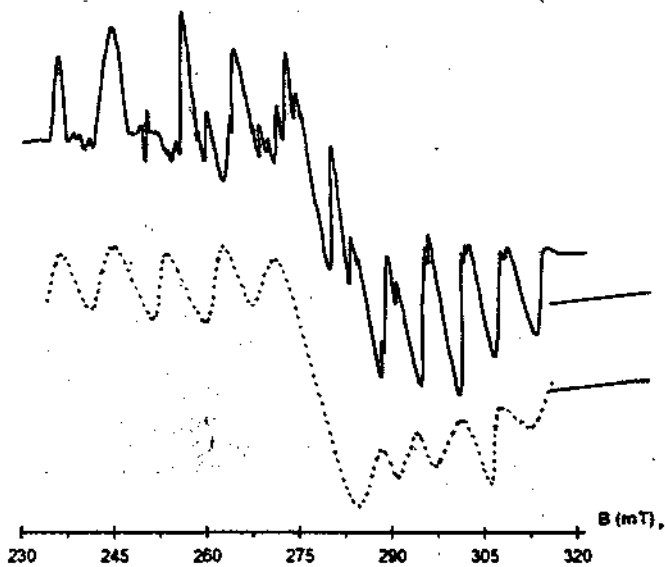


Рис. 4. Спектры ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в порошке  $\text{LiKSO}_4$   
при 300 К (1) и 77 К (2)

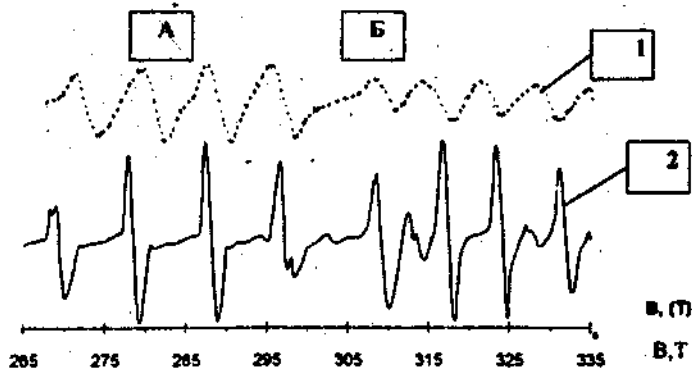


Рис. 5. Спектр ЭПР монокристаллов  $\text{LiKSO}_4:\text{Cu}^{2+}$ , В || а  
 $T=300$  К (1),  $T=77$  К (2)

Таблица 4.

Значение параметров связи  $\alpha^2$  ( $\beta^2$ ), константы квадрупольного взаимодействия Р и параметра контактного взаимодействия Ферми К для  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{LiKSO}_4$

Параметры	Порошок		Кристалл			
	T = 120 K	T = 77 K	T = 300 K		T = 77 K	
			A <sub>1,2</sub>	B <sub>1,2</sub>	A <sub>1,2</sub>	B <sub>1,2</sub>
P, см <sup>-1</sup>	-0,0245	-0,0268	-0,0097	-0,0116	-0,0304	-0,0388
K, см <sup>-1</sup>	-0,0659	-0,0945	-0,3930	-0,3149	-0,0645	-0,0345
$\alpha^2$	0,6517	0,6342	0,8963	0,8071	0,6357	0,5891
$\beta^2$	0,3483	0,3658	0,1237	0,1929	0,3642	0,4109

Примечание:  $P_{\text{теор}} = 0,036 \text{ см}^{-1}$ .

Установлено, что основным состоянием меди в кристаллах  $\text{LiKSO}_4$  является  $d_{x^2-y^2}$ , волновая функция которых имеет следующий вид:

$$\psi_1^A = (0,7973) \frac{1}{\sqrt{2}} (|2 \rangle + |-2 \rangle) + 0,6035 |0 \rangle, \quad (5)$$

$$\psi_1^B = (0,7675) \frac{1}{\sqrt{2}} (|2 \rangle + |-2 \rangle) + 0,6410 |0 \rangle,$$

В третьей главе излагаются результаты исследования серно-кислородных радикалов в облученных кристаллах  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}(\text{Na,K})\text{SO}_4$  и  $\text{KNaSO}_4$ . По результатам исследования исследованию спектров ЭПР облученных кристаллов  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  уже имелись публикации.

Подобные исследования для облученных кристаллов  $\text{Li}(\text{Na,K})\text{SO}_4$  и  $\text{KNaSO}_4$  проведены впервые.

**Спектры ЭПР облученного моногидрата сульфата лития**

Сравнение спектров ЭПР облученных беспримесных кристаллов и кристаллов с примесью  $\text{Cr}^{3+}$  показывает, что линии, условно обозначенные

$A_{1,2}$ , В и С, наблюдаются у обоих кристаллов. Линия С характеризуется изотропным  $g$ -фактором ( $g=2,0036$ ). Линии  $A_{1,2}$  и В соответствуют центрам со спином  $S=1/2$ . Спектры описываются спин-гамильтонианом вида

$$H = \beta (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) \quad (6)$$

Параметры спин-гамильтониана для линий  $A_{1,2}$  одинаковы и равны  $g_1 = 2.0019$ ,  $g_2 = 2.0126$ ,  $g_3 = 2.0324$ . Линия В менее анизотропна, чем линии  $A_{1,2}$ . Она имеет следующие значения  $g$ -факторов  $g_1 = 2.0050$ ,  $g_2 = 2.0079$  и  $g_3 = 2.0016$ .

Следует отметить, что в спектре ЭПР примесного кристалла кроме линий  $A_{1,2}$ , В и С наблюдаются еще две дублетные линии D и Е и одна квартетная линия F, расположенные со стороны сильных магнитных полей относительно линии С.

#### Спектры ЭПР облученных кристаллов $\text{LiKSO}_4$

При комнатной температуре в спектре ЭПР облученных кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  наблюдаются 3 типа линий. Линии С и F являются изотропными. Со стороны слабых магнитных полей относительно линии С расположены анизотропные линии  $A_{1,3}$ . При азотной температуре анизотропия группы линий  $A_{1,3}$  заметно увеличивается и наблюдается расщепление каждой линии А на две составляющие. По угловым зависимостям спектра ЭПР установлено, что центры, ответственные за линии А, С и F, имеют спин  $S=1/2$ . При азотной температуре все линии  $A_{1,3}$  характеризуются одинаковыми значениями  $g$ -фактора ( $g_1 = 2.0016$ ,  $g_2 = 2.0076$  и  $g_3 = 2.0381$ ). Величина изотропного  $g$ -фактора для линий С и F равняется 2.0036 и 0.023 соответственно.

#### Спектры ЭПР облученных монокристаллов $\text{LiNaSO}_4$ .

Спектр ЭПР облученного кристалла  $\text{LiNaSO}_4$ , снятый в плоскости са, показан на рис.6.

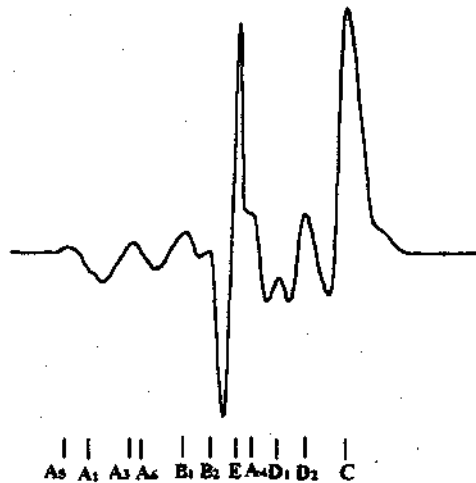


Рис. 6. Спектр ЭПР облученного кристалла  $LiNaSO_4$ , зарегистрированный при температуре жидкого азота в плоскости  $ca$ , когда ось  $c$  составляет с направлением внешнего магнитного поля угол  $30^\circ$ .

Линии, обозначенные условно  $A_{1-4}$ ,  $B_{1,2}$  и  $C$ , наблюдались при комнатной температуре. При понижении температуры вследствие сужения линий  $A_5$ ,  $A_4$  и  $D_1$ ,  $D_2$ , кроме этих линий, в спектре появляется со стороны слабых магнитных полей относительно линии  $C$  изотропная линия  $E$ , интенсивность которой равна интенсивности линий  $C$ .

Исследование угловых зависимостей показало, что центры, ответственные за эти линии, имеют спин  $S=1/2$ . В табл. 5. приведены главные значения  $g$ -тензора центров, ответственных за наблюдаемые линии.

В отличие от облученных кристаллов  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$  и  $LiKSO_4$  кристаллы  $LiNaSO_4$  в процессе облучения окрашивались в фиолетовый цвет.



Таблица 5

Главные значения  $g$  – тензора для центров в облученных кристаллах  $\text{LiNaSO}_4$

Линия	$g_1$	$g_2$	$g_3$
A <sub>1-4</sub>	2,0101	2,0187	2,0439
B <sub>1-2</sub>	2,0099	2,0138	2,0311
D <sub>1-2</sub>	2,0057	2,0108	2,0311
C		2,0045	
E		2,0204	

В спектре оптического поглощения появлялись полосы поглощения с максимумами при 230, 320, 450 и 660 нм.

ЭПР спектры облученных монокристаллов  $\text{KNaSO}_4$

При произвольной ориентации кристалла относительно внешнего магнитного поля спектр ЭПР облученного монокристалла состоит из пяти линий. Линии, условно обозначенные как A<sub>1,3</sub>, имеют сложную угловую зависимость и характеризуются очень близкими по значениям  $g$ -факторами  $g_1=2,0062$ ,  $g_2=2,0108$ ,  $g_3=2,03101$ . Центр ответственной за линию C изотропен ( $g=2,0036$ ), а линия F характеризуются почти аксиальными  $g$ -факторами 1,9976, 1,9990 и 2,0009.

Термические характеристики центров A, B и C

При нагревании кристаллов интенсивность линий ЭПР A, B и C уменьшается, причем линия A полностью исчезает при 100-120°C. Линия B исчезает при 180°C, а самая термически устойчивая линия C – при 280°C. Уменьшение интенсивности линий A, B и C при нагревании свидетельствует о том, что соответствующие центры разрушаются. Нами определены энергии активации термического разрушения этих центров из данных по кинетике их разрушения при двух различных температурах с использованием формулы

$$E = k \left[ \frac{(T_1 - T_2)}{(T_1 - T_2)} \right] \lg P_1 / P_2, \quad (7)$$

где  $P$ - константа скорости разрушения центров. Полученные результаты приведены в табл.6.

Таблица 6

Энергия активации термического разрушения центров А, В и С, созданных облучением в кристаллах сульфатов щелочных металлов

Кристалл	Энергия активации для центр, эВ		
	А	В	С
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^*$	0,72	-	-
$\text{LiKSO}_4$	0,64	-	1,07
$\text{LiNaSO}_4$	0,69	0,86	1,15

\* монокристалл  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при температурах выше  $120^\circ\text{C}$  начинает разлагаться, поэтому для центров В и С измерения провести не удалось.

Анализ экспериментальных результатов и сравнение с литературными данными позволяют сделать вывод о том, что во всех кристаллах линии А обусловлены радикалом  $\text{SO}_2^-$ , линии В - радикалом  $\text{SO}_2^-$ , а линии С - радикалом  $\text{SO}_3^-$ . Линия D приписана центру  $\text{O}_3^-$ .

Линия F обусловлены электронными центрами, связанными с неконтролируемыми примесями в кристаллах. Полосы поглощения, обнаруживаемые в спектре облученного кристалла  $\text{LiNaSO}_4$ , обусловлены серно-кислородными радикалами. В частности, пик при 230 нм обусловлен радикалом  $\text{SO}_3^-$ , а полосы при 320 и 450 нм - центрами  $\text{SO}_2^-$  и  $\text{O}_3^-$  соответственно.

Для более глубокого понимания природы термической устойчивости дефектов в кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов наряду с ЭПР были проведены исследования спектров термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и термостимулированной экзоелектронной эмиссии (ТСЭЭ) как необлученных, так и облученных кристаллов ССЦМ.

В спектре ТСЛ необлученных кристаллов  $\text{LiNaSO}_4 - \text{Cr}^{3+}$  наблюдаются термопики при 270, 310-320, 365-380 и 420-430 К. У облученных образцов имеется дополнительный максимум ТСЛ при ~460 К. Интенсивность пиков ТСЛ облученных кристаллов на 1-2 порядка выше интенсивности аналогичных пиков необлученных образцов. Термопики с максимумами при 380 и 420 К приписаны разрушению ион-радикалов  $\text{SO}_4^-$  и  $\text{SO}_3^-$ . Для выяснения природы других термопиков требуются дальнейшие исследования с применением других методов.

Установлено, что, обладая малым значением эффективного атомного заряда ( $Z = 11,6$ ), кристаллы  $\text{LiNaSO}_4$  пригодны для использования в качестве рабочего вещества для термолюминесцентного дозиметра рентгеновского излучения в присутствии  $\gamma$ -фона.

Процессы ТСЛ сопровождаются эмиссией термоэкзоэлектронов в широком интервале температур (от 80 до 500 К). Обнаружено существование как у необлученных, так и у облученных кристаллов двух типов кинетики термостимулированной экзоэлектронной эмиссии: псевдостационарной (в интервале температур 80-300 К) и в виде отдельных максимумов (два термопики при 370 и 425 К). Наблюдение эффектов ТСЭЭ у необлученных кристаллов  $\text{LiNaSO}_4$  объяснено наличием у них пирозлектрических свойств.

Результаты проведенного исследования ТСЭЭ имеют также практическую значимость, они выполнены на уровне изобретения. Предложено использование монокристаллов  $\text{LiNaSO}_4$  в качестве эффективных рабочих веществ в эмиттерах.

*Четвертая глава* посвящена исследованию влияния радиационного облучения на кристаллы  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  с примесью трехвалентного хрома,  $\text{LiNaSO}_4$ ,  $\text{LiKSO}_4$  с примесью шестивалентного хрома и  $\text{LiKSO}_4$  с примесью двухвалентной меди.

### Изменение валентности ионов $\text{Cr}^{3+}$ при рентгеновском облучении

При рентгеновском облучении примесных кристаллов происходит ослабление полос поглощения и линий ЭПР, обусловленных ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , что свидетельствует об уменьшении количества ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах. Одновременно с ослаблением полос поглощения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в спектре облученных кристаллов появляется новая полоса поглощения, максимум которой находится при 350 нм в  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{LiNaSO}_4$  и 355 нм в  $\text{LiKSO}_4$ .

Исследование термической устойчивости данной полосы показало, что длительное нагревание кристаллов  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при  $90^\circ\text{C}$  не влияет на интенсивность данной полосы. Нагревание кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  до  $300^\circ\text{C}$  показало, что при  $200^\circ\text{C}$  интенсивность полосы с максимумом около 350 нм становится максимальной, а при дальнейшем нагревании она ослабляется и полностью разрушается при  $280^\circ\text{C}$ .

У отожженных при  $200^\circ\text{C}$  кристаллов полоса с максимумом около 350 нм при азотной температуре обнаруживает тонкую структуру, состоящую из шести компонент, с расщеплением  $830 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{LiKSO}_4$  и  $806 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{LiNaSO}_4$ .

В спектре ЭПР облученных примесных кристаллов наблюдаются новые линии, расположенные со стороны сильных магнитных полей относительно линии ДФПГ ( $g=2.0036$ ), отсутствующие в спектре облученных беспримесных кристаллов. Исследование термической стабильности данных линий в кристаллах  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  показало, что при  $200^\circ\text{C}$  интенсивность этих линий заметно увеличивается. Полное разрушение центров, обуславливающих высокопольные линии, имеет место при  $280^\circ\text{C}$ .

Исследование угловой зависимости показало, что центры, ответственные за высокопольные линии, имеют спин  $S = 1/2$ . Спектры описывались спин-гамма-гильбертоном (6), параметры которого приведены в табл. 7.

Одинаковая термическая устойчивость новых линий в спектрах оптического поглощения и ЭПР облученных примесных кристаллов свидетельствует –

Таблица 7

Параметры спектров ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в облученных кристаллах

$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$

Кристалл	Число структурно-неэквивалентных положений	Число магнитно-неэквивалентных положений	Среднее значение g-величин		
			$g_1$	$g_2$	$g_3$
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	2	1,9925	1,9711	1,9360
			1,9901	1,9737	1,8404
$\text{LiKSO}_4$	2	12	1,996	1,965	1,836
			2,013	1,946	1,897
$\text{LiNaSO}_4$	3	9	1,991	1,967	1,959
			1,983	1,961	1,953
			1,976	1,954	1,948

стует о том, что они обусловлены одними и теми же центрами, а отсутствие их у облученных беспримесных кристаллов и рост их интенсивности при ослаблении спектров, обусловленных ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , позволяет отнести их к центрам, образовавшимся при облучении в результате изменения валентности ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Окончательный вывод о зарядовом состоянии хрома в облученных кристаллах сделан исследованием химического сдвига рентгеновских эмиссионных  $K_{\alpha 1}$ -линий ионов хрома (рис. 7).

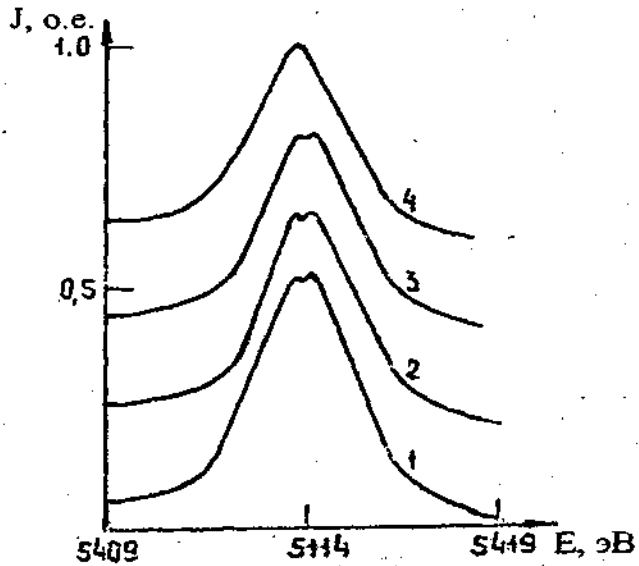


Рис.7.  $K_{\alpha_1}$ -линии облученных кристаллов:

- 1-  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}: \text{Cr}^{3+}$
- 2-  $\text{LiNaSO}_4: \text{Cr}^{3+}$
- 3-  $\text{LiKSO}_4: \text{Cr}^{3+}$
- 4-  $\text{LiKSO}_4: \text{Cr}^{4+}$

Положения максимумов  $K_{\alpha_1}$ -линий в эталонных и исследованных образцах приведены в табл. 8.

Первый максимум  $K_{\alpha_1}$ -полосы в облученных кристаллах обусловлен ионами  $\text{Cr}^{3+}$ . Поскольку взаимное расположение  $K_{\alpha_1}$ -полос эталонных образцов свидетельствует о том, что низкоэнергетическое смещение соответствует увеличению положительного заряда хрома, можно заключить, что второй максимум связан с ионами  $\text{Cr}^{4+}$ , так как  $\text{Cr}^{4+}$  с целочисленным спином не может быть ответственным за наблюдаемые спектры ЭПР.

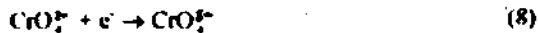
Таблица 8

Положение максимумов  $K\alpha_1$ -линий в эталонных  
и исследованных образцах

Образцы	Валентное состояние хрома	Положения полос, эВ	
		$K\alpha_1'$	$K\alpha_1''$
Рубин	$Cr^{3+}$	5414,15	-
$K_2Cr_2O_7$	$Cr^{6+}$	-	5413,44
$LiKSO_4 \cdot Cr^{6+}$	$Cr^{3+}$	-	5413,67
$LiKSO_4 \cdot Cr^{3+}$	$Cr^{3+}, Cr^{6+}$	5414,21	5413,79
$LiNaSO_4 \cdot Cr^{3+}$	$Cr^{3+}, Cr^{6+}$	5414,21	5413,79
$Li_2SO_4 \cdot H_2O$	$Cr^{3+}, Cr^{6+}$	5414,21	5413,79

Электронные спектры облученных кристаллов  $Li(Na,K)SO_4 \cdot CrO_2$ :

В результате рентгеновского облучения кристаллов  $Li(Na,K)SO_4 \cdot CrO_2$  все полосы поглощения, обусловленные оксианионами  $CrO_2$ , ослабевают, что свидетельствует об уменьшении количества ионов  $Cr^{6+}$ . Поскольку шестивалентное состояние хрома непарамагнитно, необлученные примесные кристаллы  $Li(Na,K)SO_4 \cdot CrO_2$  не дают ЭПР поглощения. После облучения в спектре ЭПР обоих кристаллов, снятых при температуре жидкого азота, наблюдаются дополнительные линии, расположенные со стороны высоких магнитных полей относительно эталона (ДФПГ). Эти линии в спектре ЭПР чистых, облученных кристаллов отсутствовали. При произвольной ориентации кристалла в спектре ЭПР  $LiNaSO_4 \cdot CrO_2$  наблюдалось шесть, а в спектре  $LiKSO_4 \cdot CrO_2$  12 линий. Все эти линии отнесены к ионам  $Cr^{5+}$ , образовавшимся при облучении по следующей схем:



Определено, что локальная симметрия ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в этих кристаллах триклинная ( $C_1$ ), основное состояние  $d_2^2$ . Дополнительное удвоение числа линий в  $\text{LiKSO}_4$  объясняется двойникованием структуры  $\text{LiKSO}_4$ .

#### Спектры ЭПР облученных кристаллов $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$

При облучении кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  рентгеновским излучением происходит ослабление линий ЭПР и оптического поглощения, связанных с ионом  $\text{Cu}^{2+}$ , что свидетельствует об уменьшении количества ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалле, т.е. изменении валентности  $\text{Cu}^{2+}$ . Одновременно с ослаблением линий ЭПР, обусловленного ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , у облученного примесного кристалла появляются ряд новых линий, которые, исходя из анализа их угловых зависимостей, нами разделены на две группы. Эти группы линий отнесены к комплексам  $V_{\text{Li}}\text{-SO}_4^-$  и  $V_{\text{K}}\text{-SO}_4^-$ .

#### Рентгенолюминесценция кристаллов $\text{LiKSO}_4$ и $\text{KNaSO}_4$ , активированных медью

В спектре рентгенолюминесценции (РЛ) кристаллов  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}$ , снятой при комнатной температуре, достоверно наблюдались две интенсивные полосы РЛ с максимумами при 290, 420-440 нм. На уровне, превышающем уровень шумов, наблюдалась также слабая полоса при 600 нм. В отличие от  $\text{LiKSO}_4$  в спектре импульсно-катодной люминесценции (ИКЛ)  $\text{KNaSO}_4\text{-Cu}$  обнаружена только одна полоса с максимумом при 475 нм. Следует отметить, что эти полосы имеются только у кристаллов, активированных медью. Данные полосы идентифицированы как связанные с ионами меди, замещающими катионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{K}^+$  в  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{Na}^+$  в  $\text{KNaSO}_4$ .

В *пятой главе* описаны условия выращивания исследованных кристаллов, методика проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных. Монокристаллы сульфатов щелочных металлов были выращены при постоянной температуре медленным испарением насыщенных водных растворов солей сульфатов. Примеси



$\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в исходный раствор  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}(\text{Na},\text{K})\text{SO}_4$  и  $\text{KNaSO}_4$  вводились в виде  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Количество примесей в исходном растворе изменилось от 0,2 г/л в  $\text{LiNaSO}_4 - \text{Cr}^{3+}$  до 15 г/л в  $\text{LiNaSO}_4 - \text{Cr}^{6+}$ . Если беспримесные кристаллы были бесцветны, то примесные кристаллы с  $\text{Cr}^{3+}$  окрашивались в зеленый, с  $\text{Cr}^{6+}$  в желтый и с  $\text{Cu}^{2+}$  в бледно-голубой цвета.

Для создания в кристаллической решетке радиационных дефектов образцы подвергались облучению рентгеновским излучением при комнатной температуре. Рентгеновское облучение производилось на установке УРС-70 в вольфрамовом излучении при напряжении 55 кВ и силе тока 10 мА. Спектры ЭПР регистрировались на стандартных радиоспектрометрах X-диапазона РЭ-1301, РЭ-1306, РЭ-1307 и радиоспектрометрах Q-диапазона РЭ-1308 и "Varian E-112" в интервале температур от комнатной до температуры жидкого азота. Параметры спин-гамильтониана, описывающие парамагнитные центры (ПЦ) в кристаллах, определены из угловых зависимостей спектров ЭПР, полученных при вращении кристаллов во внешнем магнитном поле вокруг ортогональных осей, связанных с кристаллографическими осями.

Спектры поглощения кристаллов в ультрафиолетовой и видимой областях измерялись на спектрофотометрах SP 8-100 (Pye Unicam, Англия) и Record UV-VIS (ГДР). Спектроскопические параметры примесных ионов определялись сравнением расчетных данных с данными исследования оптического поглощения.

Термолуминесценция и термостимулированная экзoeлектронная эмиссия кристаллов изучались в двух температурных областях: 80-300 К и 300-570 К. Образец нагревался по программе, обеспечивающей постоянную скорость повышения температуры 0,3 К/с. В качестве детектора электронов использовался вторично-электронный умножитель ВЭУ-6. Регист-

рация ТСЛ проводилась одновременно с регистрацией ТСЭЭ с использованием ФЭУ-102. Измерения ТСЭЭ проведены в лаборатории В.С. Кортова.

Спектры стационарной рентгенолюминесценции (РЛ) исследовались в области 210-700 нм. Спектры РЛ измерялись с помощью автоматизированной установки в Уральском государственном техническом университете. Возбуждение РЛ осуществлялось с помощью рентгеновского аппарата УРС-1.0 (Cu-анод, 40 кВ, 10 мА). Образцы укреплялись в специальном криостате. Измерение спектральных характеристик проведено с помощью монохроматора МДР - 2 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-106.

#### *Основные результаты диссертационной работы*

1. Выращены монокристаллы  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}(\text{Na,K})\text{SO}_4$  и  $\text{KNaSO}_4$  беспримесные и с примесями  $\text{Cr}^{6+}$  ( $\text{LiNaSO}_4$  и  $\text{LiKSO}_4$ ),  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}(\text{Na,K})\text{SO}_4$ ) и  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{KNaSO}_4$ ).

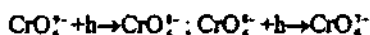
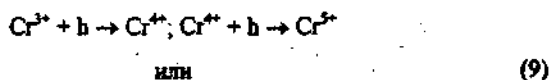
2. Впервые исследованы парамагнитные центры, возникающие в беспримесных кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов в результате рентгеновского облучения. Установлено, что при рентгеновском облучении образуются серно-кислородные радикалы типа  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_2^-$  и  $\text{O}_2^-$ . Определены энергии активации термического разрушения этих парамагнитных центров. И установлено, что во всех кристаллах наиболее устойчивым являются радикалы  $\text{SO}_3^-$ , а наименее устойчивым  $-\text{SO}_2^-$ .

3. Впервые исследованы спектры оптического поглощения и ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$ . Определены основные спектроскопические константы ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в этих кристаллах. Установлено, что ионы  $\text{Cr}^{3+}$  замещают катионы  $\text{Li}^+$  и локализируются в 2 магнитно-неэквивалентных положениях, а в  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  замещают  $-\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  соответственно и находятся в 6 магнитно-неэквивалентных положе-

ниях. Во всех случаях локальная симметрия ионов  $\text{Cr}^{3+}$  триклинная -  $C_1$ . Изоморфная емкость в двух последних случаях не менее чем на порядок выше, чем в первом.

4. Исследовано влияние радиационного воздействия на состояние примесного иона: Установлено, что при рентгеновском облучении концентрация ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в исследуемых образцах уменьшается на 70-85 %. Показано, что уменьшение концентрации трехвалентного хрома обусловлено изменением его валентности. Показано, что изменение валентности хрома приводит к появлению в спектре оптического поглощения дополнительной полосы с максимумом около 350 нм. Установлено, что с данной полосой связаны новые линии ЭПР, появляющиеся в высокополевой части спектра относительно линии ДФП и соответствующие центрам со спином  $S = 1/2$ .

Сопоставление результатов исследований ЭПР и оптического поглощения с данными, полученными при исследовании химического сдвига рентгеновских  $K_{\alpha}$ -линий, позволило однозначно установить, что при рентгеновском облучении часть примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах сульфатов щелочных металлов изменяет валентность путем последовательного захвата дырок по схеме



5. Определены спектроскопические константы ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в облученных кристаллах  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$  с примесью трехвалентного хрома.

6. Обнаружена и исследована термостимулированная люминесценция чистых и примесных кристаллов  $\text{LiNaSO}_4$ , облученных рентгеновским излучением. Установлены положение основных пиков ТСЛ (270, 312, 330, 380, 420 и 460 К) и их связь с разрушением определенных  $\text{SO}_4$  центров ок-

раски, обсуждена роль ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в процессах ТЧЛ. Обнаружена и исследована в соавторстве термоэкоэлектронная эмиссия, стимулированная пироэлектрическими процессами, в кристалле  $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$ .

7. Предложены новые рабочие вещества для термолюминесцентной и термоэкоэлектронной дозиметрии рентгеновского излучения на фоне  $\gamma$ -излучения. Предложено новое рабочее вещество для термоэкоэлектронного эмиттера на базе  $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$ .

8. Исследованы спектры оптического поглощения кристаллов  $\text{LiNaSO}_4$  и  $\text{LiKSO}_4$ , активированных оксианионами  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Обнаружено, что молекулярные ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  замещают анионную группу  $\text{SO}_4^{2-}$  в обоих кристаллах.

9. Установлено, что при радиационном воздействии часть парамагнитных ионов  $\text{Cr}^{6+}$  в исследуемых кристаллах  $\text{Li}(\text{Na,K})\text{SO}_4$  меняет свою валентность до  $\text{Cr}^{5+}$  по схеме



Парамагнитные ионы  $\text{Cr}^{5+}$  локализованы в  $\text{Li}(\text{Na,K})\text{SO}_4$  в шести ориентационно неэквивалентных положениях с группой симметрии  $C_1$  (триклинная сингония).

10. Изучены спектры оптического поглощения кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{KNaSO}_4$ , активированных ионами двухвалентной меди. Определены спектроскопические параметры, характеризующие ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , локализованные в кислородном октаэдре и замещающие  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  в  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{KNaSO}_4$  соответственно.

11. Определены ЭПР-параметры ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{LiKSO}_4$ . Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{LiKSO}_4$  расположены в шести ориентационно неэквивалентных положениях, их локальная сингония триклинная, группа симметрии  $C_1$ . Установлено, что ионы  $\text{Cu}^{2+}$  замещают катионы  $\text{K}^+$  в кислородных октаэдрах, характер их связи с лигандами смешанный (ионной с ковалентной).

12. Облучение рентгеновским излучением кристаллов  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$  обуславливает возникновение новых ЭПР-линий, отсутствующих в спектре облученного беспримесного и в спектре необлученного примесного кристалла  $\text{LiKSO}_4$ . Данные линии идентифицированы как ион-радикалы  $\text{SO}_4^-$ , ассоциированные с вакансиями  $\text{Li}^+$ , образовавшимися для зарядовой компенсации при замещении ионами  $\text{Cu}^{2+}$  катионов  $\text{K}^+$ .

13. Исследованы спектры рентгеновской люминесценции (РЛ) кристаллов  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}$  и  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}$ . Достоверно обнаружены полосы РЛ с максимумами при 290, 420-440, нм) для  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}$  и 475 нм для  $\text{KNaSO}_4$  соответственно.

14. Предложен неорганический сцинтиллятор на основе  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$  для регистрации  $\alpha$ -излучения и нейтронов. Предложенный сцинтиллятор обладает в сравнении с известными, широко применяемыми на практике сцинтилляторами  $\text{LiI-Eu}$  в 15 раз меньшей длительностью сцинтилляций и обеспечивает соответственно в 10-15 раз более высокую нагрузочную способность электронного тракта. Сцинтиллятор  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}$  в отличие от  $\text{LiI-Eu}$  негигроскопичен. Эффективный атомный номер сцинтиллятора на основе кристаллов  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}$  ( $Z_{\text{эф}} = 14.5$ ) близок к таковому для биологической костной ткани ( $Z_{\text{эф}} = 12$ ), что обеспечивает выполнение метрологических требований для индивидуальной дозиметрии. Дополнительным преимуществом сцинтиллятора  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$  является его избирательность к альфа- и нейтронному излучению на фоне гамма излучения. Показана также возможность использования кристаллов  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}$  для визуализации импульсных электронных пучков с высокой плотностью энергии.

#### Публикации по теме диссертации

1. Алыбаков А.А., Буйко В.М., Шаршеев К. Радиационные дефекты в кристаллах сульфата лития с примесью хрома //Радиационная физи-

- ка и химия ионных кристаллов: Тез. докл. Всесоюзн. совещ. Рига: ЛГУ, 1978. С. 241-242.
2. Alybakov A. A., Bujko V.M., Sharsheev K. EPR and Optical Absorption Spectra of  $\text{Cr}^{3+}$  Ions in Lithium Sulphate Single Crystals //Kristall and Technik. 1979. V.14., № 8. p. 1005-1010.
  3. Алыбаков А.А., Буйко В.М., Шаршеев К.Ш. Спектры ЭПР облученных кристаллов сульфата лития, содержащих примесь хрома //Изв.АН Кирг ССР. 1980. № 3. С. 22-26.
  4. Алыбаков А. А., Буйко В. М. Шаршеев К. Спектры ЭПР облученных монокристаллов  $\text{LiKSO}_4$  //Изв.АН Кирг ССР. 1981. С. 31-34.
  5. Буйко В. М., Шаршеев К. Парамагнитный резонанс моногидрата сульфата лития, активированного хромом //Исследование физико-химических свойств твердых тел и газообразных сред: Сб. научных трудов ФПИ. Фрунзе, 1980. С. 18-20.
  6. Alubakov A. A., Bujko V. M., Sharsheev K. Paramagnetic Centers in X-irradiated  $\text{LiNaSO}_4$  Single Crystals //Crystal Research and Technology. 1981. V. 16, № 5. P. 611-616.
  7. Alybakov A. A., Gubanov V. A., Sharsheev K. Optical Absorption Spectra of  $\text{Cr}^{3+}$  Ions in  $\text{LiNaSO}_4$  and  $\text{LiKSO}_4$  Crystals //Crystal Research and Technology. 1982. V. 17, N 9. -P. K92-K94.
  8. Центры окраски и термолуминесценции кристаллов  $\text{LiNaSO}_4 - \text{Cr}^{3+}$ . Алыбаков А.А., Акчалов Ш., Буйко В. М., Шаршеев К.Ш. //Люминесцентные приемники и преобразователи рентгеновского излучения: Тезисы докладов VI Всесоюзного симпозиума. Иркутск: ИГУ, 1982. С. 16.
  9. Алыбаков А. А., Буйко В. М., Шаршеев К. Спектры ЭПР и оптического поглощения облученных кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  с примесью

- примесью трехвалентного хрома. //Физические свойства диэлектрических кристаллов. Фрунзе, 1983. С. 29-37.
10. Alybakov F. F., Bujko V. M., Sharsheev K. Reply to Comments on "Paramagnetic Centres in X-irradiated LiNaSO<sub>4</sub> Single Crystals". //Crystal Research and Technology. 1983. V. 18, N 7. -P. K77-K78.
  11. Спектры ЭПР и оптического поглощения облученных кристаллов LiKSO<sub>4</sub> с примесью шестивалентного хрома Алыбаков А. А., Буйко В. М., Кудабаяев К., Шаршеев К.Ш. //Изв. АН Кирг ССР. 1983. № 6. С. 10-12.
  12. Алыбаков А. А., Шаршеев К. Спектры ЭПР ионов Cr<sup>3+</sup> в LiKSO<sub>4</sub> и LiNaSO<sub>4</sub> //Изв. АН Кирг ССР. 1984. № 3. С.20-22.
  13. Irradiation-induced Change of Valence of Cr<sup>3+</sup> Ions Doped in Alkali Sulphates. Alybakov A. A., Gubanova V. A., Kudabaev K., Sharsheev K. // Crystal Research and Technology. 1984. V. 19, № 12. P.1655-1656.
  14. Алыбаков А. А., Сюрдо А. И., Шаршеев К. Термостимулированное люминесценция кристаллов двойных сульфатов LiNaSO<sub>4</sub>-Cr<sup>3+</sup>. //Химия твердого тела. Межвуз. Сб. Научн. тр. Свердловск, 1984. С.155-158.
  15. Электронные спектры облученных кристаллов LiNaSO<sub>4</sub>-Cr<sup>3+</sup> Алыбаков А. А., Акчалов Ш., Буйко В. М., Шаршеев К.Ш. // Магнитооптические свойства некоторых комплексных соединений. Фрунзе, 1984. С.33-46.
  16. Шаршеев К. Спектры ЭПР кристаллов LiKSO<sub>4</sub>-Cr<sup>3+</sup> //Материалы VII меж.респ. конф. мол.ученых. Фрунзе, 1985. С. 72-73.
  17. Буйко В. М., Кудабаяев К., Шаршеев К.Ш. Оптические и ЭПР спектры кристаллов смешанного сульфата лития-калия с примесью

меди //Ионные и электронные процессы в ионных кристаллах. Тез.докл. 1 респ. конф. Опц, 1986. С. 43-44.

18. Оптические поглощения и спектры ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{LiKSO}_4$ . Алыбаков А. А., Губанова В. А., Кудыбаев К., Шаршеев К. //Phys.stat.sol(b). 1988. № 14. P. k135-k139.
19. Алыбаков А. А., Калдыбаев К., Шаршеев К.Ш. Исследование термической устойчивости серно-кислородных радикалов в облученных кристаллах  $\text{LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiNaSO}_4$  и  $\text{LiKSO}_4$ . //Физико-химический анализ.-Тез докл.VII Всесоюзн. сов. Фрунзе, 1988. С. 76-77.
20. Сыдыков К., Тынаев А., Шаршеев К. Исследование спектров ЭПР облученных кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  при комнатной температуре // Матер.IX Межресп. конф. Мол. ученых. Фрунзе, 1988. С. 80-81.
21. Исследование циркулярного дихроизма кристаллов  $\text{LiKSO}_4$  активированных ионами  $\text{Cr}^{3+}$ . Гречушников Б. Н., Веремейчик Т., Калдыбаев К. А., Перекапина З. Б., Тынаев А., Шаршеев К.Ш. //Twelfth European Crystallographic meeting. Moscow, 1989. V. 1. P. 336.
22. Исследование спектров кристаллов  $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$  в поляризованном свете. Боромбаев М. К., Калдыбаев К. А., Мусаев К. М., Шаршеев К.Ш. // Физика диэлектриков и полупроводников: Тез.докл. II Респ. конф. Опц, 1989. С. 220.
23. Исследование структуры монокристаллов  $\text{KNaSO}_4$ . Боромбаев М.К., Калдыбаев К. А., Мусаев К. М., Шаршеев К.Ш. //I Респ. конф. мол.учителей и преп.физики: Тез.докл. Фрунзе: КГУ, 1990. С. 139.
24. Алыбаков А. А., Калдыбаев К. А., Шаршеев К.Ш. Исследование термической устойчивости серно-кислородных радикалов в облученных кристаллах  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiNaSO}_4$  и  $\text{LiKSO}_4$ . //Структура



- и свойства моно- и поликристаллических металлов: Сб. Науч. Тр. ИФ АН Кирг ССР. Фрунзе, 1990. С. 24-27.
25. Гречушников Б. Н., Веремейчик Т. Ф., Калдыбаев К. А., Перекалина З. Б., Тынаев А., Шаршеев К. Исследование циркулярного дихроизма в кристалле  $\text{LiKSO}_4$  активированных ионами  $\text{Cr}^{3+}$  // Журнал прикладной спектроскопии. 1990. Т. 54, № 4. С. 669-672.
  26. Шаршеев К., Юсупов Р., Ордобаева Ч. Т. Нурландырылган  $\text{KNaSO}_4$  кристаллынын ЭПР спектри. // Науч. -теор. конф., посв. 40-летию ИГУ им. К.Тыныстанова. Каракол, 1993. С. 48-49.
  27. Шаршеев К., Юсупов Р., Ордобаева Ч. Т. Рентген нуру менен нурландырылган  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$  кристаллынын ЭПР спектри. // Науч.-теор. конф., посв. 40-летию ИГУ им. К. Тыныстанова. Каракол, 1993. С. 49-50.
  28. Шаршеев К., Кудобаев К., Ордобаева Ч. Т. Влияние примесей на образование серно-кислородных радикалов в облученных кристаллах  $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiNaSO}_4$ ,  $\text{LiKSO}_4$  // Твердотельные детекторы ионизирующих излучений: Тез. докл. I Всерос. симп. Т,Т,Д.-97. Екатеринбург, 1997. С. 174.
  29. Шаршеев К.Ш. Расчет параметров тетрагонального кристаллического поля ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристалле  $\text{LiNaSO}_4$  // Радиационная физика: Сб. Науч. тр. Бишкек, 1998. С. 33-35.
  30. Шаршеев К.Ш., Юсупов Р., Ордобаева Ч. Т. Нурландырылган татаал сульфаттардын ЭПР спектри // Вестн. Кирг. гос. пед. университета. Бишкек, 1998. С. 82-88.
  31. Шаршеев К.Ш., Кудобаев К., Ордобаева Ч. Т. Влияние примесей на образование серно-кислородных радикалов в облученных

кристаллах  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiNaSO}_4$ ,  $\text{LiKSO}_4$ // Твердотельные детекторы ионизирующих излучений: Тр. I Всерос. симп. Т Д Т-97. Екатеринбург, 1998. С. 68-73.

32. Калдыбаев К. А., Шаршеев К., Попов С. Исследование циркулярного дихроизма кристаллов  $\text{KLiSO}_4$  с примесью шестивалентного хрома //Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург, 1998. вып.1. С. 63-70.
33. Шаршеев К., Ордобаева Ч. Т. О симметрии окружения примесных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллах  $\text{KNaSO}_4$  //Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург, 1998. вып. С. 59-63.
34. Шаршеев К.Ш. Спектры ЭПР монокристаллов  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}$  //Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург, 1998. вып.1. С. 47-59.
35. Шаршеев К.Ш., Ордобаева Ч. Т. Парамагнитный резонанс ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в облученных кристаллах  $\text{LiKSO}_4\text{-CrO}^{2+}_4$  //Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург, 1999. вып.2. С. 15-18.
36. Шаршеев К., Кудобаев К., Ордобаева Ч. Т. Парамагнитные дефекты в облученных кристаллах  $\text{LiNaSO}_4$  с примесью  $\text{CrO}^{2+}_4$  //Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург, 1999. вып.2. С. 18-22.
37. О рентгенолюминесценции кристаллов  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}$  Шаршеев К. Ш., Ордобаева Ч. Т., Райков Д. В., Шульгин Б. В., Соломонов В. И., Михайлов С. Г. //Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург, 1999. вып.2. С. 23-25.

38. Исследование циркулярного дихроизма кристалла  $\text{LiKSO}_4$  с примесью  $\text{Cr}^{3+}$  облученного рентгеновскими лучами. Калдыбаев К.А., Клименко О., Тынаев А.Д., Шаршеев К.Ш., Перекалина З.Б. // Вест. ИГУ им.К.Тыныстанова.Каракол.1999.С.00.
39. Люминесцентные свойства сульфатов на основе  $\text{LiKSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4$ . Шаршеев К., Ордобаева Ч. Т., Райков Д. В., Шульгин Б. В., Соломонов В. И., Михайлов С. Г. //Вестн. ИГУ им. К.Тыныстанова.Каракол, 1999.С.00.
40. Luminescence of  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}$  single crystals. Sharsheev K., Shulgin B. V., Raikov D. V., Ordobaeva Ch. T., Solomonov V. I., Mikhailov S. G. // Проблемы спектроскопии и спектромерии: Межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург, 1999.вып.2.С.127-128.
41. К. Шаршеев. Радиационные и примесные центры с переменной валентностью в кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов. // Екатеринбург-Каракол.1999.209.С.
42. Новые приемники излучения.Б.В. Шульгин., В.Л.Петров., Д.В. Райков., К.Шаршеев., А.С.Шени. Екатеринбург,1999.30.С.
43. Шаршеев К., Кудабаев К.К., Эсенгелдиев У.Э. Дозиметрические свойства активированных кристаллов  $\text{LiNaSO}_4$ . //Сб.тез. докл. конф. по рад.физике. посв.памяти А.А.Алыбакова. ИРФ 99. Бишкек-Каракол.1999.С.42.
44. Шаршеев К., Ордобаева Ч.Т. Спектры оптического поглощения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{LiKSO}_4$ . //Вестн.ИГУ.им.К.Тыныстанова.1999,№3.С.00.
45. Рекомбинационные излучения в кристалле  $\text{LiKSO}_4$ . Чералиев Б., Акылбеков А.Т., Шаршеев К., Мырзахмет М.К. //Матер.10-й. межд.конф.по рад. физике и химии неорг. материалов. Томск.1999.С.327-328.
46. Вопросы о природе центров люминесценции монокристаллов  $\text{LiKSO}_4$  -  $\text{Cu}^{2+}$ . Сатыбалдиева М.К., Калдыбаев К.А., Шаршеев К., Соломонов

- В.М. //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвуз.сб.науч.тр. Екатеринбург. 1999.вып.3.С.101-104.
47. А.С.1264719 СССР. Рабочее вещество для термоэлектронного эмиттера /Алыбаков А.А., Кортов В.С., Сюрдо А.И., Шаршеев К.Ш., Шульгин Б.В.
48. А.С. №99108175/28 РФ. Неорганический сцинтиллятор /Шульгин Е.В., Райков Д.В., Кидибаев М.М., Шаршеев К., Сатыбалдиева М.К.

### АННОТАЦИЯ

Бул иште,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  жана  $\text{Cu}^{2+}$  кошулмалары кошулган жана рентген нуру менен нурландырылган жегич металлдардын татаал сульфаттарынын кристаллдарынын оптикалык жутуу (ОЖ) жана электрондук парамагниттик резонанс спектри изилденип, бул кошулмаларды мүнөздөөчү негизги спектроскопиялык турактуулар аныкталган.

Оптикалык жутуу, ЭПР жана  $K_{\alpha}$  -сызыкчаларынын химиялык жылышуу спектрлерин изилдоо менен, рентген нуру менен нурлантууда алты жана уч валенттуу хром беш валенттуу абалга өтөөрү кадимкисиз далилденди.

Кристаллдарды нурлантууда сульфаттык кристаллдардын тузулушунда негизги тузулуштук бирдик болгон  $\text{SO}_4^{2-}$  аннону бузулуп, натыйжада  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_2^-$  жана  $\text{O}_2^-$  ион-радикалдары пайда болоору көргөзүлдү. Бул парамагниттик борборлордун бузулушун активдөөчү энергиялары аныкталып, баардык кристаллдарда эң турактуу радикал болуп  $\text{SO}_3^-$ , ал эми эң эле тураксызы  $\text{SO}_2^-$  болоору аныкталды.

$\text{LiNaSO}_4$  кристаллынын температуранын өзгөрүшү менен байланышкан люминесценциясынын жана экзoeлектрондук эмиссия спектрлерин изилдөөнүн негизинде  $\gamma$ -нурдануусунун фонунда рентген нурдануусун өтчөөчү жылуулуклюминесценция жана жылуулукэкзoeлектрондук дози-

метрлер учун жумушчу зат, ушул эле кристаллдын негизинде жылуулук электрондорун бодуп чыгаруучу эмиттер учун жаңы жумушчу зат сунуш кылынды.

$\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$  кристаллынын негизинде  $\alpha$ -нурлануусун жана нейтрондорду каттоочу органикалык эмес сцинтилятор сунуш кылынып, бул кристаллдарды жогорку тыгыздыктагы энергияга ээ импульстук электрондордун агышын көргөзүү үчүн пайдалануу мүмкүнчүлүгү көргөзүлдү.

### ABSTRACT

In the work were investigated the spectra of optical absorption, of electronical paramagnetic resonance of crystal sulfates of alkaline metal ( $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li(K,Na)SO}_4$ ) activated with admixtures  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  and which were subjected to the action of X-ray radiation. There were determined the main spectroscopical constants of admixtures in these crystals.

By learning the spectra of optical absorption and chemical slide of X-ray  $\text{K}\alpha_1$ -lines synonymous setup, that X-ray transferred chromium from three and sixvalent position to fivevalent position.

It was shown, that anions  $\text{SO}_4^{2-}$  which are main structural units in the structure of sulfate, during the X-ray destructions as the result there appeared ion-radical  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_2^-$  and  $\text{O}_3^-$ . There were determined the energies of activation termic destructions of these paramagnetic centres. It was learned, that in all crystals the most stable are radical  $\text{SO}_3^-$ , but least stable of all  $\text{SO}_4^-$ .

There were discovered and investigated the spectra of thermostimulated luminescence and thermostimulated electrochromic emission of crystals  $\text{Li-NaSO}_4$ .

There were proposed new working matters for thermoluminescent and electrochromic dosimetry of X-ray on the photo  $\gamma$ -ray. There were pro-

posed new working matter for thermoelectronic emitter on the base of  $\text{LiNaSO}_4$ .

There were proposed, nonlimited scintillator on the base of  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$  for registration  $\alpha$ -ray and neutrons. There was shown the possibility of use these crystals for visual impulse of electronic dirms with the highest density of energy.

## АННОТАЦИЯ

В работе исследованы спектры оптического поглощения, электронного парамагнитного резонанса кристаллов сульфатов щелочных металлов ( $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li(K,Na)SO}_4$ ) активированных примесями  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  и подвергнутых действию рентгеновской радиации. Определены основные спектроскопические константы примесей в этих кристаллах.

Изучением спектров оптического поглощения, ЭПР и химического сдвига рентгеновских  $K_{\alpha}$ -линий однозначно установлено, что рентгеновское облучение переводит хром из трех- и шестивалентного в пятивалентное состояние.

Показано, что анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , являющиеся основными структурными единицами в структурах сульфатов, при облучении разрушаются, в результате образуются нон-радикалы  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_2^-$  и  $\text{O}_2^-$ . Определены энергии активации термического разрушения этих парамагнитных центров. Установлено, что во всех кристаллах наиболее устойчивыми являются радикалы  $\text{SO}_3^-$ , а наименее устойчивыми  $\text{SO}_2^-$ .

Обнаружены и исследованы спектры термостимулированной люминесценции и термостимулированной экзoeлектронной эмиссии кристаллов  $\text{LiNaSO}_4$ . Предложены новые рабочие вещества для термолюминесцентной и термоэкзоэмиссионной дозиметрии рентгеновского излучения на фоне  $\gamma$ -излучения. Предложено новое рабочее вещество для термоэкзoeлектронного эмиттера на основе  $\text{LiNaSO}_4$ .

Предложено, неорганический сцинтилятор на основе  $\text{LiKSO}_4\text{-Cu}^{2+}$  для регистрации  $\alpha$ -излучения и нейтронов. Показана возможность использования этих кристаллов для визуализации импульсных электронных пучков с высокой плотностью энергии.

**КАНЫБЕК ШАРШЕЕВ**

**РАДИАЦИОННЫЕ И ПРИМЕСНЫЕ ДЕФЕКТЫ В  
МОНОКРИСТАЛЛАХ СЛОЖНЫХ СУЛЬФАТОВ  
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

01.04.07 - Физика твердого тела

Автореферат диссертации на соискание ученой  
степени доктора физико-математических наук

Тех. редактор *Н.Б. Садыралиева*

Подписано в печать 19.01.2000г. Формат бумаги 60x84<sup>1/4</sup>к.

Объем 3,0 п.л. Тираж 110 экз. Заказ 020. Цена договорная

---

г. Бишкек, ул. Сухомятина, 20. ИЦ "Техник". Т. 42-14-55