

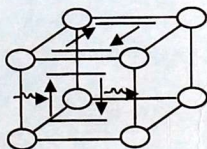
22.37
Н 30

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И КУЛЬТУРЫ
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

ОШСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

М.Ж. Жанибеков

**Радиационно-стимулированные
процессы в хромосодержащих
щелочно-галогидных
кристаллах**



Ош - 2003 г.

100

22.37
ИЗ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И КУЛЬТУРЫ
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

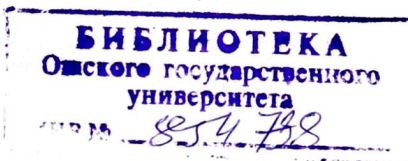
ОШСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

М.Ж. Жанибеков

**Радиационно-стимулированные
процессы в хромосодержащих щелочно-
галоидных кристаллах**

ИЧО

8594



Ош - 2003 г.

ББК 22.37
УДК 539.2/6
Ж-30

Рецензент: доктор физ.-мат. наук, проф. Б.А. Арапов
Научный редактор: доктор физ.-мат. наук, проф. А.С. Сопуев

Жанибеков М.Ж.

Ж-30 Радиационно-стимулированные процессы в хромосодержащих щелочно-галоидных кристаллах, ОшГУ, Бишкек-Ош, 2003, 185 с.

ISBN 9967-21-045-1

В монографии излагаются результаты исследования радиационно-стимулированных процессов в различных щелочно-галоидных кристаллах, содержащих ионы хрома, а также дополнительно легированных двухвалентными ионами металлов. Данные исследования выполнены автором совместно с сотрудниками научных лабораторий в Институте физики НАН Кыргызской республики (г. Бишкек), Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе (г. Санкт-Петербург), Ошском государственном университете (г. Ош). Рассматриваются механизмы взаимодействия примесей и собственных радиационных дефектов в кристаллах, изменение валентности анионной группы CrO_4^{2-} и примесных ионов.

Монография предназначена для научных работников, аспирантов и сотрудников, занимающихся исследованиями в области оптической и ЭПР-спектроскопии кристаллов и радиационной физики твердого тела.

Рекомендовано к изданию Ученым советом Ошского государственного университета.

Ж – 1604110000-02
I S B N – 9967-21-045-1

ББК 22.37
© Жанибеков М.Ж.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Многие из основных представлений физики твердого тела обязаны своим возникновением и развитием исследованиям ионных и, в частности, щелочно-галоидных кристаллов (ЩГК), которые имеют простые, хорошо изученные структуры и природу химической связи, что делает их очень удобными объектами для изучения различных физических свойств. Результаты, полученные при исследовании ЩГК, можно затем использовать при выяснении аналогичных вопросов для других типов кристаллов.

Однако интерес к их исследованиям объясняется не только этим, но и широким практическим применением ионных кристаллов в различных отраслях науки и техники. В настоящее время ионные кристаллы используются для изготовления призм и линз в инфракрасной (ИК) спектроскопии [1], дозиметров ионизирующих излучений [2], записи голографического изображения, изготовления ячеек памяти в вычислительных машинах, сцинтилляционных счетчиков [3-6]. Весьма перспективными оказались ЩГК с центрами окраски. На электронных центрах окраски в ЩГК созданы оптические квантовые генераторы (ОКГ), плавно перестраиваемые по частоте в ИК- области спектра [7-11].

Практическое применение кристаллов во многих случаях связано с использованием их оптических свойств и, поскольку оптические свойства в значительной мере зависят от наличия в кристаллах различного рода дефектов структуры, весьма важным является исследование точечных дефектов, образующихся в кристаллах при введении примесей и в результате действия ионизирующих излучений. Преднамеренное введение примесей в кристаллы и детальное исследование их различными методами, в частности методами ИК- спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) дает ценную информацию о состоянии примесных ионов и позволяет установить связи между важными для практики свойствами кристаллов и наличием примесей. Использование

облучения позволяет варьировать концентрацию дефектов в материалах в широких пределах в зависимости от интенсивности и длительности облучения, что дает возможность получать материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами, без изменения их химического состава.

ЩГК с примесными молекулярными анионами типа CrO_4^{2-} являются достаточно распространенными системами для изучения динамики дефектных кристаллов и вопросов матричной спектроскопии. В процессе исследования ЩГК с такими примесями необходимо решать вопросы о способах встраивания примесных молекулярных ионов в решетку кристаллов и компенсации избыточного заряда, радиационно-стимулированных превращениях, связанных с легирующими примесями и др. Все эти вопросы актуальны и в связи с выяснением перспектив практического применения данных примесных ЩГК. Так, ЩГК с молекулярными примесями могут служить для создания новых лазерных сред как сами по себе, так и при образовании в них центров окраски[7].

При исследовании ионов переходных групп с электронными конфигурациями $3d^n$ получено много экспериментальных данных [13-16], но следует отметить, что некоторые ионы этих групп, в том числе и рассматриваемые нами ионы пятивалентного хрома, сравнительно слабо изучены в ЩГК, в особенности методом ЭПР. По-видимому, это можно объяснить тем, что для хрома пятивалентное состояние является аномальным и известно лишь небольшое количества работ, в которых ионы хрома имеют такое состояние, причем все они неустойчивы при обычной температуре, и из них трудно получить монокристаллы. Поэтому при исследовании ионов Cr^{5+} в кристаллах эти ионы либо вводят в них преднамеренно, либо получают из других валентных состояний хрома в результате каких-либо физических воздействий, например, ионизирующим облучением, как в нашем случае.

При воздействии внешних факторов, в частности, рентгеновского или гамма – облучения, молекулярные центры в ЩГК могут претерпевать

превращения, при этом может происходить изменение симметрии данных центров. Однако механизм радиационно-стимулированных изменений молекулярного иона CrO_4^{2-} в ЩГК, кинетика, эффективность превращений центров и влияние их на образование радиационных дефектов, структура и физические свойства образуемых при этом новых центров еще не изучены.

Настоящая монография посвящена изучению физических свойств щелочно-галлоидных кристаллов, активированных ионами хрома и различными металлическими примесями, рассматриваются механизмы образования молекулярных центров, структура и симметрия комплексов, образующихся в кристаллах в результате ионизирующего излучения.

В первой главе на основе литературных данных дается подробный анализ оптических и парамагнитных свойств примесных ионов хрома и металлов, а также радиационных дефектов в различных хромосодержащих кристаллах.

Во второй главе описаны условия выращивания исследуемых кристаллов, методика приготовления образцов и проведения экспериментов, методы обработки полученных экспериментальных данных.

Третья глава посвящена исследованиям инфракрасных спектров поглощения кристаллов с примесью $\text{CrO}_4^{2-}, \text{Mn}^{2+}$ и их изменения в результате ионизирующего излучения, рассматривается симметрия примесных молекулярных центров.

В четвертой главе приведены результаты исследования спектров оптического поглощения кристаллов до и после рентгеновского облучения. Рассмотрена термолюминесценция кристаллов, исследована термическая и оптическая устойчивость различных центров.

Результаты исследования спектров ЭПР кристаллов, легированных ионами хрома и различными металлами рассматриваются в пятой главе. В ней также обсуждаются модели образующихся центров и локальная конфигурационная неустойчивость центров при изменении температуры.

Монография предназначена для студентов старших курсов физических, химических, физико-технических специальностей высших учебных заведений, аспирантов, научных работников и преподавателей, специализирующихся в области физики твердого тела, радиационной физики полупроводников и диэлектриков.

Автор выражает свою глубокую благодарность людям, которые в разной форме способствовали проведению работ по настоящей монографии и ее написанию. Это Президент НАН Кыргызской республики академик Жеенбаев Ж.Ж., ректор ОшГУ академик Мурзубраимов Б.М., директор ИФ НАН КР д. ф.-м. н., профессор Орозобаков Т.О., ректор ИГУ им. К. Тыныстанова, д.ф.-м.н., профессор Кидибаев М.М., проректор ОшГУ, д.ф.-м.н. профессор Арапов Б.А., к.ф.-м.н. доценты Акчалов Ш. и Тойчиев Н. Всем им моя искренняя благодарность, с пожеланиями здоровья и творческих успехов.

ГЛАВА I. ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДАМИ ИК – СПЕКТРОСКОПИИ, ЭПР И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ПРИМЕСЬЮ ИОНОВ ХРОМА

1.1. Инфракрасные спектры поглощения щелочно-галлоидных кристаллов с примесью ионов хрома

Известно, что для нелинейной молекулы, состоящей из N -атомов, число возможных колебаний определяется формулой $3N - 6$, следовательно, пятиатомный ион хромата может иметь 9 колебаний, которым по данным Накомото [15], соответствуют следующие частоты: $\nu_1(A_1)=847 \text{ см}^{-1}$ - частота симметричного растяжения Cr-O; $\nu_2(E)=348 \text{ см}^{-1}$ - дважды вырожденная мода, соответствующая изгибу Cr-O; $\nu_3(T_2)=884 \text{ см}^{-1}$ - трижды вырожденная мода, соответствующая асимметричному растяжению Cr-O; $\nu_4(T_2)=386 \text{ см}^{-1}$ - трижды вырожденная мода, соответствующая асимметричному изгибу Cr-O.

В работе [16] впервые исследованы ИК- спектры кристаллов KCl с примесями SO_4^{2-} и CrO_4^{2-} , а также кристаллов KCl: SO_4^{2-} , M^{2+} и KCl: CrO_4^{2-} , M^{2+} , где M^{2+} - двух валентные металлические примеси Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} и др. В области трижды вырожденного асимметричного колебания ν_3 иона CrO_4^{2-} в этой работе вместо одной полосы поглощения наблюдались четыре линии, а в спектрах кристаллов с примесью ионов SO_4^{2-} восемь линий. Это позволило авторам сделать вывод, во-первых, о снятии вырождения вследствие снижения симметрии примесных ионов в кристалле, и во-вторых, о наличии центров нескольких типов. Исследование температурных зависимостей ИК-спектров показало, что эти линии при нагревании ослабевают и появляются новые линии поглощения $\nu=909 \text{ см}^{-1}$ для иона CrO_4^{2-} и $\nu=1123 \text{ см}^{-1}$ для иона SO_4^{2-} , интенсивности которых растут с температурой. При достижении

температуры 600°C линии триплета окончательно исчезают и спектре остается одна линия. Этот процесс авторы объяснили термическим разрушением комплексов и возникновением изолированных ионов CrO_4^{2-} и SO_4^{2-} симметрией T_d .

В работе [17] Бережинский и др. рассматривают следующие возможные варианты внедрения иона CrO_4^{2-} в кубическую решетку:

1. Если ион CrO_4^{2-} встраивается в решетку кристаллов галогенидов калия, занимая положение аниона так, что связи Cr-O направлены вдоль диагоналей кубической ячейки, а компенсирующая заряд вакансия расположена не в непосредственной близости от этого иона, то он находится в совершенном кристаллическом окружении и сохраняет свою симметрию T_d .

2. В случае расположения вакансии по соседству в направлении $[110]$ создаются комплексы $\text{CrO}_4^{2-} V_a^+$, в которых ион CrO_4^{2-} имеет симметрию C_s .

3. Если заряд компенсируется ионом Me^{2+} , заместившим ион K^+ в первой координационной сфере, создаются комплексы $\text{CrO}_4^{2-} \text{Me}^{2+}$, в которых ион хромата имеет симметрию C_{2v} .

4. При расположении компенсирующего заряд иона Me^{2+} на месте K^+ во второй координационной сфере создаются комплексы, в которых симметрия иона хромата снижена до C_{3v} , но создание таких комплексов энергетически менее выгодно.

Авторы отмечают, что возможна одновременная реализация различных способов компенсации заряда и, следовательно, одновременное существование комплексов различного состава.

В широком температурном интервале исследованы в работах ИК-спектры кристаллов KCl и KBr с примесью тетраэдрических ионов CrO_4^{2-} , а также этих кристаллов [18-22], легированных дополнительно еще катионами Ca^{2+} . В предположении поляризации катионом Ca^{2+} связей Cr-O и изменения силовых постоянных валентного колебания ν_3 иона CrO_4^{2-}

авторы рассчитали спектры комплексов $\text{CrO}_4^{2-} \text{Ca}^{2+}$ симметрии C_{2v} и C_{3v} . Сравнение с экспериментом показало, что в кристаллах KCl и KBr с примесью $\text{CrO}_4^{2-} \text{Ca}^{2+}$ [20] основная часть ионов CrO_4^{2-} образует с Ca^{2+} комплексы симметрии C_{2v} , что вызывает расщепление трижды вырожденного колебания ν_3 . Обнаружено также подобие спектров $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-} \text{Ca}^{2+}$, и $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}$ и существенное различие между спектром $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ и $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}$. В последнем случае предположено образование комплекса между ионом CrO_4^{2-} и анионной вакансией.

В работе [23] авторы в области асимметричного валентного колебания $\nu_3(F_2)$ иона CrO_4^{2-} , внедренного в матрицы KBr и KCl , вместо одной полосы, характерной для симметрии T_d , наблюдали группу линий, что подтверждает предположение о понижении симметрии примесного иона. Наблюдаемые полосы при 853 см^{-1} в спектре $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}$ и 856 см^{-1} в спектре $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}$ идентифицируются как обусловленные колебанием $\nu_1(A_1)$, максимум при 878 см^{-1} для обеих матриц относят к колебанию $\nu_3(F_2)$. Группа полос при 878 , 925 и 945 см^{-1} в спектре кристалла $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}$ и при 878 , 922 и 934 см^{-1} в спектре кристалла $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}$ идентифицируется как компоненты колебания $\nu_3(F_2)$, расщепление которого обусловлено снижением симметрии вследствие образования комплекса $\text{CrO}_4^{2-} \text{M}^{2+}$.

Исследования электронно-колебательных спектров поглощения кристаллов с примесью полиатомных анионов при различных температурах позволяют установить состав и энергетическое строение центров абсорбции, выяснить характер изменения взаимодействия внутримолекулярных колебаний примеси с электронным переходом в этих центрах в зависимости от окружения. Такие исследования были проведены в работах [24-26]. Инфракрасные спектры поглощения монокристаллов KBr и KJ с примесью $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ измерены в работе [24] при температурах $300,80$ и 4°K . В ИК- спектрах обнаружены характерные полосы, соответствующие колебательным частотам иона CrO_4^{2-} , которые

обуславливают также электронно-колебательную полосу поглощения в области 330-400 нм. В работе [25] исследованы кристаллы KCl и KBr с примесями анионов CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , ReO_4^- , MnO_4^- . В спектре кристалла KBr при 77 К примесные полосы поглощения обнаруживали отчетливую вибронную структуру, среднее разделение между отдельными максимумами вибронной структуры составляло для CrO_4^{2-} приблизительно 790 см^{-1} . Авторы отмечали, что электронно-колебательные спектры абсорбции рассматриваемых анионов зависят от наличия и типа катионов Me^{2+} , вводимых в кристалл для зарядовой компенсации, при этом изменялась и величина расщепления вибронной структуры.

Исследования, проведенные в работе [27], показали, что в ИК-спектре щелочно-галогидных кристаллов высокой чистоты с примесью CrO_4^{2-} наблюдаются 5 линий в области частоты валентных колебаний ν_3 . Одна из этих линий отнесена к ионам CrO_4^{2-} в совершенном кристаллическом окружении, а 4 другие линии - к примесным центрам симметрии. При 600°C в колебательном спектре кристаллов увеличилась интенсивность линий, характерной для симметрии T_d , а остальные линии практически исчезали, так как при высокой температуре анионные вакансии передвигались дальше из ближайшего окружения CrO_4^{2-} .

Авторы работы [28] исследовали спектры ИК-поглощения облученных кристаллов KCl с примесью K_2CrO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Было установлено, что в обоих случаях примесь входит в кристалл в виде ионов хромата. В ИК-спектре кристаллов наблюдались 4 линии поглощения при $885, 907, 925$ и 936 см^{-1} . При рентгеновском облучении эти линии ослабевают, а полоса при 907 см^{-1} , которая обусловлена изолированными ионами CrO_4^{2-} полностью исчезает. Уменьшение интенсивности полос авторы объясняют возможностью изменения зарядового состояния хрома после облучения.

Электронные оболочки щелочноземельных металлов являются оболочками типа инертных газов [11], т.е. в предпоследнем квантовом

слое сформирована устойчивая группировка $S^2 P^6$ и имеют сферическое силовое поле. Поэтому, авторы [11] полагают, что их действие на молекулярные анионы подобны действию точечного заряда. Взаимодействие катионов с электронными оболочками не типа инертных газов (Co^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+}) с молекулярными связями анионов происходит специфически избирательным образом и это взаимодействие носит более ковалентный характер.

Максимумы ИК-полос поглощения молекулярных анионов XO_4^{2-} в большой степени зависят от ряда компонентов X^{VI} (где $X^{VI} = S^{6+}$, Cr^{6+} , Mo^{6+} и W^{6+}). По данным работы [12] частоты вырожденных колебаний ν_3 молекулярных анионов XO_4^{2-} понижаются в ряду SO_4^{2-} CrO_4^{2-} WO_4^{2-}

MoO_4^{2-} . Наибольший сдвиг наблюдается при переходе от SO_4^{2-} к CrO_4^{2-} и составляет около 300 см⁻¹. Следует отметить, что с изменением катионов матрицы в ряду Cs^+ Rb^+ K^+ положения максимумов ИК-полос поглощения смещаются в высокочастотную сторону [14]. Учитывая, что в такой же последовательности возрастает и поляризующая сила этих катионов, обнаруженные изменения частоты авторы [14] интерпретировали как результат преимущественно ионного характера взаимодействия между катионами щелочных металлов (ЩМ) и анионами XO_4^{2-} .

По сравнению с кристаллическими матрицами, где симметрия примесных молекулярных анионов XO_4^{2-} изменяется вследствие возмущения их катионами - зарядокомпенсаторами, в расплавах и растворах щелочно-галогенидных солей эти анионы сохраняют свою симметрию T_d , так как ионы мало деформируются и сохраняют свою конфигурацию [13].

Если кристаллы, содержащие ионы XO_4^{2-} , дополнительно легировать катионами Me^+ их ИК-спектры поглощения существенно отличаются от спектров кристаллов с примесью XO_4^{2-} , Me^{2+} . В спектре инфракрасного поглощения кристаллов $KBr : CrO_4^{2-}$, Ag^+ в области трижды вырожденного колебания ν_3 обнаруживаются не три, а две полосы поглощения, что

является свидетельством частичного снятия вырождения колебательных уровней ионов CrO_4^{2-} при ассоциации с катионами Ag^+ [13]. Рассматривая различные положения катиона Ag^+ в кристаллической решетке, авторы говорят о наиболее вероятном расположении иона Ag^+ в междоузлии на оси III кристалла и при этом приходят к выводу о возможности двух структурно-неэквивалентных положений катиона Ag^+ на этой оси. В рассматриваемых случаях симметрия иона CrO_4^{2-} понижается до C_{3v} . В таблице 1.1. приведены частоты колебаний комплексов:

Таблица 1.1.

ИК-полосы поглощения иона CrO_4^{2-} в галогенидах калия и их отнесения.

Кристалл	Максимумы полос (в. см^{-1}) и их отнесение									Литер.
	$\nu_1(A_1)$	$\nu_3(B_1)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_3(A_1)$	$\nu_3(B_2)$	$\nu_3(A')$	$\nu_3(A')$	$\nu_3(A')$	$\nu_3(A'')$	
KCl:CrO ₄ ²⁻	860	881	913	929	944	889	896	896	939	[27]
KCl:CrO ₄ ²⁻ , Ca ²⁺	860	888	909	927	938	-	-	-	-	[19]
KCl:CrO ₄ ²⁻	856	878	-	925	945	-	-	-	-	[23]
KCl:CrO ₄ ²⁻ , Sr ²⁺	859	887	909	928	942	-	-	-	-	[20]
KBr:CrO ₄ ²⁻	853	878	-	922	934	-	-	-	-	[23]
KBr:CrO ₄ ²⁻	856	879	907	924	937	888	894	894	927	[27]

1.2. Исследования методом ЭПР ионов пентавалентного хрома в монокристаллах.

Ионы пентавалентного хрома в монокристаллах методом ЭПР впервые исследованы в работе [34]. В спектре ЭПР кристалла сподюзита $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ с примесью CrO_4^{3-} , зарегистрированном при температуре жидкого азота, была обнаружена интенсивная центральная линия с четырьмя более слабыми линиями сверхтонкой структуры (СТС). Исследование угловых зависимостей обнаруженных линий ЭПР при вращении кристалла вокруг кристаллографических осей показало, что в структуре кристалла есть два типа парамагнитных центров, геометрически идентичных, но отличающихся ориентацией относительно осей кристалла. У этих центров g -тензоры являются аксиальными, а симметрия A -тензора ниже аксиальной.

Исследование спектров ЭПР апатитов, содержащих ионы Cr^{5+} , было проведено при различных температурах в работах [35-36]. В кристаллах хлорапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{Cl}$ [35] изучение термической зависимости линий ЭПР показало, что эти кристаллы при температуре выше 200°C имеют гексагональную ($P6_3/m$), а ниже 200°C - моноклинную структуру ($P2_1/n$), при этом парамагнитные центры, связанные с ионами пентавалентного хрома занимают три неэквивалентных положения. В работе [36] исследовались кристаллы фторапатита с примесью Cr^{5+} , причем сигналы ЭПР наблюдались только при низких температурах. При температуре жидкого азота (ТЖА) в спектре ЭПР наблюдалась широкая линия, которая при 4,2 К расщеплялась на три узкие линии. Авторы приписывают данные линии трем неэквивалентным центрам А, В, С, представляющим собой тетраэдры CrO_4^{3-} . Подобно хлорапатиту, при определенной температуре в интервале 4,2-77 К в кристаллах фторапатита так же происходит фазовый переход.

В отличие от результатов [36] в работе [37] в спектре ЭПР примесных кристаллов фторапатитов наблюдались только 2 типа центров, связанных с ионами пятивалентного хрома. Значения g -тензора для обоих центров близки друг к другу отличаются от приведенных в работе [36]. Анализируя полученные результаты, авторы приходят к выводу, что центр I образован внедрением Cr^{5+} в позицию иона P^{5+} в тетраэдре PO_4^{3-} , а второй центр образован при замещении ионами Cr^{5+} свободных узлов в кристалле. На основе экспериментальных данных авторы заключают, что в интервале температур от 240 К до 4,2 К кристалл не претерпевает фазовых превращений и при понижении температуры его структура остается гексагональной.

Исследования спектров ЭПР ионов Cr^{5+} , внедренных в кристаллы сподюзитов и апатитов, показали, что симметрия иона CrO_4^{3-} в этих кристаллах ниже тетраэдрической, причем в апатитах наблюдается большее отклонение от аксиальной симметрии, чем сподюзите. Это приводит к большему примешиванию орбитали $d_{x^2-y^2}$ к основной d_z^2 -орбитали и обуславливает значительный отрицательный сдвиг компонент g для связанных с ионами Cr^{5+} центров в апатитах.

У исследованных в работе [30] кристаллов рутила с ионами Cr^{5+} был обнаружен спектр ЭПР, состоящий при произвольной ориентации образца в магнитном поле из довольно узких линий (приблизительно 3 э.), сливающихся в одну при ориентации $\text{H} \parallel \text{C}$, которые имели по 4 спателлита; интенсивности последних соответствуют содержанию изотопа Cr^{53} ($J=3/2$) в природном хrome (9,53 %). Спектр описывался ромбическим спин-гамильтонианом.

В дальнейшем ЭПР иона Cr^{5+} в октаэдрическом окружении был исследован в монокристаллах анатаза [38]. Спектр ионов пятивалентного хрома в анатаза появляется только после рентгеновского облучения при температуре 77 К и последующего нагревания образца до комнатной температуры. До облучения наблюдались сигналы ЭПР ионов Cr^{3+} ,

которые при рентгенизации не изменялись. Появление пентавалентного хрома авторы объясняют перераспределением электронов в решетке под действием рентгенизации при нахождении в исходном кристалле ионов Cr^{6+} или Cr^{4+} . Авторы работы полагают, что наиболее вероятным положением для ионов Cr^{5+} в решетке анатаза являются узлы Ti^{4+} , находящиеся в искаженном октаэдрическом окружении атомов кислорода.

Спектр ионов CrO_4^{3-} в кристаллах шеелита CaWO_4 исследован в работах [39-40]. При температуре жидкого азота он представляет собой широкую анизотропную линию. Измерения, проведенные при температуре жидкого гелия, обнаружили линии сверхтонкой структуры, характерные для Cr^{53} . При увеличении в образцах содержания Cr^{53} интенсивность этих линий увеличивалась в несколько раз.

В работе [41] были исследованы спектры ЭПР ионов Cr^{3+} и Cr^{5+} в ванадате натрия (NaVO_3). Спектр ЭПР ионов пентавалентного хрома обладал достаточной интенсивностью лишь при 77К и состоял из центральной интенсивной линии и четырех не полностью разрешенных сателлитов. По отношению к центральной линии, обусловленной четырьмя изотопами хрома, интенсивность каждой из боковых линий составляла приблизительно 1/50, что согласуется с относительным содержанием изотопа Cr^{53} (спин ядра 3/2). Этот спектр описывался спин гамильтонианом осевой симметрии со следующими значениями параметров: $g_{\parallel} = 1,897 \pm 0,002$; $g_{\perp} = 1,983 \pm 0,002$; $|A| = (36,6 \pm 1,5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $|B| = (6,9 \pm 1,5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Ориентация осей спектра и наличие 2 магнитно-неэквивалентных позиций указывают на замещение ионами Cr^{5+} пентавалентного ванадия в тетраэдрах. Соотношение компонент g-тензора ($g_{\parallel} < g_{\perp}$) позволяет предположить, что основному состоянию соответствует орбиталь $d_{x^2-y^2}$.

Грунин и др. исследовали ЭПР монокристаллов V_2O_5 с примесями Cr и W [42]. В спектре ЭПР пятиокиси ванадия с примесью Cr_2O_3 наблюдались сигналы от ионов Cr^{3+} и Cr^{5+} . В данном случае ионы Cr^{5+}

замещали пентавалентный ванадий в тригональной кислородной бипирамиде с симметрией C_3 . Все линии спектра Cr^{5+} дополнительно были расщеплены взаимодействием с соседними ядрами ванадия. Полученные результаты рассматривались в рамках модели парамагнитного центра, образованного неспаренным электроном, локализованным в цепочке V-O-C.

Исследование гамма-облученных монокристаллов хромата калия было проведено в работе [43]. В K_2CrO_4 после облучения при $T=77$ К образуются центры CrO_4^- и CrO_4^{3-} . В результате анализа спектра ЭПР, соответствующего иону CrO_4^{3-} , получены следующие значения g-фактора: $g_{xx}=1,9776$; $g_{yy}=1,9539$; $g_{zz}=1,9281$.

Образование парамагнитных дефектов CrO_3Cl^{2-} , CrO_4^{3-} , CrO_3^- , содержащих ионы пентавалентного хрома, в облученных монокристаллах $K_2Cr_2O_4$ и K_2CrO_3Cl рассматривается в работах [44-45]. В спектре облученного при комнатной температуре монокристалла K_2CrO_4 наблюдаются сигналы от 2 геометрически неэквивалентных типов ионов CrO_4^{3-} , с шириной линий ЭПР 3-8 э. При температуре 108 К Главные значения g-тензора равны: $g_{xx}=1,9337$; $g_{yy}=1,9414$; $g_{zz}=1,9762$. Ионы CrO_3Cl^{2-} обнаружены в облученных кристаллах K_2CrO_3Cl , причем обусловленные ими линии ЭПР, наблюдались вплоть до комнатной температуры. Установлено, что в кристаллической решетке имеется 4 не эквивалентных иона CrO_3Cl^{2-} , в которых ион пентавалентного хрома взаимодействует с ионами хлора ($J=3/2$). В случае облучения при комнатной температуре в обоих вышеназванных матрицах образуется также парамагнитный дефект CrO_3^- , который имеет приблизительно равные значения g-тензора.

Авторы работы [45] полагают, что ионы CrO_3^- образуются в результате отрыва ионов кислорода и хлора в монокристаллах K_2CrO_4 и K_2CrO_3Cl соответственно из групп CrO_4^- и CrO_3Cl , причем в

БИБЛИОТЕКА
Омского государственного
университета

854.738

парамагнитном дефекте CrO_3^- ионы пятивалентного хрома находятся в тетраэдрическом поле с сильной тригональной компонентой.

Однако этот вывод опровергается результатами теоретических расчетов, выполненные Ванкикеном и др. [46], в которых они рассчитали параметры спин-гамильтониана системы $3d^1$ в тетраэдрическом поле с тригональным искажением. Авторы показали, что парамагнитный центр, обнаруженный в работе [45], не является ионом CrO_3^- и считают, что удаление кислородного лиганда из группы CrO_4^{2-} приводит к перестройке к кристаллической решетке, в результате которой первоначально более удаленный атом кислорода восстанавливает 4-координатную группу CrO_4^{3-} .

Авторы [47] исследовали спектры ЭПР монокристаллов фенакита Be_2SiO_4 с примесью Cr_2O_3 . После проведенного рентгеновского облучения, при температурах 4,2 К и 77 К были зарегистрированы спектры иона SiO_4^{3-} , а также интенсивная линия, обусловленная ионом хрома. При 77 К наблюдаются спектры 3 геометрически неэквивалентных типов ионов хрома, для которых направления главных осей g-тензора отличаются друг от друга на 120° . Анализируя спектры ЭПР ионов хрома в различных валентных состояниях в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении, авторы заключили, что ионы хрома замещают ионы Be или Si и наблюдаемые линии обусловлены ионами пятивалентного хрома.

В работе [64] в спектре ЭПР облученных монокристаллов бихромата калия наблюдался довольно сложный спектр. После кратковременного отжига при 120°C спектр упрощается и состоит из центральной интенсивной линии и четырех линий сверхтонкой структуры. Авторы полагают, что эти линии обусловлены ионами Cr^{5+} , при этом центральная линия связана с четными изотопами хрома, ядра которых не обладают магнитным моментом, а четыре линии сверхтонкой структуры обуславливаются взаимодействием спина неспаренного электрона с ядрами изотопа Cr^{53} , у которых имеется малый магнитный момент и спин 3/2.

Исследование спектров ЭПР кристаллов $K_2Cr_2O_7$, облученных гамма лучами, проведено в работе [48]. Здесь также наблюдался довольно сложный спектр, состоящий из интенсивных и слабых линий. Установлено, что в результате облучения из иона $Cr_2O_7^{2-}$ образуются радикалы CrO_4^{3-} , которым в работе приписаны интенсивные сигналы ЭПР, определены главные значения g -тензора для этих центров (см. таблицу). Слабые линии спектра не были интерпретированы.

В работе [50] были проведены исследования кристаллов KCl , выращенных из расплавов с добавлением K_2CrO_4 и $K_2Cr_2O_7$. Установлено, что в обоих случаях примесь входит в кристалл в виде хромата. После рентгеновского облучения при 77 К наблюдаются анизотропные спектры ЭПР, которые в положении $H \parallel [100]$ состоят из двух линий с соотношением интенсивностей 2:1 и четырех эквидистантных линий СТС. Сделан вывод, что данные линии обуславливаются парамагнитными центрами CrO_4^{3-} с моноклинной локальной симметрией C_s , избыточный отрицательный заряд которых компенсируется анионной вакансией.

ЭПР - исследование кристаллов KCl с примесью CrO_4^{2-} и Ca^{2+} было проведено в работе [51]. После рентгеновского облучения кристаллов при низкой температуре были обнаружены примесные центры, представляющие собой комплексы CrO_4^{3-} с ионами двухвалентного металла и анионной вакансией. Были рассчитаны главные значения g -тензора, причем наблюдалось соотношение $g_z > g_x > g_y$. Предполагается, что хром в комплексах находится в несколько сжатом тетраэдре и основное состояние $3d^1$ электрона иона Cr^{5+} является d_z^2 орбиталь. Главные значения g -и A -тензоров, вычисленные в вышерассмотренных работах, приведены в таблице 1.2.

В работе [52] на примере двухэлектронного центра с двумя близкими электронными уровнями показано, что их вибронное взаимодействие может с понижением температуры генерировать локальный структурный фазовый переход, при котором конденсируется мягкий по частоте

сужающийся резонанс (пакет кристаллических колебаний определенной симметрии со свойствами центрального пика), могут возникать локальные частоты, уменьшающиеся с температурой.

П.Г.Баранов с сотрудниками [53] впервые экспериментально обнаружили температурную зависимость локального центра в интервале температуры от 4 до 300 К и провели исследование локального фазового перехода на примере парамагнитных центров в кристалле KCl. Методом ЭПР была обнаружена последовательность двух локальных фазовых переходов для парамагнитного центра Mn^{2+} . В результате ЛФП при понижении температуры центр испытывал скачкообразное понижения локальной симметрии $O_h \rightarrow C_{4v}$, $C_{4v} \rightarrow C_{3v}$. В области обоих ЛФП регистрировались спектры ЭПР, которые соответствуют обоим фазам локального центра, между которыми происходил переход. Предложена модель ЛФП, которая основывается на вкладе мягкой квазилокальной моды с частотой, которая уменьшается с уменьшением температуры.

Параметры спин-гамилтониана для ионов пятивалентного хрома в монокристаллах

Кристалл	Т, К	g-тензоры			A-тензоры			Литература
		g _z	g _y	g _x	A _z	A _y	A _x	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ca ₂ PO ₄ Cl	77	1,9936	1,9498	1,9498	7,6	19	22,7	34
Ca ₅ (PO ₄) ₃ Cl	4,2	1,979	1,946	1,933				35
Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	4,2	1,9906	1,9624	1,9624				36
Ca ₅ (PO ₄) ₃ Cl	4,2	1,980	1,950	1,949				37
Рутил α-TiO ₂	4,2	2,105	1,976	1,962	37,7	24,3	27,4	30
Анатаз β-TiO ₂	77	1,935	1,968	1,949	38,7	14,3	9,7	38
CaWO ₄	20	1,988	1,943	1,943				40
NaVO ₃	77	1,943	1,983	1,983				41
V ₂ O ₅	77	1,948	1,975	1,975				42
K ₂ CrO ₄	10	1,9776	1,9539	1,9281				43
K ₂ CrO ₄	108	1,9078	1,9606	1,9879				44

K_2CrO_3Cl	108	1,9055	1,9879	1,9816				45
Be_2SiO_4	77	1,9929	1,9581	1,9505				47
$K_2Cr_2O_7$	295	1,972	1,963	1,963				48
$K_2Cr_2O_7$	77	1,9465	1,9708	1,9708				48
$K_2Cr_2O_7$	300	1,9814	1,9658	1,9572				49
$KCl:CrO_4^{2-}$	77	1,967	1,953	1,948				28
$KCl:CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$	77	1,966	1,948	1,938				51

В работах [54-55] изучено влияние примесей (O, S и Se) на параметры спин-гамильтониана комплексов иона Cr^{5+} . Сделан вывод, что замена донорного атома в ряду O - S - Se приводит к уменьшению СТС и увеличению g- фактора, при этом комплексы с одинаковыми атомами имеют близкие параметры.

Усманов [56] впервые в растворах комплексов, содержащих ионы Cr^{5+} и Mo^{5+} обнаружил, что главные оси g-тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия A не совпадают. Полученные результаты позволяют судить о симметрии локальных электрических полей, в которых находятся ионы Cr^{5+} и Mo^{5+} .

Абдрашитова и Ходаковская [57,58] исследовали особенности спектров ЭПР хрома и титана в магниевом-алюмосиликатных и литиевосиликатных стеклах. Они обнаружили, что в магниевом-алюмосиликатных стеклах интенсивность сигналов ЭПР ионов Cr^{5+} и Ti^{3+} зависит от концентрации Cr_2O_3 . При малых концентрациях Cr_2O_3 наблюдаются сигналы только от Ti^{3+} . С увеличением концентрации Cr_2O_3 в спектре ЭПР исчезают линии, соответствующие Ti^{3+} , и наблюдаются сигналы от Cr^{5+} . Такая концентрационная зависимость объясняется следующим образом. При малых концентрациях Cr_2O_3 ионы хрома в стекле находятся в шестивалентном состоянии (Cr^{6+}) и располагаются вдали от ионов титана Ti^{3+} . При возрастании концентрации Cr_2O_3 ионы Cr^{6+} внедряются в структурную сетку стекла в непосредственной близости от Ti^{3+} , образуя хромотитановые комплексы. Cr^{6+} являются более сильным окислителем, поэтому отбирает электроны у Ti^{3+} . При этом Cr^{6+} восстанавливается до Cr^{5+} .

Изучение спектров ЭПР хрома в литиевосиликатных стеклах показывает, что интенсивность и форма линии иона Cr^{5+} зависит не только от концентрации Cr_2O_3 , но и от содержания Li_2O в составе стекла.

Константинеску и др. [59] исследовали методом ЭПР поликристаллические соединения хроматов аммония и калия, облученные нейтронами и гамма-лучами. Облученное поликристаллическое соединение $(NH_4)_2CrO_4$ дает относительно узкий спектр ЭПР с асимметричной линией, которая наложена на более широкую симметричную линию. Узкий сигнал с параметрами $g_{||} = 1,936 \pm 0,005$, $g_{\perp} = 1,996 \pm 0,005$ приписан иону Cr^{5+} , образованному в результате облучения, а широкая линия с $g=1,98$ и полушириной $\Delta H = 1000$ Э отнесена к иону Cr^{5+} , образованному в этом же процессе.

При облучении поликристаллического $K_2Cr_2O_7$ наблюдается асимметричная линия с $g_{||} = 2,006 \pm 0,001$ и $g_{\perp} = 2,006 \pm 0,001$. Эта линия приписана радикалу типа CrO_3^- . Сигналы, соответствующие ионам Cr^{5+} и Cr^{3+} , не наблюдается. Сравнивая спектры ЭПР образцов $(NH_4)_2CrO_4$ и K_2CrO_4 , авторы пришли к выводу, что образующиеся при облучении ионы NH_4^+ оказывают восстанавливающее действие на ионы Cr^{6+} , в результате которого в соединении $(NH_4)_2CrO_4$ образуются центры Cr^{3+} и Cr^{5+} .

Спектры ЭПР ионов Cr^{5+} в кристаллах типа KH_2PO_4 изучены в работах [33-39]. Мюллер и др. [63] методом ЭПР исследовали влияние фазового перехода на спектры иона Cr^{5+} в монокристаллах KH_2PO_4 (KDP) и KH_2AsO_4 (KDA). В этих кристаллах ионы Cr^{5+} замещают пятивалентные P и As. В параэлектрической фазе обнаруживается одиночная линия,

которая расщепляется вблизи температур T^* , превышающих примерно на 50-100 градусов температуру фазового перехода (T_c). Понижение температуры от T^* до T_c и ниже не приводит к изменениям спектра ЭПР. При комнатной температуре спектр описывается спин-гамильтонианом аксиальной симметрии, а при температуре ниже T^* спектр становится ромбическим (см. табл. 1.2). При дейтерировании образцов наблюдается аналогичная зависимость. Появление низкосимметричных комплексов при температуре ниже T^* связано с образованием кластеров [63,64,66]. Интересно отметить, что в исследованных веществах обнаружена переходная область температур шириной примерно 5 К, в которой одновременно наблюдаются спектры пара- и сегнетофазы, что свидетельствует о присутствии кластеров в парафазе. В КДА и ДКДА кластеры возникают при $T^* = T_c + 110$ К, в КДР и ДКДР при $T^* = T_c + 60$ К.

Исследование взаимодействий между ионами Cr^{5+} и окружающими протонами методом ДЭЯР в кристаллах KH_2AsO_4 [62] показывает, что в ближайшем окружении парамагнитного иона находятся 4 протона, причём 2 из них расположены близко к центральному иону и сильнее связаны с орбиталями $\alpha_{(x-y)}$ на которых локализованы неспаренные $3d^1$ - электроны. В параэлектрической фазе происходит переориентация, обусловленная двумя типами движения: перемещением протона из ближнего положения в дальнее и наоборот, либо перемещением сразу двух протонов из ближнего положения в дальнее.

1.3. Термостимулированная люминесценция исследованных щелочно-галогидных кристаллов

Данные об исследованиях термостимулированной люминесценции щелочно-галогидных кристаллов, содержащих примеси в виде молекулярных ионов, в частности, CrO_4^{2-} , в литературе отсутствуют. Поскольку в выбранных для исследования кристаллах второй примесью

являются ионы Me^{2+} , в основном приводятся данные о ТСЛ кристаллов, содержащих двухвалентные катионы.

Метод кривых ТЛ, как метод исследования спектра локальных уровней захвата, был применен М.Л.Кацем [67] для исследования свечения облученных при температуре жидкого воздуха кристаллов каменной соли и в работе впервые говорится о возможности применения ТЛ для исследования не только электронных, но и дырочных уровней захвата.

В работах Ч.Б. Лушика [68, 70] рассматриваются случаи произвольного соотношения между вероятностями повторного захвата и рекомбинации. Авторами работ разработан метод термического обесцвечивания, основанный на измерении зависимости коэффициента поглощения в максимуме полосы поглощения центров захвата от температуры при нагревании возбужденного кристалла. Данный метод применим как для уровней захвата одной глубины, так и для нескольких уровней захвата, различающихся по глубине [69,70]. Радиационное возбуждение ШГК при 300 К ведет к накоплению различных радиационных дефектов (F^- , F_2^- , V_2^- , V_3^- - центров), которые дают пики ТЛ при нагревании выше 300 К. ТЛ облученных при 300 К кристаллов КСl состоит из нескольких перекрывающихся термопиков. По данным работ [71,72], пик ТЛ в области 400 К обусловлен разрушением дырочных центров окраски (V_2^- -центров). В пользу такого отнесения свидетельствует тот факт, что в этой области температур исчезает полоса поглощения при

5,3 - 5,4 эВ. Согласно [66], спектр ТЛ в районе 400 К имеет максимум при 2,8 эВ (443 нм), что совпадает по спектральному составу с α - люминесценцией, наблюдаемой при возбуждении в α - полосе поглощения. Такая же люминесценция наблюдается при фотовозбуждении КСl в области междузонных переходов, когда дырки рекомбинируются с электронами F^- -центров [40]. Авторы [75,76] связывают термопики, расположенные выше 450 К с деформационными эффектами.

Существование нескольких пиков ТЛ кристаллов КСl обусловлено, вероятно, наличием нескольких типов V_2 – и V_3 -центров, которые отличаются ближайшим окружением, что может быть причиной их различной зависимости от температуры. [77]. Однако различие в ближайшем окружении не проявляется в спектре оптического поглощения, так как спектры поглощения V_2 – и V_3 -центров определяются их квазимолекулярной структурой [71,78].

Авторы [79,80] на кривой ТЛ облученных при 90К и нагретых до комнатной температуры кристаллов КСl зарегистрировали термопик при 380К и отнесли его к V_2 -центрам, потому что спектральный состав свечения в этом термопике соответствовал α -люминесценции, которая возникает при рекомбинации с F -центрами дырок, освободившихся из разрушившихся V_2 -центров.

В работе Анненкова Ю.М. и др.[81] исследована ТЛ кристаллов КСl при изменении типа возбуждающей радиации. При этом были зарегистрированы своеобразные особенности. У рентгенизованных кристаллов пики ТЛ имели в два раза большую полуширину и максимум располагался при более высоких температурах по сравнению с кристаллами, облученными электронным пучком. Авторы полагают, что такое поведение пиков ТЛ обусловлено наложением нескольких процессов, связанных с отжигом центра окраски различной термической стабильности. При этом низкотемпературную составляющую они связывают с отжигом V_2 -центров, которые преобладают над V_3 -центрами у образцов, облученных электронным пучком, а высокотемпературную составляющую - с разрушением V_3 -центров, преобладающими в рентгенизованных кристаллах..

В работе Л.Г.Григорьева [83] было показано, что отжиг облученных при 300К ионизирующей радиацией ЩГК сопровождается обесцвечиванием в соответствующих полосах поглощения и ТЛ. Термически наиболее устойчивыми центрами являются F -центры, их

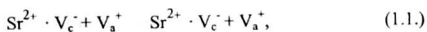
термический отжиг носит многостадийный характер, и последняя стадия отжига в кристаллах KCl наблюдается при температуре 520К. На основании проведенных исследований авторы заключили, что ТЛ возникающая на высокотемпературной стадии отжига радиационных дефектов, обусловлена ионными процессами (делокализацией и диффузией ионов атомов, вакансий). В работе [84] также отмечается многостадийный характер термического обесцвечивания F -центров .

При исследовании облученных кристаллов NaCl и NaCl : Tl И.А. Парфианович и др. [85] на кривых ТЛ наблюдали два явно выраженных термопика. Прогрев до 373 К уничтожает первый термопик, при этом незначительно уменьшается F₂ -полоса. Воздействие на NaCl светом из области F -полосы приводит к исчезновению первого термопика, однако F₂ -полоса при этом не изменяется. У кристаллов NaCl : Tl при стимуляции светом в диапазоне 400-800 нм обнаруживалась только F -полоса, но при нагревании до 373К появлялась полоса, совпадающая с F₂-полосой. По-видимому, в этом температурном интервале одновременно происходит образование и разрушение F₂ -центров, причем оба процесса носят ионный характер. Рассмотренные данные привели к выводу о том, что первый пик не связан с F₂ -центрами, потому что термическое разрушение F - и F₂ -центров происходит в одном и том же температурном интервале.

Рентгенизация ЦГК, содержащих примеси ЦЗМ и редкоземельных элементов, таких как Sm²⁺, Eu²⁺ и Yb²⁺, приводит к образованию Z₁-центров окраски. Эти центры проявляются в спектре ТЛ. Например, в спектре ТЛ кристаллов, содержащих ионы Ca²⁺ наблюдаются три термопика - при температурах около 355, 380 и 453 К [86]. После обесцвечивания F -светом пик при 380К усиливается, а пик 453К ослабляется. Изучение спектров поглощения показало, что F -полоса при этом расширяется и смещается в длинноволновую сторону, что свидетельствует об образовании Z₁ -центров. На основании полученных результатов авторы заключили, что термопик при 380 К обусловлен

разрушением Z_1 -центров, а термопик при 453К - F -центров. Аналогичные результаты были получены ранее в работе [87] .

Автор [54] исследовал процесс создания Z_1 -центров в кристаллах $KCl : Sr^{2+}$ и предположил, что мигрирующим элементом при образовании Z_1 -центров в процессе F -обесцвечивания является анионная вакансия V_a^+ , т.е. z -центр образуется при подходе анионной вакансии V_a^+ к примесно-вакансионному диполю $Sr^{2+} \cdot V_c^-$ с последующим захватом электрона по реакциям



Не исключено, что диффузия примеси также играет определенную роль в создании Z_1 -центров окраски [89].

В отличие от результатов, полученных в работах [86,87], Поде и др. [90] на кривых ТЛ γ -облученных микрокристаллических порошков $KCl : Ca^{2+}$ наблюдали только два термопика, расположенных при температурах 380 и 440К. F -обесцвечивание привело к усилению термопика при 380К и ослаблению термопика при 440К. Авторы считают, что первый термопик (380К) обусловлен терморазрушением Z_1 -центров, а второй (440К) - F -центров.

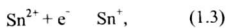
Окружающая атмосфера также оказывает определенное влияние на интенсивность и положение термопиков .Как показывают исследования, проведенные в работе [91] , измерение ТЛ кристаллов $NaCl$ в атмосфере, обогащенной газами O_2 , CO_2 , N_2 по очереди, не оказывает заметного влияния на характер ТЛ, а при измерении в атмосфере, насыщенной водяными парами, термопики резко ослабляются и смещаются в высокотемпературную сторону. Основываясь на полученных результатах, автор считает, что при вакуумировании происходит десорбция молекул воды из кристалла и некоторое расширение кристаллической решетки, вследствие чего происходит усиление термопиков и их смещение в

низкотемпературную сторону.

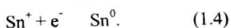
Радхакришна и Нараянан [92] исследовали спектры поглощения, ТЛ и ЭПР облученных кристаллов RbCl с примесью Cd^{2+} . В спектре ТЛ чистого кристалла авторы наблюдали два термопика -358 и 383K , которые они приписали терморазрушению F-центров. Добавление примеси Cd^{2+} приводит к ослаблению этих термопиков и появлению высокотемпературного термопика при 418K . В спектре поглощения облученных кристаллов $\text{RbCl} : \text{Cd}^{2+}$ наблюдаются полосы поглощения при 255 , 295 и 300 нм. Первые две полосы исчезают при нагревании до 370K , а третья - до 470K . Обнаруженная в спектре ЭПР облученных кристаллов изотропная линия поглощения со СТС также отжигается при нагревании до 470K . Подобная изотропная линия ЭПР-поглощения была обнаружена на кристаллах $\text{NaCl} : \text{Cd}^{2+}$ [59] и была приписана Cd^{2+} -центрам. Сопоставляя полученные результаты, авторы [92] заключили, что полоса поглощения при 300 нм, термопик при 470K и изотропная линия ЭПР обусловлены Cd^{2+} -центрами.

Спектры ТЛ облученных при 100K кристаллов $\text{KCl} : \text{Ag}^+$ и $\text{RbCl} : \text{Ag}^+$ были исследованы Г.К. Золотаревым [94,95]. Термопик при 370K на кривой ТЛ кристаллов $\text{KCl} : \text{Ag}^+$, по мнению автора [94], обусловлен термическим разрушением E-центров, т. е. рекомбинацией электронов e^- , освободившихся из E-центров, с дырками, локализованными на Ag^+ -центрах.

Изменение валентного состояния примесного иона при рентгенизации и излучение света в процессе нагревания наблюдались на кристаллах $\text{RbCl} : \text{Sn}^{2+}$ [96,97]. При рентгенизации ионы Sn^{2+} захватив электроны e^- , могут переходить в Sn^+



а также в атомарное состояние



В спектре ТЛ рентгенизованных кристаллов $\text{RbCl} : \text{Sn}^{2+}$ были обнаружены термопики, расположенные при температурах 386 и 414К. После F-обесцвечивания появляется еще один термопик при 437К. По предположению авторов при F-обесцвечивании часть электронов, освободившихся из F-центров, могут быть захвачены примесными ионами (реакции аналогичны 1.3 и 1.4). При нагревании дырочные центры становятся подвижными и могут рекомбинировать с электронами примесных центров, излучая ТЛ-свечение. Как утверждают авторы, термопик при 437К связан с этими центрами.

Однако не все примеси в кристаллах создают дополнительные уровни захвата для электронов (дырок). К примеру, в спектре термолюминесценции кристаллов RbCl , легированных двухвалентным европием дополнительные термопики не наблюдаются, происходит только рост интенсивности термопиков [98]

ГЛАВА 2. СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1. Выращивание примесных щелочно-галогидных кристаллов.

Существуют различные методы получения искусственных монокристаллов, которые в основном можно разделить на три группы, различающиеся по способу кристаллизации: 1. Из раствора; 2. Из расплава; 3. Из газовой среды. [99-101].

Кристаллы одного и того же вещества могут быть выращены различными методами. Обычно метод кристаллизации выбирается в зависимости от требований, предъявляемых к совершенству и размеру монокристаллов, а также от свойств вещества. Так например, из расплава можно выращивать кристаллы только таких веществ, которые не только плавятся без разрушения, но и выдерживают известный перегрев [102].

Исследованные в данной работе кристаллы выращивались из расплава. Существуют несколько методов выращивания монокристаллов из расплава, из которых наиболее удобным и простым для выращивания является метод Киропулоса. При выращивании кристаллов этим методом мелкокристаллическая соль, из которой требуется вырастить монокристаллы, помещается в платиновый тигель, предварительно тщательно очищенный от возможного загрязнения. Тигель устанавливается в вертикальную электропечь, температура которой устанавливается примерно на 120° выше температуры плавления соответствующего соединения. К стержню- кристаллодержателю, изнутри охлаждаемому водой, прикрепляется затравочный кристаллик и опускается до соприкосновения с поверхностью перегретого расплава, после чего начинается медленное понижение температуры. При достижении определенной температуры между охлаждаемым затравочным кристаллом

и находящимся в тигле расплавом устанавливается тепловое равновесие. При дальнейшем понижении температуры получается переохлаждение на границе раздела кристалл-расплав, и на затравочном кристалле начинает расти монокристалл.

Кристаллы выращивались на воздухе в платиновом тигле из соли KBr марки "ос.ч.". В шахту добавлялось 0,5 мол. % K_2CrO_4 . В случае двойного легирования примесь добавлялось в количестве 0,05 мол. % в виде $CaBr_2$, $SrBr_2$ и $BaBr_2$. Следует отметить, что во избежание резкой смены температур кристалл после выращивания оставлялся в печи и охлаждался до комнатной температуры вместе с печью.

2.2. Приготовление образцов для исследования и проведение измерений.

Для создания в кристаллической решетке радиационных дефектов в течение 4-7 часов подвергались облучению рентгеновскими лучами. Рентгеновское облучение производилось в установке УРС-70 от трубки БПВ1 при анодном напряжении 55 кВ и при силе тока 10 мА. Спектр поглощения в ультрафиолетовой, видимой и ИК-области измерены на спектрометрах Unicam (Англия) и Specord 75 IR (ГДР). Измерение производилось при комнатной температуре и при 77 К. Спектры ЭПР регистрировались на стандартных отечественных радиоспектрометрах РЭ-1301 и РЭ-1306 в интервале температур от комнатной до температуры жидкого азота с использованием в качестве эталона дифенилпикрилгидразила (ДФПГ).

Образцы, предназначенные для ЭПР- исследований, готовились в виде куба размером приблизительно $3,5 \times 3,5 \times 3,5 \text{ мм}^3$. Спектры ЭПР легированных кристаллов бромистого калия исследованы в системе координат, связанной с осями [100] [010] и [001]. Спектры ЭПР при

гелиевой температуре измерялись на радиоспектрометре JEOL-PE-3 (Япония).

При исследовании термической устойчивости парамагнитных центров образец нагревался до заданной температуры, выдерживался при этой температуре в течение 3 минут, затем охлаждался до температуры жидкого азота и проводилось измерение спектра ЭПР. Затем цикл повторялся с нагреванием до следующей более высокой температуры. Измерения угловых зависимостей во всех случаях проводилось при установившихся температурах.

При проведении измерений на спектрофотометре Specord 75IR абсолютная ошибка определения волновых чисел составляла $\pm 1 \text{ см}^{-1}$. Ошибка при измерении спектров поглощения в УФ и видимой областях составляла по длинам волн $\pm 0,5 \text{ нм}$, а по плотности поглощения $\pm 0,5 \%$. Коэффициент поглощения при измерениях рассчитывался по формуле $K=2,303 \times D / d$, где D -оптическая плотность, d -толщина образцов в см. Положение линий в спектрах ЭПР определялось с помощью калибровочных стандартов с точностью $\pm 0,05\text{э}$.

2.3. Определение главных значений g-тензора сверхтонкого взаимодействия парамагнитных ионов в кристаллах.

При изучении свойств парамагнитного центра в твердом теле наблюдается ориентационная зависимость параметров, проявляющаяся при вращении образца относительно внешнего магнитного поля. В общем случае g-фактор и параметры, определяющие величину сверхтонкого взаимодействия, являются анизотропными величинами и описывается тензорами второго ранга. В практике главные значения обоих тензоров определяются одинаковым способом. Поэтому достаточно подробно

остановиться на определении главных значений g -тензора парамагнитного центра в кристаллах.

Главные компоненты g -тензора могут быть в принципе определены непосредственно экспериментально при вращении кристалла во внешнем магнитном поле. Однако определение главных значений g -тензора и их ориентаций относительно некоторой системы координат, связанной с кристаллом, методом подбора является очень трудоемкой задачей. В тех случаях, когда спектр ЭПР имеет сложный вид, определение главных значений g -тензора прямыми измерениями практически невозможно из-за перекрывания линий в спектре при вращении образца. Поэтому в работах [102,104,105] предложены методы определения главных компонент и направлений главных осей g -тензора с использованием экспериментальных данных, полученных при определенных ориентациях кристалла во внешнем магнитном поле. Методы основаны на использовании выражения:

$$g^2_{эфф} = [l_x, l_y, l_z] \begin{bmatrix} (g^2)_{xx} & (g^2)_{xy} & (g^2)_{xz} \\ (g^2)_{yx} & (g^2)_{yy} & (g^2)_{yz} \\ (g^2)_{zx} & (g^2)_{zy} & (g^2)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{bmatrix} \quad 2.1.$$

Определяющего квадрат эффективного значения g -фактора при вращении кристалла в произвольной системе координат. Здесь l_x, l_y, l_z - направляющие косинусы, определяющие направление магнитного поля H относительно произвольной системы ортогональных осей X, Y, Z . Компоненты $(g^2)_{ij}$ определяются экспериментально при изучении угловых зависимостей в плоскостях xy, xz, yz .

Для определения тензора g^2 во всех случаях ортогональная система координат, обычно связывается с осями кристалла, для получения более полной информации об изучаемом парамагнитном центре.

Если θ -угол между направлением магнитного поля H и осью Z , то, например, для плоскости XZ , расписывая выражение 2.3.1., имеем

$$g^2_{\varphi\varphi} = (g^2)_{xx} \cdot \sin^2\theta + 2(g^2)_{xz} \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta + (g^2)_{zz} \cdot \cos^2\theta$$

Точно также при вращении в плоскости XZ получим:

$$g^2_{\varphi\varphi} = (g^2)_{yy} \cdot \sin^2\theta + 2(g^2)_{yz} \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta + (g^2)_{zz} \cdot \cos^2\theta$$

Аналогично при вращении в плоскости XY:

$$g^2_{\varphi\varphi} = (g^2)_{xx} \cdot \sin^2\theta + 2(g^2)_{xy} \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta + (g^2)_{yy} \cdot \cos^2\theta$$

Для определения элементов $(g^2)_{ij}$, согласно [39] достаточно провести измерения величин g при следующих углах вращения: $\varphi=0, 45, 90$ и 135 градусов. По методу Шонланда [73] эти величины определяются из максимальных и минимальных значений зависимости $g^2_{\varphi\varphi}$ от угла вращения.

Если компоненты g -тензора определены для конкретного набора осей, то получаем матрицу с шестью независимыми компонентами:

$$(g^2) = \begin{bmatrix} (g^2)_{xx} & (g^2)_{yy} & (g^2)_{zz} \\ (g^2)_{yx} & (g^2)_{yy} & (g^2)_{yz} \\ (g^2)_{zx} & (g^2)_{zy} & (g^2)_{zz} \end{bmatrix} \quad 2.2.$$

Диагонализируя данную матрицу, мы определим главные значения (g^2) , квадратные корни из которых являются главными значениями g -тензора.

Таким образом, задача определения g -тензора в кристаллах сводится к определению шести независимых коэффициентов матрицы 2..2. Поэтому, чем точнее будет определена эта матрица, тем точнее получаются главные значения g -тензора. Наиболее точно диагонализация матрицы 2..2. проводится методом наименьших квадратов при сопоставлении экспериментальных данных с вычисленными данными с использованием ЭВМ.

Для определения энергии активации термического разрушения парамагнитных центров, создаваемых рентгеновским облучением, исследовалось изменение интенсивности обусловленных ими спектров ЭПР при изотермическом отжиге при двух различных температурах. Изменение концентрации радиационных центров в зависимости от

времени отжига в случае мономолекулярного процесса изотермического разрушения описывается уравнением [106]:

$$N = N_0 \cdot e^{-Pt} \quad 2.3.$$

где N_0 - концентрация центров в начале отжига. Так как интенсивность ЭПР- линий прямо пропорциональна концентрации обуславливающих ее центров, то выше приведенная формула справедлива и для измерения интенсивности сигналов ЭПР. Для определения интенсивности сигнала ЭПР использовано выражение [104]:

$$J = J_{\max} (\Delta H_{\max})^2$$

где J_{\max} - амплитуда сигнала (измерение между точками максимального наклона), ΔH_{\max} - ширина между теми же точками. Значение параметра P , входящего в уравнение 2.3., легко определяется по наклону экспериментальных полулогарифмических зависимостей интенсивности сигнала ЭПР от длительности изотермического отжига. Параметр P связан с энергией активации E соотношением: $P = Ae^{-E/KT}$ где A - частотный фактор, E - энергия активации, K - постоянная Больцмана, T - температура. Записав это уравнение для двух температур и сделав несложные преобразования, можно получить следующую формулу для определения энергии активации:

$$E = KT_1T_2 \ln(P_2/P_1) / T_2 - T_1$$

2.4. Измерение кривых термолюминесценции.

Измерение кривых ТСЛ облученных кристаллов проводилось на установке, блок-схема которой показана на рис. 2.1. Исследуемый кристалл помещался в электропечь (1) и нагревался с линейной скоростью 10 град./мин в исследуемом интервале температур. Интегральное свечение кристалла регистрировалось фотоприемником ФЭУ-79 (2), электрический

сигнал с которого усиливался электрометрическим усилителем У5-6 (3) и записывался самописцем КСП-4 (4). Температура образца во время эксперимента контролировалась хромель-алюмелевой термопарой.

Кривые ТСЛ, измеренные в широком интервале температур, дают наглядное представление о спектре уровней захвата кристаллофосфора, о распределении электронов по этим уровням, а также о влиянии различных факторов на это распределение и на спектр локальных уровней. При ТСЛ электроны высвобождаются с уровней захвата за счет тепловой энергии, и вероятность перехода электрона с уровня захвата в зону проводимости определяется соотношением.

$$P = S_0 e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (2.4)$$

где S_0 - частотный фактор в сек^{-1} , E - энергетическая глубина уровня захвата в эВ, k - постоянная Больцмана, T - температура.

Основными параметрами уровней захвата, определяемыми из кривых ТСЛ, является энергетическая глубина уровня захвата (E) и частотный фактор (S_0). Однако, в настоящее время кривые ТСЛ интерпретируются чисто феноменологически на основе статистических моделей. Общей теории термостимулированных процессов, таких как ТСЛ, пока что нет. Даже теории, основанные на статистических моделях, описывающие перераспределение электронов по уровням в запрещенной зоне, происходящее во время нагревания кристалла, довольно несовершенны, а параметры пиков ТСЛ могут быть рассчитаны только в очень простых случаях.

Для вычисления E предложены ряд методов, которые можно подразделить на несколько групп, в соответствии с экспериментальной процедурой, используемой для определения параметров:

1. Методы приближенной оценки глубины залегания ловушек [107, 108, 109].
2. Метод расчета E , основанный на изменении условий проведения

эксперимента [110].

3. Методы расчета E , использующие характерные точки кривой ТСЛ [111,146,147].

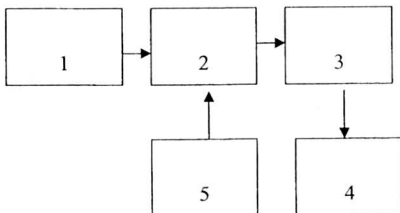


Рис. 2.1. Блок-схема установки для регистрации ТЛ свечения 1 - печь с образцом, 2 - фотоприемник ФЭУ-79, 3 - Усилитель У5-6, 4 - самописец КСП-4, 5 - источник питания ВС-22.

В настоящее время для вычисления E применяются методы расчета, использующие характерные точки кривой ТСЛ. В этих методах для вычисления E используются температура максимума T_m и значения температуры, соответствующие половине интенсивности термопика со стороны его низкотемпературной T_1 и высокотемпературной T_2 частей. Гроссвейнер [111] без учета повторного захвата получил выражение

$$E = \frac{1,51 k T_m \cdot T_1}{T_m - T_1} \quad (2.5.)$$

Для мономолекулярной и бимолекулярной кинетики Ч.Б. Лущик [68, 69] приводит выражения

$$E = \frac{k T_m^2}{T_2 - T_m}, \quad (2.6.)$$

$$E = \frac{2k T_m^2}{T_2 - T_m}. \quad (2.7.)$$

Наиболее рациональный подход к выводу соотношений для энергии активации и характерных температур был предложен Ченом [144,145]. Он ввел новую величину - геометрический фактор μ_g :

$$\mu_g = \frac{\delta}{\omega}. \quad (2.8)$$

Для кинетики первого порядка он равен 0,42, а для второго порядка - 0,52; $\delta=(T_2-T_m), \omega=(T_2-T_1)$. С учетом этих величин выражения для

определения энергии активации принимают следующий вид:

$$E = [0,976 + 7,3(\mu_x - 0,42)] \frac{kT_m^2}{\delta}; \quad (2.9)$$

$$E = [2,52 + 10,2(\mu_z - 0,42)] \frac{2kT_m^2}{\omega} - 2kT_m. \quad (2.10)$$

В случае нелюминесцирующих кристаллов энергии активации центров захвата может быть определена методом термического обесцвечивания, разработанным Ч.Б. Лушиком [70] и основанном на измерении зависимости коэффициента поглощения центров захвата определенного типа от температуры кристалла при равномерном нагревании. Обычно кривая термического обесцвечивания имеет в некоторой области температур резкий спад, который обусловлен уменьшением концентрации центров захвата вследствие их термического разрушения.

Для определения частотного фактора S_0 Гроссвейнер предложил формулу, учитывающую характерные точки кривой ТЛ [111]:

$$S_0 = \beta \frac{3T_1}{2T_m(T_m - T)} \cdot e^{\left(\frac{E}{kT_m}\right)} \quad (2.11)$$

где β - скорость нагревания. Кроме этой формулы, некоторые авторы приводят выражение [147]

$$S_0 = \beta \frac{E}{kT_m^2} \cdot \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) \quad (2.12)$$

Следует отметить, что наряду с вышерассмотренными существуют еще и другие методы. Так, например, авторы [114] утверждают, что так называемый метод изотермического затухания (МИЗ) может быть использован как общий метод для определения энергии активации. Для вычисления энергии активации термического разрушения центров кривые ТЛ разложены на составляющие с помощью ЭВМ и погрешность E определенные по ним составляла $\pm 0,002$ эВ.

ГЛАВА 3. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНИЗОВАННЫХ ЩЕЛОЧНО- ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ПРИМЕСЬЮ CrO_4^{2-} , Me^{2+}

Молекулярные анионные примеси, образующие твердый раствор с щелочно-галоидными кристаллами, обнаруживают спектр, связанный с их внутренними колебаниями, который может значительно изменяться по сравнению со спектром изолированного иона из-за влияния возможных соседних дефектов. Исследование такого модифицированного спектра является одним из методов изучения взаимодействия между различными дефектами в кристалле.

3.1. Влияние рентгеновского облучения на ИК-спектры поглощения щелочно-галоидных кристаллов с CrO_4^{2-} , Me^{2+}

Измеренные нами спектры ИК-поглощения необлученных примесных кристаллов бромистого калия показывают, что в области асимметричного валентного колебания $\nu_3(\text{F}_2)$ иона CrO_4^{2-} вместо одной полосы, которая должна быть в случае симметрии T_d , наблюдается ряд полос (рис. 3.1.), что свидетельствует не только о понижении симметрии иона хромата, но и наличии в кристаллах центров различных типов симметрии.

В ИК-спектрах кристаллов $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}$ поглощение в области колебаний ν_3 состоит из 5 линий (рис. 3.1., кривая 1), а в случае легирования дополнительно, например примесью Ca^{2+} количество линий остается тем же - пять, но спектр принимает вид, показанный на рис. 3.1., кривая 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

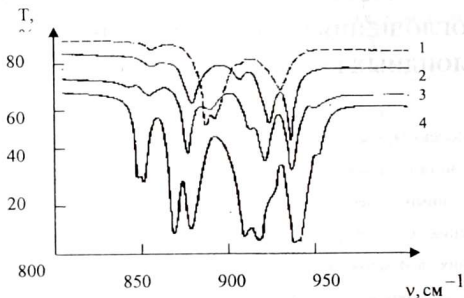


Рис. 3.1. Инфракрасные спектры поглощения необлученных кристаллов :

- 1 - KBr : CrO_4^{2-}
- 2 - KBr : CrO_4^{2-} , Ca^{2+}
- 3 - KBr : CrO_4^{2-} , Sr^{2+}
- 4 - KBr : CrO_4^{2-} , Ba^{2+}

симметрии анионных положений O_h , ион CrO_4^{2-} в совершенном кристаллическом окружении сохраняет свои колебательные моды A_1, E и T_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_3 и в спектре наряду со слабыми полосами колебаний $\nu_1(A_1)$ и $\nu_3(F_2)$ соответственно с частотами 852 и 902

см^{-1} наблюдается интенсивный триплет с частотами 886, 893 и 925 см^{-1} . Если кристалл содержит двухвалентную катионную примесь, 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 [16]. Дециус и др.[18] показали, что при изменении симметрии от T_d до C_{2v} компоненты A_1 и B_2 моды ν_3 расположены выше невозмущенной частоты $\nu_3(T_d)$, а спектре кристалла KBr:CrO_4^{2-} , Ca^{2+} имеется две линии выше (919 и 932 см^{-1}) и одна ниже (875 см^{-1}) невозмущенной частоты $\nu_3^0(T_d)$, расположенной при 902 см^{-1} , что согласуется с расчетами.

При легировании одновременно с CrO_4^{2-} другими двухвалентными металлическими примесями, спектр в области частоты ν_3 невозмущенного иона CrO_4^{2-} также состоит из трех основных линий, частоты которых для разных Me^{2+} несколько отличаются друг от друга. Это обстоятельство свидетельствует в пользу предположения об образовании комплексов с симметрией C_{2v} между ионом CrO_4^{2-} и ионом Me^{2+} , расположенном в катионном узле на месте одного из шести ближайших соседей иона CrO_4^{2-} .

В ряду катионов Ca^{2+} - Sr^{2+} - Ba^{2+} наблюдается относительно небольшой, но систематический рост расщепления между компонентами колебаний ν_3 . Значительно более заметным является увеличение в этом ряду абсолютных интенсивностей полос поглощения, т.е. поляризующие действие катиона Ba^{2+} оказывается более сильным, чем катиона Ca^{2+} . Такое изменение спектра при замене Me^{2+} свидетельствует о том, что между ионом CrO_4^{2-} и Me^{2+} существует не только электростатическое взаимодействие, но и перекрывание электронных оболочек [20].

Положение полос поглощения в ИК- спектрах кристаллов KBr:CrO_4^{2-} , Me^{2+} приведены в таблице 3.1.

Рентгеновское облучение приводит к некоторому ослаблению полос поглощения в ИК- спектре кристалла KBr:CrO_4^{2-} , Ca^{2+} (рис. 3.2.) при этом в

спектре появляются новые дополнительные полосы в низкочастотной области с максимумами около $750,756$ и 834 см^{-1} . В спектрах инфракрасного поглощения облученных беспримесных кристаллов бромистого 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. 3.3 и 3.4).

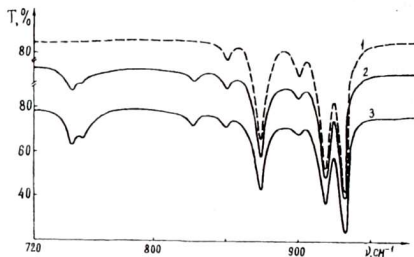


Рис. 3.2. Влияние рентгеновского облучения при комнатной температуре на ИК-спектры поглощения кристалла $\text{KBr} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$:

1 - до рентгеновского облучения

2 - после облучения в течение 7 часов

3 - после облучения в течение 50 часов

Положение полос поглощения в ИК-спектрах кристаллов
 KBr:CrO₄²⁻Me²⁺ (в см⁻¹)

Кристаллы	Отнесение полос поглощения					
	$\nu_1(A_1)$	$\nu_3(B_1)$	$\nu_3(B_2)$	$\nu_3(A_1)$	$\nu_3(F_2)$	
KBr:CrO ₄ ²⁻ ,Ca ²⁺	852	875	932	919		902
KBr:CrO ₄ ²⁻ ,Sr ²⁺	851	876	934	919		910
KBr:CrO ₄ ²⁻ ,Ba ²⁺	848	869	937	918		903

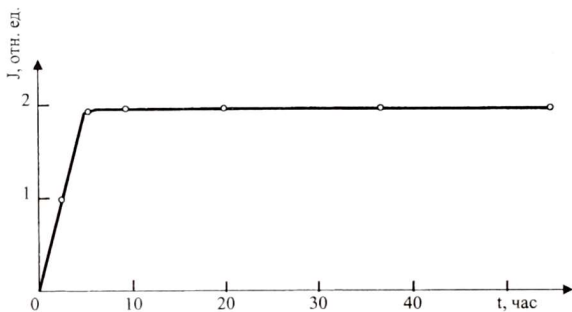


Рис.3.3. Зависимость интенсивности новой полосы поглощения при 750см^{-1} от времени облучения в кристалле $\text{KBr} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$

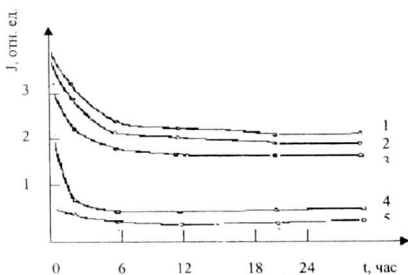


Рис. 3.4. Изменение интенсивности начальных ИК-полос поглощения кристалла $\text{KBr} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ в зависимости от длительности облучения :
 1- при 932 см^{-1} ; 2 – при 919 см^{-1} ;
 3 - при 875 см^{-1} ; 4 - при 902 см^{-1} ;
 5 - при 852 см^{-1}

Сопоставление ИК- спектров необлученных кристаллов KBr:CrO_4^{2-} , Sr^{2+} с литературными данными [18,21,22], показывает, что ионы хромата в основном образуют комплексы с ионами стронция (Cr_4^{2-} , Sr^{2+}), в которых ионы хромата имеют симметрию C_{2v} , полосы 934,919 и 876 cm^{-1} относятся соответственно к колебаниям $\nu_3(\text{B}_2)$, $\nu_3(\text{A}_1)$ и $\nu_3(\text{B}_1)$. После рентгеновского облучения в ИК- спектре данного кристалла (рис. 3.5), измеренном при комнатной температуре, обнаружены дополнительные полосы при 740 и 823 cm^{-1} . Поскольку данные полосы отсутствуют в спектрах поглощения облученных беспримесных кристаллов, можно заключить, что они связаны с примесно-радиационными дефектами. Дозные зависимости интенсивностей первоначальных полос поглощения в этом случае аналогичны тем, что наблюдались для кристаллов KBr:CrO_4^{2-} , Ca^{2+} .

ИК-спектры кристаллов KBr:CrO_4^{2-} , Ba^{2+} показаны на рис. 3.6. Сравнение необлученных и облученных кристаллов показывает, что в результате облучения интенсивность полос, обусловленных комплексами C_{2v} , уменьшается, и в спектре появляются новые полосы, расположенные при 736,742 и 822 cm^{-1} . Кроме того наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения при 949,909 и 879 cm^{-1} , обусловленных комплексами симметрии C_{2v} [23], образующимися при расположении иона Ba^{2+} по пространственной диагонали куба во второй координационной сфере иона CrO_4^{2-} .

Ослабление полос инфракрасного поглощения примесных кристаллов бромистого калия при облучении указывает на уменьшение концентрации центров, обуславливающих эти полосы. Такое уменьшение может происходить или в результате разрушения комплексов CrO_4^{2-} с зарядокомпенсирующими дефектами, или если меняется зарядовое состояние примесных ионов.

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

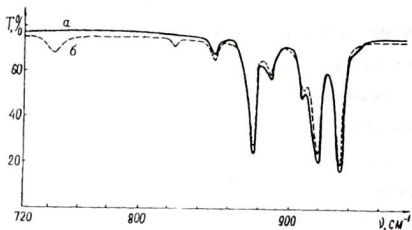


Рис.3.5. ИК-спектры поглощения кристаллов $\text{KBr} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Sr}^{2+}$ до облучения (а) и после рентгеновского облучения (б) в течение 7 часов при комнатной температуре.

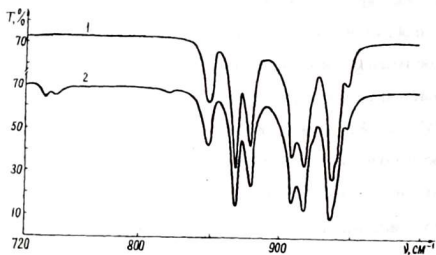


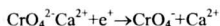
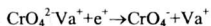
Рис.3.6. ИК-спектры поглощения кристаллов $\text{KBr} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ba}^{2+}$:

1 - до рентгеновского облучения

2 - после рентгеновского облучения в течение 7 часов при 300 К

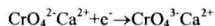
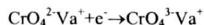
этому состоянию, должна возрастать. Однако в эксперименте этого не было обнаружено, поэтому такая возможность исключается.

В молекулярном анионе CrO_4^{2-} до облучения ион хрома находится в шестивалентном состоянии и имеет заполненную электронную оболочку. Изменение зарядового состояния иона CrO_4^{2-} может происходить путем захвата дырки или электрона центральным ионом хрома. Если ион CrO_4^{2-} захватывает дырку, образуется ион CrO_4^- и высвобождается компенсаторы заряда:



При увеличении положительного заряда центрального иона и отсутствии возмущающих дефектов в ближайшем окружении должна возрастать сила притяжения кислородных лигандов к центральному иону и, следовательно, возрастать частота колебания ν_3 , однако в ИК-спектре поглощения подобные полосы после облучения не регистрируются.

Если изменение зарядового состояния CrO_4^{2-} происходит вследствие захвата электрона, тогда:



и возникает необходимость компенсации еще одного отрицательного заряда. Избыточный заряд компенсируется в этих случаях еще одной анионной вакансией, имеющейся изначально или созданной в процессе рентгеновского облучения. Вследствие увеличения количества зарядокомпенсирующих дефектов и уменьшения положительного заряда центрального иона (он становится пятивалентным) увеличивается длина связей Cr-O и, следовательно, уменьшаются силовые постоянные связей. Все это приводит к уменьшению частоты колебания ν_3 . В проведенных нами экспериментах после облучения появляются новые полосы поглощения в низкочастотной области спектра, что свидетельствует об изменении зарядового состояния ионов CrO_4^{2-} вследствие захвата

электронов. Следует отметить, что положения новых полос поглощения близки к экспериментальным значениям частот компонент колебания ν_3 ионов CrO_4^{3-} в апатитах [45].

Исследуемые кристаллы были также подвергнуты гамма - облучению в Институте ядерной физики АН Узбекистана. Измерение спектров ИК-поглощения кристаллов производилось после гамма-облучения дозами $10^3, 10^4, 10^5, 10^6$, и 10^7 Гр. На рис. 3.7 для кристалла KBr:CrO_4^{2-} , Ca^{2+} -зависимость ИК-полос поглощения от дозы облучения. При дозе в 10^7 Гр. наблюдалось полное исчезновение не только исходных полос поглощения, но и новых. Очевидно, что такое поведение полос связано с изменением комплексов, ответственных за эти полосы, которые, как видно, при определенной дозе полностью разрушаются. Аналогичное поведение полос наблюдалось и в ИК-спектрах поглощения гамма-облученных кристаллов с примесью ионов стронция и бария. Для примера на рисунке 3.8 приведены спектры кристалла KBr:CrO_4^{2-} , Ba^{2+} . Параллельно и измерением спектров ИК-поглощения мы проводили измерения спектров ЭПР при этих же дозах гамма-облучения, результаты которых приведены в следующей главе.

В спектре ИК-поглощения кристалла RbCl : CrO_4^{2-} (рис.3.7 кривая 1) наблюдается полоса при 848 см^{-1} , обусловленная симметричным валентным колебанием $\nu_1(A_1)$, что свидетельствует о наличии в кристаллической решетке ионов CrO_4^{2-} с симметрией ниже T_d . В области асимметричного валентного колебания $\nu_3(F_2)$ ($875 - 925 \text{ см}^{-1}$) наблюдаются две широких элементарных полосы поглощения с максимумами при 878 и 911 см^{-1} . При низкотемпературном измерении (при 90K) эти полосы несколько разрешаются и в спектре ИК-поглощения наблюдается шесть полос поглощения, расположенных при $882, 890, 900, 917, 924$ и 930 см^{-1} (рис.3.8.кривая 1).

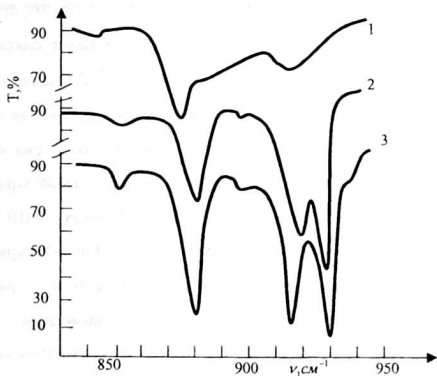


Рис. 3.7. ИК-спектры поглощения кристаллов RbCl с примесями: 1 - CrO_4^{2-} , 2 - $\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$, 3 - $\text{CrO}_4^{2-}, \text{Sr}^{2+}$

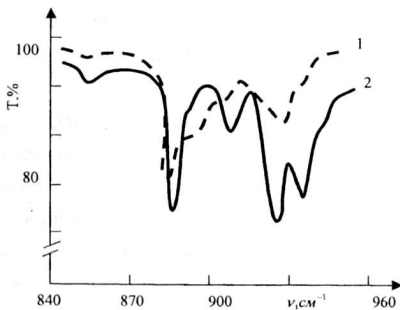


Рис. 3.8 ИК-спектры поглощения кристаллов RbCl : CrO_4^{2-} (1) и RbCl : $\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ (2) измеренные при 90К.

Присутствие в области колебания $\nu_3(F_2)$ шести полос показывает, что при внедрении в решетку кристалла RbCl ионов CrO_4^{2-} происходит снятие вырождения колебания. Поскольку симметрия иона CrO_4^{2-} (T_d) является одной из подгрупп кубической симметрии (O_h) и он внедряется в кубический кристалл, на первый взгляд трудно ожидать снятия вырождения. Однако ион CrO_4^{2-} имеет избыточный отрицательный заряд относительно галоида основы. При введении его в решетку ЦГК происходит местное нарушение электронейтральности и лишний заряд иона CrO_4^{2-} компенсируется другим дефектом, имеющим заряд противоположного знака. Таким дефектом может быть вакантный галоидный узел кристалла-основы или двухвалентный катион примеси, присутствующей в качестве загрязнения либо добавленной преднамеренно.

Возмущение иона CrO_4^{2-} зарядокompенсирующим дефектом приводит к изменению его симметрии и частичному или полному снятию вырождения колебаний $\nu_3(F_2)$ и $\nu_4(F_2)$, а также проявлению в ИК-спектре поглощения неактивных колебаний $\nu_1(A_1)$ и $\nu_2(E)$. В результате такого изменения ИК-спектры поглощения ионов CrO_4^{2-} усложняются и в области колебания ν_3 наблюдается несколько полос поглощения.

При компенсации избыточного заряда анионов CrO_4^{2-} посторонними катионами, такими примесями чаще всего являются щелочно-земельные металлы, присутствующие в реактивах как загрязнение, поэтому для более точной интерпретации спектров были исследованы кристаллы, в которые преднамеренно были введены примеси Ca^{2+} и Sr^{2+} . Спектры поглощения этих образцов представлены кривыми 2 и 3 на рис.3.1, спектр кристалла RbCl : CrO_4^{2-} , Ca^{2+} , измеренный при температуре 90К - кривой 2 на рис. 3.8. Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 3.2 показывает, что при добавлении Ca^{2+} усиливаются полосы поглощения при 924 и 930 см^{-1} и появляется новая полоса поглощения при 887 см^{-1} . Это позволяет

приписать эти полосы комплексам $\text{CrO}_4^{2-} \cdot \text{Ca}^{2+}$. Полоса при 900см^{-1} (при комнатной температуре она почти незаметна) заметно усиливается в результате закалки образцов (рис. 3.9 а. кривая 2), что позволяет отнести её ионам CrO_4^{2-} с симметрией T_d , поскольку известно [1 - 3], что количество изолированных ионов хромата может быть увеличено путем закалки за счет высоко температурной диссоциации комплексов. Остальные три полосы поглощения (882 , 890 и 917см^{-1}) обусловлены, вероятно, комплексам $\text{CrO}_4^{2-} \cdot \text{V}_a^+$.

Спектр кристалла с примесью Sr^{2+} очень похож на спектр кристалла с примесью Ca^{2+} только расщепление между компонентами колебания $\nu_3(F_2)$ несколько больше (рис. 3.7. кривая 3), что связано с более сильным поляризирующим действием иона Sr^{2+} по сравнению с Ca^{2+} из-за большего ионного радиуса ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,2\text{Å}$, $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,04\text{Å}$ [77]). Такое изменение спектра при замене S на Sr^{2+} свидетельствует о том, что между ионами CrO_4^{2-} и Me^{2+} существует не только электростатическое взаимодействие, но и перекрывание электронных оболочек [3].

Охлаждение кристаллов до 100K не приводит к существенному изменений характера спектра. Происходит уменьшение полуширины полос поглощения и их смещение в высокочастотную сторону (рис. 3,8, кривые 1 и 2). При нагревании выше комнатной температуры наблюдается ослабление полос, более быстрое при температурах выше 600K . Необходимо отметить, что при этом в спектре выделяется полоса изолированного иона CrO_4^{2-} (в области 900 см^{-1}). С ростом температуры эта полоса продолжает расти вследствие повышения концентрации изолированных ионов CrO_4^{2-} за счет разрушившихся комплексов. При нагревании до 870K в спектре остается одна полоса, обусловленная колебаниями $\nu_3(F_2)$ изолированного иона CrO_4^{2-} . Это свидетельствует о том, что в процессе нагревания кристаллов до достаточно высоких

температур происходит постепенная диссоциация комплексов примесных ионов, которые при нагревании до 870К полностью разрушаются, т.е. компенсирующие заряд дефекты отходят от ионов CrO_4^{2-} и при этой температуре примесные ионы в кристалле существуют только в виде CrO_4^{2-} . При медленном охлаждении образцов связи ионов CrO_4^{2-} с компенсирующими заряд дефектами восстанавливаются и спектр приобретает свой первоначальный вид.

Необходимо отметить, что по литературным данным [20] ИК-спектры поглощения кристаллов $\text{KCl} : \text{CrO}_4^{2-}$ и $\text{KCl} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ друг от друга почти не отличаются. Полученные нами результаты показали, что между ними есть отличие. В спектре кристалла $\text{KCl} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ (рис. 3.11, кривая 4) в области колебаний наблюдаются четыре полосы с максимумами при 887, 908, 927 и 938 cm^{-1} . Полоса при 908 cm^{-1} обусловлена изолированными ионами CrO_4^{2-} с симметрией T_d , а полосы при 887, 927 и 938 cm^{-1} комплексами $\text{CrO}_4^{2-} \cdot \text{Ca}^{2+}$ имеющими симметрию C_{2v} .

Сравнение спектров ИК-поглощения кристаллов $\text{KCl} : \text{CrO}_4^{2-}$ (рис. 3.10, кривая 1) и $\text{KCl} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ (кривая 4) показывает, что у кристалла $\text{KCl} : \text{CrO}_4^{2-}$ с низкочастотной стороны полос при 887 и 927 cm^{-1} , а также с высокочастотной стороны полосы при 887 cm^{-1} имеются перегибы, свидетельствующие о присутствии дополнительных полос поглощения, обусловленных с комплексами, в которых симметрия иона CrO_4^{2-} отлична от C_{2v} . Поскольку две из них находятся с низкочастотной, а одна - с высокочастотной стороны от полосы ν_3 , изолированного иона CrO_4^{2-} , можно утверждать, что данные полосы обусловлены комплексами $\text{CrO}_4^{2-} \cdot \text{V}_a^+$, в которых ион CrO_4^{2-} имеет симметрию C_s . Концентрацию таких комплексов можно увеличить путем выращивания

кристаллов в определенных условиях, в частности, с приложением электрического поля. В ИК-спектре поглощения таких кристаллов слабые перегибы возрастают, свидетельствуя об увеличении концентрации центров симметрии C_s , ответственных за эти полосы (кривая 2).

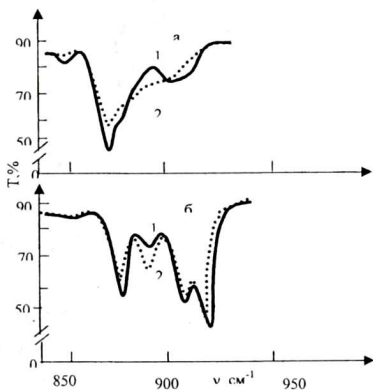


Рис. 3.9 Влияние закалки от 870К на ИК-спектры поглощения кристаллов $RbCl : CrO_4^{2-}$ (а) и $RbCl : CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$ (б) , 1 - до, 2 - после закалки.

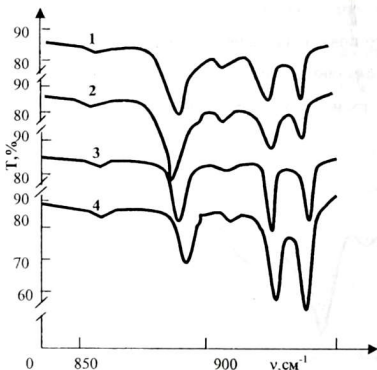


Рис 3 10. ИК-спектры поглощения КСl с примесями: 1 – CrO_4^{2-} , 2 – CrO_4^{2-} , выращенный в электрическом поле, 3 – CrO_4^{2-} , Sr^{2+} , 4 – CrO_4^{2-} , Ca^{2+}

Таким образом, на основании полученных результатов можно утверждать, что при внедрении ионов CrO_4^{2-} в решетку исследованных кристаллов создаются три типа центров с симметрией T_d , C_{2v} и C_s . В таблице 3.1 приведены положения ИК-полос поглощения кристаллов RbCl и KCl с примесями CrO_4^{2-} и CrO_4^{2-} , Me^{2+} и их отнесение.

Облучение кристаллов $\text{RbCl} : \text{CrO}_4^{2-}$ рентгеновским излучением приводит к ослаблению ИК-полос поглощения комплексов хромат-ионов (рис. 3.11, кривая 2). Это свидетельствует об уменьшении концентрации центров, которыми обусловлены данные полосы. Ослабление полос после рентгенизации в течение 50 часов составляет около 20%.

При рентгенизации кристаллов $\text{RbCl} : \text{CrO}_4^{2-}$, Ca^{2+} также происходит значительное ослабление первоначального спектра, при этом, в отличие от кристаллов $\text{RbCl} : \text{CrO}_4^{2-}$, в низкочастотной стороне спектра появляются новые полосы поглощения (рис. 3.12., кривая 2).

ИК – полосы иона CrO_4^{2-} (в см^{-1}) в кристаллах RbCl и KCl и их отнесение.

Кристалл	Отнесение полос									
	$\nu_1(A_1)$	$\nu_1(B_1)$	$\nu_1(E_2)$	$\nu_1(A_1)$	$\nu_1(B_2)$	$\nu_1(A_1)$	$\nu_1(A_1)$	$\nu_1(A_1)$	$\nu_1(A_1)$	$\nu_1(A_1)$
$\text{RbCl} : \text{CrO}_4^{2-}$	847		900		930	882		890		917
$\text{RbCl} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$	856	887	904	922	930					
$\text{RbCl} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Sr}^{2+}$	853	882	900	920	933					
$\text{KCl} : \text{CrO}_4^{2-}$	859	887	908	927	938	882		895		923
$\text{KCl} : \text{CrO}_4^{2-}$ (эл. п.)	859	887	908	927	938	882		895		923
$\text{KCl} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$	859	887	908	927	938					
$\text{KCl} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Sr}^{2+}$	855	884	906	925	939					

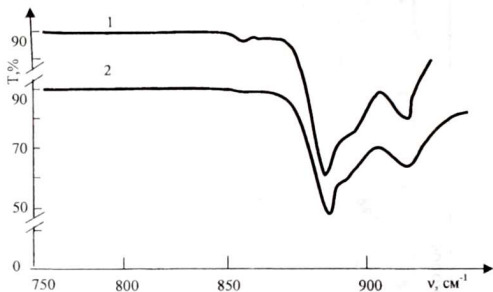


Рис. 3.11. Влияние облучения рентгеном на ИК-спектры поглощения кристаллов $\text{RbCl} : \text{CrO}_4^{2-}$: 1 - до облучения, 2 - после облучения в течение 50 часов.

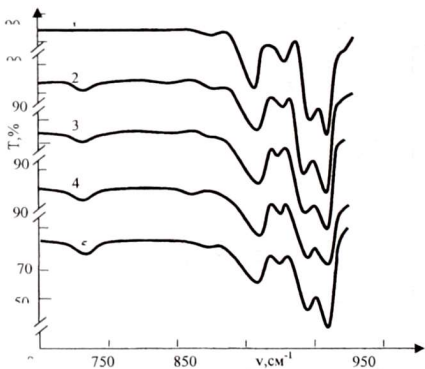


Рис. 3.12. Влияние облучения рентгеном на ИК-спектры поглощения кристаллов $\text{RbCl} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$: 1 - до облучения, 2-5 - после 3, 6, 12 и 20 часов облучения соответственно.

Как видно из рис. 3.12, кривая 3, в спектре, измеренном при комнатной температуре, новые полосы поглощения расположены при 743 и 820 см^{-1} . С ростом продолжительности рентгенизации скорость ослабления исходного спектра и роста новых полос уменьшаются, и с высокочастотной стороны полосы 743 см^{-1} обнаруживается дополнительная полоса, которая отчетливо проявляется при низкотемпературном измерении (рис. 3.14, кривая 2). Следует отметить, что при низкотемпературном измерении наблюдается еще одна новая полоса при 867 см^{-1} , не обнаруженная при комнатной температуре. Видимо, эта полоса при повышении температуры уширяется и на фоне полос 852 и 882 см^{-1} становится незаметной.

В спектре комбинационного рассеяния этого кристалла в той же области частот обнаруживаются полосы при 733, 760 и 825 см^{-1} . Поскольку местоположения данных полос близки к местоположениям новых ИК-полос поглощения и появляются они после облучения, можно предположить, что полосы комбинационного рассеяния и новые ИК-полосы поглощения обусловлены одними и теми же центрами.

При длительности облучения более 12-15 часов ослабление исходного спектра (рис. 3.13, кривая 1) и рост новых полос (кривая 2) практически прекращается, т.е. наступает насыщение. Такая же картина, ослабление исходного спектра и появление новых полос, а также уменьшение скорости этих процессов с ростом продолжительности рентгенизации наблюдается и в кристаллах $\text{RbCl} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Sr}^{2+}$.

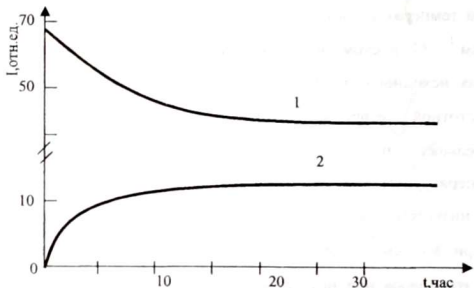


Рис. 3.13. Кинетика ослабления исходного спектра (1) и роста новых ИК-полос поглощения (2) кристаллов $\text{RbCl} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ при облучении рентгеном

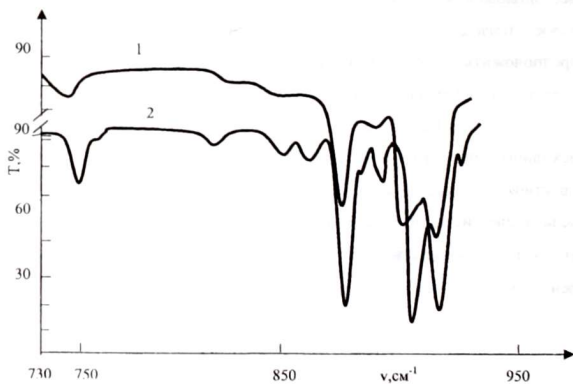


Рис. 3.14. ИК-спектры поглощения кристаллов $\text{RbCl} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ облученных рентгеновскими лучами в течение 20 часов, измеренные при 300К (1) и 100К (2).

В кристаллах KCl и CrO_4^{2-} с двухвалентными катионами образуют комплексы симметрии C_{2v} , а полоса изолированного иона (в области 900 см^{-1}) в спектрах почти незаметна. Поэтому, чтобы проследить за изменением концентрации таких ионов при рентгеновском облучении были исследованы кристаллы, предварительно закаленные от 870 К , в спектрах которых отчетливо проявляется полоса поглощения изолированных ионов CrO_4^{2-} , расположенная при 907 см^{-1} .

На рис. 3.15. приведены ИК-спектры поглощения кристаллов $KCl:CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$ до – (кривая 1) и после рентгенизации (кривые 2-4). Как видно из рисунка, при рентгенизации исходный спектр ослабляется и появляются новые полосы поглощения, расположенные при $752, 827$ и 867 см^{-1} . При продолжении облучения ослабляется также полоса ν_1 , расположенная при 857 см^{-1} , а с высокочастотной стороны полосы 752 см^{-1} появляется новая, дополнительная полоса поглощения, расположенная при 761 см^{-1} (кривая 3).

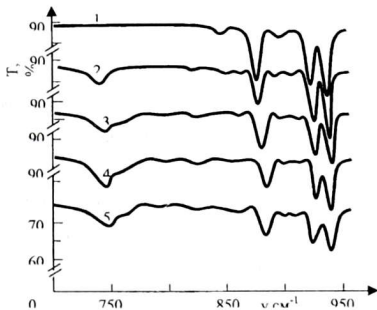


Рис. 3.15. Влияние рентгенизации на ИК - спектры поглощения закаленного кристалла $KCl:CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$: 1 - до облучения, 2 - 4 - после 3, 22, 50 часов рентгеновского облучения соответственно, 5 - после F-обесцвечивания в течение 30 минут.

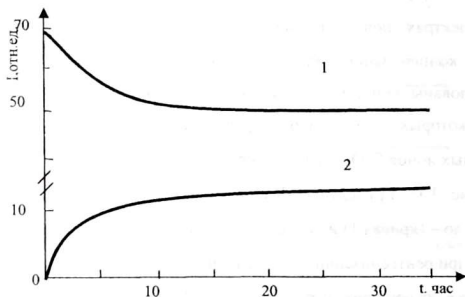


Рис. 3.16. Кинетика разрушения полосы при 936 см^{-1} (1) и роста новой полосы поглощения при 752 см^{-1} (2) при рентгеновском облучении кристалла $\text{KCl} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$.

Необходимо отметить, что полоса при 907 см^{-1} , обусловленная свободными ионами CrO_4^{2-} , полностью исчезает уже после 3 часов облучения, при этом в той же области появляются новые полосы, расположенные при 901 и 909 см^{-1} (кривая 2). Эти полосы несколько усиливаются при облучении до 9 часов, а при дальнейшем увеличении времени облучения происходит некоторый спад (кривая 4), и при облучении до 50 часов почти не изменяются.

На рис. 3.16 представлены кривые ослабления полосы поглощения при 936 см^{-1} (кривая 1) и роста новой полосы при 752 см^{-1} (кривая 2) в зависимости от продолжительности облучения рентгеновским излучением. Изменение других полос поглощения при облучении носит такой же характер. В таблице 3.3 приведены частоты новых полос поглощения

комплексов, появляющихся в результате рентгенизации.

Таблица 3.3

Положение максимумов новых ИК-полос поглощения

Кристалл	Максимумы полос см ⁻¹						
	752	761	800	827	867	901	909
KCl : CrO ₄ ²⁻ , Ca ²⁺	752	761	800	827	867	901	909
RbCl : CrO ₄ ²⁻ , Ca ²⁺	743	752	-	820	867*	896	904

* - данная полоса наблюдается только при низкотемпературном измерении.

3.2. Термическая и оптическая стабильность примесно-радиационных центров в кристаллах с примесью CrO₄²⁻, Me²⁺

Как было показано ранее, в частности, в работе [77], создаваемые в процессе облучения дефекты могут разрушаться под действием света (оптическое разрушение), высокой температуры (термическое разрушение), а также фототермически - при одновременном действии света и высокой температуры. Оптическое обесцвечивание кристаллов происходит в результате поглощения света, соответствующего полосам поглощения, появляющимися при облучении. Для объяснения явлений термического разрушения образующихся в кристалле центров часто требуется привлечение не только электронно-дырочных, но и ионных, а в некоторых случаях и миграционных электронных сенсibilизированных процессов.

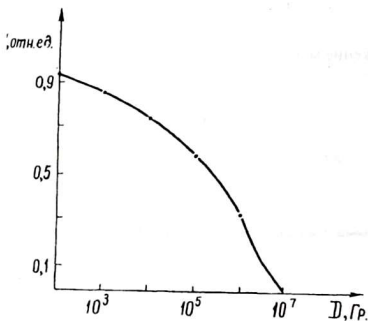


Рис.3.17. Изменение интенсивности начальных ИК-полос поглощения в кристалле $\text{KBr} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ при гамма-облучении

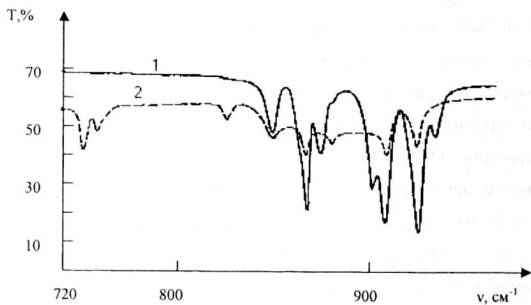


Рис.3.18. ИК-спектры поглощения кристаллов $\text{KBr} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ba}^{2+}$:

1-до облучения

2-после облучения до 10^7 Гр.

3.3. Устойчивость центров, ответственных за новые ИК-полосы поглощения.

Эксперименты показали, что при рентгеновском облучении некоторая часть хромат-ионов (в КСl ~40%) претерпевает изменения. Анализ возможных причин изменения ИК-спектров указывает на то, что наиболее вероятный является превращение CrO_4^{2-} в CrO_4^{3-} в результате захвата создаваемых облучением электронов e^- с компенсацией появляющегося избыточного отрицательного заряда анионной вакансией V_a^+ . С образующимися таким образом новыми центрами связаны новые полосы поглощения, положения которых приведены в таблице 3.2.

Известно, что создаваемые облучением дефекты, в частности центр окраски, могут быть разрушены нагреванием либо облучением светом из области полосы поглощения этих дефектов [80].

Представляло интерес исследовать устойчивость создаваемых рентгеновским облучением центров с ионами CrO_4^{3-} к оптическим и термическим воздействиям.

3.3.1. Термическая стабильность новых полос в ИК-спектре облученных кристаллов с $\text{CrO}_4^{2-}, \text{Me}^{2+}$

Исследование облученных кристаллов бромистого калия с примесью ионов хромата и щелочноземельного металла показало значительное ИК-спектров после рентгеновского облучения. Как отмечено ранее, возможной причиной является превращение $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{CrO}_4^{3-}$ в результате захвата электрона с компенсацией избыточного отрицательного заряда анионной вакансией. Интересными представляются исследования изменения колебательных спектров рассматриваемых облученных примесных

кристаллов при нагревании, так как они могут дать дополнительные сведения о наличии в кристаллах одного или нескольких типов примесно-радиационных центров, поскольку центры разного состава могут отличаться по термической устойчивости. Используя параллельно другие методы исследования кристаллов при нагревании, можно определить природу полос, наблюдающихся в инфракрасном спектре поглощения.

При исследовании термообесцвечивания кристалл нагревался до определенной температуры, выдерживался при ней в течении 3 минут, затем охлаждался вне печи до комнатной температуры и проводилось измерение ИК-спектров. Циклы повторялись с нагревом до более высоких температур до тех пор, пока при определенной температуре полосы поглощения, появившиеся в результате облучения, полностью исчезали. На рис. 3.19 показано изменение ИК-спектра рентгенизованных кристаллов KBr:CrO_4^{2-} , Ca^{2+} при нагревании, а на рис. 3.20 изменение интенсивности новой полосы в ИК-спектре поглощения в зависимости от температуры нагрева. Как видно из рисунков, полосы обладают различной термической стабильностью. Полоса поглощения при 756 см^{-1} исчезает после нагревания примерно до 420 К, а новые полосы поглощения при 750 и 834 см^{-1} исчезают одновременно приблизительно при 490 К. такое поведение полос при отжиге свидетельствует о том, что они обусловлены центрами различных типов.

При нагревании облученных кристаллов KBr:CrO_4^{2-} , Sr^{2+} . KBr:CrO_4^{2-} , Ba^{2+} также наблюдалось аналогичные ослабление интенсивности образующихся в результате рентгенизации новых полос поглощения. При этом для кристалла KBr:CrO_4^{2-} , Sr^{2+} наблюдается одновременное исчезновение в спектре полос при 740 и 823 см^{-1} после нагрева образцов до температуры 510 К. Это позволяет предположить, что данные полосы обуславливаются одним типом центра.

Ослабление и исчезновение новых полос поглощения при нагревании, вызвано термоактивированным разрушением примесно-радиационных

центров в результате которого примесь возвращается в свое дорадиационное состояние.

Следует также отметить, что в экспериментах по исследованию ИК-спектров поглощения исследуемых облученных кристаллов наблюдается и возрастание при нагреве интенсивности полосы свободного комплекса $\nu_3(F_2)$, что естественно объясняется отрывом зарядокompенсирующих дефектов от ионов CrO_4^{2-} .

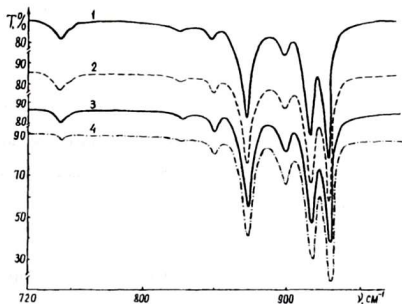


Рис. 3.19. Изменение ИК-спектров поглощения облученного кристалла $KBr:CrO_4^{2-}, Ca$ при нагревании:

1 - до нагревания

2 - после нагрева до 350 К

3 - после нагрева до 430 К

4 - после нагрева до 470 К

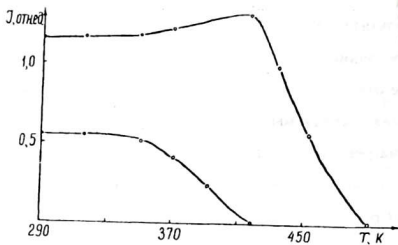


Рис. 3.20. Зависимость интенсивности новой полосы поглощения при 750 см^{-1} кристалла $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ от температуры нагрева

На рис. 3.21 показаны ИК-спектры поглощения рентгенизованного кристалла $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}$, измеренные после нагревания до различных температур, а на рис. 3.22 - влияние отжига на интенсивности новых ИК-полос в кристаллах $\text{RbCl}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ ("а") и $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ ("б"). Как видно из рисунков, изменение интенсивностей полос в интервале температур $300\text{--}550\text{K}$ происходит неодинаково. Рассмотрим кристаллы хлористого рубидия начале нагревания облученного кристалла наблюдается некоторый спад интенсивности полосы 752 см^{-1} и незначительный рост полос 743 и 820 см^{-1} . Продолжение нагревания приводит к резкому ослаблению полосы 752 см^{-1} (рис. 3.22а, кривая 1), однако остальные полосы продолжают расти (кривые 2 и 3). По достижении температуры 410K полоса при 752 см^{-1} полностью исчезает, а полосы при 743 и 820 см^{-1} достигают максимума. При дальнейшем повышении температуры их интенсивности начинают падать и при нагревании выше 500K эти полосы также исчезают и спектр приобретает свой первоначальный вид. Необходимо отметить, что новые полосы в области 900 см^{-1} при нагревании также ослабляются и исчезают при

температурах около 410К.

При нагревании облученных кристаллов $KCl : CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$ наблюдается такая же картина как в случае $RbCl : CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$. Полосы при 761, 800, а также полосы в области 900 см^{-1} исчезают при нагревании до 400К (рис. 3.22, б, кривые 1 и 5), а полосы 752, 827 и 867 см^{-1} при этой температуре достигают максимальной интенсивности (кривые 2 - 4), а затем постепенно ослабевают и исчезают при продолжении нагревания до 490К.

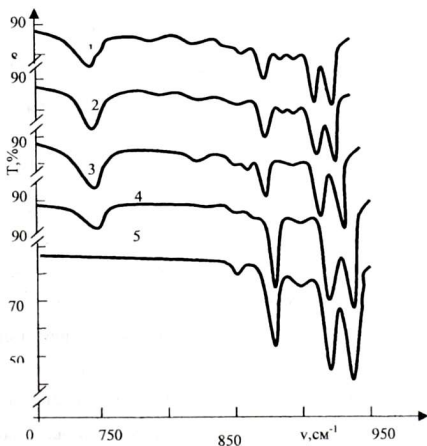


Рис. 3.21. Изменение спектров ИК-поглощения облученных рентгеновыми лучами кристаллов $KCl : CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$ при нагревании: 1 - 300К, 2 - 350К, 3 - 400 К, 4 - 450 К, 5 - 490 К соответственно.

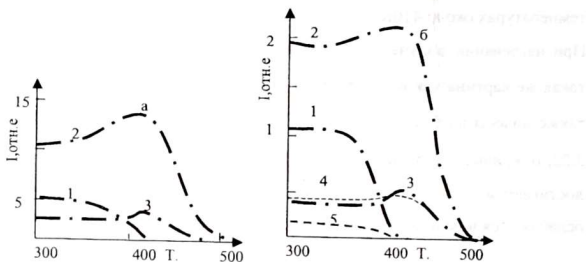


Рис. 3.22. Влияние отжига на новые ИК-полосы поглощения облученных рентгеновыми лучами кристаллов $\text{RbCl} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ (а) и $\text{KCl} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ (б) а): 1 – 752 см^{-1} ; 2 – 743 см^{-1} ; 3 – 827 см^{-1} ; 4 – 867 см^{-1} ; 5 – 800 см^{-1} .

Различное поведение новых полос поглощения при нагревании указывает на то, что новые полосы поглощения обусловлены центрами двух типов, отличающихся друг от друга термической стабильностью. Кроме того, рост интенсивности одних полос при ослаблении других свидетельствует о том, что продукты разрушения одних типов центров являются необходимыми элементами для создания других, термически более стабильных центров. Различие в термической стабильности этих центров, по-видимому, связано с различным окружением ионов CrO_4^{3-} . Установить природу этих центров позволяют результаты исследования спектров ЭПР облученных кристаллов, приведенные в следующей главе.

Таким образом, на основании полученных методом ИКС экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы:

1. В кристаллах ионы CrO_4^{2-} находятся в виде центров трех различных типов - изолированных ионов с симметрией T_d , комплексов с анионными вакансиями V_a^+ с симметрией C_s и комплексов со щелочноземельным

металлом с симметрией C_{2v} , причем большая часть примеси находится в комплексах $CrO_4^{2-} \cdot V_a^+$.

2. При нагревании примесных кристаллов до высоких температур (до 870K) в ИК-спектре наблюдается одна полоса, обусловленная колебанием $\nu_3(F_2)$ иона CrO_4^{2-} симметрии T_d . Это объясняется отрывом зарядокompенсирующих дефектов от ионов CrO_4^{2-} и ростом концентрации изолированных ионов.

3. При рентгеновском облучении состояние примесных ионов в кристалле изменяются. Ослабление полос ИК-поглощения всех типов центров и появление новых полос в низкочастотной области спектра указывают на то, что это изменение связано с превращением CrO_4^{2-} в CrO_4^{3-} в результате захвата образующихся при облучении электронов.

4. Центры, ответственные за новые полосы поглощения, отличаются друг от друга термостабильностью. Предположено, что эти различия связаны с различным окружением ионов CrO_4^{3-} .

3.3.2. Изменение спектров ИК-поглощения облученных кристаллов с ионами CrO_4^{2-} , Me^{2+} при оптическом обесцвечивании

Известно [77], что создаваемые в процессе облучения дефекты могут разрушаться при оптическом обесцвечивании. С целью изучения стабильности существующих ранее и образуемых при облучении полос поглощения в ИК-спектрах кристалла $KBr:CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$, нами были проведены такие измерения. Обесцвечивание проводилось F-светом через светофильтр ($\lambda=630$ нм).

На рис. 3.23. показаны ИК-спектры рентгенизованных в течение 5 часов кристаллов $KBr:CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$ до (а) и после (б) обесцвечивания в течение 30 минут. Из рисунка видно, что после обесцвечивания в спектре

заметно усиление новых полос поглощения, появляющихся после рентгенизации, и ослабление линий триплета. Более длительное обесцвечивание уже не оказывает существенного влияния на спектр ИК-поглощения кристаллов, а самое быстрое изменение интенсивности линий наблюдалось в первые 5 минут обесцвечивания. Сопоставление с результатами исследования оптического обесцвечивания F-полосы позволяет заключить, что временной интервал наиболее заметного изменения ИК-поглощения соответствует интервалу наиболее быстрого обесцвечивания F- центров. Поэтому можно предположить, что в начале обесцвечивания продолжается процесс изменения зарядового состояния хрома в результате захвата электронов, высвобождаемых оптически из F-центров. Второй компонент F-центра- анионная вакансия –обеспечивает компенсацию избыточного отрицательного заряда образующихся ионов CrO_4^{3-} .

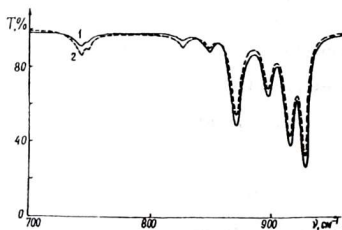


Рис. 3.23. ИК-спектры поглощения кристаллов $\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$:

1 - после рентгенизации в течение 5 часов

2 - после обесцвечивания в F-свете в теч. 30 мин.

На рис. 3.15 представлены ИК-спектры поглощения кристаллов KCl : CrO_4^{2-} , Ca^{2+} , облученных рентгеновским излучением в течение 50 часов (кривая 4), а затем обесцвеченных F -светом ($\lambda = 560$ нм) в течение 30 минут (кривая 5). Сопоставление кривых 4 и 5 показывает, что в результате F -обесцвечивания триплет ослабляется, а новые полосы возрастают. Анализ полученных результатов показал, что рост новых полос и ослабление триплета наблюдается, как в случае облучения рентгеновским излучением, в начальный период обесцвечивания. Увеличение времени обесцвечивания с 30 до 60 минут на интенсивность полос заметного влияния не оказывает.

Если принять, что образование новых центров происходит в соответствии с реакциями 3.5 - 3.8, то усиление новых полос при F -обесцвечивании можно объяснить следующим образом. Известно, что в облученных ионизирующей радиацией кристаллах в большом количестве образуются электронные центры окраски (F -центры), которые под действием света из области F -полосы поглощения распадаются на свободные электроны в и анионные вакансии V_a^+ [80]:



Мигрируя по кристаллу, эти электроны и вакансии могут встретиться с неразрушенными рентгенизацией комплексами ($\text{CrO}_4^{2-} \cdot V_a^+$ и $\text{CrO}_4^{2-} \cdot \text{Ca}^{2+}$) и образовать дополнительное количество центров, ответственных за новые полосы поглощения. Разрушение F -центров наиболее быстро происходит в начале обесцвечивания (см. гл.V), что объясняет наблюдаемую закономерность изменения спектра ИК-

поглощения.

Измеренные нами ИК-поглощения примесных кристаллов $KCl : CrO_4^{2-}, Eu^{2+}$ показывают, что в области асимметричного валентного колебания иона хромата 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 о наличии в кристалле центров нескольких типов симметрии.

Интенсивные полосы при $877, 921$ и 938 см^{-1} наблюдается только в спектре примесных кристаллов содержащих ионов хромата и европия. Поэтому можно сделать вывод о том, что эти интенсивные полосы поглощения обусловлены колебаниями ионов хромата избыточной отрицательный заряд которых компенсирован ионами двухвалентной европия, заместивший соседний катион в первой координационной сфере, т.е. центрами $CrO_4^{2-} - Eu^{2+}$ имеющими симметрию C_{2v} . Такой вывод напрашивается еще тем, что положения указанных интенсивных полос близки к полосам поглощения центров $CrO_4^{2-} - Ca^{2+} (C_{2v})$ в других кристаллах.

При закаливании исследованных кристаллов от $650^\circ C$ до комнатной температуры на воздухе в спектре ИК – поглощения образцов наблюдается усиление полос при 905 см^{-1} и ослабление других полос.

Количество ионов хромата с симметрией T_d может быть существенно увеличено закалкой образца за счет уменьшения количества ионов, находящихся в комплексах. Поэтому логично утверждать, что слабая полоса при 905 см^{-1} обусловлены изолированными ионами хромата.

Изучение температурных зависимостей ИК – спектров образцов показало, что при нагревании полосы 905 см^{-1} усиливается за счет ослабления интенсивности других линий.

Такое поведение полос поглощения можно объяснить следующим образом. При нагревании ионы хромата и европия начинают интенсивно

колебаться около положения равновесия. При достижении определенной температуры связи между ними рвется. Чем больше центров разлагаются на ионы хромата и европия, тем меньше становится концентрация центров $\text{CrO}_4^{2-} - \text{Eu}^{2+}$. В результате усиливается интенсивность полосы поглощения CrO_4^{2-} с симметрией T_d .

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных показывает, что интенсивные полосы при 877, 921 и 938 cm^{-1} обусловлены центрами $\text{CrO}_4^{2-} - \text{Eu}^{2+}$ с локальной симметрией C_{2v} . Слабая полоса при 905 cm^{-1} интенсивность которого усиливается при нагревании образцов, обусловлен ионами CrO_4^{2-} с симметрией T_d . За полосы расположенные при 859 и 890 ответственен комплекс $\text{CrO}_4^{2-} - \text{Va}^{2+}$, симметрия которого C_s .

ГЛАВА 4. СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И ТЕРМОЛЮМИНСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ С ПРИМЕСЬЮ ИОНОВ ХРОМА И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

В последние годы значительный интерес вызывают электронные спектры комплексных примесей, введенных в галогениды щелочных металлов [27,28,123,124]. В оптической области у таких комплексных соединений наблюдаются спектры поглощения, обусловленные переходами в пределах молекулярных орбиталей. Интересен факт появления в спектрах тонкой структуры, обусловленной колебательными частотами молекул. Одновременное исследование электронных и других спектров может дать значительную информацию об изменениях, вносимых в электронные уровни свободной молекулы.

4.1. Спектры оптического поглощения кристаллов

$\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Me}^{2+}$

На рис.4.1. представлены спектры поглощения кристаллов KBr:CrO_4^{2-} (кривая 1). $\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$, $\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Sr}^{2+}$, $\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Ba}^{2+}$ (соответственно, кривые 2,3,4) в видимой и ультрафиолетовой области спектра. Кристаллы бромистого калия, не содержащие примесь, не имеют поглощения в данной области спектра. Спектры всех исследованных кристаллов имеют характерные для ионов хромата две полосы поглощения, немного отличающиеся по положениям. В спектре оптического поглощения кристалла бромистого калия с примесью ионов хромата и кальция эти полосы расположены при 262 и 365 нм, причем длинноволновая полоса имеет ясно выраженную тонкую структуру. Среднее разделение между линиями тонкой структуры составляет примерно 760см^{-1} . Спектры поглощения сходны с наблюдавшимися для

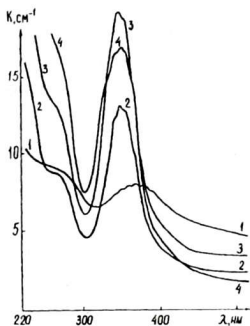


Рис. 4.1. Спектры оптического поглощения кристаллов KBr:CrO_4^{2-} (1), $\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ (2), $\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Sr}^{2+}$ (3), $\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Ba}^{2+}$ (4). Снято при комнатной температуре.

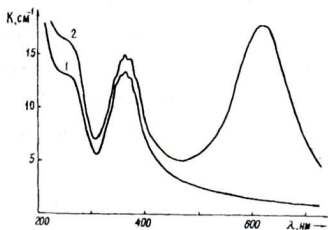


Рис. 4.2. Спектры оптического поглощения кристалла $\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$:
1- до рентгеновского облучения
2 – после облучения в течение 3 час. При КТ.

кристаллов $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$. Оптический спектр таких молекулярных ионов трактуется на основе теории молекулярных орбиталей [103]. Полосы поглощения при 262 и 365 нм характерны для тетраэдрического иона хромата. Обе они приписываются переходу ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_2$, однако первая полоса (262нм) обусловлена переходом электрона с не связывающей орбитали t_1^6 на антисвязывающую орбиталь t_2 , а вторая (365нм)-переходом с той же орбитали на антисвязывающую орбиталь e . Тонкая структура полосы при 365нм отражает электронно-колебательную природу этой полосы и объясняется взаимодействием с нормальной модой ν_1 колебаний иона хромата.

При рентгеновском облучении кристаллов в оптических полосах иона хромата не обнаруживалось заметных изменений (ср. кривые 1 и 2 на рис.4.2), но появляется интенсивная полоса поглощения F-центров, расположенная при 620нм. Было исследовано влияние примесей CrO_4^{2-} и $\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ на образование и накопление F-центров окраски при комнатной температуре. На рис.4.3 представлены результаты по кинетике накопления F-центров окраски кристаллов KBr беспримесного (кривая 1), с примесью CrO_4^{2-} (кривая 2), с примесью $\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ (кривая 3). Сравнение показывает, что F-центры более интенсивно образуются в беспримесном кристалле KBr , а в кристаллах с примесями образование F-центров замедленно, т.е. присутствие примесей Cr и Ca препятствует образованию центров окраски. Причиной может быть то, что создаваемые при рентгеновском облучении электроны частично захватываются примесью хрома, при этом шестивалентный ион хрома переходит в парамагнитное пятивалентное состояние. В беспримесном же кристалле KBr все создаваемые рентгеновским облучением свободные электроны захватываются радиационными и вновь создаваемыми при облучении анионными

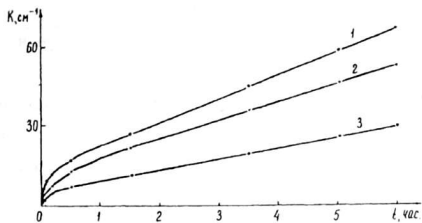


Рис. 4.3. Кинетика накопления F-центров окраски в кристаллах KBr: 1 - беспримесный; 2 - с примесью CrO_4^{2-} ; 3-е примесью CrO_4^{2-} , Ca^{2+} .

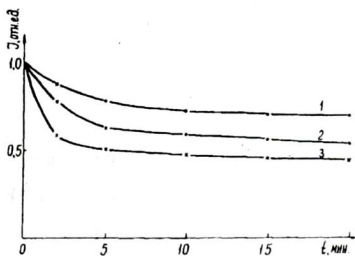


Рис. 4.4. Кинетика оптического обесцвечивания F-центров окраски в кристаллах KBr (1), $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}$ (2), $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}$, Ca^{2+} (3).

вакансиями, что приводит к значительному повышению концентрации F-центров по сравнению с примесными кристаллами.

Представляло определенный интерес вопрос о влиянии данных примесей на оптическую устойчивость F-центров окраски

На рис.4.4 показана кинетика разрушения F-центров в беспримесном кристалле KBr(кривая 1), в кристалле KBr:CrO₄²⁻ (кривая 2) и кристалле KBr:CrO₄²⁻,Ca²⁺ (кривая 3) в процессе обесцвечивания светом. При постоянной интенсивности обесцвечивание в области F-полосы поглощения наблюдается кинетическая кривая уменьшения концентрации F-центров, при этом наименее устойчивы, как видно из рисунка, F-центры в кристаллах, содержащих одновременно примеси хрома и кальция. В течение первых 5 минут разрушается около 50%F-центров, имеющих в кристалле. Такая кинетика подтверждает результаты экспериментов по наблюдению за ИК-спектрами в процессе обесцвечивания из главы 3, где также наиболее быстрый рост новых полос в спектре наблюдается в первые минуты обесцвечивания. Таким образом, продукты распада F-центров в процессе обесцвечивания являются составными частями для образования дополнительных центров, образующихся в кристаллах.

4.2. Спектры оптического поглощения и термолюминесценция облученных кристаллов KCl и RbCl с примесями CrO₄²⁻ и CrO₄²⁻,Me²

Монокристаллы хлоридов рубидия и калия, как и другие ЩГК, прозрачны в широком спектральном диапазоне, включающем всю видимую и значительную часть ИК- и УФ- области спектра. Воздействие ионизирующей радиацией приводит к появлению полос поглощения в области прозрачности, обусловленных селективным поглощением возникающих при этом различных микродефектов. Дополнительные полосы поглощения в области прозрачности могут наблюдаться также при

внедрении в кристаллы примесей, если примесь имеет электронный переход в этой области.

Добавление примеси CrO_4^{2-} в кристаллы RbCl и KCl приводит к появлению полос поглощения в области прозрачности, расположенных при 260 и 360 нм у кристаллов KCl и при 270 и 375 нм у RbCl (рис. 4.5. кривая 1). Поскольку данные полосы у чистых кристаллов отсутствуют можно утверждать, что они связаны с присутствием примеси. Дополнительное легирование кристаллов $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}$ примесью Ca^{2+} приводит к некоторому росту полос, а у кристалла $\text{RbCl}:\text{CrO}_4^{2-}$ наблюдается также смещение полос в коротковолновую сторону спектра (кривая 3). Такое изменение характера спектра кристаллов $\text{RbCl}:\text{CrO}_4^{2-}$ при дополнительном легировании примесью Ca^{2+} , по-видимому, связано с сильным отличием ионных радиусов ионов Rb^+ и Ca^{2+} ($r_{\text{Rb}^+} = 1.71 \text{ \AA}^0$ [90], $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.04 \text{ \AA}^0$ [77]).

Закалка кристаллов $\text{RbCl}:\text{CrO}_4^{2-}$ от 870 К приводит к смещению полос поглощения в коротковолновую сторону и росту их интенсивности (рис. 4.5., кривая 2), а у кристаллов $\text{RbCl}:\text{CrO}_4^{2-}$, Ca^{2+} наблюдается только незначительный рост интенсивности (кривая 4).

Коротковолновая полоса ни при комнатной, ни при температуре жидкого азота не обнаруживает тонкую структуру, но является довольно широкой и по всей вероятности состоит из двух близко расположенных полос. Длинноволновая полоса при комнатной температуре имеет неявно выраженную тонкую структуру, которая отчетливо проявляется при измерении спектра поглощения при температуре жидкого азота. Среднее расстояние между отдельными максимумами тонкой структуры при этой температуре составляет 767 см^{-1} .

Ряд авторов попытались интерпретировать электронные спектры ионов CrO_4^{2-} как теоретически [126, 127], используя для этого метод молекулярных орбиталей, так и экспериментально [128]. Порядок

расположения молекулярных орбиталей по данным различных авторов различен (таблица 4.1).

Таблица 4.1

Порядок расположения молекулярных орбиталей иона CrO_4^{2-}

Молекулярные орбитали	Литература
$1a_1$ $1t_2$ $1e$ $2t_2$ $2a_1$ $3t_2$ t_1 $2e$ $4t_2$ $5t_2$ $3a_1$	[126]
$1a_1$ $1t_2$ $1e$ $2t_2$ t_1 $3t_2$ $2e$ $4t_2$ $2a_1$	[127]
$1a_1$ $1t_2$ $2a_1$ $1e$ t_1 $2t_2$ $3t_2$ $2e$ $4t_2$ $3a_1$ $5t_2$	[128]

Несмотря на неоднозначность схем, все авторы сходятся в том, что коротковолновая полоса соответствует переходу со связывающей орбитали на антисвязывающую орбиталь, а длинноволновая полоса, имеющая тонкую структуру, обусловлена переходом электрона с несвязывающей орбитали на антисвязывающую орбиталь.

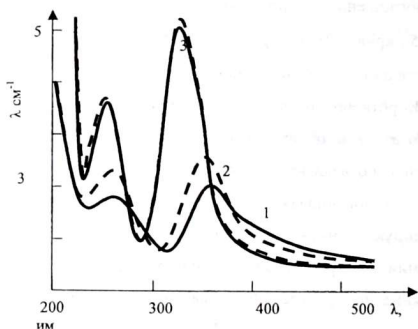


Рис. 4.5. Спектры поглощения кристаллов $\text{RbCl}:\text{CrO}_4^{2-}$ (1,2) и $\text{RbCl}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ (3,4). Кривые (2) и (1) получены после закалки кристаллов от 870 К.

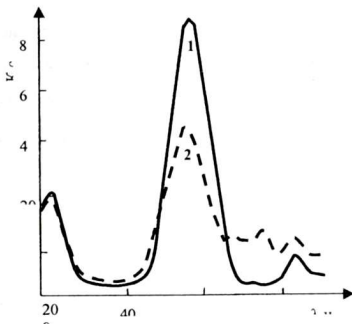


Рис. 4.6. Спектр поглощения облученного рентгеновскими лучами в течение 5 часов кристалла KCl (1) и его изменение после F – обесцвечивания в течение 30 минут (2).

В настоящее время наибольшее распространение получила интерпретация полос поглощения ионов CrO_4^{2-} по схеме, предложенной в [91], мы также использовали эту схему. Данные о положениях и интерпретации полос поглощения кристаллов RbCl и KCl с примесями CrO_4^{2-} и CrO_4^{2-} , Ca^{2+} приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2.

Отнесение полос поглощения кристаллов RbCl и KCl с примесями CrO и CrO_4^{2-} , Ca^{2+}

Кристалл	Переход					
	t_1	$4t_2$	$3t_2$	$2e$	t_1	$2e$
RbCl:CrO ₄ ²⁻		250		270		375
RbCl:CrO ₄ ²⁻ , Ca ²⁺		245		263		345
KCl:CrO ₄ ²⁻ , Ca ²⁺		240		265		360

Тонкая структура длинноволновой полосы поглощения может быть объяснена взаимодействием электронного перехода с колебательной частотой $\nu_1(A_1)$ иона CrO_4^{2-} . Частота этого колебательного иона CrO_4^{2-} составляет в кристаллах KCl - 857 см^{-1} . Как показано в [7], в возбужденном состоянии иона частота нормальных колебаний уменьшается примерно на 10% вследствие увеличения межъядерного расстояния в возбужденном ионе. В таком случае частота полно симметричного колебания возбужденного иона будет составлять 763 см^{-1} в кристаллах RbCl и 771 см^{-1} в кристаллах KCl , что близко к наблюдаемым средним разделением между отдельными максимумами тонкой структуры длинноволновой полосы поглощения (767 см^{-1} для RbCl и 774 см^{-1} для KCl).

В спектре поглощения кристаллов $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Eu}^{2+}$, наблюдаются две широкие полосы поглощения с максимумами при 225 и 345 нм. Коротковолновая полоса, по видимому не элементарна, возможно является $\sim 10 \text{ нм}$ ($\sim 750 \text{ см}^{-1}$). Для сравнения были измерены спектры поглощения чистого хлористого калия выращенные специально для этой цели, а также спектр поглощения водных растворов K_2CrO_4 в УФ и видимой области спектра.

Поскольку у чистого кристалла хлористого калия в УФ и видимой области спектра полосы поглощения отсутствуют, а в водном растворе K_2CrO_4 наблюдаются полосы поглощения при 255, 276 и 375 нм, характерные для иона хромата, можно заключить, что наблюдаемые в спектрах поглощения полосы примесных кристаллов $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Eu}^{2+}$ обусловлены ионами CrO_4^{2-} .

Вольсберг и Гельмоглиц [129] впервые попытались теоретически интерпретировать электронные спектры ионов $\text{CrO}_4^{2-}, \text{MnO}_4^-$. С этой

целью они провели полуэмпирический расчет энергетических состояний ионов хромата и перманганата, используя метод молекулярных орбиталей.

Более точные расчеты проведены несколько позже в работах [130-132], посвященных теоретическому исследованию электронной структуры ионов хромата и перманганата. Впервые экспериментальные данные о положении энергетических уровней ионов хромата получены Фишером при исследовании рентгеновских спектров кристаллов Na_2CrO_4 [5].

Экспериментальные исследования электронных спектров поглощения щелочно-галогидных кристаллов легированных примесями ионов хромата и перманганата проведены в работах [27,133-134]. Полученные экспериментальные данные в этих работах показывает, что электронные спектры поглощения ионов хромата состоит из двух широких полос расположенных ультрафиолетовой (УФ, ~260) и видимой (~360) части спектра. При интерпретации наблюдаемых спектров поглощения ионов хромата в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) предполагается, что спектры обусловлены электронными переходами в пределах молекулярных орбиталей с заполненной молекулярной орбиты t_1 на незаполненные состояние $2e$ и $3t_2$.

Теоретические расчеты выполненные для иона хромата имеющие симметрии T_d показывают, что в верхней заполненной оболочкой t_1 [4] или $3t_2$ [2]. Висте и Грей [126] при составлении молекулярных орбит иона хромата из атомных орбит хрома и кислорода учитывает более высоко расположенные валентные орбиты. В связи с этим наблюдаемые нами электронные полосы иона CrO_4^{2-} в кристалле $KCl:CrO_4^{2-}, Eu^{2+}$ показывает, что примесь CrO_4^{2-} входит в решетку хлористого калия, замещая ионы хлора. Избыточный отрицательный заряд ионов хромата компенсируется ионами двух валентного европия и образует комплексы $CrO_4^{2-} - Eu^{2+}$ в которых симметрия CrO_4^{2-} понижается до C_{2v} .

В симметрии T_d уровни $2e$ и $4t_2$, лежащие выше основного уровня t_1 не расщеплены. Однако можно ожидать, что эти уровни расщепляются в более низкой симметрии. В связи с этим можно предполагать, что полосы поглощения примесных кристаллов $KCl:CrO_4^{2-}, Eu^{2+}$ расположенных при 345 нм обусловлены переходами электрона с не связывающими орбитами t_1 на антисвязывающие орбиты $2e$, а полосы 243 и 255 нм на расщепленные орбитали $4t_2$.

Тонкая структура низкоэнергетической полосы поглощения при 345 нм может быть объяснена взаимодействием электронного перехода с колебательной частотой иона CrO_4^{2-} . Как уже отмечали, эта полоса поглощения обусловлена переходом электрона на антисвязывающую орбиталь. В таком случае плотность электрона в области связывания уменьшается, вследствие чего межъядерное расстояние в возбужденном состоянии иона CrO_4^{2-} увеличивается. Это приводит к уширению кривой потенциальной энергии и смещению ее минимума. Из-за несовпадения минимумов энергии основного и возбужденного состояний становится возможными электронные переходы из основного состояния на различные колебательные подуровни возбужденного состояния.

Можно предполагать, что появление колебательной структуры связано с взаимодействием с полно симметричным колебанием V_1 иона хромата. Частота этого колебания равна 850 см^{-1} в примесных кристаллах $KCl:CrO_4^{2-}, Eu^{2+}$ [133]. В возбужденном состоянии иона частота нормальных колебаний уменьшается примерно на 10% [153], вследствие изменения межъядерного расстояния в возбужденном ионе. В таком случае частота полносимметричного колебания возбужденного иона CrO_4^{2-} будет составлять $\sim 760\text{ см}^{-1}$, что очень близко к наблюдаемым средним расстоянием между компонентами тонкой структуры длинноволновой полосы поглощения.

4.3. Электронные и дырочные центры окраски в кристаллах RbCl и KCl с примесями CrO_4^{2-} и CrO_4^{2-} , Ca^{2+}

Запасание светосуммы и электронные переходы, вызывающие испускание света, происходят в особых микрообразованиях, связанных с нарушениями кристаллической решетки. Такими нарушениями являются вакантные узлы, междоузельные атомы, ионы и др. При захвате созданных рентгенизацией носителей тока с такими дефектами образуются центры окраски.

На рис. 4.6-4.8 представлены спектры поглощения облученных рентгеновским излучением в течение 5 часов кристаллов KCl (рис. 4.6) $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}$ (рис. 4.7) $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}$, Ca^{2+} (рис. 4.8). В них наблюдаются полосы поглощения F- и F_2 -центров (при 560 и 820 нм), а также полосы поглощения в УФ-области при 212-214 нм у кристаллов KCl и $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}$ и при 226-230 нм - у кристаллов $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}$, Ca^{2+} (кривые 1, рис. 4.7-4.8).

Сопоставление показывает, что интенсивность F-полосы после 5 часов рентгеновского облучения у чистых кристаллов больше, чем у примесных. По-видимому, при рентгенизации в примесных кристаллах одновременно с процессом образования F-центров происходит и какой-то другой процесс, для которого необходимы продукты рентгенизации. Таким процессом, как было отмечено в гл. III, является изменение зарядового состояния иона хрома.

Исследование изменения спектров ИК-поглощения при облучении и спектров ЭПР облученных кристаллов показало, что такое изменение происходит в результате захвата ионом Cr^{6+} электрона e^- , образующегося при облучении. Это приводит к превращению $\text{Cr}^{6+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{5+}$ и $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{CrO}_4^{3-}$, что вызывает необходимость компенсации еще одного отрицательного заряда.

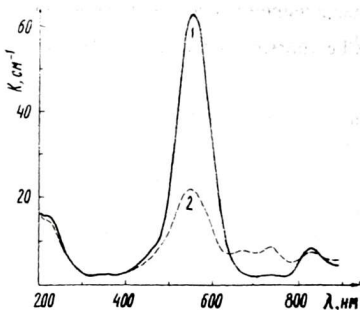


Рис. 4.7. Спектр поглощения облученного рентгеновыми лучами в течение 5 часов кристалла $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ (1) и его изменение после F - обесцвечивания в течение 30 минут (2)

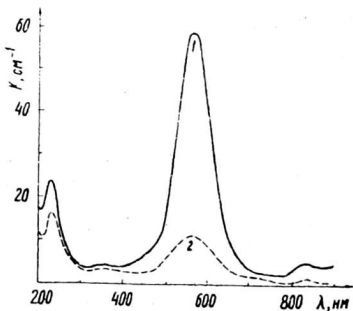


Рис. 4.8 Спектр поглощения облученного рентгеновыми лучами в течение 5 часов кристалла $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ (1) и его изменение после F - обесцвечивания в течение 30 минут (2)

Такая компенсация осуществляется анионной вакансией V_a^+ . Таким образом, в этом процессе участвуют электрон e^- и анионная вакансия V_a^+ , т.е. процесс изменения зарядового состояния примесных ионов является конкурирующим с процессом образования F-центров, что и объясняет меньшую концентрацию F-центров в примесных кристаллах по сравнению с чистыми при одинаковом времени облучения. При уменьшении концентрации F-центров уменьшается, по-видимому, и вероятность расположения двух F-центров по соседству, что приводит к уменьшению вероятности образования F_2 -центров. Анализ соотношения $F : F_2$ показывает, что для KCl и $KCl:CrO_4^{2-}$ оно составляет 9:1, а для кристаллов $KCl:CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$ - 14:1.

В кристаллах $KCl:CrO_4^{2-}$, дополнительно легированных примесью Ca^{2+} , соотношение $F : F_2$ сильно отличается от остальных кристаллов, т.е. ионы Ca^{2+} тормозят коагуляцию F-центров. По видимому, это связано с тем, что примесь Ca^{2+} повышает растворимость CrO_4^{2-} в ЩГК, и при рентгенизации большее число электронов e^- и анионных вакансий V_a^+ затрачивается на изменение зарядового состояния примеси. С другой стороны, при выращивании в кристалл входит примерно 30% от общей концентрации ионов Ca^{2+} имеющихся в расплаве [135], тогда как при добавлении примеси CrO_4^{2-} в кристалл входит примерно на два порядка меньше ионов, чем имеется в расплаве. Это позволяет предполагать, что при добавлении в шихту 0,5 мол.% $K_2Cr_2O_7$ и 0,05 мол.% $CaCl_2$ концентрация CrO_4^{2-} и Ca^{2+} в кристалле составляет примерно 0,005 мол.% и 0,015 мол.% соответственно. Для сохранения электронейтральности, неассоциированная часть ионов Ca^{2+} вводит в кристалл эквивалентное число катионных вакансий V_c^- , что приводит к росту дефектности катионной субрешетки.

При расположении одного из F -центров, образующих F - центр вблизи катионной вакансии V_c^- (радиус взаимодействия F -центра с катионной вакансией $r = 3a$, где a - постоянная решетки [90]), увеличивается частота перескока его из этой области и поэтому уменьшается вероятность образования F_2 -центра [137].

В спектре поглощения облученных кристаллов KCl наряду с вышерассмотренными полосами наблюдается полоса в УФ - области спектра, обусловленная дырочными центрами окраски. Из-за близкого расположения полос положение максимума суммарной полосы зависит от соотношения их интенсивностей, которое в свою очередь определяется дозой облучения и присутствием примесей.

У беспримесных кристаллов KCl V -полоса расположена при 212 нм (рис. 4.6). У кристаллов $KCl:CrO_4^{2-}$ данная полоса также расположена при 212 нм, но имеет меньшую интенсивность (рис. 4.7). Форма полос поглощения показывает, что они состоят по меньшей мере из двух полос поглощения.

Известно, что рентгеновским облучением кристаллов KCl при комнатной температуре в них создаются дырочные центры окраски (V_2 - и V_3 -центры), полосы поглощения которых расположены при 230 и 213 нм соответственно [138-140]. Эти центры окраски имеет сложную структуру. Ч.Б. Луцки с сотр. [143,145] предположили, что в состав V_2 -центра входит линейная молекула $HA I_3^-$, расположенная на одной катионной V_c^- и двух анионных вакансиях V_a^+ . В качестве модели V_3 -центра предложено два взаимодействующих V_2 - центра, расположенных на расстоянии одной постоянной решетки, т.е. $(V_2)_2$ [143].

Как было показано в гл.Ш, ионы CrO_4^{2-} входят в решетку KCl замещая ион Cl. Избыточный отрицательный заряд компенсируется созданием рядом анионной вакансии V_a^+ . В данном случае повышается

дефектность анионной подрешетки кристалла [144]. Рентгеновское облучение таких кристаллов переводит ионы шестивалентного хрома Cr^{6+} в пятивалентное состояние Cr^{5+} и комплексный ион CrO_4^{2-} превращается в CrO_4^{3-} . Для компенсации его лишнего заряда создается рядом еще одна анионная вакансия V_a^+ . Уменьшение числа необходимых для создания дырочных центров окраски анионных вакансий V_a^+ приводит к меньшему образованию V_2 - и V_3 -центров окраски в кристаллах $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}$ и процессы протекающие по реакциям (см. гл. III), являются конкурирующим при радиационном создании не только электронных, но и дырочных центров окраски.

Полоса дырочных центров в кристаллах $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}$ дополнительно легированных примесью Ca^{2+} , существенно отличается от вышерассмотренных. Максимум полосы сдвинут в сторону длинных волн по сравнению с полосой в KCl и $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}$ и расположен точно на месте полосы V_2 -центров окраски. Это связано с присутствием в кристалле неассоциированных с ионами CrO_4^{2-} ионов Ca^{2+} , которые, взаимодействуя с V_2 -центрами, образуют V_2^m -центры с полосой поглощения при 230 нм [110], совпадающей по положению с полосой поглощения V_2 -центров. В этих кристаллах коагуляция V_2 -центров затруднена из-за значительной концентрации катионных вакансий V_c^- по сравнению с кристаллом $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}$. Катионные вакансии V_c^- , являясь зародышами V_2 -центров [81], конкурирует между собой в захвате дырочных продуктов радиолиза и препятствует коагуляции V_2 -центров (т.е. образованию V_3 -центров).

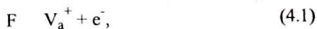
4.4. Устойчивость центров окраски в кристаллах с примесями CrO_4^{2-} и CrO_4^{2-} , Me^{2+} к оптическим и термическим воздействиям.

В спектрах поглощения облученных кристаллов щелочногалоидных соединений, в том числе и кристаллов KCl , под действием монохроматического света из области F -полосы поглощения происходят значительные изменения.

На рис. 4.6 представлен спектр поглощения рентгенизованных при комнатной температуре в течение 5 часов кристаллов KCl (кривая 1). В данном спектре наблюдаются полосы F -, F_2 - и дырочных центров окраски. Кроме того, между F - и F_2 -полосами обнаруживается слабая полоса при 732 нм, обусловленная $F_2(R_2)$ -центрами [81].

Под действием F -света ($\lambda = 560$ нм) происходит ослабление интенсивности F -полосы поглощения. Особенно сильное ослабление происходит в начальный период обесцвечивания (5-10 мин.) (кривая 1 на рис. 4.9). При этом полосы агрегатных центров наоборот возрастают и примерно при 680 нм появляется еще одна полоса, обусловленная $F_3(R_1)$ -центрами [81] (кривая 1 на рис. 4.6). Такое изменение количества электронных центров окраски при F -обесцвечивании можно объяснить следующим образом.

При F -обесцвечивании может происходить ионизация F -центров и их агрегатов:



В результате освобождаются электроны e^- и анионные вакансии V_a^+ , которые могут быть захвачены другими F - или F_2 - центрами, примесями, снова воссоединятся между собой или же свободный электрон рекомбинирует с дыркой. Если воссоединение электрона и анионной вакансии происходит в непосредственной близости от другого неразрушенного F -центра, то образуется F_2 -центр. Кроме этих, при F -обесцвечивании возможны и следующие реакции:



Необходимо отметить, что образование F_2 -центров через образование F^1 -центров маловероятно, так как F^1 -центры могут существовать только при низких температурах (температура разрушения ~ 150 K).

Для объяснения процесса оптического обесцвечивания и образования при этом агрегатов F -центров окраски предложены несколько механизмов [154-157]. А.К Миллерс [154] считает, что образование F_2 - и др. агрегатных центров окраски происходит в результате создания двух или более F -центров в непосредственной близости друг от друга (реакция 4.3). По механизму предложенному Делбеком [155], образование агрегатных центров происходит по реакциям 4.1, 4.4 и 4.5, т.е. посредством создания F_2^+ -центров. Согласно механизму, предложенному Люти [156], агрегация F -центров при F -обесцвечивании происходит согласно реакциям 4.1, 4.8 и 4.9: под действием F -света F -центр диссоциирует на

анионную вакансию V_a^+ и электрон e^- , последний захватывается другим F-центром с образованием F^1 -центра, в результате соединения анионной вакансии V_a^+ и F'-центра происходит образование F_2 -центра.

Предложенные механизмы образования и разрушения агрегатных центров в процессе обесцвечивания F-светом не указывает на участие каких-либо примесей, однако можно предположить, что примесные ионы, являясь ловушками, будут локализовать продукты фотолитиза и тем самым влиять на динамику обесцвечивания.

В отличие от чистых кристаллов KCl в кристаллах $KCl:CrO_4^{2-}$ в начальный период обесцвечивания разрушается больше половины F-центров (кривая 2 на рис. 4.9 а). При этом так же, как и в чистом KCl, появляются полосы поглощения F_3 -центров. Продолжение обесцвечивания до 30 минут приводит к некоторому росту полос поглощения F_3 -центров (рис. 4.7 кривая -2). Однако интенсивность F_2 -полосы поглощения почти не заменяется, в то время как F-полоса продолжает медленно ослабляться (кривая 2 на рис. 4.9.а).

Более сильное уменьшение интенсивности F-полосы поглощения кристаллов $KCl:CrO_4^{2-}$ по сравнению с беспримесным KCl в процессе F-обесцвечивания, по всей вероятности, связано с влиянием примеси CrO_4^{2-} . Эти ионы, встраиваясь в решетку кристалла, создают с анионными вакансиями V_a^+ и с ионами Ca^{2+} центры вида $CrO_4^{2-} \cdot V_a^+$ и $CrO_4^{2-} \cdot Ca^{2+}$, которые при рентгенизации, захватывая e^- и анионные вакансии V_a^+ переходят в комплексы вида $V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot V_a^+$ и $V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$.

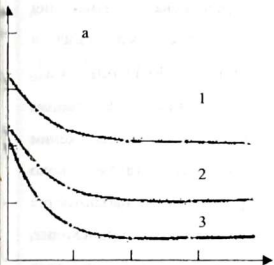


Рис. 4.9. Изменение интенсивности F – полосы поглощения в зависимости от продолжительности F – обесцвечивания (ϕ) и от выдержки при температуре 470 К (б): в кристаллах KCl (1), $KCl:CrO_4^{2-}$ (2) и $KCl:CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$ (3).

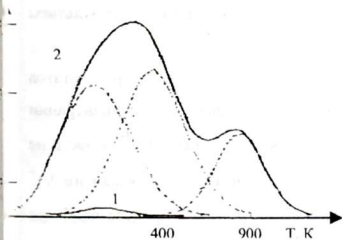
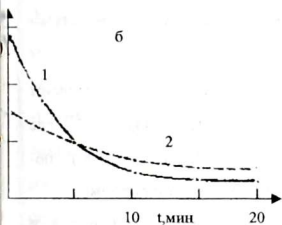


Рис. 4.10. Кривые ТЛ облученных при 77 К кристаллов KCl (1) и $KCl:CrO_4^{2-}$ (2)

Такие комплексы образуются и при F -обесцвечивании из тех центров, которые в процессе рентгенизации не претерпевали изменения. Наибольшее уменьшение интенсивности F -полосы поглощения в процессе F -обесцвечивания наблюдается в кристаллах KCl:CrO_4^{2-} , Ca^{2+} (рис. 4.9 а, кривая 3). При пятиминутном освещении F -светом разрушается 3/4 имеющихся в кристалле F -центров и при продолжении обесцвечивания до 20 минут интенсивность F -полосы составляет около 1/6 исходной интенсивности. Однако в этих кристаллах не наблюдается рост полос поглощения агрегатных центров, наоборот происходит интенсивное ослабление их (рис. 4.8, кривая 2). Такое поведение этих кристаллов объясняется присутствием в них не связанных с ионами CrO_4^{2-} ионов Ca^{2+} .

Полосы дырочных центров при F -обесцвечивании не претерпевают заметного изменения, за исключением кристаллов KCl:CrO_4^{2-} , Ca^{2+} , где ослабление дырочной полосы ощутимо (кривая 2 на рис. 4.8.); по-видимому, значительная часть электронов рекомбинирует с дырками.

Примесные центры проявляются в ИК-спектре поглощения и обладают парамагнитными свойствами. В гл. III были показаны, что при F -обесцвечивании возрастают интенсивности новых полос в ИК -спектре поглощения. Вышеприведенные экспериментальные результаты согласуются с этими результатами.

Таким образом, из приведенных экспериментальных результатов следует, что при F -обесцвечивании возрастает концентрации парамагнитных центров, в состав которых входят ионы CrO_4^{3-} , а часть не участвующих в этих процессах электронов e^- и анионных вакансий V_a^+ захватываются дырками, интерстициалами и др. Такой процесс наиболее эффективно протекает в KCl:CrO_4^{2-} , Ca^{2+} , в которых наблюдается ощутимое уменьшение интенсивности полосы поглощения дырочных центров.

Для отжига центров окраски была выбрана температура 470 К, потому что в кристаллах KCl в этой температурной области происходит наиболее эффективное термическое разрушение электронных и дырочных центров окраски. Кроме того, при этой температуре возможны превращения $F \rightarrow X$, так как, по данным [160,161] в аддитивно и электролитически окрашенных кристаллах KCl такие превращения происходят в области температур 420-500К.

На рис. 4.9 .б кривая 1 показано изменение интенсивности F - полосы поглощения кристаллов KCl после различной продолжительности выдержки при температуре 470 К. Необходимо отметить, что перед нагреванием все исследованные кристаллы были обесцвечены F -светом в течение 30 минут для того, чтобы проследить за изменением агрегатных центров окраски. После выдержки кристаллов KCl при этой температуре в течение 5 минут интенсивность F - полосы уменьшается в три раза и сохраняется небольшое число F_2 -центров. При этом между 640 и 800 нм наблюдается слабая полоса, которую на первый взгляд можно считать обусловленной $F_3(R_2)$ -центрами. Однако присутствие при этой температуре F_3 -центров маловероятно, потому что, по данным [162], они разрушаются в KCl при нагревании до 380 К. Это наводит на мысль о том, что данная полоса обусловлена X -центрами, которые представляют собой крупные агрегаты F-центров [121].

С увеличением времени отжига F -полоса продолжает ослабляться, продолжает ослабляться и F_2 -полоса. После 20-минутной выдержки при данной температуре в спектре наблюдается лишь слабые F -и F_2 -полосы.

Одновременно с ослаблением полос электронных центров окраски происходит ослабление полос поглощения дырочка центров в результате рекомбинации электронов с дырками в процессе изотермического отжига.

В кристаллах $KCl:CrO_4^{2-}$ при изотермическом разрушении центров окраски наблюдается совсем иная картина. После выдержки при

температуре 470 К в течение 5 минут F_3 -центры полностью исчезают и сохраняется незначительное количество F_2 -центров. Однако количество F -центров по сравнению с чистым KCl уменьшается более медленно (кривая 2 на рис. 4.9б). Кроме того, из-за меньшей концентрации F - и F_2 -центров не наблюдается X -полоса. При продолжении отжига центры продолжают разрушаться и после 20 минут в спектре остается только F -полоса, причем ее интенсивность почти в два раза выше интенсивности F -полосы чистого кристалла после такой же выдержки. Это, по-видимому, связано с тем, что при нагревании наряду с разрушением F -центров происходит разрушение примесных центров. Освобожденные при этом электроны e^- и анионные вакансии V_a^+ , мигрируя по кристаллу, при встрече образуют F -центры, т.е. при нагревании кристаллов $KCl:CrO_4^{2-}$ одновременно происходят два процесса - разрушение и образование F -центров. Это приводит к тому, что количество F -центров в примесных кристаллах уменьшается медленнее, чем в чистых. Дополнительное легирование кристаллов $KCl:CrO_4^{2-}$ примесью Ca^{2+} приводит к снижению термической стабильности центров окраски - после кратковременной выдержки такого кристалла при 470 К центры окраски полностью отжигаются. Этому способствует то, что при рентгенизации такого кристалла образуются термически менее стабильные V_2 - и V_2^m -центры [163, 164] с температурой разрушения 380 и 420К соответственно.

4.5. Термостимулированная люминесценция облученных кристаллов с примесями CrO_4^{2-} и CrO_4^{2-} , Ca^{2+}

В зависимости от температуры облучения ионизирующими излучениями в ЩГК создаются различные центры электронного и дырочного типов. Облучением при температуре жидкого азота (77 К) в КСl создаются F^- , V_2^- , V_4^- , V_k^- , F^- и другие центры [144]. V_2^- -центры в небольшом количестве создается даже при температуре жидкого гелия [144]. При нагревании до 300К значительная часть центров окраски разрушается. По данным работы [138], V_4^- -центры при этом превращаются в V_2^- -центры. Отжиг центров окраски сопровождается термообесцвечиванием в соответствующих полосах поглощения и термолюминесценцией.

На рис. 4.106, кривая 1 представлена кривая ТЛ облученного при 77К и нагретого до 300 К кристалла КСl. На кривой наблюдается только слабый термопик при 373 К. Этот термопик обусловлен разрушением V_2^- -центров, т.е. рекомбинацией с F^- -центрами дырок, делокализовавшихся из разрушающихся V_2^- -центров [73, 79, 80]. Спектральный состав свечения, по данным авторов работы [79], соответствует α -люминесценции, которая возникает при рекомбинации дырок с F^- -центрами.

Добавление примеси CrO_4^{2-} изменяет характер кривой ТЛ и приводит к росту её интенсивности (кривая 2) - наблюдается широкий, по-видимому, неэлементарный термопик при 400К и термопик при 483 К. Поскольку данные термопики у чистых кристаллов не обнаруживаются, можно предполагать, что они связаны примесями.

При рентгенизации кристаллов КСl содержащих ионы CrO_4^{2-} , при 77К в них образуются два типа парамагнитных центров в результате радиационного перехода иона Cr^{6+} в Cr^{5+} , отличающихся друг от друга термической стабильностью. Первый центр отжигался при нагревании до

450 К, а второй - до 510 К. Эти данные позволяют утверждать, что высокотемпературная составляющая термопика при 400 К обусловлена одним типом парамагнитных центров, а термопик при 483 К - другим типом.

Добавление примеси Ca^{2+} в кристаллы $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}$ еще больше усиливает ТЛ, причем на кривой ТЛ четко наблюдается три термопика (рис. 4.11). Особенно сильно возрастает третий, высокотемпературный термопик, который становится сравнимым по интенсивности с другими термопиками. Это указывает на то, что данный термопик связан с центрами захвата, в состав которых входят ионы кальция.

Результаты по термическому разрушению парамагнитных центров позволяет отнести термопик при 436 К к термическому разрушению центров $A_1 (V_a^+ \wedge \text{CrO}_4^{3-} \cdot V_a^+)$, а термопик при 486 К - к разрушению центров $A_2 (V_a^+ \cdot \text{CrO}_4^{3-} \cdot \text{Ca}^{2+})$.

Наличие явно выраженных термопиков позволило разложить кривые ТЛ примесных кристаллов на составляющие с использованием ЭВМ, в предположении, что термопики имеют гауссову форму. Результаты разложения представлены на рисунках пунктирными линиями. Это позволило рассчитать энергии активации и частотные факторы по предложенным в [111,146,147] формулам и составляют 0,75 эВ и $3,6 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$ для термопика при 436 К и 0,88 эВ и $1,1 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$ - для термопика при 466 К соответственно.

На рис. 4.12 представлена кривая ТЛ облученного при 300 К в течение 5 часов кристалла KCl (кривая 1). Выбор такой продолжительности облучения связан с тем, что у кристаллов, содержащих хромат-ионы, после 5 часов рентгеновского облучения обнаруживаются линии ЭПР ионов Cr^{5+} .

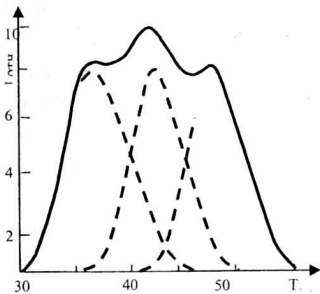


Рис. 4.11. Кривая ТЛ облученного при 77 К кристалла $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$

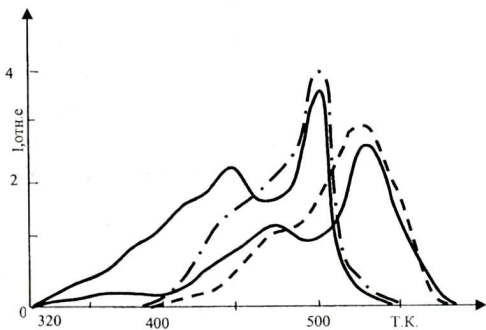


Рис. 4.12. Кривые ТЛ облученных при 300 К кристаллов KCl (1, 2) и $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}$ (1', 2'). 2 и 2' – после F – обесцвечивания в течение 30 минут.

На кривой ТЛ кристалла наблюдается максимум при 445 и 507К, а также несколько перегибов в низкотемпературной области. После обесцвечивания F -светом низкотемпературные перегибы исчезают, термопик при 445К ослабляется, а термопик при 507 К возрастает (кривая 2). По-видимому, при F -обесцвечивании освобожденные из менее глубоких ловушек электроны локализируются в более глубоких ловушках повышая их концентрацию.

На кривой ТЛ облученного при 300К в течение 5 часов кристаллов $KCl:CrO_4^{2-}$ наблюдаются термопики при 480, 525 К и длинный "хвост" с низкотемпературной стороны (рис. 4.12., кривая 1). В начальный период F -обесцвечивания этот "хвост" исчезает, термопики при 480 и 525К ослабляются, а с высокотемпературной стороны термопика 525 К выделяется термопик при 540 К. Однако при увеличении продолжительности F -обесцвечивания эти термопики начинают расти (кривая 2). По-видимому, при продолжительном F – обесцвечивании заполняются электронами какие-то ловушками, дающие при нагревании свечение в области 500 К. Этими ловушками могут быть ионы CrO_4^{2-} . Термопик при 540 К, обнаруживающийся после F -обесцвечивания, по-видимому, связан с неконтролируемым примесями, потому что у выращенных из очищенных реактивов кристаллов данный термопик не обнаружен.

Добавление в кристаллы $KCl:CrO_4^{2-}$ примеси Ca^{2+} приводит к существенному изменению характера ТЛ. Наблюдается сложный термопик в области 400К и интенсивный термопик при 462К (кривая 1 на рис. 4.13). В результате 10-минутного обесцвечивания F -светом интенсивность элементарного термопика при 400К возрастает, а интенсивность высокотемпературного термопика резко падает и появляется термопик с максимумом 325К (кривая 2). При увеличении длительности обесцвечивания до 50 минут элементарный термопик при 400К смещается в высокотемпературную сторону (кривая 3). Такое поведение

показывает, что он состоит по крайней мере из двух близко расположенных термопиков. На основании сравнения вышеприведенных данных с результатами, полученными методами ИКС (гл. III) низкотемпературную составляющую с максимумом около 370К можно отнести к терморазрушению центров вида $CrO_4^{3-} \cdot V_a^+$, лишний заряд которых компенсирован отдаленной анионной вакансией, а другой составляющий по-видимому связан с разрушением F-центров. Термопик при 462 К вероятно связан с разрушением центров $V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$, являющихся более термостойкими, чем $V_a^+ \wedge CrO_4^{3-} \cdot V_a^+$, вследствие полной компенсации лишнего заряда. Поскольку вклад в этот термопик разрушения F – и F_2 -центров невелик (они исчезают полностью при нагревании до 470 К (кривые 1 и 3 на рис. 4.14)), дающим термопик при 460 К электронным центром является центр $V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$.

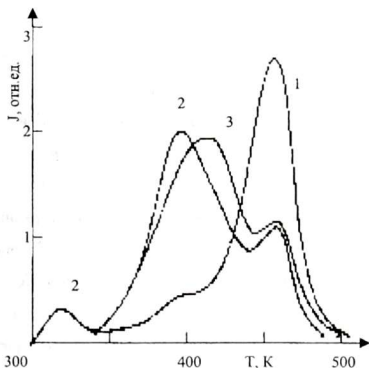


Рис. 4.13. Кривые ТЛ облученного 5 -часов при 300 К рентгеновыми лучами кристалла $KCl:CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$ (1); 2 и 3 - после такого же облучения и F-обесцвечивания в течение 10 и 50 минут соответственно.

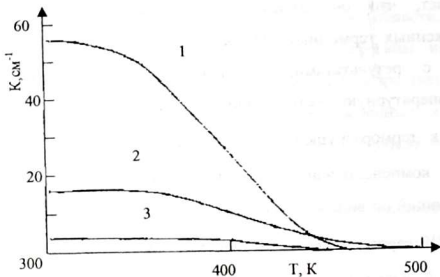


Рис. 4.14.. Влияние нагревания на интенсивность полос поглощения облученных рентгеновыми лучами в течение 5 часов при 300 К кристалла $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$: 1 - полоса F-центров, 2 - полоса V-центров, 3 - полоса F_2 -центров.

Кривая ТЛ облученных при комнатной температуре кристаллов RbCl состоит из термопиков, расположенных при температурах 408, 463, 502, а также из нескольких неявно выраженных термопиков ниже 408К (рис. 4.15., кривая 1). При обесцвечивании светом из F-полосы поглощения высокотемпературные термопики ослабевают, а термопик при 408 К и низкотемпературные неявно выраженные термопики исчезают (кривая 2). Такое изменение термопиков в результате F-обесцвечивания сильно отличается от наблюдающегося у кристаллов KCl , где при F-обесцвечивании высокотемпературный термопик усиливался. По-видимому, в этих процессах заметную роль играют размеры ионов матрицы. По данным рентгеноструктурного анализа [136], постоянная решетки RbCl равна 6,58 Å, ионные радиусы ионов Cl^- и Rb^+ 1,58 и 1,71 Å соответственно. Разделение ионов хлора с большими по размеру ионами рубидия приводит к снижению подвижности анионных электронных

возбуждений [112]. Это, по-видимому, является причиной того, что при F - обесцвечивании не заполняются глубокие ловушки.

Примесь CrO_4^{2-} сильно ослабляет ТЛ и поводит к исчезновению высокотемпературного термопика при 502К (рис. 4.16 кривая 1); наблюдаются термопики при 360, 430 и 480 К. После 30-минутного F - обесцвечивания термопик при 360К исчезает, а остальные термопики сильно ослабляются и выделяется термопик при 450 К (кривая 2). По-видимому, термопик при 480 К, появляющийся у примесного кристалла, связан с ионами хромата. Добавление примесей CrO_4^{2-} и Ca^{2+} одновременно приводит к появлению термопиков при температурах 345, 435, 435 и 477 К (рис. 4.17, кривая 1).

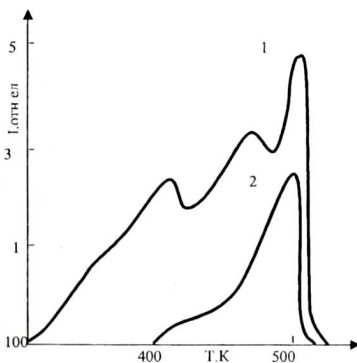


Рис. 4.15. Кривые ТЛ облученного 6 часов при 300 К рентгеновыми лучами кристалла RbCl (1): 2 - ТЛ кристалла после такого же облучения и 30 минут обесцвечивания F - светом

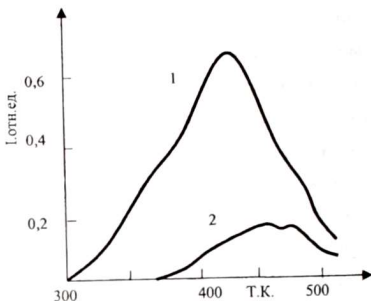


Рис. 4.16. Кривые ТЛ облученного 6 часов при 300 К рентгеновыми лучами кристалла $\text{RbCl}:\text{CrO}_4^{2-}$ (1); 2 – ТЛ после такого же облучения и F-обесцвечивания в течение 30 минут.

Для выяснения природы термопиков было исследовано термообесцвечивание центров окраски.

В спектре поглощения облученных при комнатной температуре кристаллов $\text{RbCl}:\text{CrO}_4^{2-}$, Ca^{2+} наблюдается полоса поглощения при 630 нм, обусловленная F-центрами, и неэлементарная полоса в УФ-области, связанная с дырочными центрами окраски. При нагревании до 360 К разрушается около 30% F-центров (рис. 4.18, кривая 1), на кривой ТЛ появляется термопик при 345 К (кривая 1 на рис. 4.17). Нагревание до 410 К разрушает еще примерно 20% F-центров и часть дырочных центров. Особенно сильно ослабляется длинноволновая компонента полосы поглощения последних, которая, по-видимому, обусловлена V_2 -центрами, обладающими меньшей термостабильностью (рис. 4.18, кривая 3). В этой области температуры на кривой ТЛ обнаруживается термопик при 400 К, более интенсивный по сравнению с ТЛ в той области, где разрушено вдвое больше F-центров. По-видимому, в этой температурной области (360-

410К) разрушается еще и другие центры, вносящие свой вклад в интенсивность термопика 400К. Такими центрами могут быть парамагнитные центры $V_a^+ \wedge CrO_4^{3-} \cdot V_a^+$, разрушающиеся при нагреваниях до 420 К (гл. IV).

При нагревании до 470 К F - и V_2 -центры полностью отжигаются, на кривой ТЛ появляется термопик при 440 К. Однако в спектре поглощения остается коротковолновая составляющая УФ-полосы. Эта полоса отжигается при нагревании до 510 К (кривая 2 на рис. 4.18) - на кривой ТЛ при этом наблюдается термопик при 477 К. Этот термопик вероятнее всего обусловлен рекомбинацией дырок с электронами центров $V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$, так как сигналы ЭПР от центров $V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$ исчезают при нагревании до 500К (гл. IV).

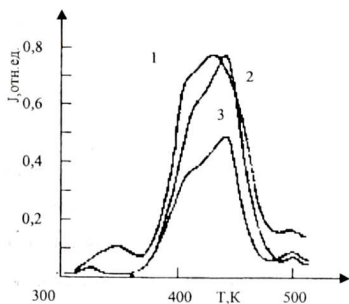


Рис. 4.17. Кривые ТЛ облученного 6 часов при 300 К рентгеновыми лучами кристалла $RbCl:CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$ (1); 2 и 3 – после такого же облучения и обесцвечивания F -светом в течение 10 и 50 минут соответственно.

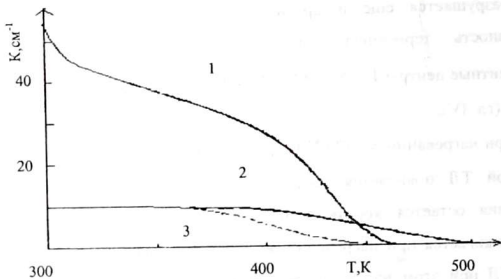
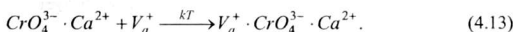
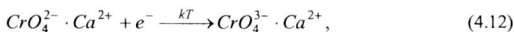
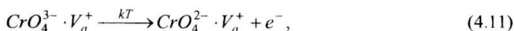
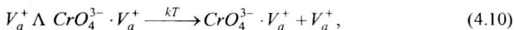


Рис. 4.18. Кривые изменения интенсивностей полос поглощения облученных рентгеновыми лучами в течение 6 часов при 300 К кристаллов $\text{RbCl}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ при нагревании: 1 – полоса F – центров, 2 – полоса V_3 – центров, 3 – полоса V_2 – центров.

Следует отметить, что процесс термического разрушения центров $V_a^+ \wedge \text{CrO}_4^{3-} \cdot V_a^+$ и $V_a^+ \cdot \text{CrO}_4^{3-} \cdot \text{Ca}^{2+}$ носит не только электронный, но и ионный характер.

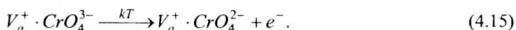
Рассмотрим терморазрушение центров $V_a^+ \wedge \text{CrO}_4^{3-} \cdot V_a^+$. При нагревании из таких центров уходит отдаленная анионная вакансия V_a^+ , которая в какой-то степени компенсировала лишний заряд данного центра. Это приводит к высвобождению электрона от центров $\text{CrO}_4^{3-} \cdot V_a^+$. Анионные вакансии V_a^+ и электроны e^- , высвобожденные от разрушившихся центров $V_a^+ \wedge \text{CrO}_4^{3-} \cdot V_a^+$ и F – центров, мигрируя по кристаллу могут быть локализован на нейтральных комплексах $\text{CrO}_4^{2-} \cdot \text{Ca}^{2+}$ повышая концентрацию центров $V_a^+ \cdot \text{CrO}_4^{3-} \cdot \text{Ca}^{2+}$. В гл. IV было показано, что при терморазрушении центров $V_a^+ \wedge \text{CrO}_4^{3-} \cdot V_a^+$ и

электронных центров окраски возрастает концентрация центров $V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$. Все эти процессы можно отразить с помощью следующих реакций:

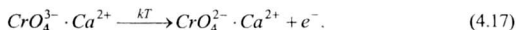
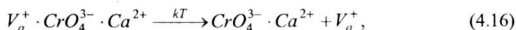


Рассмотрим терморазрушение центров $V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$.

Если при нагревании от центра отходит ион Ca^{2+} , то после высвобождения электрона центр имеет вид:



Однако такой процесс маловероятен, потому что при внедрении в кристалл одновременно ионов CrO_4^{2-} и Ca^{2+} преимущественно образуются комплексы $CrO_4^{2-} \cdot Ca^{2+}$ (см. гл. III), а центры $V_a^+ \cdot CrO_4^{3-}$ разрушаются при более низких температурах. Если уходит анионная вакансия V_a^+ , то после высвобождения электрона центр приобретает следующий вид:



Это согласуется с результатами полученными методом ИКС (гл. III)

Следует отметить, что на кривых термостимулированной экзоэлектронной эмиссии (ТСЭЭ) облученных примесных кристаллов KCl и RbCl наблюдается подобные термопики.

Полученные результаты показывают, что терморазрушение примесных центров происходит в результате электронных и ионных процессов.

Кривые ТЛ с помощью ЭВМ были разложены на составляющие и по ним определены значения энергии активации термического разрушения примесных центров по формулам, предложенным в работах [144,145]. Полученные значения приведены в таблице 4.3, там же приведены значения E , рассчитанные по кривым термического разрушения парамагнитных центров. Сравнение показывает, что значения E , полученные двумя методами близки.

Таким образом, из вышеприведенных результатов следует:

1. Примесные ионы CrO_4^{2-} являются ловушками для электронов, т.е. при рентгеновском облучении эти ионы захватывают электроны, а компенсация избыточного отрицательного заряда.

Таблица 4.3

Энергии активации E перехода $\text{Cr}^{5+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ в примесных центрах (v , эВ) и частотные факторы S_0 (v , $\cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$)

Кристалл	Центр	Метод		So
		ЭПР	ТЛ	
$\text{RbCl}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$	$V_a^+ \cdot \text{CrO}_4^{3-} \cdot \text{Ca}^{2+}$	0,93	0,99	2,6
	$V_a^+ \wedge \text{CrO}_4^{3-} \cdot V_a^+$	0,69	0,77	0,3
$\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}$	$V_a^+ \cdot \text{CrO}_4^{3-} \cdot \text{Ca}^{2+}$	1,3	1,33	730
	$V_a^+ \wedge \text{CrO}_4^{3-} \cdot V_a^+$	0,72	0,69	0,015
$\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$	$V_a^+ \cdot \text{CrO}_4^{3-} \cdot \text{Ca}^{2+}$	0,85	0,84	0,11
	$V_a^+ \wedge \text{CrO}_4^{3-} \cdot V_a^+$	0,66	0,64	0,05

осуществляется анионными вакансиями V_a^+ . Такой процесс приводит к меньшему образованию электронных дырочных центров окраски. Дополнительное легирование примесью Ca^{2+} приводит к снижению

агрегации электронных и дырочных центров. Это объясняется ростом прыжковой миграции F -центров из окрестности катионных вакансий и образованием V_2^m -центров.

2. Показано, что при нагревании облученных кристаллов наблюдается пики ТЛ (ТСЭЭ), обусловленные разрушением примесных центров. Уменьшение термической стабильности электронных центров окраски в кристаллах, дополнительно легированных примесью Ca^{2+} , связано с образованием термически менее стабильных V_2 - и V_2^m -центров. По кривым ТЛ определены значения энергии активации и частотные факторы примесных уровней захвата.

ГЛАВА 5. СПЕКТРЫ ЭПР ИОНОВ ПЯТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА В ОБЛУЧЕННЫХ ПРИМЕСНЫХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

5.1. Спектры ЭПР ионов хрома в облученных щелочно-галоидных кристаллах

Кристаллы бромистого калия, содержащие примесь CrO_4^{2-} и Ca^{2+} , до облучения не дают ЭПР-поглощения ни при комнатной температуре жидкого азота, так как ионы хрома находятся в молекулярном анионе CrO_4^{2-} в шестивалентном, непарамагнитном состоянии. После рентгеновского облучения при комнатной температуре в спектре ЭПР, зарегистрированном при 77 К, наблюдаются несколько линий поглощения, расположенных в высокопольной стороне от линий эталона ДФПГ. Наиболее простой вид спектр имеет при ориентации $\text{H} \parallel [100]$ (рис. 5.1.). На рисунке 5.2. показаны угловые зависимости положения линий при вращении кристалла в плоскости (001). В плоскостях (100) и (010) вид аналогичен приведенному. Рассмотрение спектра и угловых зависимостей положения линий позволяет заключить, что наблюдаемые линии обусловлены центрами двух типов, обозначенными нами как A_1 и A_2 -центры. Наблюдаемые в спектре центральные интенсивные линии линии сверхтонкой структуры характерны для поглощения ионов хрома. Главные значения g-тензора и направление косинусы главных направлений по отношению к кристаллографическим осям определены методом Шонланда.[73]. Полученные результаты сведены в таблицу 5.1.

Таблица 5.1.

Главные значения g -тензора и направляющие косинусы

главных направлений для парамагнитных центров, создаваемых облучением в кристаллах KBr:CrO_4^{2-} , Ca^{2+}

Кристалл	Главные значения g -тензора	Направляющие косинусы относительно направлений		
		[100]	[001]	[010]
A_1	$g_x=1,945$	1,0000	0,0000	0,000
	$g_y=1,951$	0,0000	0,7071	$\pm 0,707$
	$g_z=1,966$	0,0000	$\pm 0,707$	0,7071
A_2	$g_x=1,936$	1,0000	0,0000	0,0000
	$g_y=1,945$	0,0000	0,7071	$\pm 0,707$
	$g_z=1,965$	0,0000	$\pm 0,707$	0,7071

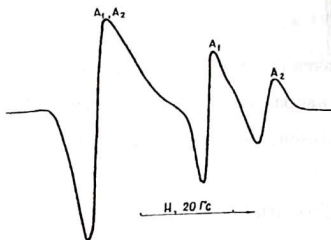


Рис. 5.1. Спектр ЭПР облученного кристалла $\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$, снятый при ориентации $\text{H} \parallel [100]$. $T=77\text{K}$.

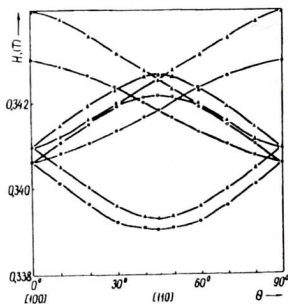


Рис.5.2.. Угловая зависимость положения линий в спектре ЭПР облученного кристалла $\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ при вращении в плоскости (001) . Снято при $T = 77\text{K}$.

Из таблицы видно, что для обоих центров направляющие косинусы главных направлений одинаковы, но спектр центра A_2 более анизотропен и главная ось "x" g-тензора параллельна оси $\langle 001 \rangle$, а две других главных оси лежат в плоскости (001) вдоль направлений типа [110]. Такая ориентация главных осей g-тензора свидетельствует о том, что локальная симметрия положения парамагнитного центра является моноклинной C_2 .

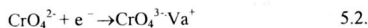
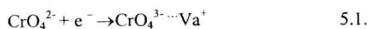
Следует отметить, что значения g_z -этих центров очень близки друг к другу, а другие компоненты несколько отличаются (см. табл. 5.1). Близость компонент g_z , по-видимому, обусловлена тем, что окружение и его возмущающее влияние на эти центры вдоль оси Z одинаково.

Так как исследуемый кристалл имеет кубическую решетку, то возможно шесть различных положений центра, и при произвольной ориентации кристалла в спектре ЭПР действительно наблюдаются шесть линий от каждого типа центров примерно одинаковой интенсивности. При вращении образца в плоскости [001] и [110] наблюдаются по 4 линии от каждого типа центра, так как при вращении в этих плоскостях некоторые центры оказываются эквивалентными

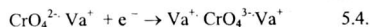
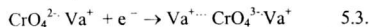
На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие предположения о строении центров, ответственных за наблюдаемые линии ЭПР. В результате облучения ион CrO_4^{2-} превращается в CrO_4^{3-} и возникает необходимость компенсации еще одного избыточного отрицательного заряда; такая компенсация осуществляется путем образования анионной вакансии V_a^+ . Данная вакансия может образоваться в ближайшем окружении либо на некотором расстоянии от примесного центра. Как отмечалось в главе 3, спектры ИК-поглощения исследованных кристаллов свидетельствуют о наличии в них ионов хромата нескольких типов – изолированных ионов CrO_4^{2-} , а также входящих в состав комплексов $CrO_4^{2-} \cdot V_a^+$ и $CrO_4^{2-} \cdot Me^{2+}$, ионы хрома, в которых находятся в шестивалентном состоянии и до облучения не дают спектров ЭПР. При рентгеновском облучении возможен захват электрона

любым из этих комплексов. Превращения могут происходить при этом по реакциям нескольких типов:

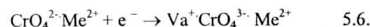
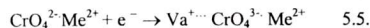
1. Превращения изолированных ионов CrO_4^{2-}



2. Превращения комплексов $\text{CrO}_4^{2-} \cdots \text{Va}^+$



3. Превращения комплексов $\text{CrO}_4^{2-} \cdots \text{Me}^{2+}$



Сравнивая экспериментальные данные с приведенными реакциями, можно установить наиболее вероятную из них. Рассмотрим случай с изолированными ионами хромата. В реакции 5.1. компенсирующая заряд аниона вакансия располагается не в ближайшем окружении иона CrO_4^{3-} и не оказывает на него возмущающее действие, поэтому ион не искажен и имеет симметрию T_d . В поле тетраэдрической симметрии пятикратно вырожденное 2D – состояние иона Cr^{5+} расщепляется на орбитальное дублетное и триpletное состояние, при этом дублет является низшим по энергии. Так как дублет вырожден, то это приводит к большой ширине линий ЭПР и краткому времени спин-решеточной релаксации. Следовательно, обнаружить спектры ионов хрома, находящихся в кристаллическом поле тетраэдрической симметрии, весьма затруднительно. В случае локальной компенсации избыточного заряда расположенной в ближайшем окружении анионной вакансией (реакция 5.2.), образуются комплексы $\text{CrO}_4^{2-} \cdots \text{Va}^+$. Если анионная вакансия расположена на оси $\langle 110 \rangle$ кристалла, то симметрия иона CrO_4^{3-} понижается от T_d и C_s , вследствие чего легко обнаружить сигналы ЭПР иона Cr^{5+} . Если за наблюдаемые линии ЭПР ответственны данные центры, то их концентрация должна была бы увеличиваться после закалки

образцов, так как при этом количество изолированных ионов CrO_4^{2-} значительно повышается за счет уменьшения числа ионов, находящихся в комплексах (см. гл.4). Однако интенсивность линий ЭПР после закалки наоборот ослабляется, поэтому образование центров, обуславливающих линии в спектре, не может идти по реакции 5.2.

Рассмотрим превращения комплексов по реакции 5.4. В этом случае образуется дополнительная анионная вакансия V_a^+ , расположенная в ближайшем окружении комплекса в направлении, [110] при этом энергетически выгодно расположение обеих V_a^+ на одной линии с разных сторон от иона CrO_4^{3-} , что приводит к образованию комплекса $V_a^+ \text{Cr}_4^{3-} V_a^+$ с симметрией C_{2v} . Но выше было отмечено, что симметрия центров, ответственных за линии A_1 , ниже этой симметрии, поэтому данные комплексы не могут обуславливать наблюдаемые линии в спектре ЭПР.

Комплексы, образованные по реакции 5.3. имеют симметрию C_s , так как отдаленная вакансия на центр практически не влияет, что соответствует вышеуказанной симметрии центров, ответственных за наблюдаемые спектры A_1 . Согласуется с такой интерпретацией и результаты экспериментов по закалке образцов. После закалки концентрация комплексов $\text{Cr}_4^{2-} V_a^+$ уменьшается в результате их разрушения, следовательно, уменьшается и количество центров $\text{Cr}_4^{3-} V_a^+$, обуславливающих линии A_1 , проявляющихся в ослаблении этих линий в спектре ЭПР закаленного кристалла. Следует отметить, что симметрия и структура центров, которые образованы в результате реакций 5.2. и 5.3. совпадают, но они имеют различный механизм своего образования. По реакции 5.2. для образования соответствующего комплекса необходим захват свободных электронов изолированными ионами CrO_4^{2-} и в ближайшем окружении этого иона должна образоваться компенсирующая анионная вакансия, а в случае реакции 5.3. требуется только захват свободных электронов комплексами $\text{CrO}_4^{2-} V_a^+$.

Проведем теперь анализ превращений комплексов $\text{CrO}_4^{2-}\text{Me}^{2+}$. Центры, образующиеся по реакции 5.5, имеют ромбическую симметрию C_{2v} , а в экспериментах были получены спектры с симметрией ниже ромбической. Поэтому данные центры не могут обуславливать линии A_2 .

По реакции 5.6. образуются комплексы $V_a^+ \text{CrO}_4^{2-}\text{Ca}^{2+}$ с анионной вакансией, расположенной в непосредственной близости, имеющие локальную симметрию C_s . Как и в случае линий A_1 , такая симметрия хорошо согласуется с экспериментальными данными. Следовательно, можно предполагать, что за линии A_2 в спектре ответственны комплексы $V_a^+ \text{CrO}_4^{3-}\text{Ca}^{2+}$ с симметрией C_s .

Таким образом, в обоих центрах Cr^{5+} находится в молекулярных анионах CrO_4^{3-} , отличающихся окружением. Ближайшее окружение иона CrO_4^{3-} , ответственного за линии A_1 , это октаэдр, в вершинах которого располагаются катионы K^+ . В случае линии A_2 один из катионов заменяется ионом Ca^{2+} . Для обоих центров в направлении $[110]$ во второй координационной сфере находится анионная вакансия. На рисунке 5.3. представлены модели центров, обуславливающих линии ЭПР в кристаллах $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$.

Кристаллы $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Sr}^{2+}$ также до рентгеновского облучения обнаруживают ЭПР-поглощение. Зарегистрированный после облучения спектр ЭПР, снятый при 77 К, наиболее простой вид имеет при $\text{H} \parallel [100]$ (рис.5.4), при этом наблюдается и не полностью разрушенная сверхтонкая структура, характерная для ионов хрома. Угловая зависимость положения линий ЭПР при вращении образца в плоскости (001) показана на рисунке 5.5. Спектр характеризуется следующими значениями g-тензора: $g_x=1,944$, $g_y=1,942$, $g_z=1,963$. Анализ угловых зависимостей позволяет сделать заключение об образовании одного типа парамагнитного центра с локальной симметрией ниже ромбической. Модель такого центра подобна центрам, обнаруженным в облученных кристаллах $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ и обозначенных как A_2 .

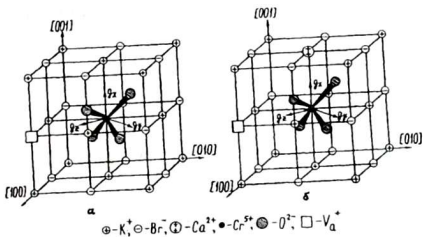
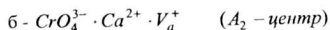
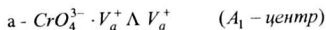


Рис. 5.3. Модели парамагнитных центров, образующихся в облученных кристаллах $KBr : CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$:



В кристалле $KBr:CrO_4^{2-}, Ba^{2+}$ до рентгенизации ионы хрома находятся в не парамагнитном состоянии, поэтому также не обнаруживается ЭПР-поглощение. После рентгеновского облучения при 300 К в спектре ЭПР кристалла снятом при ТЖА, регистрируется несколько линий, расположенных в высокопольной стороне от линии ДФПГ. При ориентации $H \parallel [100]$ в спектре наблюдаются три линии, обозначенные как A_2 и A_3 . (рис. 5.6..а), причем линия A_2 , расположенная в середине спектра, имеет значительно меньшую интенсивность по сравнению с линиями A_3 . Ширина линии A_2 в спектре приблизительно 8 Гс. При неориентированном положении в плоскости (001) эта линия расщепляется на 3 компоненты, обозначенных нами $A_2(I)$, $A_2(II)$ и $A_2(III)$, с соотношением интенсивностей 1:4:1 соответственно. Линия A_3 также состоит из 3 компонент $A_3(I)$, $A_3(II)$ и $A_3(III)$, ширина каждой из которых составляет примерно 15 Гс. Угловые

зависимости положения линий ЭПР-поглощения при вращении кристалла в плоскости (001), (рис. 5.7) существенно отличаются от наблюдавшихся ранее на облученных кристаллах $KBr:CrO_4^{2-}$, Ca^{2+} и $KBr:CrO_4^{2-}$, Sr^{2+} .

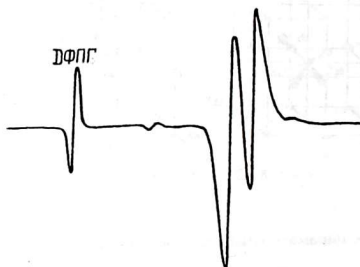


Рис.5.4. Спектр ЭПР кристалла $KBr:CrO_4^{2-}, Sr^{2+}$ после рентгеновского облучения, снятый при ориентации $H \parallel [100]$ при 77 К

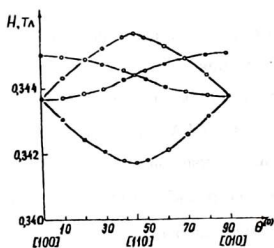


Рис.5.5. Угловая зависимость положения линий в спектре ЭПР облученного кристалла $KBr:CrO_4^{2-}, Sr^{2+}$ при вращении образца в плоскости (001). Снято при 77 К.

В спектре кристалла, облученного при низкой температуре (ТЖА), при той же ориентации $H \parallel [100]$, зарегистрирована только линия A_2 (рис. 5.6.6), причем угловая зависимость положения данной линии подобна показанной на рис. 5.2. для центра A_2 . Эти данные и анализ угловых зависимостей позволяет сделать предположение о наличии двух типов центров в образце, причем интенсивные линии A_3 образованы одним центром, а линии A_2 обусловлены другим центром.

Чтобы убедиться в том, что наблюдаемые линии обусловлены ионами хрома, мы вырастили кристалл $KBr : Ba^{2+}$. При аналогичных условиях облучения и регистрации спектров линии A_2 и A_3 у этих кристаллов отсутствовали.

Наблюдаемые спектры описываются спин-гамильтонианом для систем с $S=1/2$ со следующими значениями g -факторов, определенных из эксперимента:

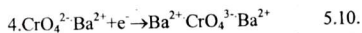
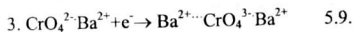
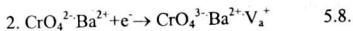
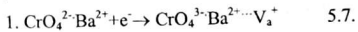
$g_{\parallel}=1,916$; $g_{\perp}=1,981$ - для линий A_3 ;

$g_x=1,947$; $g_y=1,931$; $g_z=1,963$ - для линий A_2 .

Как показано при исследовании ИК-спектров кристаллов $KBr:CrO_4^{2-}, Ba^{2+}$, сравнение с литературными данными [21-22] показывает, что при вхождении в кристалл примесь образует комплексы CrO_4^{2-}, Ba^{2+} . Можно ожидать, по аналогии с рассмотренными ранее кристаллами, что в результате рентгеновского облучения ионы шестивалентного хрома, входящие в состав этого комплекса, переходят в пятивалентное состояние. При этом ион CrO_4^{2-} превращается в CrO_4^{3-} возникает необходимость компенсации избыточного отрицательного заряда, что может осуществляться анионной вакансией или ионом бария. Так как мы предполагаем, что наблюдаемые линии A_2 и A_3 обуславливаются комплексами, в состав которых входят ионы бария, необходимо было провести наблюдение за поведением линий A_2 и A_3 в спектрах ЭПР при варьировании концентрации примеси бария. Для наблюдения концентрационной зависимости линий ЭПР кристаллов $KBr:CrO_4^{2-}, Ba^{2+}$

были выращены кристаллы с добавлением примеси Ba^{2+} в количестве 0,005; 0,01; 0,05 и 1,0 молярных процента. При содержании данной примеси в кристалле 0,005 и 0,01 мол % после облучения спектров ЭПР не зарегистрировано, что, возможно, связано с образованием незначительного количества примесных парамагнитных центров. Начиная с концентрации 0,005 мол% у облученного кристалла наблюдаются спектры ЭПР A_2 и A_3 -центров. Кристаллы для измерений во всех случаях брались одинакового размера. Концентрационная зависимость спектров ЭПР облученных кристаллов $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ba}^{2+}$ показано на рисунке 4.12. как видно из рисунка, увеличение концентрации примеси бария приводит к постепенному росту интенсивности наблюдаемых линий, обусловленных как A_2 -центрами, так и A_3 -центрами. Это свидетельствует о том, что определено в состав данных комплексов наряду с ионами хрома, входят ионы бария и различия центров обусловлено разным взаимным расположением компонентов парамагнитных комплексов в решетке.

Таким образом, имеет смысл рассмотреть следующие возможные типы реакций, описывающих превращения комплексов $\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ba}^{2+}$ при облучении:



Сопоставим приведенные реакции с экспериментальными данными, чтобы выбрать наиболее вероятную из них.

Во всех рассматриваемых случаях ион Cr^{5+} находится в CrO_4^{3-} , отличающихся локальным окружением.

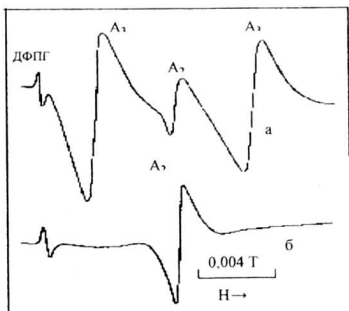


Рис. 5.6.. Спектры ЭПР кристаллов $\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Ba}^{2+}$, облученных рентгеновскими лучами при различных температурах:

- а – при комнатной температуре;
- б – при температуре жидкого азота.

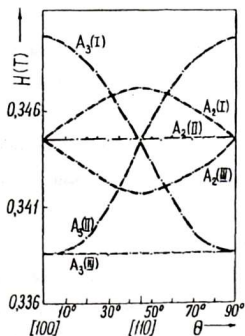


Рис.5.7. Угловая зависимость положения линий в спектре ЭПР кристалла $\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Ba}^{2+}$, облученного при комнатной температуре. Снято при вращении образца в плоскости (001) при ТЖА.

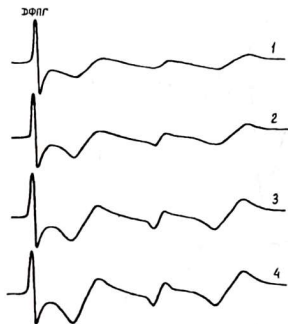


Рис.5.8. Спектры ЭПР облученных кристаллов $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}$, Ba^{2+} с различным содержанием ионов бария. Снято при ориентации $\text{H} \parallel [100]$: 1 - при добавлении 0,05 мол.%; 2 - 0,1 мол.%; 3 - 0,5 мол.%; 4-1,0 мол.%.

В случае 5.7. анионная вакансия не оказывает возмущающего влияния на ион CrO_4^{2-} , так как располагается не в ближайшем его окружении. При этом симметрия центра остается ромбической, поэтому подобные центры не могут обуславливать наблюдаемые в спектре линии.

Образующиеся по реакции 5.8. центры подобны по своей структуре центрам, обнаруженным ранее при исследовании кристаллов $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}$, Ca^{2+} и $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}$, Sr^{2+} . У этих центров компенсация осуществляется анионной вакансией, расположенной в первой координационной сфере иона CrO_4^{2-} и центр обладает локальной симметрией C_s , что хорошо согласуется с экспериментальными данными по угловой зависимости. При этом возможны шесть различных положений центра в кристалле. Как уже отмечалось, при исследовании угловой зависимости в плоскости (001) наблюдались лишь 3 линии данного центра, но интенсивность одной из них в 4 раза больше, чем двух других. Это объясняется тем, что при

вращении магнитного поля в этой плоскости некоторые центры оказываются эквивалентными. Так, линии $A_2(I)$ и $A_2(III)$ обусловлены центрами, электрические оси Z которых ориентированы вдоль, соответственно $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$. Остальные 4 центра, электрические оси z которых ориентированы вдоль других направлений типа $[110]$, становятся магнитно-эквивалентными и обуславливают линию $A_2(II)$. Таким образом и в этом кристалле спектры A_2 обусловлены комплексом $CrO_4^{3-} \cdot Ba^{2+} \cdot V_4^{+}$.

Центры, образующиеся по реакциям 5.9. и 5.10. имеют выделенное направление, которое совпадает с направлением $Cr^{5+} \cdot Ba^{2+}$, однако различаются расположением второго компенсационного иона Ba^{2+} . Аксиальная симметрия, наблюдаемая по угловым зависимостям может быть только в том случае, когда ионы Ba^{2+} располагаются обе стороны от ионы CrO_4^{3-} в направлении типа C_4 на равных расстояниях. При этом при вращении образца в магнитном поле вокруг этой оси в спектре должна наблюдаться изотропная линия от этого центра, а при вращении вокруг осей. Перпендикулярных к этому направлению - анизотропные линии, что соответствует наблюдаемым экспериментальным угловым зависимостям положения линий A_3 (см. рис. 5.7). Следовательно, можно полагать, что наблюдаемые линии обусловлены комплексами $Ba^{2+} \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ba^{2+}$ с локальной симметрией D_{2d} . Это утверждение подкрепляется и экспериментальными по рентгеновскому облучению этого кристалла при 77 К и 300 К. После облучения при ТЖА, когда подвижность ионов и вакансий в кристалле ограничена, наблюдалось образование только A_2 -центров (рис. 5.5.,б). При облучении при комнатной температуре образуются как A_2 -центры, так и A_3 -центры, что согласуется с результатами исследования ИК-спектров, в которых при этом было зарегистрировано уменьшение числа центров симметрии C_{3v} , связанных с расположением ионов Ba^{2+} во второй координационной сфере иона CrO_4^{3-} .

В кристаллическом поле тетраэдрической симметрии основное состояние иона $Cr^{5+}(^2D)$ расщепляется на дублет и триплет, причем дублет

является наимизшим по энергии. При понижении симметрии до осевой дублет расщепляется на d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$. Расчеты, проведенные в работе [45] показали, что $g_{\parallel} > g_{\perp}$ ($g_z > g_x, g_y$), когда неспаренный электрон локализуется на d_z^2 -орбитали, и $g_{\parallel} < g_{\perp}$ ($g_z < g_x, g_y$), при локализации на $d_{x^2-y^2}$ -орбитали. Полученные экспериментальные соотношения между компонентами g -тензора свидетельствуют о том, что в центрах $A_2(g_z > g_x, g_y)$ электрон локализуется на d_z^2 -орбитали и хром располагается в несколько сжатом кислородном тетраэдре, а в центрах, обуславливающих линии $A_3(g_{\parallel} < g_{\perp})$, электрон локализуется на $d_{x^2-y^2}$ -орбитали и кислородный тетраэдр несколько растянут в направлении Cr-Ba. Модели данных центров приведены на рисунке 5.9..

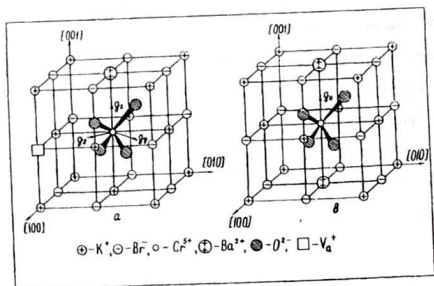
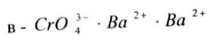
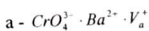


Рис. 5.9. Модели парамагнитных центров, образующихся в облученных кристаллах $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ba}^{2+}$:



Использование рентгеновского облучения с малой мощностью не позволяет выяснить закономерности образования примесно-радиационных кристаллов при больших дозах. Для выяснения особенностей поведения кристаллов при больших дозах использовалось гамма-облучение при

комнатной температуре. Исследованы кристаллы, облученные дозами до 10^7 Гр. Исследование показало, что при гамма облучении в кристалле создаются такие же примесно-радиационные центры, как и при рентгеновском облучении. При этом интенсивность обусловленных ими линий в спектрах ЭПР постепенно увеличивается до определенного предела, а затем начинает резко уменьшаться для всех обнаруженных центров. Такая закономерность изменения дозной зависимости интенсивности сигналов ЭПР, а следовательно, и концентрации ответственных за эти сигналы центров, характерна для всех исследованных кристаллов, но с некоторым смещением положения максимума на дозной зависимости (рис. 5.10). Для кристалла $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ba}^{2+}$ при этих дозах облучения все еще продолжается рост концентрации данных центров. Поскольку появление сигналов ЭПР связано с изменением зарядового состояния хрома по схеме $\text{Cr}^{6+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{5+}$, уменьшение интенсивности сигналов указывает на уменьшение количества ионов Cr^{5+} . Можно предположить, что при больших дозах облучения, когда практически все ионы хрома перешли в пятивалентное состояние, начинается процесс перевода их в другое зарядовое состояние в результате захвата дополнительных электронов.

5.2. Изменение спектров ЭПР рентгенизованных кристаллов с ионами хрома при нагревании и облучении монохроматическим светом

Исследование спектров ЭПР облученных кристаллов $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Me}^{2+}$ показало, что в них образуются парамагнитные центры нескольких типов, отличающиеся ближайшим окружением ионов CrO_4^{3-} . Центры с различной структурой могут обладать различной устойчивостью к термическим воздействиям, так что исследование термической

устойчивости примесно-радиационных центров может дать дополнительные аргументы в пользу или против нашего заключения об образовании различных центров.

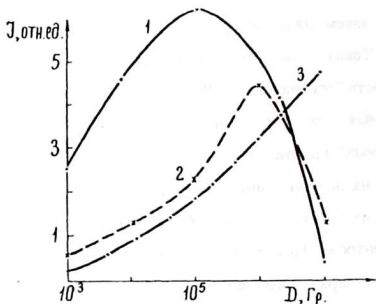


Рис. 5.10. Зависимость интенсивности сигналов ЭПР от дозы гамма-облучения кристаллов:

1 - $\text{KBr} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$

2 - $\text{KBr} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Sr}^{2+}$

3 - $\text{KBr} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ba}^{2+}$

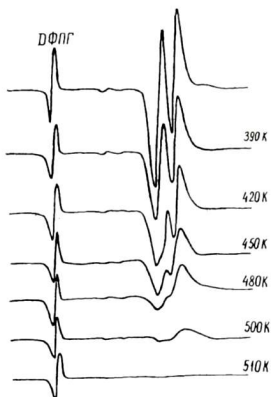


Рис. 5.11. Спектры ЭПР облученного кристалла $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Sr}^{2+}$ после нагревания до различных температур.

При исследовании термической устойчивости парамагнитных центров образец нагревался до заданной температуры, выдерживался при этой температуре в течение 3 минут, а затем охлаждался до ТЖА и проводилось измерение спектра ЭПР. Затем цикл повторялся с нагреванием до следующей, более высокой температуры.

Исследование изменения ЭПР-сигналов при нагревании кристаллов $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Me}^{2+}$ показывает постепенное уменьшение интенсивности линий поглощения и полное исчезновение спектра при определенных температурах. На рисунке 5.11. представлены спектры ЭПР облученного кристалла $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Sr}^{2+}$ после нагревания до различных температур, по которым ясно прослеживается уменьшение концентрации имеющихся центров и полное исчезновение спектра примерно при 510 К, что свидетельствует о полном распаде образованных комплексов при данной температуре.

Изменение спектров ЭПР облученных кристаллов $\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ при нагревании показало, что до температуры приблизительно 370 К интенсивность сигналов от центров обоих типов, имеющих в кристалле, практически не изменяется (рис. 5.12.). По-видимому, в области температур от комнатной до 370 К центры обоих типов устойчивы, не исключена и возможность частичного восстановления центров, разрушающихся в указанной температурной области, за счет захвата электронов, высвобождающихся из F-центров. При дальнейшем повышении температуры интенсивность сигналов A_1 уменьшается и при температуре примерно 440 К этот сигнал исчезает.

Линии A_2 при нагревании ведут себя иначе. В той температурной области, где наблюдается резкое ослабление линий A_1 , интенсивность линий A_2 увеличивается и достигает максимума при температуре, когда полностью исчезают A_1 -центры. При дальнейшем повышении температуры эти сигналы ослабляются и после нагревания до 500 К не наблюдаются. Можно предполагать, что anomальное поведение сигналов A_2 в области средних температур (370-440 К) связано с образованием дополнительного количества центров этого типа в результате захвата электронов; высвобождаемых из A_1 и F-центров, ионами хрома, находящимися в комплексах $\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$.

Ослабление и исчезновение сигналов ЭПР после нагревания кристаллов свидетельствует о разрушении обуславливающих их центров. Можно заключить, что нагревание приводит к обратному превращению $\text{Cr}^{5+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$.

По результатам исследования изотермического разрушения A_1 и A_2 -центров в облученных кристаллах $\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ при различных температурах по описанной ранее методике были определены по спектрам ЭПР энергии активации термического разрушения центров, которые приведены в таблице 5.2. Там же для сравнения приведены энергии

активации термического разрушения аналогичных центров в других матрицах [110].

Таблица 5.2.

Кристалл	$\text{CrO}_4^{3-}\text{V}_3^+$ (A_1 -центр)	$\text{CrO}_4^{3-}\text{Ca}^{2+}\text{V}_3^+$ (A_2 -центр)
$\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$	0,70	0,85
$\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$	0,62	0,81
$\text{RbCl}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$	0,69	0,93

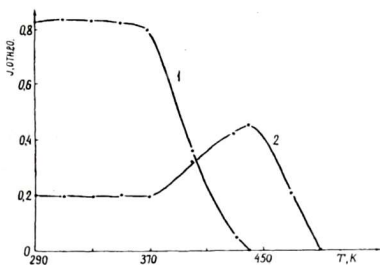


Рис.5.12.. Изменение интенсивности линий в спектре облученного кристалла $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ при нагревании:

1 - для A_1 - центров

2 - для A_2 - центров

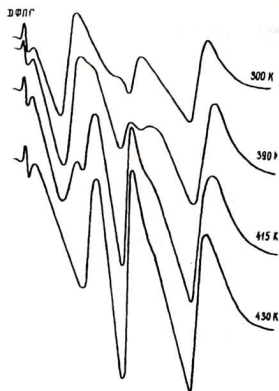


Рис.5.13. Изменение спектра ЭПР облученного кристалла $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ при нагревании

Облученные кристаллы $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ba}^{2+}$ при нагревании ведут себя иначе. Изменение спектра ЭПР такого кристалла показано на рис 5.13. Одновременно с ослаблением сигналов, обусловленных центрами A_2 и A_3 -типов, в спектре появляются и постепенно усиливаются новые линии, обозначенные нами B_1, B_2 и B_3 . Изменение интенсивности линий, обусловленных A_2 и A_3 -центрами, а также новых линий в зависимости от температуры показано на рис. 5.14. A_2 -линии исчезают полностью после нагревания кристалла полностью после нагревания кристалла полностью после нагревания кристалла до приблизительно 400 К, а A_3 -линии - после нагревания до 430 К. Характерно, что интенсивность новых линий в спектре ЭПР достигает максимальной интенсивности в той же температурной области. При дальнейшем нагревании кристалла новые линии B также начинают ослабляться и исчезают полностью после

нагревания до температуры 480 К. Исследование угловых зависимостей положения линий В, появившихся в спектрах облученного кристалла $\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Ba}^{2+}$ после нагревания, показало, что они обусловлены центром ромбической симметрии или более низкой симметрии. Полученные результаты позволяет предположить, что процесс термического разрушения примесно-радиационных центров в кристаллах $\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Ba}^{2+}$ происходит по-другому, чем в кристаллах с примесью Sr^{5+} и Ca^{2+} . Можно предположить, что в этих кристаллах сначала изменяется структура парамагнитных центров, а затем ответственные за спектр ионы Cr^{5+} возвращаются в напарамагнитное шестивалентное состояние. Исчезновение всех В-линий при нагревании при одинаковой температуре является косвенным подтверждением того, что все они обусловлены одним и тем же типом центров. Если наши предположения о строении A_2 - и A_3 -центров справедливы, то одинаковые центры образуются в результате отдаления при нагревании от центра A_2 анионной вакансии, а от центра A_3 одного из ионов Ba^{2+} . Если эти компоненты парамагнитных комплексов удалены настолько, что практически не оказывают влияния на ион хрома, то в обоих случаях образуются одинаковые комплексы $\text{CrO}_4^{3-}, \text{Ba}^{2+}$, имеющие симметрию C_{2v} .

Следует отметить, что расположение линий В в непосредственной близости от линий A_2 и A_3 не позволяет определить энергию активации термического разрушения A_2 и A_3 -центров.

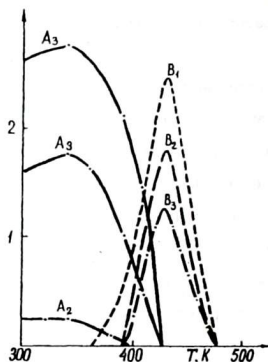


Рис. 5.14. Изменение интенсивности линий, обусловленных A_2 и A_3 -центрами, а также новых линий в зависимости от температуры.

5.3. Спектры ЭПР ионов пятивалентного хрома в облученных кристаллах KCl и $RbCl$ с примесями CrO_4^{2-} и CrO_4^2, Ca^{2+} .

Необлученные ионизирующей радиацией кристаллы $RbCl$ и KCl , содержащие ионы CrO_4^{2-} , не дают ЭПР-поглощения ни при комнатной, ни при температуре жидкого азота, потому что ионы хрома в CrO_4^{2-} находятся в шестивалентном диамагнитном состоянии и являются системой $3d^0$. Поскольку максимальная окисленность иона хрома равна +6, при облучении ионизирующей радиацией может происходить восстановление до пятивалентного состояния. Такие ионы дают характерные ЭПР-сигналы.

На рис. 5.15. представлен спектр ЭПР облученного рентгеновскими

лучами при температуре 77 К и нагретого до 300 К кристалла $\text{KCl} : \text{CrO}_4^{2-}$, Ca^{2+} , зарегистрированный при температуре 77 К. Наличие четырех линий СТС позволяет утверждать, что данный спектр обусловлен центрами, в состав которых входят ионы хрома. Сопоставление данного спектра со спектром кристаллов $\text{KCl} : \text{CrO}_4^{2-}$, полученным в 30 показывает, что при дополнительном легировании кристаллов $\text{KCl} : \text{CrO}_4^{2-}$ примесью Ca^{2+} слабые линии A_2 , наблюдавшиеся у облученных кристаллов $\text{KCl} : \text{CrO}_4^{2-}$, возрастают и становятся сравнимыми с линиями A_1 , центров не содержащих Ca^{2+} . Это показывает, что они связаны с центрами в состав, которых входят ионы Ca^{2+} .

При произвольной ориентации кристалла каждая группа линий расщепляется на шесть составляющих. Это говорит о том, что A_2 -центр, так же как и A_1 -центр, в кристалле имеет шесть магнитно-неэквивалентных положений.

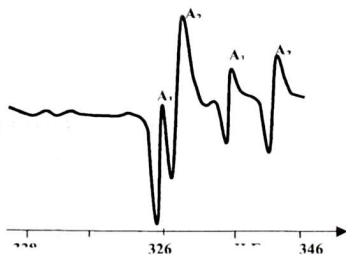


Рис. 5.15. Спектры ЭПР кристаллов $\text{KCl} : \text{CrO}_4^{2-}$, Ca^{2+} облученных при 77К.

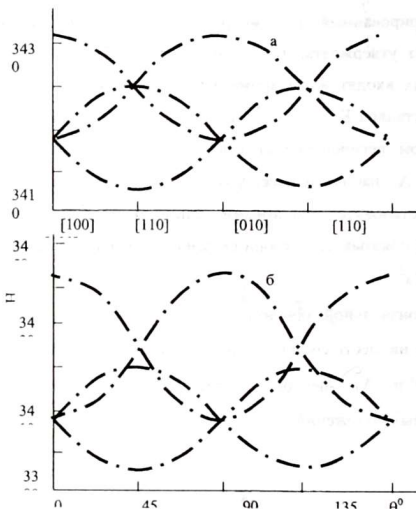


Рис 5.16. Угловые зависимости положения линий от центров A_1 (а) и A_2 (б) в спектре ЭПР облученного кристалла $\text{RbCl} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$.

При $H \parallel [100]$ спектр имеет простой вид и состоит из 4 линий (рис. 5.15), две из которых обусловлены A_1 -, а остальные две – A_2 -центрами. Соотношения интенсивностей составляющих линий A_1 и A_2 одинаковы (2:1), а интенсивность линий СТС составляет 2,5 % от интенсивности центральной линии.

По угловым изменениям линий ЭПР (рис. 5.16) определены главные значения g -тензора и направляющие косинусы главных направлений по отношению к кристаллографическим осям: полученные значения приведены в таблице 4.1, там же приведены ширины линий ЭПР A_1 - и A_2 -центров, измеренные при 77К,

Таблица 5.3.

Главные значения g -тензора, направляющие косинусы главных направлений для A_1 и A_2 -центров и ширины линий ЭПР (в. Э)

Кристалл	Центр	Главные значения g - тензора			Ширина линий
		g_x	g_y	g_z	
RbCl : CrO_4^{2-} , Ca^{2+}	A_1	1,944	1,950	1,965	5,6
	A_2	1,938	1,949	1,964	11,8
KCl : CrO_4^{2-} , Ca^{2+}	A_1	1,948	1,953	1,967	3,2
	A_2	1,938	1,948	1,966	7,7
Направляющие косинусы относительно направлений	[001]	1,0000	0,0000	0,0000	
	[010]	0,0000	0,7071	$\pm 0,7071$	
	[100]	0,0000	$\pm 0,7071$	0,7071	

Для обоих типов центров направляющие косинусы главных направлений одинаковы, при этом ось "x" g -тензора направлена вдоль [001], а две другие главные оси лежат в плоскости (001) вдоль направлений типа [110]. Значения g_z для центров A_1 и A_2 очень близки, а другие компоненты несколько отличаются (таблица 4.1). Близость компонент g_z , по-видимому, обусловлена тем, что окружение и его

возмущающее действие на центры вдоль оси "z" почти одинаково. Такая ориентация главных осей g -тензора позволяет предположить, что локальная симметрия парамагнитного центра ниже ромбической (т.е. C_3) [148].

Поскольку решетки исследованных кристаллов кубические, возможны шесть различных положений центров, и как было показано выше, при произвольной ориентации кристалла в спектре ЭПР действительно наблюдается 6 линий от каждого центра приметно одинаковой интенсивности. Однако при вращении образца в плоскости (001) наблюдается по 4 линии от каждого центра. Это объясняется тем, что при вращении в этой плоскости некоторые центры оказываются эквивалентными.

Следует отметить, что вид спектра ЭПР, главные значения g -тензора, направляющие косинусы главных направлений и ширины линий ЭПР облученных при 300К кристаллов такие же, как у кристаллов, облученных при 77 К, что указывает на одинаковую природу центров, ответственных за линии ЭПР, независимо от температуры их образования.

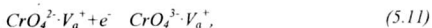
На основании полученных результатов можно сделать следующие предположения о строении центров, ответственных за линии ЭПР. В результате превращения $Cr^{6+} + e^- \rightarrow Cr^{5+}$ ион CrO_4^{2-} превращается в CrO_4^{3-} и возникает необходимость компенсации еще одного избыточного отрицательного заряда. Такая компенсация, по всей вероятности, осуществляется за счет образования анионной вакансии V_a^- . Данная вакансия может образоваться в ближайшем окружении, либо на некотором расстоянии от центра CrO_4^{3-} .

Как было показано ранее, в обоих центрах Cr^{5+} находится в ионах CrO_4^{3-} , отличающихся окружением. Ближайшее окружение иона CrO_4^{3-} -это октаэдр, в вершинах которого находятся катионы Me^+ (где $Me^+ = Rb^+$

и K^+). В случае центров, ответственных за линии A_1 , во второй координационной сфере вдоль направления $[110]$ расположена анионная вакансия V_a^+ , а в случае центров, ответственных за линии A_2 , один из катионов Me^+ замещен ионом Ca^{2+} .

Как было показано выше, независимо от температуры образования, центры, ответственные за линии ЭПР имеют одинаковую природу. Однако механизмы образования в зависимости от температуры облучения несколько отличаются. Рассмотрим образование центров при облучении при 77 К. Поскольку компенсаторами лишних зарядов в парамагнитных центрах являются анионные вакансии V_a^+ , они неподвижны при температуре облучения кристаллов. Поэтому при образовании центров $V_a^+ \cdots CrO_4^{3-} \cdot V_a^+$ нет необходимости дополнительных факторов, удерживающих анионную вакансию V_a^+ на некотором расстоянии от центра, а образование центров $V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$ возможно только в случае образования анионной вакансии V_a^+ в непосредственной близости.

Рассмотрим образование парамагнитных центров при облучении при 300 К. При рентгеновском облучении комплекс $CrO_4^{3-} \cdot V_a^+$ захватывает электрон e^-

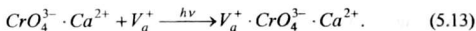


лишний заряд компенсируется анионной вакансией, созданной на некотором расстоянии от центра, в результате образуется центр $V_a^+ \cdots CrO_4^{3-} \cdot V_a^+$, ответственный за линии A_1 .

В процессе рентгеновского облучения комплекс $\text{CrO}_4^{2-} \cdot \text{Ca}^{2+}$, захватывает электрон



лишний заряд компенсируется анионной вакансией V_a^+ , созданной непосредственной близости. В данном случае образуется центр, ответственный за линии A_2



Если анионная вакансия создается на некотором расстоянии от комплекса $\text{CrO}_4^{3-} \cdot \text{Ca}^{2+}$, в случае отсутствия факторов, удерживающих анионную вакансию, она может приближаться к ионизованному комплексу $\text{CrO}_4^{3-} \cdot \text{Ca}^{2+}$ и при расположении в непосредственной близости образуется центр $V_a^+ \cdot \text{CrO}_4^{3-} \cdot \text{Ca}^{2+}$, ответственный за линии A_2 . Необходимо отметить, что кривые накопления A_1 - и A_2 -центров в зависимости от дозы облучения имеют сложный характер. (рис.5.17). При малых дозах облучения кристаллов $\text{KCl} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ (до 10^2 Гр) компенсация лишнего заряда радиационно созданных комплексов $\text{CrO}_4^{3-} \cdot V_a^+$ и $\text{CrO}_4^{3-} \cdot \text{Ca}^{2+}$ осуществляется в основном анионными вакансиями V_a^+ , существовавших до облучения. Поэтому наблюдается рост линий от A_1 - и A_2 -центров. С ростом дозы облучения выше 10^2 Гр (до 10^4 Гр) концентрация анионных вакансий V_a^+ уменьшается и из-за этого рост интенсивности линий незначителен. Однако при облучении до дозы 10^5 Гр линии снова возрастают. По-видимому, это связано с

образованием анионных вакансий V_a^+ в бездефектных участках кристалла [113] и созданием за счет их дополнительных A_1 - и A_2 - центров.

При продолжении облучения до дозы 10^6 Гр наблюдается сильное ослабление линий от обоих центров. Поскольку концентрация примеси в кристалле ограничена ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ мол.%), кроме того ионы хрома могут переходить в другое валентное состояние, можно утверждать, что при этих дозах облучения происходит восстановление ионов хрома до четырех- или трехвалентного состояния. Однако в спектре ЭПР не обнаружено линии ионов трехвалентного хрома. Не обнаружено также характерная ионам Cr^{3+} R-линия в спектре γ -люминесценции*. Поэтому можно утверждать, что при более высоких дозах облучения ионы хрома с пятивалентного состояния переходят в четырехвалентное состояние.

При рентгенизации примесных кристаллов, наряду с образованием примесных парамагнитных центров, создаются центры, свойственные самой матрице, так называемые F-центры.

В настоящее время убедительно доказано, что создание центров окраски в ЦГК происходит в результате распада экситонов на анионные френкелевские дефекты (F + H) [82 - 84]. Большинство этих пар после распада экситона находятся на близком расстоянии друг от друга и аннигилируют, а остальные могут разъединяться и компоненты могут уйти друг от друга на значительное расстояние.

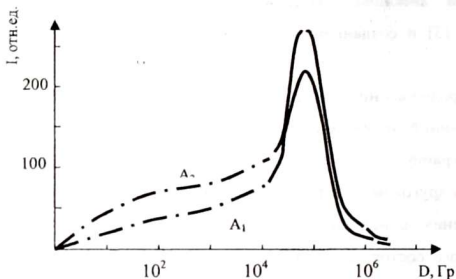


Рис. 5.17. Образование A_1 - и A_2 -центров в кристаллах $KCl:CrO_4^{2-}$, Ca^{2+} в зависимости от дозы облучения.

С ростом продолжительности рентгенизации возрастает концентрация F-центров, растет и вероятность создания их вблизи хроматионов. Поскольку при радиационном воздействии одновременно с созданием происходит и частичное радиационное разрушение F-центров, логично предположить, что при радиационном разрушении близко лежащих к хромат-ионам F-центров продукты распада захватываются этими ионами, и образуются парамагнитные центры, содержащие ионы S^{5+} . F-центры разрушаются и под действием света из спектральной области F-полосы поглощения и нагреванием.

Как было выше отмечено, под действием ионизирующего излучения в ЩГК образуются центры окраски, проявляющиеся в спектрах поглощения характерными полосами. Первыми образуются F-центры, при продолжительном облучении обнаруживаются также полосы поглощения агрегатов F-центров. При освещении такого кристалла светом из

спектральной области F -полосы поглощения F -центров несколько возрастают полосы F -агрегатных центров окраски (см. гл. V, п. 5.3). Некоторые из освобожденных при этом электронов могут быть захвачены примесями, изменяя их зарядовое состояние.

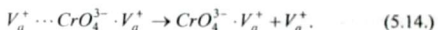
На рис. 5.18 а показано влияние F -света на интенсивность линий от парамагнитных центров, обусловленных ионами хрома Cr^{5+} кристаллах $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}$. Как видно из рисунка, в первые 5-7 минут обесцвечивания интенсивность линии A_1 резко возрастает, а при увеличении продолжительности обесцвечивания этот рост замедляется (кривая 1). Поскольку интенсивность сигнала ЭПР зависит от концентрации обуславливающих его центров, это указывает на то, что в начале обесцвечивания происходит эффективный захват электронов ионами хрома, т.е. образование парамагнитных центров за счет разрушившихся F -центров. Эти данные согласуются с результатами исследования изменения новых полос ИК-поглощения при обесцвечивании (см. гл. III) и, как отмечено выше, объясняется тем, что наиболее быстрое обесцвечивание F -центров с образованием в кристаллах большого числа свободных электронов e^- и анионных вакансий V_a^+ происходит в начале обесцвечивания.

Изменение интенсивности линии A_2 при F -обесцвечивании имеет примерно такой же характер, как линии A_1 . Однако концентрация центров, дающих линии A_2 в кристалле $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}$ очень мала, и происходящие при F -обесцвечивании изменения незначительны (кривая 2 на рис. 5.18.а).

В спектре ЭПР рентгенизованных кристаллов $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}$, Ca^{2+} при F -обесцвечивании происходят существенные изменения, причем они имеют другой характер, чем в $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}$ (рис. 5.18 б).

В начале F -обесцвечивания интенсивность линий A_1 уменьшается, однако при увеличении продолжительности от 5 до 30 минут наоборот возрастает; а при дальнейшем увеличении продолжительности обесцвечивания (до 50 минут) рост замедляется (кривая 1). Ослабление

интенсивности линий A_1 в начальный период обесцвечивания показывает, что в кристалле существуют A_1 -центры с различной устойчивостью, что обусловлено различным ионным окружением, и происходит интенсивное разрушение менее стабильных A_1 -центров, несмотря на то, что при этом происходит также интенсивное разрушение F-центров окраски и как было показано выше, при этом происходит образование A_1 -центров. Это показывает, что при этом разрушение A_1 -центров преобладает над образованием. По-видимому, в данном случае происходит отрыв отдаленной анионной вакансии V_a^+



Если такая реакция возможна, то комплекс $CrO_4^{3-} \cdot V_a^+$ остается с избытком отрицательного заряда и освобождается электрон e^- :



При увеличении продолжительности F-обесцвечивания F-центры продолжают разрушаться (см. гл.IV) и наблюдается быстрый рост интенсивности линий A_1 . По-видимому, с ростом продолжительности обесцвечивания происходит изменение ионного окружения вновь созданных A_1 -центров и повышается их оптическая стабильность. С увеличением времени обесцвечивания уменьшается количество разрушенных F-центров, соответственно замедляется и скорость образования A_1 -центров.

Полученные данные показывают, что в начальный период обесцвечивания происходит интенсивное разрушение менее стабильных A_1 -центров.

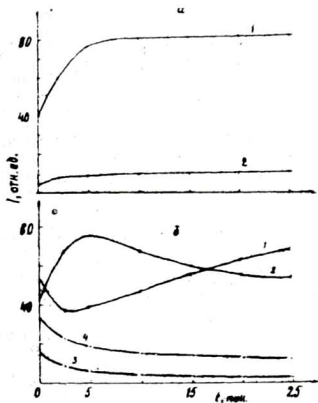
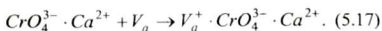


Рис. 5.18. Влияние F -света на интенсивность линий ЭПР от парамагнитных центров в облученных кристаллах $KCl:CrO_4^{2-}$ (а) и $KCl:CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$ (б): 1 – центр $V_a^+ \wedge CrO_4^{3-} \cdot V_a^+$ (линии A_1), 2-центр $V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$ (линии A_2), 3- и 4-центры $V_a^+ \wedge CrO_4^{3-} \cdot V_a^+$ и $V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$ в кристаллах $KCl:CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$ облученных дозой 10^6 Гр.

Изменение интенсивности линий A_2 происходит совсем по другому (кривая 2 на рис. 5.18.б). При пятиминутном F -обесцвечивании интенсивность линии A_2 резко возрастает, в то время как интенсивность линии A_1 уменьшается. По-видимому, при этом происходит интенсивное образование A_2 -центров за счет разрушенных A_1 - и F -центров, в результате локализации созданных обесцвечиванием свободных электронов e^- и анионных вакансий V_a^+ на нейтральных комплексах:



С увеличением времени обесцвечивания наблюдается сначала быстрый, затем медленный спад интенсивности линий A_2 . Несмотря на такие изменения, интенсивность линий ЭПР от A_1 и A_2 -центров после 25 минут F-обесцвечивания выше, чем первоначальной интенсивности. Однако при F-обесцвечивании кристаллов $KCl:CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$, облученных до дозы 10^6 Гр наблюдается систематическое ослабление линий ЭПР от обоих центров (кривые 3 и 4 на рис. 5.18.6). По-видимому, часть электронов e^- и анионных вакансий V_a^+ , освобожденные от разрушившихся F-центров, локализируются на A_1 - и A_2 -центрах.

Нагревание рентгенизованных кристаллов выше температуры облучения приводит к отжигу наведенных радиацией дефектов и в конечном итоге к возвращению кристалла в исходное состояние.

На рис. 5.19. показано изменение интенсивности линий A_1 и A_2 в спектрах ЭПР облученных примесных кристаллов $RbCl$ и KCl при нагревании. В спектре кристалла $KCl:CrO_4^{2-}$ (рис.5.19.6) при нагревании до 400 К наблюдается ослабление интенсивности линий A_1 -центра (кривая 1), а линии A_2 -центра остаются практически без изменения (кривая 2). С ростом температуры отжига происходит интенсивное ослабление линий A_1 -центра и при температуре 460 К они полностью исчезают. Линии A_2 -центра при нагревании выше 400 К усиливаются и достигают максимума при температуре исчезновения A_1 -центров (460 К), а при продолжении нагревания начинают ослабляться и исчезают при температуре 560К. Полученные результаты показывают, что центры A_1 термически менее стабильны, чем центры A_2 . Это, вероятно, связано с тем, что компенсирующие заряд комплекса $CrO_4^{3-} \cdot V_a^+$ дефекты расположены не в непосредственной близости от хромат-иона, и далеко расположенная анионная вакансия при нагревании может отходить от комплекса.

В таком случае от комплекса $CrO_4^{3-} \cdot V_a^+$ освобождается электрон e^- . При нагревании разрушаются и F-центры окраски. Освобожденные от A_1 - и F-центров электроны e^- и анионные вакансии V_a^+ мигрируя по кристаллу могут быть захвачены нейтральными комплексами $CrO_4^{2-} \cdot Ca^{2+}$, в результате чего образуются A_2 -центры, что и наблюдается из эксперимента.

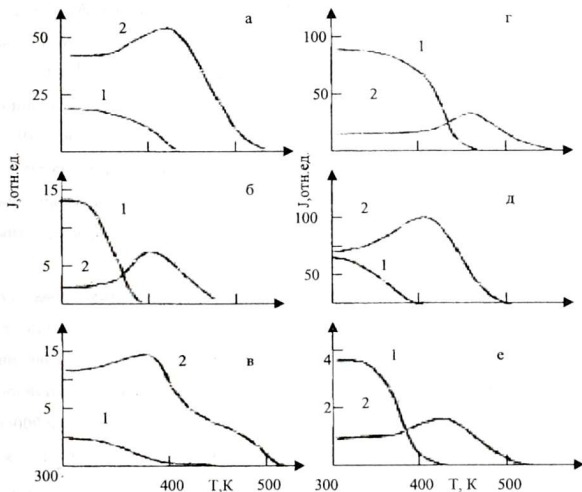


Рис. 5.19 . Влияние нагревания на парамагнитные центры $V_a^+ \cdots CrO_4^{3-} \cdot V_a^+$ (1) и $V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$ (2) в кристаллах $RbCl:CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$ (а), $RbCl:CrO_4^{2-}, Sr^{2+}$ (б), $KCl:CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$, облученного дозой 10^6 Гр (в), $KCl:CrO_4^{2-}$ (г), $KCl:CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$ (д) и $KCl:CrO_4^{2-}, Sr^{2+}$ (в)

Следует отметить, что при нагревании кристаллов $KCl:CrO_4^{2-},Ca^{2+}$ облученных до дозы 10^6 Гр кривой термического разрушения- A_1 -центров с высокотемпературной стороны наблюдается "хвост" (кривая 1 на рис. 5.19. в), который исчезает при нагревании до 450 К. На кривой A_2 -центров в области температур 420-480К появляется ступенька (кривая 2 на рис. 5.19. в) и линии ЭПР исчезают при температуре 510 К. Полученные данные позволяют предполагать, что высокотемпературный "хвост" на кривой A_1 -центров, ступенька на кривой A_2 -центров и рост термической стабильности обоих центров связаны с термостимулированным переходом ионов Cr^{4+} в Cr^{5+} .

Рост интенсивности линий от A_2 -центров при ослаблении линий от A_1 -центров наблюдается во всех исследованных кристаллах (рис. 5.19 а – 5.19 е), но с некоторым перераспределением температуры, что связано с физико-химическими свойствами самих кристаллов и вторых легирующих примесей. В таблице 5.4. приведены температурные характеристики парамагнитных центров исследованных кристаллов.

Сопоставление результатов исследования термостимулированного изменения спектров ЭПР и ИК-поглощения позволяет приписать парамагнитным центрам определенные линии в ИК-спектрах. Сравнение рис. 3.22 б и 5.19 д показывает, что в кристаллах KCl ход температурного изменения полос поглощения при 761, 800, а также полос в области 900см^{-1} (кривые 1 и 5 на рис. 3.22 б) и сигналов ЭПР от центров $V_a^+ \cdots CrO_4^{3-} \cdot V_a^+$ (кривая 1 на рис.5.19 д) одинаковы. Одинаковы и температуры исчезновения этих линий. Это свидетельствует о том, что вышеперечисленные полосы в ИК-спектре поглощения обусловлены центрами $V_a^+ \cdots CrO_4^{3-} \cdot V_a^+$. Ход температурного изменения полос поглощения при 752, 827 и 867 см^{-1} и сигналов ЭПР от центров $V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$ (кривая 2 на рис. 5.19.д) также одинаковы. Поэтому названные полосы поглощения в ИК-спектрах можно приписать к центрам

$V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$. Такой же анализ, проведенный для кристаллов $RbCl : CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$ показал, что полосы поглощения при 752 и дублет в области 900 см^{-1} и линии в спектре ЭПР (кривая 1 на рис. 5.19. а) обусловлены центрами $V_a^+ \cdots CrO_4^{3-} \cdot V_a^+$, а полосы при 743, 820, возможно и полоса при 867 см^{-1} и линии A_2 в спектре ЭПР (кривая 2 на рис. 5.19. а) обусловлены центрами $V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$.

Таблица 5.4.

Температурные характеристики парамагнитных центров

Кристалл	Центр	Температуры исчезновения, К
$RbCl : CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$	$V_a^+ \cdots CrO_4^{3-} \cdot V_a^+$	420
	$V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$	520
$RbCl : CrO_4^{2-}, Sr^{2+}$	$V_a^+ \Lambda CrO_4^{3-} \cdot V_a^+$	390
	$V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Sr^{2+}$	470
$KCl : CrO_4^{2-}$	$V_a^+ \Lambda CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$	460
	$V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$	560
$KCl : CrO_4^{2-}, Ca^{2+}$	$V_a^+ \Lambda CrO_4^{3-} \cdot V_a^+$	410
	$V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$	490
$KCl : CrO_4^{2-}, Sr^{2+}$	$V_a^+ \Lambda CrO_4^{3-} \cdot V_a^+$	420
	$V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Sr^{2+}$	520

Таким образом, из вышеприведенных экспериментальных результатов следует, что при рентгенизации примесных кристаллов образуются два типа парамагнитных центров. Отличия в расщеплении ИК-полос поглощения этих центров связаны с расположением в решетке зарядокомпенсирующих дефектов (в дальних или первых координационных сферах)

5.4. Сверхтонкая структура спектров ЭПР ионов Cr^{5+} в облученных кристаллах бромистого и хлористого калия, легированного ионами хромата кальция.

Наиболее четко линии СТС проявляется в спектрах кристаллов $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ и $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$, поэтому мы провели исследование данной структуры в этих кристаллах.

Как было отмечено ранее, в облученных рентгеновскими лучами кристаллах ранее, в облученных рентгеновскими лучами кристаллах $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ образуются парамагнитные центры двух типов - $\text{CrO}_4^{2-} \cdot \text{V}_a^+$ и $\text{CrO}_4^{3-} \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{V}_a^+$. Центры каждого типа располагаются в кристаллической решетке в нескольких магнитно-неэквивалентных положениях. В результате спектр ЭПР состоит из большого числа линий, перекрывающихся при вращении образца в магнитном поле, вследствие чего исследование наблюдаемой сверхтонкой структуры спектров является затруднительным. В предыдущем параграфе было показано, что эти парамагнитные центры обладают различной термической стабильностью, что позволяет значительно упростить спектр путем отжига менее стабильных $\text{CrO}_4^{3-} \cdot \text{V}_a^+$ -центров. Исследование СТС спектров ЭПР от центров $\text{CrO}_4^{3-} \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{V}_a^+$ было проведено после отжига облученных кристаллов при 440 К.

Для исследования угловой зависимости положения линий СТС была использована система координат, связанная с главными направлениями g -тензора. Наблюдаемые зависимости показаны на рис 5.18. Главные значения тензора сверхтонкого взаимодействия и направляющие косинусы главных направлений относительно осей g -тензор определены методом Шонланда [105]. Результаты представлены в таблице 5.5.

Главные значения и направляющие косинусы главных направлений тензора сверхтонкого взаимодействия для центров CrO_4^{3-} , Ca^{2+} , V_a^+ в кристаллах KBr

Главные значения А-тензора, 10^{-4}см^{-1}		Направляющие косинусы главных направлений		
		g_x	g_y	g_z
A_x	14,6	0	0	1
A_y	30,8	0	1	0
A_z	4,5	1	0	0

Полученные данные показывают, что главные направления тензоров g и A не совпадают. Это свидетельствует о том, что симметрия окружения иона пятивалентного хрома ниже ромбической.

Результаты исследований сверхтонкой структуры показывают, что дополнительная анионная вакансия, компенсирующая избыточный заряд иона CrO_4^{3-} , располагается на месте ближайшего аниона в направлении $[110]$; в таком случае симметрия парамагнитного центра понижается до C_s . В невозмущенном ионе CrO_4^{3-} , Ca^{2+} , V_a^+ тетраэдр CrO_4^{3-} искажается вследствие расположения Ca^{2+} и V_a^+ в ближайшем окружении и связи Cr-O могут отклоняться от $[111]$ направлений.

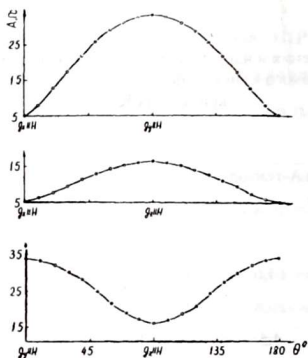


Рис.5.20.. Угловые зависимости положения линий сверхтонкой структуры в спектре ЭПР облученных кристаллов KBr:CrO_4^{2-} , Ca^{2+} после отжига при 440 К.

Полученные экспериментально соотношения компонент g - и A -тензоров ($g_z > g_y, g_x$, $A_z < A_x, A_y$) указывают на то, что в центре CrO_4^{3-} Ca^{2+} , V_a^{4+} ионы пентавалентного хрома расположены в несколько сжатом кислородном тетраэдре и основным состоянием 3 d^1 -электрона Cr^{5+} является орбиталь d_z^2 .

В кристаллическом поле симметрии C_s волновые функции d -орбиталей могут быть записаны в следующем виде [151]:

$$\begin{aligned} \Psi_{z^2} &= a_1 d_{z^2} + b_1 d_{x^2-y^2} + c_1 d_{xz}; \Psi_{x^2-y^2} = d_1 d_{x^2-y^2} + b_1 d_{xz} + c_1 d_{xz}; \\ \Psi_{xz} &= a_2 d_{xz} + b_2 d_{x^2-y^2} + c_2 d_{z^2}; \Psi_{xy} = e d_{xy} + f d_{xz}; \Psi_{yz} = e d_{yz} - f d_{xy}. \end{aligned} \quad 5.18.$$

Для парамагнитных центров, имеющих симметрию C_s , справедливы следующие уравнения:

$$g_{xx} = 2,0023 - 2(\sqrt{3}a + b)^2[\eta_1 + f^2(\eta_2 - \eta_1)]$$

$$g_{yy} = 2,0023 - 2(\sqrt{3}a - b)^2\eta_1; g_{zz} = 2,0023 - 8b^2[\eta_2 + f^2(\eta_1 - \eta_2)]$$

$$A_{xx} = -K + P\left\{-\frac{2}{7}(1 - 2b^2) - \left(\frac{4\sqrt{3}}{7}\right)ab - \left(\frac{4\sqrt{3}}{7}\right)af[\eta_2 + f^2(\eta_1 - \eta_2)] - \left(\frac{\eta_1}{7}\right)(\sqrt{3}a - b)(\sqrt{3}a + 3b) + (g_{xx} - 2,0023)\right\}; \quad 5.19$$

$$A_{yy} = -K + P\left\{\frac{2}{7}(1 - 2b^2) + \left(\frac{4\sqrt{3}}{7}\right)ab + \left(\frac{4\sqrt{3}}{7}\right)af[\eta_2 + f^2(\eta_1 - \eta_2)] - \left(\frac{1}{7}\right)(\sqrt{3}a + b)(\sqrt{3}a - 3b)[\eta_1 + f^2(\eta_2 - \eta_1)] + (g_{yy} - 2,0023)\right\};$$

$$A_{zz} = -K + P\left\{\frac{4}{7}(1 - 2b^2) - \left(\frac{\eta_1}{7}\right)(\sqrt{3}a - b)(\sqrt{3}a + 3b) + \frac{1}{7}(\sqrt{3}a + b)(\sqrt{3}a - 3b)[\eta_1 + f^2(\eta_2 - \eta_1)] + (g_{zz} - 2,0023)\right\};$$

$$P = 2,0023 \cdot g_N \cdot \beta_e \cdot \beta_N \cdot r^{-3}; a^2 = 1 - b^2; \eta_1 = \frac{\xi}{\Delta E_{yz}};$$

$$\eta_2 = \frac{\xi}{\Delta E_{xy}}; \eta_3 = \frac{\xi}{\Delta E_{xz}};$$

K - изотропный контактный терм Ферми, β_e и β_N - магнетон Бора и ядерный магнетон, ξ - константа спин-орбитальной связи.

Используя экспериментальные значения компонент g и A -тензоров, можно определить параметры, входящие в эти соотношения. Из-за неопределенности знаков главных значений константы сверхтонкого взаимодействия эти уравнения могут иметь различные значения. Проведенный анализ показал, что реальные значения величин b и P могут быть получены только при положительных значениях компонент A -тензора. Результаты вычислений, проведенных в предположении $\eta_1 = \eta_3$, приведены в таблице 5.6.. Приводится также значение χ , которое определено по формуле:

$$\chi = -3/2\kappa \langle r^{-3} \rangle$$

где χ -плотность неспаренных спинов на ядре, κ -безразмерный параметр;

вычисленное значение χ близко к величине этого параметра для иона Cr^{5+} в других соединениях. [152]

Таблица 5.6.

Определенные значения параметров из уравнений 5.19. для центров $\text{CrO}_4^{3-} \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{V}_a^+$

κ	B^2	f^2	η_2	η_3	χ	$P, (10^{-4} \text{см}^{-1})$
0,58	0,1112	0,2664	0,0532	0,0074	-2,26	-26,21

Сравнение P с параметром P_0 для свободного электрона Cr^{5+} (согласно [153] $P_0 = -50 \cdot 10^{-4} \text{см}^{-1}$) показывает, что отношение P/P_0 получается только чуть больше, чем 0,5. Это свидетельствует о наличии сильной ковалентной связи между центральным ионом Cr^{5+} и 4 кислородными лигандами в ионе CrO_4^{3-} .

Такие же исследования были проведены на кристаллах $\text{KCl} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$, отожженных после облучения при температуре 410 К.

Для изучения угловых зависимостей расстояния между линиями СТС выбрана система координат, связанная с главными направлениями g -тензора центра $\text{V}_a^+ \cdot \text{CrO}_4^{3-} \cdot \text{Ca}^{2+}$. Полученные зависимости представлены на рис. 5.21.. Определенные по ним методом Шонланда главные значения тензора СТС и направляющие косинусы главных направлений относительно осей g -тензора приведены в таблице 5.7.

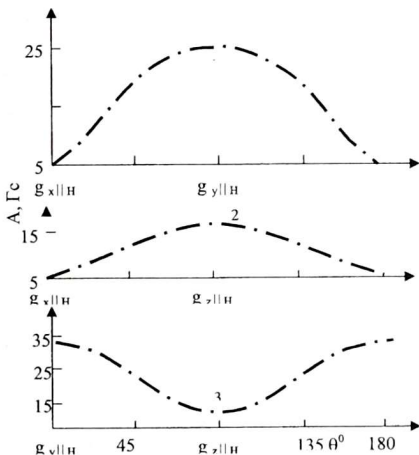


Рис. 5.21. Угловые зависимости расстояния между линиями СТС в спектре ЭПР облученного кристалла $KCl:CrO_4^{2-},Ca^{2+}$ после отжига: 1 - вращение вокруг направления g_z , 2 - вращение вокруг направления g_y ; 3 - вращение вокруг направления g_x .

Таблица 5.7.

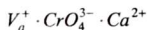
Главные значения A -тензора и направляющие косинусы главных направлений тензоров СТС центров $V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$ по отношению к осям g -тензора

$A \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	Направляющие косинусы относительно направлений		
	g_x	g_y	g_z
$ A_x = 14,6$	0	0	1
$ A_y = 30,6$	0	1	0
$ A_z = 5,0$	1	0	0

Приведенные результаты показывают, что главные оси g - и A - тензора не совпадают. Это говорит о том, что симметрия окружения иона Cr^{5+} также ниже ромбической (т.е. C_s).

Таблица 5.8.

Значения величин, входящих в уравнения (4.19), для центра



X	b^2	f^2	η_2	η_3	χ	P, (10^4см^{-1})
0,	0,	0,	0,	0,	-	-
61	1156	2758	0516	0070	2,33	25,75

Таким образом, приведенные в данной главе экспериментальные результаты позволяют заключить:

1. При радиационно-стимулированном превращении создаются два типа центров ($V_a^+ \wedge CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$ и $V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$) одинаковой симметрией (C_s).

2. Центр $V_a^+ \wedge CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$ отличается от центра $V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$ меньшей термостабильностью, а также слабым расщеплением полос ИК-поглощения. Это объясняется расположением зарядокompенсирующих дефектов в дальних координационных сферах от центра. Определены энергии активации термического разрушения парамагнитных центров.

3. Рост концентрации центров $V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$ при терморазрушении центров $V_a^+ \wedge CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$ и F -центров объясняется захватом части продуктов терморазрушения нейтральными комплексами $CrO_4^{2-} \cdot Ca^{2+}$.

4. Исследована СТС спектров ЭПР ионов Cr^{5+} центров $V_a^+ \cdot CrO_4^{3-} \cdot Ca^{2+}$. Определены главные значения тензора сверхтонкого

взаимодействия. Установлено, что электрон центра локализован в основном на d_{2^2} -орбитали.

5.5. Низкотемпературные спектры ЭПР и локальная конфигурационная неустойчивость в облученных кристаллах

Было исследовано изменение спектров ЭПР облученных кристаллов $\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Mn}^{2+}$ при проведении измерений от температуры жидкого азота (77К) до температуры жидкого гелия (4 К) на радиоспектрометре JEOL-PE.

Исследование показало, что при понижении температуры изменения спектры ЭПР примесно-радиационных центров в излучаемых кристаллах претерпевают ряд значительных изменений. На рис. 5.22. показано изменение спектров облученных кристаллов $\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ в температурном диапазоне от 77 К до 4 К. Снятие спектров во всех случаях производилось при ориентации $\text{H} \parallel [100]$. В спектрах наблюдается постепенное уменьшение интенсивности линий ЭПР от A_1 и A_2 - комплексов в температурном диапазоне от 77 К до примерно 20 К и резкое изменение спектра ЭПР при 4 К. При этом максимум интенсивностей от A_1 и A_2 - комплексов наблюдался соответственно при 55 и 50 К и уже после этого шло уменьшение сигналов ЭПР от этих центров. (рис.5.23.). При температуре 4 К была снята угловая зависимость положения наблюдающихся линий ЭПР в плоскости (001) (рис.5.24). Полученные зависимости значительно отличаются от зависимостей, зарегистрированных при ТЖА. Линия, расположенная в середине спектра не рассматривалась из-за малой интенсивности. Исследования данной угловой зависимости показывает, что в спектре присутствуют две анизотропные и одна изотропная линии. В этом случае спектр описывается

спин-гамильтонианом аксиальной симметрии для систем с $S=1/2$ со следующими значениями g -тензора: $g_{\parallel}=1,931$; $g_{\perp}=1,982$.

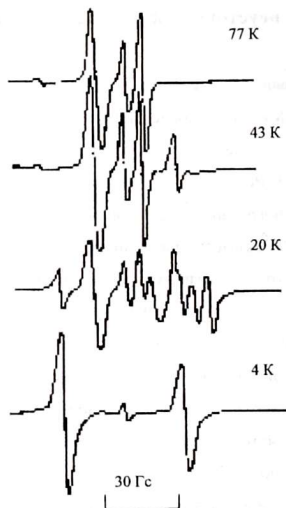


Рис. 5.22. Изменение спектров ЭПР облученных кристаллов $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}$, Ca^{2+} при различных температурах измерения. Снято при $\text{H} \parallel [100]$.

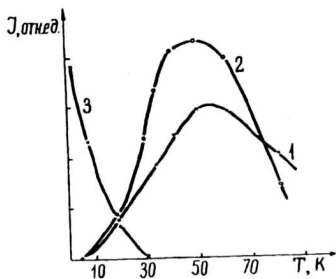


Рис.5.23. Температурные зависимости интенсивности сигналов ЭПР центров в облученных кристаллах $\text{KBr} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$: 1 – A_1 -центр; 2 – A_2 -центр; 3 – A_3 -центр

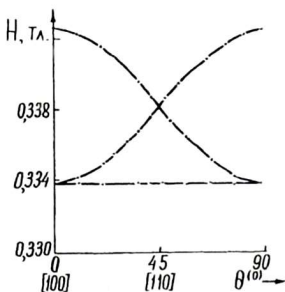


Рис.5.24. Угловая зависимость положения линий в спектре ЭПР облученного кристалла $\text{KBr} : \text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$. Снято при $T=4\text{K}$.

Наблюдаемые температурные эффекты могут быть объяснены на основе локальной конфигурационной неустойчивости центров, связанной с перестройкой структуры ближайшего окружения примесного иона хромата. Анализ угловой зависимости позволяет сделать вывод об образовании при 4 К комплексов симметрии D_{2d} . Такая симметрия будет наблюдаться в том случае, когда ион CrO_4^{3-} будет иметь в ближайшем окружении с обеих сторон направления C_4 два иона Ca^{2+} . У каждого из этих ионов кальция один заряд компенсирует занимаемый им узел решетки, а второй заряд идет на компенсацию избыточного отрицательного заряда иона CrO_4^{3-} . При вращении образца вокруг осей, перпендикулярных к данному направлению, должны наблюдаться анизотропные линии, т.е. параметры для такого центра должны быть аксиальными. Поскольку кристалл имеет кубическую структуру, то имеется 3 магнитно-неэквивалентных положения данного центра и, следовательно, при вращении образца в плоскости типа (001) в спектре должны наблюдаться одна изотропная линия и две анизотропные линии, что соответствует наблюдаемым нами экспериментальным линиям в спектре ЭПР.

Подобные изменения спектров ЭПР при различных температурах измерения наблюдаются и для облучения кристаллов $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Sr}^{2+}$ и $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ba}^{2+}$. На рис.5.25.. показано изменение спектров в облученных кристаллах $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Sr}^{2+}$. Из него видно, что с понижением температуры спектр значительно видоизменяется . При различных температурах были сняты угловые зависимости положения наблюдаемых линий в спектрах (на рис.5.26.. показано угловая зависимость при $T=4$ К). Из рисунков видно, что уже примерно при $T=30$ К отчетливо проявляются две анизотропные и одна изотропная линии, принадлежащие одному типу центров . Как

уже было отмечено, такая картина может наблюдаться только в случае расположения компенсирующих заряд ионов Sr^{2+} вдоль направлений типа C_4 кристалла с обеих сторон от ионов CrO_4^{3-} . Были вычислены главные значения g -тензора: $g_{\parallel}=1,926$; $g_{\perp}=1,989$. Таким образом, наблюдаемые линии обуславливаются комплексами $\text{Sr}^{2+}\text{CrO}_4^{3-}\text{Sr}^{2+}$ тетрагональной симметрии. Кроме линий этого центра при данной температуре наблюдаются линии других комплексов, в частности $\text{Sr}^{2+}\text{CrO}_4^{3-}\text{Sr}^{2+}$, обозначенного нами как A_3 -центры. Подобные центры в кристаллах $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ba}^{2+}$ были рассмотрены в исследованиях при ТЖА.

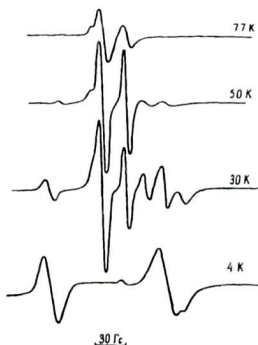


Рис.5.25.. Изменение спектров ЭПР облученных кристаллов $\text{KBr}:\text{CrO}_4^{2-}, \text{Sr}^{2+}$ при различных температурах измерения. Измерено при ориентации $H \parallel [100]$.

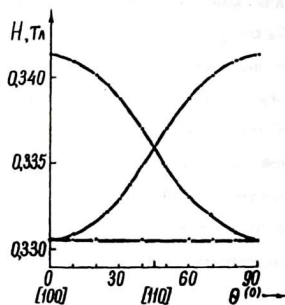


Рис.5.26. Угловая зависимость положения линий в спектре ЭПР облученного кристалла $KBr : CrO_4^{2-}, Sr^{2+}$. Снято при вращении в плоскости (001) при 4 К

ЛИТЕРАТУРА

1. Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе - М - 1964 - 287 с
2. Шварц К.К., Грант З.А., Межс Т. К., Грубе М.М. Термолюминесцентная дозиметрия-Рига.: Зинатне.-1968,186 с.
3. Вяземский В.О., Ломоносов И.И., Писаржевский А.Н., Протопопов Х.В., Рузин В.А., Тетерин Е.Д. Спинтиляционный метод в радиометрии.-М.:Госатомиздат.-1961.-430 с.
4. Scrivener G.E., Tubes M.R. Thick holograms by KBr single crystals containing color centers.// Opt. Communications.- 1972.- V.6.-N 3. - P.242-246.
5. Roder U. Storage properties of F_A - center holograms. // Opt. Communication.-1972.-V.6.-N 3.-P.270-274.
6. Schneider I. Simplified technique for storing information in photodichroic alkali halide crystals.// Appl. Opt.-1962.-N6.-P.1426-1427.
7. Данчук В.Д., Цященко Ю.П. Применение примесных щелочно-галогидных монокристаллов с молекулярными центрами в квантовой электронике.// Квантовая электроника.-1988.-вып. 35.-с.72-79.
8. Mollenauer L.F., Olson D.H. Broadly tunable lasers using color centers.// J. Appl. Phys.-1975.-V.46.-N7.-P.3109-3118.
9. Litvin G., Beigang R., Welling H. Tunable CW lasers operation in $F_B(11)$ type color center crystals.// Appl. Phys. letters.-1977.-V.31-N6.-P.381-382.
10. Гусев Ю.Л., Маренников С.И., Чеботаев В.П. Генерация на F_2 - центрах окраски в кристаллах LiF в спектральной области 0,88-1,2 мкм. // Письма в ЖТФ.-1977.-Т.3.-с.305-307.

11. Гусев Ю.Л., Коноплин С.Н., Маренников С.И. Генерация когерентного излучения на F_2 – центрах окраски в монокристаллах LiF. // Квантовая электроника. –1977.-Т.4.-№9.-с. 2024-2025.
12. Дружинин В.В. К расчету энергетического спектра ионов с конфигурацией $3d^n$ в кристаллическом поле кубической симметрии.//Физ.тверд.тела.-1965.-Т.7.-Вып.12.-С.3490-3497.
13. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия.-М.:Мир.-1971-560 с.
14. Garrington A., Ingram D., Lott K.,Shonland D., Symons U. Electron resonance studies of transition metal oxyions.//Proc.Roy. Soc., Ser.A.-1960.-254.-N1276.-P.101-110. Agullo-lopez., Lopez F.J., Jague F. Role of Cation Impurities on Radiation-induced Processes in Alkali Halides.//Crist.Latt.Defects.-1982.9.-N4.-P.227-252.
15. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.-М.:Мир.-1966.-410 с.
16. Мирлин Д.Н., Решина И.И. Образование комплексов из двухвалентных анионных и катионных примесей в кристаллах KCl.// Физ.тверд.тела.-1968.-Т.10.-Вып.4.-С1129-1135.
17. Бережинский Л.И., Круликовский Б.К., Береза В.Ф. ИК-поглощение ионов CrO_4^{2-} , внедренных в кристаллы KBr.//Укр. физ. журнал.-1971.-Т.16.-N2.-С.261-265.
18. 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.-1965.-V.21.-P.15-22.
19. Демьяненко В.П., Цященко Ю.П., Верлан Э.М. ИК-поглощение примесного иона CrO_4^{2-} в кристаллах KCl и KBr.//Физ.тверд.тела.-1970.-Т.12.-Вып.2.-С.545-552.

- 20 Демьяненко В.П., Цященко Ю.П., Верлан Э.М. ИК-поглощение комплексов $\text{CrO}_4^{2-}\text{Me}^{2+}$ в кристаллах KCl и KBr.//Физ.тв.р.д.т.ел.а.-1970.-Т.12.-вып.И.-С.3124-3112.
- 21 Miller P.J., Cessac G.L., Khanna R.K. Infrared of KBr crystals doped with CrO_4^{2-} and some dipositive ions.//Spectrochimica Acta.-1971.-V.27A.-P.2019-2026.
- 22 Кушниренко И.Я., Первак Ю.Ф., Максимович Х.К. Влияние температуры на колебательные и электронно-колебательные спектры поглощения примесных анионов CrO_4^{2-} в кристаллах KCl и KBr.//Укр.физ.журнал.-1981.-Т.26.-N7.-С.1077-1082.
- 23 Лисица М.П., Бережинский Л.И. Локальные симметрия иона CrO_4^{2-} в кристаллах KBr и KCl.//Укр.физ.журнал.-1971.-Т.16.-N8.-С.1347-1351.
- 24 Авармаа Р.А., Мауринг Т.Х. Низкотемпературные спектры поглощения CrO_4^{2-} и комплекса нитрата в кристаллах галогенидов калия.//Тр.ИФА АН ЭССР.-1972.-N39.-С202-206.
- 25 Белый М.У., Кушниренко И.Я., Первак Ю.А., Пенцак Г.М., Максимович Х.К. Спектроскопические свойства кристаллов KCl и KBr с примесью анионов CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , MnO_4^{2-} и ReO_4^- .//Изв.АН СССР, сер.физич.-1976.-Т.40.-N9.-С.1930-1933.
- 26 Григоруку В.И., Кондиленку И.И., Цященко Ю.Г. Инфракрасные поглощение примесного иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в решетках KCl и KBr.//Укр.физ.журнал.-1971.-Т.16.-N2-C261-262.
- 27 Jain S.C., Warriar A.V., Agarval S.K. Vibrational and electronic spectra of Alkali Halides doped with CrO_4^{2-} ions.// J.Phys.and Chem.Sol.-1973.-V.34.-N2.-P.209-215.
- 28 Radhakrishna S., Sharma B.D. Electronic and vibrational spectra of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ions in potassium halide matrices.//J. Chem.Phys.-1974.-V.61.-N1.-P.3925-3930.
- 29 Нарай-сабо И. Неорганическая кристаллохимия. - М.: ИЛ.-1969.

- 30 Сочава Л.С., Толпаров Ю.Н. ЭПР ионов Cr^{5+} в рутиле. // Физ. тверд. тела. - 1971. - Т.13. - № 7. - с. 2147 - 2148.
- 31 Еремко Н.А., Мальцев А. А. ИКС отражения расплавленных солей типа $\text{A}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_4$. // Колебательные спектры в неорганической химии. - Наука.- 1971.- С.93-100.
- 32 Кушниренко И.Я., Первак Ю.А. Колебательные спектры примесных ионов SO_4^{2-} , в жидких и твердых растворах / ЖПС.- 1974.- Т.21.- Вып.2.- С.271-276.
- 33 Максимова Т.И., Решетняк Н.Б. Ангармоническое взаимодействие вырожденных локальных колебаний комплексов $\text{CrO}_4^{2-} \cdot \text{Ag}^+$ и $\text{WO}_4^{2-} \cdot \text{Ag}^+$ в кристаллах KBr и KJ . // ФТТ.- 1983.-Т.25,- вып.7,- С.2066-2071.
- 34 Banks E., Greenblat M., Mcgarvey B.R. ESR and optical spectroscopy of CrO_4^{3-} in Chlorosporidiosite.// J.Chem.Phys.-1967.- V.47.-N10.-P.3772-3780.
- 35 Banks E.,Greenblat M., Holt S.80 K Crystal Spectrum of $\text{Ca}_2(\text{CrO}_4,\text{PO}_4)\text{Cl}$ //J.Chem.Phys.-1968.-V.49.-N3.-P.1431-1432.
- 36 Greenblat M., Pieer J.H., Banks E. Elektron spin resonance of CrO_4^{3-} in fluoroapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ //J.Chem.Phys.-1977.-V.66.-N2.-P.559-562.
- 37 Куркин И.Н., Цветков Е.А. Локальная температура Дебая примесных ионов Cr^{5+} в монокристаллах $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ //Физ.тверд.тела.-1978.-Т.20.-Вып.5.-С.1511-1513.
- 38 Грунин В.С., Патрина И.Б., Давтян Г.Д. ЭПР ионов Cr^{5+} и Mo^{5+} в монокристаллах анатаза.// Физ.тверд.тела.-1978.-Т.20.-№5.- С.1556-1558.
- 39 Kodize R.W., Shane J.R., Kestigian M. Electron paramagnetic resonance: observation of Saturation effects to T_1 li N.1.-P.51-54.

- 40 Lingam K.V., Nair P.G., Venkataraman B. Electron spin resonance of Cr^{5+} in CaWO_4 // Proc. Indian Acad. Sci.-1969.-V.A70.-N1.-P.29-41.
- 41 Дмитриева Л.В., Зонн З.Н., Максимов Е.В. ЭПР ионов Cr^{3+} и Cr^{5+} в ванадате натрия. // Физ. Тверд. Тела.-1973ю-Т.15-№2.-с.582-585.
- 42 Грунин В.С., Патрина И.Б., Зонн З.Н. ЭПР монокристаллов V_2O_5 с примесями Cr и W// физ.тверд.тела.- 1980.-Т.22.-№3.-с.926-928.
- 43 Lister D.H., Sumons M.G.R. Structure and reactivity of the Oxyanions of transition Metals. Part XVIII. A Study of gamma irradiated potassium chromate by ESR Spectroscopy// J.Chem.Soc., Sect.A.-1970.-N.5.-P.782-783.
- 44 Debyst R., Ladriere J., Apers D.I., Capron P.C. Etude des centers paramagnetiques crees par radiolyse dans le K_2CrO_4 J.inorg.and nucl.chem.-1972.-V.34.-N5.-p.1541-1550.
- 45 Debyst R., Ladriere J., Apers D.I. The CrO_3^- radical in j- irradiated potassium Chromate and chlorchromate.// J.inorg.and nucl.chem.-1972.-V.34.-N12.-p.3607-3614.
- 46 Vanguiken L.G., Gorller-Warland C., Debyst R.G. - Factor Anisotropy of the CrO_3^- Radical// J. Mag. Res.-1978.-V.29-N2-P. 275-284.
- 47 Tsukioka M., Yamamoto A., Kojima H. Electron Spin Resonance of Cr^{5+} in Phenacite (Be_2SiO_4) Single Crystals.// J. Phys.Soc.- 1972. - V.33.-N3.- P.681-686.
- 48 Krishnamurthy M.V. EPR of study of gamma-irradiated Single Crystals of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ // J.Phys.Chem.Solids.-1974.-V.35.-N.4.-P.606-608.

- 49 Алыбаков А.А. Образование, строение и свойства сложных кристаллов и радиационных центров в ионных кристаллах // Дис.доктора физ.мат.наук, Фрунзе, 1984, 358 с.
- 50 Alybakov A.A., Toichiev N., Akchalov Sh. Investigation of EPR and Thermoluminescence Glow-Curves of X-Irradiated KCl: CrO_4^{2-} , Ca^{2+} Crystals.//Phys.stat.sol.(b).-1982.-V.109.-N.1.-P.295-301.
- 51 Тойчиев Н. Спектры ЭПР ионов Cr^{5+} в облученных монокристаллах бихроматов щелочных металлов и хлористого калия. Диссертация кандидата ф.-м.н. Тойчиева Н., Фрунзе, 1982, С.130.
- 52 Кристофель Н.Н. Локальный фазовый переход в центре с квазивыврожденными уровнями и температурные эффекты в динамике решетки.//Физ.твёрд.тела.-1979.-Т.21.-Вып.3.-С.895-900.
- 53 Бадалян А.Г., Баранов П.Х., Вихнин В.С., Петросян М.М., Храпцов В.А. Локальные фазовые переходы центров Mn^{+} в кристалле Kcl.//Журн.экспер.и теор.физ.-1985.-Т.88.-Вып.4.-С.1359-1368.
- 54 Галеев А.М., Усманов З.И. Исследование методом ЭПР комплексов $\text{Cr}(v)$ с O, S и Se -содержащими лигандами. - ЖСХ, 1976, №4, с. 731-732.
- 55 Галеев А.М., Чмутова Г.А. Исследование методом ЭПР комплексов $\text{Cr}(v)$, $\text{Mo}(v)$ и $\text{W}(v)$ с серу- и селеносодержащими лигандами. - Изв. АН СССР, сер.химическая, 1974, №3, с. 715-716.
- 56 Усманов З.И. О несовпадении главных осей g- и А-тензора ЭПР комплексов $\text{Cr}(v)$ и $\text{Mo}(v)$ с кислородным окружением. - Докл. АН СССР, 1974, т. 219, №3, с. 587-587.
- 57 Абдрашитова Э.И., Ходаковская Р.Я. Влияние концентрации Cr_2O_3 на валентное состояние ионов хрома и титана в

- магниевоалюмосиликатных стеклах. - Физика и химия стекла, 1976, т. 2, №4, с. 371-372.
- 58 Абдрашитова Э.И., Ходаковская Р.Я. Особенности спектров ЭПР хрома в литиевосиликатных стеклах.- Радиоспектроскопия (Пермь), 1978, №11, с. 46-48.
- 59 Constantinescu O., Pascaru J., Constantinescu M. ESR Study of Some Cr(VI) irradiated compounds. - Rev. Roum. Phys., 1968, v. 13, №7, p. 607-614.
- 60 Muller K.A., Dalal N.S., Berlinger W. Slow Ferroelectric Cluster Dynamics in KH_2AsO_4 and KH_2PO_4 from Cr^{5+} Paramagnetic Resonance. - Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, №25, p. 1504-1507.
- 61 Muller K.A., Berlinger W. Cr^{5+} in KH_2AsO_4 : A. Halperin - Varma - Type Center. - Phys.Rev. Lett., 1976, v. 37, №4, p. 916-919.
- 62 Gaillard J., Glouux P., Muller K.A. Cr^{5+} Coupling to Lateral proton Configurations in KH_2AsO_4 . - Phys. Rev. Lett., 1977, v. 38, №21, p. 1216-1219.
- 63 Muller K.A., Dalal N.S., Berlinger W. Slow dynamics in KDA, DKDA, KDP and DKDP from Cr^{5+} paramagnetic resonance. - Ferroelectrics, 1977, v. 17, №1-2, p. 443-445.
- 64 Alybakov A.A., Gubajdullin Z.H., Gubanova V.A. Stabilized ion paramagnetic resonance in potassium dichromate single Crystals. - Kristall and Technik, 1974, v. 9, №1, s. 51-54.
- 65 Forster K., Greehblatt M., Pifer J.H. ESR of CrO_4^{3-} in Bariumchloroapatite $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$. // J. Solid State Chem.- 1979. - V.30.- N1.- P.121-124.
- 66 Adriaenssens Guy J. Electron Spin Resonance Studies of KDP Type Crystals. - J. Mag. Res., 1977, v. 25, №3, p. 511-517.
- 67 Кац М. Л. Люминесценция и электронно-дырочные процессы в фотохимически окрашенных кристаллах щелочно-галогидных соединений.- Саратовский университет. - 1960,- 271 с.

- 68 Лушик Ч.Б. Исследование центров захвата в щелочно-галогенидных кристаллофосфорах. // Тр. инст-та физ. и астрон. АН ЭССР.- 1955.- №3.- С.3-80.
- 69 Лушик Ч.Б. К теории термовысвечивания. // ДАН СССР.- Т.101.- №4.- С.641-644.
- 70 Лушик Ч.Б. Новые методы исследования релаксационных процессов и центров захвата в кристаллофосфорах. // Опт. и спектр.-1957.- Т.2.-вып.2.- С.220-228.
- 71 Гиндина Р.И., Пломм Л.А., Маароос А.А., Пыллусаар Ю.В. Центры окраски в кристаллах KCl повышенной чистоты. // ЖПС.- 1977.- Т.27.- Вып.3.- С.520-527.
- 72 Scerifto I.R. Annealing of Defects Produced by Room Temperature Irradiation in Nominally Pure KCl Crystals (1). // Phys. Stat. Sol. (a).- 1972.- V.10.- N.2.- P.639-650.
- 73 Ausin T., Alvarez Rivas I.L. Thermoluminescence and Annealing of F-centers in KCl Irradiated at Room Temperature. // J. Phys.C: Sol. St.Phys.- 1972.- V.5.- N1.- P.82-96.
- 74 Timusk T., Martienssen W. Recombination Luminescence in Alkali Halides. // Phys. Rev.- 1962.- V. 128.- N4.-P.1656-1663.
- 75 Jain S.C., Mehendry P.C. Evidence of Different Types of Centers from Thermoluminescence Studies in X - Irradiated Alkali Halides. 1. Highly Pure KCl Crystals. // Phys. Rev.- 1965.- V.140.- N3a.- P.A957-A971.
- 76 Белова Н.С., Шуралева Е.И. Радиационно-индуцированные деформационные эффекты в нитевидных ЩГК. // Тезисы докл. Всесоюз.конф. "Радиационные эффекты в твердых телах".- Ашхабад.- 1977.- С.96-97.
- 77 Григорьева Л.Г., Миллерс Д.К. ТСЛ KCl при температурах 300-600 К. // В сб. "Эл. и ион. процессы в ионные кристаллах.- 1980.- С.153-167.

- 78 Hersh H.N. Spectra of Halogen Solutions and V – Bands in Alkali Halides. // Phys. Rev.- 1957.- V.105.- N.4.-P.1410-1411.
- 79 Белова Н.С., Мелик-Гайказян И.Я., Шуралева Е.И. Коагуляция V_2 -центров в KCl . // ДАН СССР.- 1978.- Т.243,-№6.-С.1471-1473.
- 80 Белова Н.С., Мелик-Гайказян И.Я. ТСЛ и ФСЛ нитевидных кристаллов KCl X -облученных при низкой температуре. // Изв. вузов. Физика.- 1978.- № 11.- С.23-25.
- 81 Анненков Ю.М., Столяренко В.Ф., Франгулян Т.С. Дырочные центры окраски, их свойства в облученных сильноточным импульсным электронным пучком кристаллах KCl. // Изв. вузов. Физика.- 1985.- №2.- С.47-51.
- 82 Нагорный А.А. Термический отжиг F - , V_2 – и V_3 -центров в кристаллах KCl . // Изв. АН Латв.ССР, серия физ. и техн. наук. -1979.- 16.- С.38-44.
- 83 Григорьева Л.Г., Миллерс Д.К. Термически стимулированная рекомбинация радиационных дефектов ЩГК. // Сб. "Термоактивационная спектроскопия дефектов в ионных кристаллах».-Рига.- 1983.- С.67-70.
- 84 Сидяренко В.И., Зайтов Ф.Н., Луканцевер Ю.Л. К вопросу о существовании в ЩГК F -центров с различной термической стабильностью. // Опт. и спектр,- 1962.- Т.13.- Вып.1.-С143-147.
- 85 Парфианович И.А., Шуралева Е.И. и Кронгауз В.Г. Новые данные о термической и оптической устойчивости M -центров. // Опт. и спектр.- 1963.- Т.14.- Вып.4.- С.513-516.
- 86 Narasimha Reddy K., Veeresham P., Lakshmi pathi Rao M., Hari Baby V. Thermoluminescence of - Centers in KCl:CO²⁺ Crystals. // Phys. Stat. Sol. (a).- 1980.- V.59-N.1.- P.287-293.

- 87 Berg K.J. Thermoluminescence of z_1 - centers in Ca Doped KCl Crystals after - Irradiation. // Phys. Stat. Sol.- 1968.- V.30.- N2.- P.K161-K164.
- 88 Giuliani G. Migration of anion vacancies and formation of complex Colour Centers in KCl . // Phys. and Chem.Sol.- 1969.- V.30.- N.1.- P.217-223.
- 89 Тюрин А.Б. F z_1 превращение в кристаллах KCl. // Изв.вузов. Физика,- 1974.- № 10.- С.155-156.
- 90 Pode R.B., Wake D.G. and Deshmuck B.T. Effect of z - Centers on the Isothermal Stability of Color Centers in Microcrystalline Powder of KCl. // Phys. Stat. Sol. (b).-1983.- V.116.-N.1.- P.K39-K42.
- 91 Иваний Г.М. Люминесценция и термовысвечивание кристаллов NaCl при возбуждении рентгеном в условиях пониженного давления. // Опт. и спектр.- 1965.- Т.18.- Вып.2.- С.322-326.
- 92 Radhakrishna S. and Narayanan N. I. Growth Kinetics of F - Centers and TL of Rubidium Halides. // Phys. Stat. Sol. (a) .-1973.- V.19.- N.1.- P.103-109.
- 93 Zhitnikov R.A., Melnikov N.I. and Baranov P.G. Paramagnetic Resonance of the $^2S_{1/2}$ State of Cd^+ Ions in NaCl Crystals. // Phys. Stat. Sol.- 1969.- V.35.- N.1.- P.K81-K84.
- 94 Золотарев Г.К. Центры окраски и рекомбинационная люминесценция рентгенизованных при 100К кристаллов KCl:Ag, KBr:Ag и NaCl:Ag. // Тр. Инст-та физ. и астрон. АН ЭССР.- 1964.-№ 26.- С.121-135.
- 95 Золотарев Г.К. Центры окраски и рекомбинационная люминесценция кристаллов NaBr:Ag и RbCl:Ag, рентгенизованных при 100 К. // Тр. Инст-та физ. и астрон. АН ЭССР.- 1964.-№ 30.- С.42-57.

- 96 Sastry S.B.S., Balasubramanyam K. Thermoluminescence of irradiated RbCl and RbCl:Sn Crystals. // Phys. Stat. Sol.(b).- 1978.- V.90.- N1.- P.375-383.
- 97 Sastry S.B.S. and Balasubramanyam K. Studies on Tin Centers in RbCl Crystals. // Phys. Stat. Sol.(a).- 1978.-V.47.- N2.- P.711-716.
- 98 Sastry S.B.S., Sapry S. Thermoluminescence of γ - irradiated RbCl:Eu Crystals. // Phys. Stat. Sol.(a).-1978.- V.48.- N2.- P.K189-K191.
- 99 Марфунин А.С. Введение в физику минералов.-М.:Недра.-1974.- 324с.
- 100 Берсукер М.Б. Строение и свойства координационных соединений.-Л.: Химия.-1971.-312 с.
- 101 Марфунин А.С. Электронное строение и свойства минералов.// В кн. :Проблемы кристаллохимии минералов.- М. : Наука.-1967.- 239с.
- 102 Waller W.G., Rogers T.M. Determination of g-Tensors from experimental g-values Differences.// J.magn.Res.-1974.-V.13.-N. 1.- P.53-55.
- 103 Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах.- М. : Наука.- 1976.-267с.
- 104 Вертц Дж., Болтон Дж.Теория и практические приложения метода ЭПР.-М.:Мир.-1975.-548с.
- 105 Schonland D.S. On the determination of the principal g-values in Electron Spin Resonance.// Proc.Phys.Soc.-1959.-V.73.-Pt.5.-N.473.- P.788-792.
- 106 Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах.-М.: Недра.-1975.-327с.
- 107 Randall J.T., Wilkins M.T. Phosphorescence and electron traps. // Proc. Roy. Soc. (London).- 1945.- V. 184. – N 999.-P.365-407.

- 108 Urbach P. Stimulation von ZnS - phosphoren mit temperatu. // Wien. Ber. Abt.- 1930.- Bd.11A. N.139.- S.353-360.
- 109 Bser K.W., Oberlander S., Voigt J. Uber die Auswertung von leitfahigkeite dlow kurwen. // Ann. Phys.- 1958.- F.7- Bd.2.- N.3/4.- S.130-145.
- 110 Парфианович И.А. Об определении энергетической глубины урвней захвата электронов в кристаллофосфорах. // ЖЭТФ.- 1954.- Т.26.- №6.- С.697-703.
- 111 Grossweiner I.J. A note on the analysis of first order glow torres. // J. Appl. Phys.- 1953.- V.24.- N10,- P.1306-1307.
- 112 Лущик А.Ч., Колк Ю.В., Фрорип А.Г. Экситоны и дефекты в RbCl.// Труды Инст-та физики АН ЭССР.- 1985.- Т.57.-С.-36.
- 113 Alybakov A.A., Aitmatova R.T., Akchalov Sh., T8 N. Infrared Absorption Spectra of Chromate Ions in RbCl Single Crystals.//Cryst.Res.Technol.-1986.-V.21.-V.1.-P.k10-k12.
- 114 Takeuchi M., Inabe K., Nanto H. Note on the isothermal decay method deterring trap depth from glow curves //S. Mater. Scv. – 1975. – V.10. - №1. – P.159-160.
- 115 Брюквина В.В., Пензина Э.Э., Парфианович И.А., Соболев Л.М. Примесные центры окраски в ЦГК, легированных барием.//Физ.тверд.тела.-1983.-Т.25.-Вып.П.С.3239-3242.
- 116 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.-1965.-V.21.-P.15-22.
- 117 Вертц Дж., Болтон Дж.Теория и практические приложения метода ЭПР.-М.:Мир.-1975.-548с.
- 118 Акчалов Ш. «Радиационные дефекты в монокристаллах хлоридов рубидия и калия с примесью шестивалентного хрома», Диссертация кандидата физико-математических наук», Ташкент, 1989, с.134.

- 119 Пейк Дж. Парамагнитный резонанс.-М.:Мир.-1965.-280с.
- 120 Шаршеев К., Кудобаев К., Ордобаева Ч.Т. Парамагнитные дефекты в облученных кристаллах LiNaSO_4 с примесью CrO_4^{2-} // проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвуз.сб.науч.тр. Екатеринбург, 1999. Вып.2.С.18-22.
- 121 Парфианович И.А., Пензина Э.Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах.- Иркутск. : Восточно-сибирское изд.-1977.-320с.
- 122 Alybakov, R. T. Aitmatova, Sh. Akchalov, N. Toichiev. Infrared Absorption spectra of chromate ions in RbCl Singl Crystals. // Cryst. Rest. Technol. – 1986. – V21. №1. K10-k12.
- 123 Radhakrishna S., Sharma B.D .Optical and infrared properties of dichromate ion in alkali halides.// Chem.Phys.Lett.1972.-N4.-P.578-581.
- 124 Singh R., Agarbal S.K. Electronic and vibrational spectra of MnO_4^{2-} in KBr crystals.//J.Phys.Chem.Solids.-1975.-V.36.-N10.-P.1073-1075.
- 125 Максимова Т.И., Мингаирова А.М. Температурная зависимость электронно-колебательного спектра MnO_4^{2-} в KBr.//Физ.тверд.тела.-1985.-T27.-N8.-С.2468-2473.
- 126 Viste A., Gray H.B. The electronic structure of permanganate ion. // Inorg. Chem.- 1964.- V.3.- N8.- P.1113-1123.
- 127 Ионова Г.В., Дяткина М.Е. Молекулярные орбиты тетраэдрических оксианионов переходных элементов. I. Хромат и перманганат. // Журн. струк. хим.- 1965.- Т.6.- № 1.- С.128-136.
- 128 Fischer D.W. Soft X - ray band Spectra and molecular orbital Structure of CrO_3 , CrO_4^{2-} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. // J. Phys.and Chem. Sol.- 1971.- V.32.- Bit.- P.2455-2480.
- 129 Wolfsberg M., Helmholtz L. Molecular orbital structure of CrO_4^{2-} and MnO_4 J.Chem. Phys. V20, 837, 1952.

- 130 Ballhausen C.J., Lichr A.D. *mol. Spektroskopy* V2, 342, 1958
- 131 Iain S.C., Warriar A.V., Agarval S.K. Optical and electronic spectra of CrO_4^{-2} ions in alkali halides. *Chem. Phys. Lett.* V17, №2, 211-213. 1972.
- 132 Айтматова Р.Т., Тойчиев Н., Шамшиев Т., Колебательные спектры ионов хромата в примесных кристаллах $\text{KCl}:\text{CrO}_4^{-2}, \text{Eu}^{2+}$. *Вестник КГПУ, сер.: Математика, физика, информатика* 1998, №1 с. 91-95.
- 133 Шварц К.К., Ицкович З.С., Калимулин С.С., Калнинь Ю.Х. Термический отжиг F -центров в аддитивно окрашенных кристаллах KCl. // *ФТТ.*- 1974.- Т.16.- Вып.5.- С.1586-1588.
- 134 Jarvinen M. and Inkinen O. An X - Ray Diffraction Study of Rubidium Chloride. // *Phys. Stat. Sol.*- 1967.- V.21.-N1.- P.127-135.
- 135 Ицкович З.С., Калнинь Ю.Х. Влияние двухвалентных катионных примесей на коагуляцию F -центров в аддитивно окрашенных ЩГК. // *ФТТ.*- 1975.- Т. 17.- Вып. 5.- С.1543-1546.
- 136 Winter E. M., Wolfe D.R., Christy R.W. Dichroism of V - Bands in Potassium and Rubidium Halides. // *Phys. Rev.*- 1969.- V.186.- N2.- P.949-952.
- 137 Christy R.W., Phelps D.H. Production of V_3 - centers in KCl by X - rays. // *Phys. Rev.*- 1961.- V.124.-N4.- P.1053-1060.
- 138 Sonder E., Sibley W.A, Rows J.E., Nelson C.M. Some properties of defects produced by ionizing radiation KCl between 80 and 300 K. // *Phys. Rev.*- 1966.- V.153.- N4-P.1000-1008.
- 139 Лущик Ч.Б., Гиндина Р.И., Пунг Л.А., Тийслер Э.С. Эланго А.А., Яансон Н.А. Радиационное создание катионных вакансий в нитевидных кристаллах AlBVII . // *Изв.АН СССР, серия физич.*- 1974.- Т.38.- № 6.- С.1219-1222.

- 140 Яансон Н.А., Гиндина Р.И., Лушик Ч.Б. Создание анионных и катионных дефектов в нитевидных кристаллах KCl. // ФТТ, 1974.- Т.16.- вып.2.- С.379-383.
- 141 Раухвергер А.Э., Дзельме Ю.Р., Тиликс Ю.Е. Вероятная модель центра, ответственного за поглощение в V_3 -полосе спектра облученных кристаллов KCl. // Изв. АН Латв.ССР, серия физ. и техн. наук.- 1978.- N. 6.- С.115-117.
- 142 Цаль Н.А., Пашковский М.В., Набитович И.Д. Исследование влияния анионных примесей на процесс коагуляции F -центров в кристаллах KCl. // ФТТ.- 1964.- Т.6.- Вып.6.- С.1828-1833.
- 143 Лушик А.Ч., Колк Ю.В., Каипов А.Г. Экситоны и дефекты в RbCl.// Труды Инст-та физики АН ЭССР.- 1985.- Т.57.-С.-36.
- 144 Snen R. Glow curves with general order kinetics. // J. Electrochem. Soc.- 1969.- V.116.- N9.- P.1254-1257.
- 145 Snen R. On the calculation of activation energies and frequency factors of glow curves. // J. Appl. Phys.- 1969.-V.40.- N2.- P.570-585.
- 146 Мейльман М.Л., Самойлович М.И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов.- М.: Атомиздат.- 1977.- 270 с.
- 147 Вахидов Ш.А., Ибрагимова Э.М., Каипов Б., Тавшунский Г.А., Юсупов А.А. Радиационные явления в некоторых лазерных кристаллах.- Ташкент: Фан.- 1977.- 152 с.
- 148 Витол И.К. Современные представления о механизме рекомбинационной люминесценции щелочногалоидных кристаллофосфоров. // Изв. АН СССР. серия физич.- 1966.- Т.30.- № 4.- С.564-569.
- 149 Hersh H.N. Proposed excitonic mechanism of color - center formation in Alkali Halides. // Phys. Rev.- 1966.- V.148.-N.2.- P.928-932.

- 150 Pooley D. F - center production in Alkali Halides by electron-hole recombination and subsequent 110 replacement sequences: a discussion of the electron-hole recombination. // Proc. Phys. Soc.- 1966.- V.87.- Part.1.-N555.- P.245-256.
- 151 Ezzeh C.,McGarvey B.R. Charge transfer in the Mn-O bond as determined by ESR of MnO_4^{2-} in $BaSeO_4$ // J.Chem.Phys.-V,61.- N,7.-P.2675-2679.
- 152 Greenblatt M., Pifer J.H. ESR of CrO_4^{3-} in Li_3PO_4, Li_3VO_4 and Li_3AsO_4 // J.Chem.Phys.-1979.-V.70.-N1.-P.116-122.
- 153 McGarvey B.R. The isotropic hyperfine interaction// J.Phys.Chem.- 1967.-V.71.-N.1.-P.51-67.
- 154 Миллерс Д.К. F -центры в ЩГК. // Учен. зап. ЛГУ им. Стучки. 1976.- Т.254.- вып.5.- С.76-93.
- 155 Delbecq C.J. A study of M - center formation in additively colored KCl. // Ztscha. Phys.- 1963.- Bd.173.-N.3.- P.560-581.
- 156 Luty F. Farbzentrenassoziate mit (100)- Symmetrie (A -und B -zentren). // Ztsch. Phys.- 1961.- Bd.165.-N.1.- S.17-33.
- 157 Андимула И.А., Безручко В.М., Гриценко Ю.И., Кудрявцев А.А. Термическая коагуляция F -центров в NaCl. // Укр.физ. журн.- 1975.- Т.20.- N 1.- С.54-59.
- 158 Шаталов А. А. О фотохимическом превращении красящих центров в нагретых кристаллах хлористого калия. // ЖТФ.- 1955.-Т.29.- вып.6 (12).- С.847-856.
- 159 Арапов Б .А. Ионные, ионно-дырочные и ионно-электронные процессы распада и взаимопревращения радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах. Дисс. на соискание доктора физ.-мат.наук.-Ош, 1993,270 стр.
- 160 Кидибаев М.М. Умурзаков Б.С. Королева Т.Е. Влияние акцепторной примеси на эффективность перестраиваемых лазеров на центрах окраски // Новое в лазерной медицине:

- Материалы международной научно-практической конф., Бишкек, 1995, с.181-183.
- 161 Горбенко П.К. Структура и превращения центров окраски в кристаллах KCl. // Опт. и спектр.- 1966.- Т.20.- № 2.-С.312-315.
- 162 Эртс Д.П., Дзельме Ю.Р., Авотиньш В.Е., Фреймане Г.В., Лукс И.Ю., Тиликс Ю.Е. Накопление дырочных дефектов в γ -облученном KCl при комнатной температуре. // Изв. АН Латв. ССР, серия физ. и техн. наук,- 1986.- № 4.- С.59-66.
- 163 Aquillo-Lopez U., Lopez F.J., Jagque F. Role of Cation impurities on radiation induced processes in Alkali Halides. // Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mater.- 1982,- V.9.-N 4,- P.227-252.
- 164 Миллерс Д.К., Тале И.А., Котомин Е.А. Единый подход к описанию процессов накопления и отжига радиационных дефектов в ЩГК. // Эл. и ион. процессы в ион. кристаллах.- 1975.- Т. 245 Вып.4.- С .24-73.
- 165 Сидяренко В.И., Зайтов Ф.Н., Луканцев Л., Влияние некоторых структурных факторов на термическую стабильность центров окраски в щелочно-галогидных кристаллофосфорах // ФТТ.1965.Т. 7.№ 11. с.3302-3309.
- 166 Шаршеев К. Радиационные и примесные центры с переменной валентностью в кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов, Екатеринбург-Каракол, 1999, 208 с.
- 167 Осмоналиев К. Арапов Б. Люминесценция электронных возбуждений и их распад с образованием дефектов в ионных кристаллах, Бишкек, 1999, 182 с.
- 168 Alybakov A.A., Akchalov Sh., Zhanibekov M., Karashev T., Toichiev N. Hyperfine structure of Cr^{5+} EPR Spectra in X-Irradiated Potassium Halide Crystals Doped with CrO_4^{2-} and Ca^{2+} // Cryst. Res. Technol.-1987.-V.22.-1.9.-P.1183-1187.

- 169 Алыбаков А.А., Акчалов Ш., Тойчиев Н., Жанибеков М. Новые полосы в ИК-спектрах облученных кристаллов KCl и KBr с примесью $\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ // Журн. прикл. спектр.-1987.-Т.47.-№5.- С.847-850.
- 170 Лисицына Л. А. Малоинерционные процессы радиационно-стимулированного преобразования электронных центров окраски. - Автореферат дис. д-ра физ.мат.наук, Иркутск, 1996, 41 с
- 171 Agullo-lopez., Lopez F.J., Jague F. Role of Cation Impurities on Radiation-induced Processes in Alkali Halides//Crist.Latt.Defects.- 1982.9.-N4.-P.227-252.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДАМИ ИК – СПЕКТРОСКОПИИ, ЭПР И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ПРИМЕСЬЮ ИОНОВ ХРОМА.....	7
1.1. Инфракрасные спектры поглощения щелочно-галоидных кристаллов с примесью ионов хромата.....	7
1.2. Исследования методом ЭПР ионов пятивалентного хрома в монокристаллах.....	14
1.3. Термостимулированная люминесценция исследованных щелочно-галоидных кристаллов.....	25
ГЛАВА 2. СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	32
2.1. Выращивание примесных щелочно-галоидных кристаллов.....	32
2.2. Приготовление образцов для исследования и проведения измерений.....	33
2.3. Определение главных значений g-тензора сверхтонкого взаимодействия парамагнитных ионов в кристаллах.....	34
2.4. Измерение кривых термолюминесценции.....	37
ГЛАВА 3. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНИЗОВАННЫХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ПРИМЕСЬЮ $\text{CrO}_4^{2-}, \text{Me}^{2+}$	43
3.1. Влияние рентгеновского облучения на ИК-спектры поглощения щелочно-галоидных кристаллов с $\text{CrO}_4^{2-}, \text{Me}^{2+}$	43
3.2. Термическая и оптическая стабильность примесно-радиационных центров в кристаллах с примесью $\text{CrO}_4^{2-}, \text{Me}^{2+}$	65

3.3. Устойчивость центров, ответственных за новые ИК-полосы поглощения.....	67
3.3.1. Термическая стабильность новых полос в ИК-спектрах облученных кристаллов с примесью $\text{CrO}_4^{2-}, \text{Me}^{2+}$	67
3.3.2. Изменение спектров ИК-поглощения облученных кристаллов с примесью $\text{CrO}_4^{2-}, \text{Me}^{2+}$ при оптическом обесцвечивании.....	73
ГЛАВА 4. СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ С ИОНАМИ ХРОМА И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ.....	78
4.1. Спектры оптического поглощения кристаллов $\text{KBr:CrO}_4^{2-}, \text{Me}^{2+}$	78
4.2. Спектры оптического поглощения и термолюминесценция облученных кристаллов KCl и RbCl с примесями CrO_4^{2-} и $\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$	82
4.3. Электронные и дырочные центры окраски в кристаллах с примесями CrO_4^{2-} и $\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$	89
4.4. Устойчивость центров окраски в кристаллах с примесями CrO_4^{2-} и $\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$ к оптическим и термическим воздействиям.....	94
4.5. Термостимулированная люминесценция облученных кристаллов с примесями CrO_4^{2-} и $\text{CrO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+}$	101
ГЛАВА 5. СПЕКТРЫ ЭПР ИОНОВ ПЯТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА В ОБЛУЧЕННЫХ ПРИМЕСНЫХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ.....	114
5.1. Спектры ЭПР ионов хрома в облученных щелочно-галоидных кристаллах	114

2. Изменение спектров ЭПР рентгенизованных кристаллов с ионами хрома при нагревании и облучении монохроматическим светом.....	129
3. Спектры ЭПР ионов пятивалентного хрома в облученных кристаллах KCl и RbCl с примесями CrO_4^{2-} и CrO_4^2 , Ca^{2+}	136
4. Сверхтонкая структура спектров ЭПР ионов Cr^{5+} в облученных кристаллах бромистого и хлористого калия, легированного ионами хромата кальция.....	152
5. Низкотемпературные спектры ЭПР и локальная конфигурационная неустойчивость в облученных кристаллах.....	159
Литература.....	165



854738