

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИРКУЛЯРНОГО ДИХРОИЗМА КРИСТАЛЛА
LiKSO₄ С ПРИМЕСЬЮ Cr³⁺, ОБЛУЧЕННОГО
РЕНТГЕНОВСКИМИ ЛУЧАМИ**

Исследован спектр циркулярного дихроизма кристалла LiKSO₄ с примесью Cr³⁺ при облучении рентгеновскими лучами. Установлено, что в спектрах циркулярного дихроизма при облучении кристалла уменьшается интенсивность полос поглощения Cr³⁺ и возникают новые полосы циркулярного дихроизма, характерные для примесей Cr⁵⁺.

Спектры оптического поглощения LiKSO₄, активированного ионами Cr³⁺, исследовались при комнатной и температуре жидкого азота в спектральном интервале 200-2500 нм [1].

Чистые кристаллы LiKSO₄ прозрачны в видимой области спектра, а в ультрафиолетовой области наблюдается рост поглощения. В спектре поглощения были обнаружены три широкие полосы с максимумами при $\lambda=280$ нм (35971 см⁻¹), 420 нм (23364 см⁻¹) и 595 нм (16501 см⁻¹) (рис. 1 а). Эти полосы поглощения характерны для ионов Cr³⁺ в октаэдрической координации и связаны с разрешенными спин-квартетными переходами из основного состояния ⁴A_{2g}(F) на ⁴T_{2g}(F), ⁴T_{1g}(F), ⁴T_{1g}(P) уровни [1]. Кроме того, при понижении температуры до 77К, обнаружены две слабые полосы при $\lambda=15243$ см⁻¹ и 14619 см⁻¹, которые в [1] связывают с переходами ⁴A₂(F) → ²T₁(G) и ⁴A₂(F) → ²E(G).

Спектры циркулярного дихроизма исследовались в работе [2] в спектральном интервале 230-1000 нм на образцах, ориентированных перпендикулярно оптической оси. В спектрах циркулярного дихроизма были обнаружены не только широкие полосы, имеющиеся в спектре поглощения, но и ряд узких полос (рис. 2 а). Для интерпретации полученных экспериментальных результатов был проведен теоретический расчет параметров кристаллического поля и возможных частот максимумов с учетом различных механизмов вхождения ионов Cr³⁺ в матрицу LiKSO₄.

Длинноволновая полоса (16700 см⁻¹) спектра поглощения кристалла LiKSO₄, активированного ионами хрома, состоит из трех компонент с максимумами: 13400, 15630, 18150 см⁻¹. Дополнительным по сравнению со спектрами поглощения является также максимум 20250 см⁻¹.

В работе [2] широкие полосы с максимумами 16720, 23810 и 36360 см⁻¹ идентифицированы как полосы Cr³⁺ в октаэдрической координации, а максимум 14750 см⁻¹ идентифицирован как переход ⁴A₂ → ²T₁. Для интерпретации полос спектра циркулярного дихроизма, не укладывающихся в схему октаэдрически координированных ионов Cr³⁺, рассмотрены возможности вхождения ионов Cr³⁺ в тетраэдры при замещении ионов Li⁺ и возможности изоморфного замещения ионами Cr³⁺ ионов Li⁺ и K⁺. С учетом ширины полос, их интенсивностей, проявления запрещенных по спину дипольных переходов ($\Delta S \neq 0$), величин параметров B, C,

их отношения в [2] предположен вариант наличия ионов Cr^{3+} , замещающих ионы Li^+ .

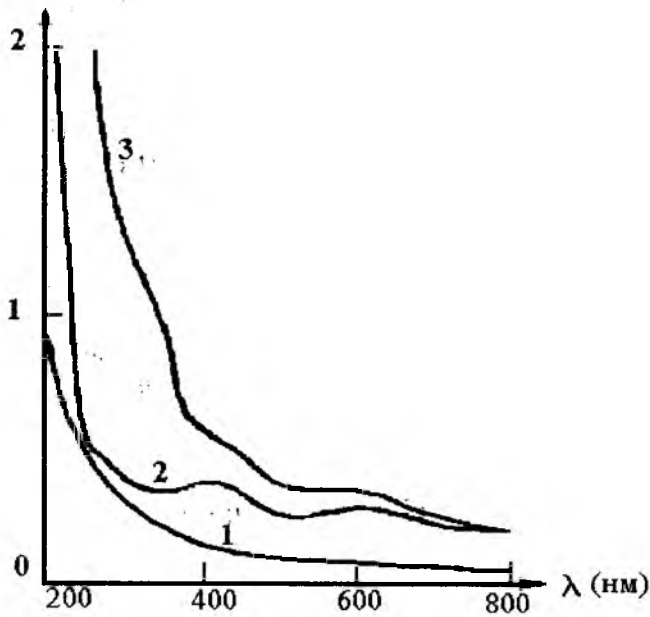


Рис. 1 а. Спектры оптического поглощения кристаллов $LiKSO_4$.

1 - безпримесный кристалл; 2 - кристалл с примесью Cr^{3+} ; 3 - облучённый кристалл с примесью Cr^{3+}

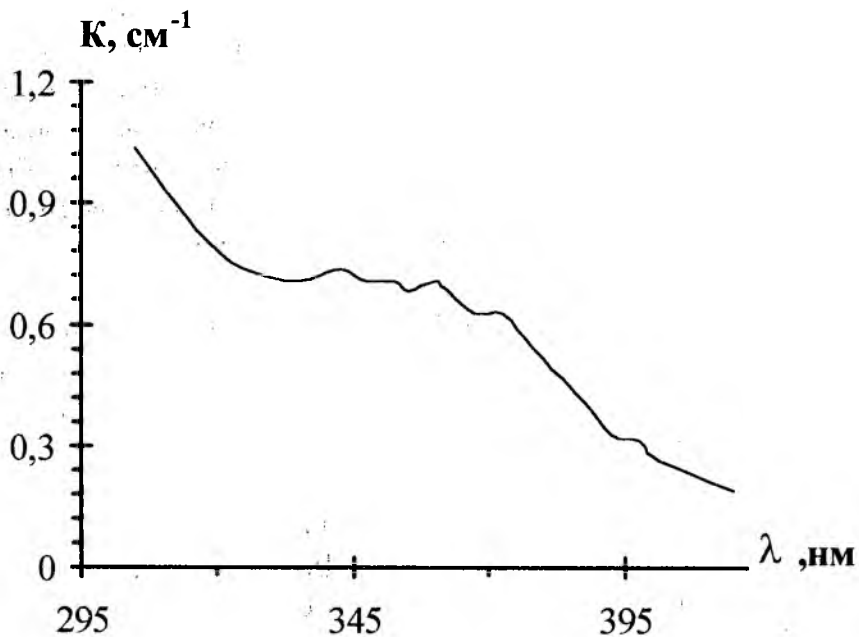


Рис. 16. Тонкая структура спектра поглощения кристалла $LiKSO_4$ с примесью Cr^{3+} .

Спектры оптического поглощения облученных кристаллов LiKSO_4 с примесью трехвалентного хрома были исследованы в работах [3,4]. При облучении таких кристаллов рентгеновским излучением происходит ослабление полосы поглощения при 598 нм, что свидетельствует об уменьшении количества ионов Cr^{3+} в кристалле. Одновременно с ослаблением полосы в спектре облученного кристалла появляется новая полоса поглощения около 355 нм (рис. 1 а). При температуре жидкого азота полоса поглощения при 355 нм имеет тонкую структуру, состоящую из шести компонент со средним расщеплением 830 см^{-1} (рис. 1.б). Положение компонент тонкой структуры приведено в табл. 1.

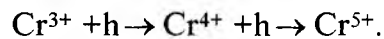
Рост полосы поглощения при 355 нм с ослаблением полос поглощения, обусловленных ионами Cr^{3+} , свидетельствует о ее связи с центрами, образовавшимися в результате изменения валентности ионов Cr^{3+} .

Таблица 1

Положение компонент тонкой структуры полосы поглощения при 355 нм, наблюдаемых при 77 К в спектре облученного кристалла

| Наименование компонент тонкой структуры | | $\Delta\nu \text{ (см}^{-1}\text{)}$ | Примечание |
|---|--|--------------------------------------|---|
| длина волны $\lambda \text{ (нм)}$ | частота $\nu \text{ (см}^{-1}\text{)}$ | | |
| 335 | 29851 | 0 | Разность частот между компонентами составляет 830 см^{-1} . |
| 345 | 28986 | 865 | |
| 355 | 28169 | 817 | |
| 365 | 27397 | 722 | |
| 375 | 26596 | 801 | |
| 389 | 25707 | 889 | |

В [3,4] на основе сопоставления результатов исследований ЭПР и оптического поглощения с данными, полученными при исследовании химического сдвига рентгеновских $K\alpha_1$ - линий однозначно установлено, что при рентгеновском облучении часть примесных ионов Cr^{3+} в кристаллах сульфатов щелочных металлов изменяет валентность путем последовательного захвата двух дырок по схеме:



Спектры циркулярного дихроизма более информативны по сравнению со спектрами поглощения и чувствительны к изменениям локальной симметрии, связанным с вхождением примеси в кристалл и с другими внешними воздействиями.

Поэтому исследование спектров циркулярного дихроизма облученных кристаллов может дать более полную информацию о переходе примеси из одного валентного состояния в другое при облучении рентгеновскими лучами.

Поэтому нами впервые исследован спектр циркулярного дихроизма кристалла LiKSO_4 с примесью Cr^{3+} после облучения рентгеновскими лучами. Исследование проводилось при комнатной температуре вдоль оптической оси на облученных кристаллах толщиной до 1 мм в диапазоне длин волн от 250 нм до 800 нм. Спектры циркулярного дихроизма кристалла LiKSO_4 с Cr^{3+} до и после облучения приведены на рис. 2 а, б. В спектре облученного кристалла наблюдается уменьшение интенсивности широкой полосы с максимумом при 595 нм, а полоса при 420 нм полностью исчезает. Уменьшение и исчезновение полос поглощения обусловленных ионами Cr^{3+} , свидетельствует об уменьшении концентрации Cr^{3+} . Одно-

временно появляется одна широкая полоса при 355 нм с тонкой структурой и сильно увеличивается интенсивность полосы поглощения при 570 нм. Наблюдаемая в спектре необлученных кристаллов LiKSO_4 с Cr^{3+} полоса поглощения при 595 нм при 1-часовом облучении уменьшается в 2 раза, а интенсивность полосы поглощения при 570 нм увеличивается в пять раз.

Наличие слабой полосы при 570 нм у необлученного кристалла LiKSO_4 с Cr^{3+} и ее увеличение при облучении наводит на мысль, что при росте кристалла незначительная часть Cr^{3+} , возможно, входит в тетраэдр с изменением валентности до Cr^{4+} . Аналогичные изменения валентности Cr наблюдались в работах [5-7].

Отсутствие в спектре поглощения полос поглощения, характерных для Cr^{4+} , у необлученного кристалла LiKSO_4 с Cr^{3+} вероятно связано с малой концентрацией Cr^{4+} в кристалле LiKSO_4 . Эта полоса разрешается в спектре циркулярного дихроизма из-за высокой чувствительности прибора и из-за различия знаков полос поглощения циркулярного дихроизма, лежащих близко друг к другу.

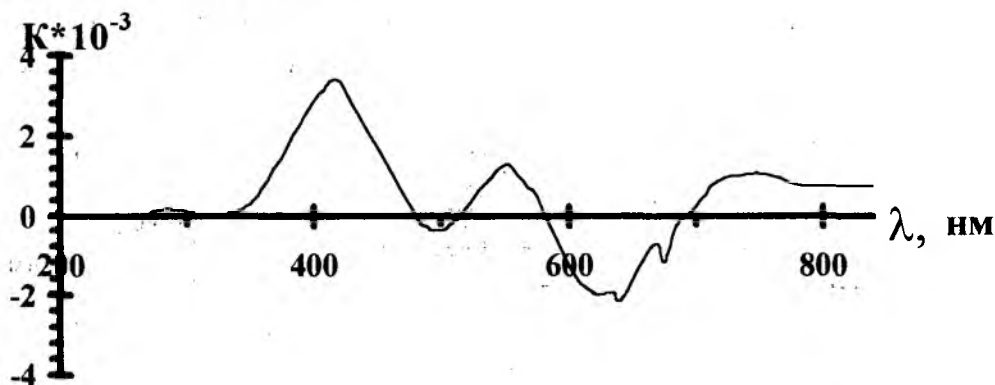


Рис. 2 а. Спектр циркулярного дихроизма необлучённого кристалла LiKSO_4 с примесью Cr^{3+} .

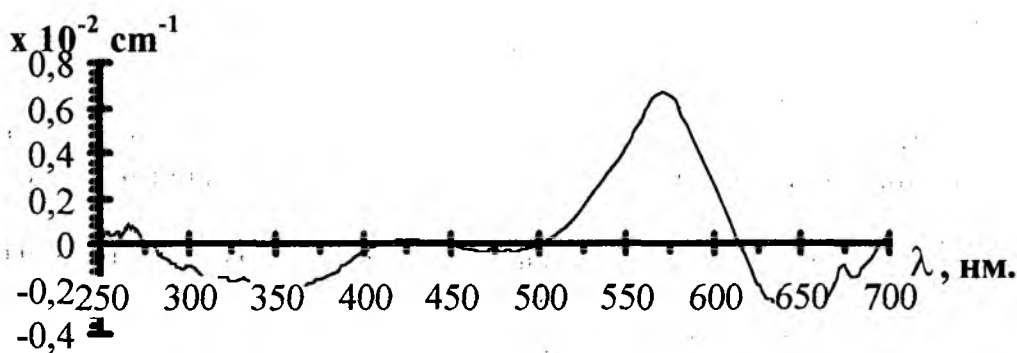


Рис. 2 б. Спектр циркулярного дихроизма кристалла LiKSO_4 с примесью Cr^{3+} , облучённого рентгеновскими лучами в течение 1 часа.

Полоса поглощения при 355 нм с тонкой структурой, наблюдаемая в спектре циркулярного дихроизма, наблюдалась и в работе [4] при исследовании спектра поглощения кристалла LiKSO_4 с Cr^{3+} , облученного рентгеновскими лучами, и эта

полоса идентифицирована как полоса поглощения Cr^{5+} . Поэтому нам кажется, что изменение валентности при облучении может продолжаться, и часть ионов Cr^{3+} переходит в пятивалентное состояние. Следует отметить, что ионы Cr^{5+} , возможно, входят и в октаэдрические и тетраэдрические координации.

Широкая полоса с тонкой структурой с максимумом при 355 нм, возникающая в спектре циркулярного дихроизма при облучении, имеет левый знак по отношению к усиливающей полосе.

Как видно из рис. 2б, спектры циркулярного дихроизма из-за существования своего правила отбора по отношению правилам отбора спектров поглощения разрешаются более четко. Для возникновения спектра циркулярного дихроизма необходимо, чтобы переход был разрешен одновременно по магнитно-дипольному и электрически - дипольному моменту.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шаршеев К. Кандидатская диссертация. Радиационные дефекты в монокристаллах сульфатов щелочных металлов с примесью трехвалентного хрома. -Фрунзе. - 1984.
2. Гречушников Б.Н., Веремейчик Т.Ф., Калдыбаев К.А., Перкалина З.Б., Тынаев А.Д., Шаршеев К.Ш.. Исследование циркулярного дихроизма в кристалле KLiSO_4 , активированного ионами Cr^{3+} //ЖПС. -1991. - Т.54. -№4. -С.669-672.
3. Алыбаков А.А., Буйко В.М., Шаршеев К. Спектры ЭПР и оптического поглощения облученных кристаллов LiKSO_4 с примесью трехвалентного хрома. //Физические свойства диэлектрических кристаллов. - Фрунзе, 1983. -С.23-37.
4. Алыбаков А.А. , Шаршеев К.Ш. Спектры ЭПР ионов Cr^{3+} в LiKSO_4 и LiNaSO_4 // Изв. А.А. Кирг. ССР -1984. -№3. -С.20-22.
5. Arkhangel'ski G. E., Morgenstern Z. L., Neustruev V.B. Effekt of colour centres on Cr^{3+} spectrum in ruby. Phys. Status Solidi, 1969, vol.36, № 2, p. 451-457.
6. Архангельский Г. Е., Моргенштерн З. Л., Неуструев В. Б.. Влияние центров окраски на спектр Cr^{3+} в рубине. Изв. АН СССР, серия физ., 1968, 32, 2, 6.
7. M Henning J. C., Lieberts J., Van Stapale R. P. Evidence For Cr^{3+} in FOUR-COORdination: ESR-AND optical investigations of Cr -doped AlPO_4 -crystals. J. Phys. Chem. Solids pergamon Press, 1967, Vol. 28. pp. 1109-1114. Printed in Great Britain.