

*Баязова А.А., Мамытбеков У.К., Кидибаев М.М.***КАЛИЙ ДИГИДРОФОСФАТЫНЫН (КН₂РО₄)
ЖАНА АММОНИЙ ДИГИДРОФОСФАТЫНЫН (NH₄H₂PO₄)
МОНОКРИСТАЛЛАРЫНДАГЫ CR³⁺ ИОНДОРУНУН
ОПТИКАЛЫК СПЕКТРДИК ЖУТУЛУУСУ***Баязова А.А., Мамытбеков У.К., Кидибаев М.М.***ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ CR³⁺
В МОНОКРИСТАЛЛАХ ДИГИДРОФОСФАТА КАЛИЯ (КН₂РО₄)
И ДИГИДРОФОСФАТА АММОНИЯ (NH₄H₂PO₄)***A. Bayazova, U. Mamytbekov, M. Kidibaev***OPTICAL ABSORPTION SPECTRA OF CR³⁺ IONS IN SINGLE
CRYSTALS OF POTASSIUM DIHYDROGEN PHOSPHATE (КН₂РО₄)
AND DIHYDROGEN PHOSPHATE AMMONIUM (NH₄H₂PO₄)**

УДК: 537.226; 535.3 (04)

Акырындык менен буулануу ыкмасы менен 41⁰С туруктуу температурада каныккан суу эритмесинде калий дигидрофосфатынын (KDP) жана аммоний дигидрофосфатынын (ADP) кристаллдары өстүрүлдү. Кристаллдарды рентген нурунун таасири астында нурдантуу менен Cr³⁺ иондорунун оптикалык жутулуу спектрлери изилденди. Изилденип жаткан кристаллдардын оптикалык жутулуу спектрлерин окуп үйрөнүү үчүн Specord UV-Vis спектрофотометри колдонулду. Диамагниттик кристаллдардын түзүлүшүндөгү кошулма иондор, тыюу салынган зонада жайгашкан аймактык энергетикалык деңгээлдердин пайда болушун камсыздайт. Бул деңгээлдерде жайгашкан электрондор, энергиясы тыюу салынган зонанын энинен жетишээрлик кичине болгон өткөрүмдүүлүк зонасына өтүшөт. Жыйынтыгында оптикалык спектрлерде, кристаллдын фундаменталдык жутулуу жагынан, узун толкун узундугун көздөй жылынган кошулма иондордун жутулуу тилкелери пайда болот. 90К температурада кристаллдардын жутулуу спектрлериндеги тилкелер көзгө көрүнгөн жана ультрафиолеттик областта да байкалды. Температуранын өзгөрүшү менен тилкелердин максимумдары бир аз узун толкун узундук тарапка жылды жана жылышуу чоңдугу ар кандай тилкелер үчүн ар түрдүү болду.

Негизги сөздөр: монокристалл, өсүү, өстүрүү, өлчөө, спектр, рентген, температура, максимум, үлгү, тыюу салынган зона, жутулуу, толкун узундук.

Были выращены беспримесные кристаллы дигидрофосфата калия (KDP), дигидрофосфата аммония (ADP) из насыщенного водного раствора при постоянной температуре 41⁰С методом медленного испарения. Исследованы оптические спектры поглощения спектров ионов Cr³⁺ при рентгеновском облучении кристаллов. Для изучения спектров оптического поглощения (СОП) исследуемых кристаллов использовались спектрофотометры Specord UV-Vis. Примесные ионы в структуре диамагнитных кристаллов обуславливают появление локальных энергетических уровней, которые располагаются в запрещенной зоне. Электроны, находящиеся на этих уровнях, могут перейти в зону проводимости в результате поглощения квантов, энергия которых значительно меньше ширины запрещенной

зоны. В результате в оптических спектрах появляются полосы поглощения примесных ионов, сдвинутые в длинноволновую сторону от края фундаментального поглощения кристалла. В спектрах поглощения таких окрашенных кристаллов 90К наблюдались полосы как в видимой, так и в ультрафиолетовой области. С изменением температуры максимумы этих полос поглощения незначительно смещались в длинноволновую сторону, причем величина смещения для разных полос различна.

Ключевые слова: монокристалл, рост, выращивание, измерение, спектр, рентген, температура, максимум, образец, запрещенная зона, поглощение, длина волны.

Pure crystals of potassium dihydrogen phosphate (KDP), ammonium dihydrophosphate (ADP) were grown from a saturated aqueous solution at a constant temperature of 41⁰С by the slow evaporation method. The optical absorption spectra of the spectra of Cr³⁺ ions under X-ray irradiation of crystals have been studied. Specord UV-Vis spectrophotometers were used to study the optical absorption spectra (OSA) of the crystals under study. Impurity ions in the structure of diamagnetic crystals cause the appearance of local energy levels, which are located in the band gap. Electrons located at these levels can pass into the conduction band as a result of the absorption of quanta, the energy of which is much less than the band gap. As a result, absorption bands of impurity ions appear in the optical spectra, shifted to the long wavelength side from the fundamental absorption edge of the crystal. The absorption spectra of such colored 90K crystals exhibited bands in both the visible and ultraviolet regions. With a change in temperature, the maxima of these absorption bands slightly shifted to the long wavelength side, and the magnitude of the shift for different bands is different.

Key words: single crystal, growth, cultivation, measurement, spectrum, x-ray, temperature, maximum, sample, band gap, absorption, wavelength.

Введение. Большое число твердых материалов, используемых в различных областях техники, обладают кристаллической структурой. Многие свойства кристаллов зависят от наличия в решетке различного рода дефектов, то есть являются структурно-чувствительными. Управление реальной структурой

кристалла часто открывает путь изменения его свойств механических, оптических, электрических, представляющих наибольший интерес в науке и технике.

Всякий кристалл не имеет совершенной структуры и обладает рядом нарушений идеальной пространственной решетки, которые называются дефектами в кристаллах. Дефекты в кристаллах подразделяются на точечные (нульмерные), линейные (одномерные), поверхностные (двумерные) и объемные (трехмерные).

Один из видов дефектов кристаллической структуры – точечные дефекты. К ним относятся примесные ионы и дефекты, образующиеся при воздействии ионизирующей радиации (ультрафиолетового, рентгеновского, β и γ – излучений). В зависимости от природы и валентного состояния примесных ионов в кристаллах могут создаваться различные центры, отличающиеся друг от друга по структуре и локальной симметрии. Примесные ионы в структуре диамагнитных кристаллов обуславливают появление локальных энергетических уровней, которые располагаются в запрещенной зоне. Электроны, находящиеся на этих уровнях, могут перейти в зону проводимости в результате поглощения квантов, энергия которых значительно меньше шири-

ны запрещенной зоны. В результате в оптических спектрах появляются полосы поглощения примесных ионов, сдвинутые в длинноволновую сторону от края фундаментального поглощения кристалла. Положение полос поглощения в оптических спектрах определяется энергией соответствующих переходов между орбитальными энергетическими уровнями примесного иона в кристалле. Преднамеренное введение примесей в кристаллы и всестороннее исследование их различными методами, в частности путем изучения оптических спектров поглощения дает ценную информацию о состоянии примесных ионов и позволяет установить зависимости между важными для практики свойствами кристаллов и наличием примесей.

Техника и эксперимента. Для изучения спектров оптического поглощения (СОП) исследуемых кристаллов использовались спектрофотометры Specord UV-Vis (рис. 1). Спектры поглощения снимались как при комнатной, так и при температуре жидкого азота. В низкотемпературных измерениях использован специальный криостат, использовались образцы с тщательно отполированными поверхностями размером $15 \times 10 \times 5$ мм³

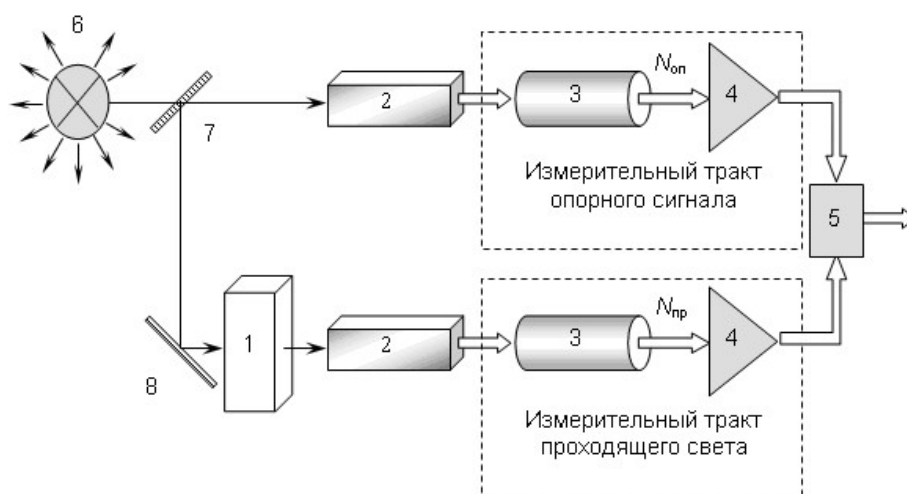


Рис. 1. Блок-схема установки для измерения спектров оптического поглощения (Specord UV-Vis).

1 – исследуемый образец; 2 – оптическая система (монокроматор, полихроматор и т.п.); 3 – фотоприемник (фотоэлектронный умножитель, электронно-оптический преобразователь, ПЗС-линейка); 4 – электронные схемы; 5 – схема деления сигналов ($N_{оп} / N$); 6 – источник света; 7 – полупрозрачное зеркало; 8 – отражающее зеркало.

Выбранные объекты исследования – дигидрофосфат калия (KH_2PO_4) и дигидрофосфат аммония ($NH_4H_2PO_4$) – обладают хорошей растворимостью в воде при обычных температурах и давлении (табл. 1).

Таблица 1

Сведения о растворимости данных солей при различных температурах

| Растворимость | Температура в °C | | | | | | |
|---------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 80 |
| KH_2PO_4 | 10,48 | 18,13 | 21,32 | 24,45 | 29,00 | 33,40 | 41,30 |
| $NH_4H_2PO_4$ | 18,5 | 27,2 | 31,7 | 36,2 | | 45,2 | 54,2 |

По физико-химическим особенностям эти вещества неядовиты, нелетучи, неагрессивны и химически устойчивы (т.е. раствор не подвергается разложению), что позволяет легко приготовить насыщенный водный раствор без дополнительных мер предосторожности, которые требуются при работе с агрессивными, взрывоопасными, ядовитыми веществами. Поэтому все исследование кристаллы были выращены из насыщенных водных растворов методом медленного испарения при постоянной температуре 41°C . Для стимулирования роста кристаллов в раствор добавлялась серная кислота (до получения $\text{pH} = 4$).

Выращенные из водного раствора монокристаллы вышеуказанных солей имеют четко выраженный габитус (рис. 2), позволяющий легко определять углы между гранями и направления кристаллографических осей.

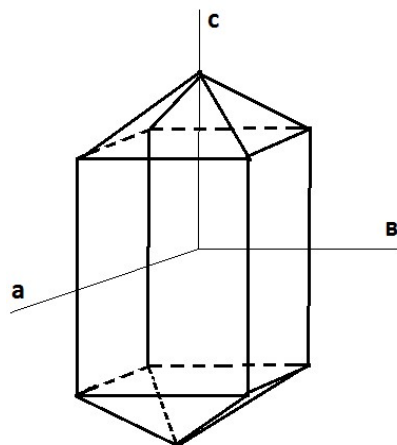


Рис. 2. Внешний вид и направления кристаллографических осей кристаллов КДП.

Результаты эксперимента и обсуждение. Беспримесные кристаллы дигидрофосфатов щелочных металлов ($\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) прозрачны во всей видимой области спектра, а в ультрафиолетовой области наблюдается рост поглощения в коротковолновую сторону. Окраска кристаллов с примесью хрома в зависимости от концентрации изменяется от светло-зеленой до зеленой. В спектрах поглощения таких окрашенных кристаллов 90К наблюдаются полосы как в видимой, так и в ультрафиолетовой области (рис. 3).

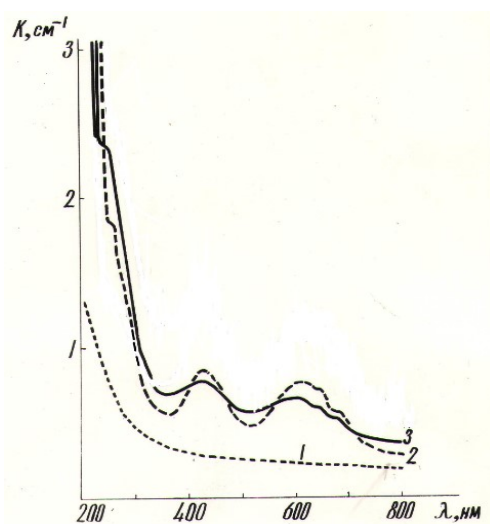


Рис. 3. Спектры поглощения ионов Cr^{3+} в монокристаллах дигидрофосфата калия ($\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) и дигидрофосфата аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) при температуре 300К. 1 – спектр поглощения без примесного кристалла, 2-спектр поглощения ионов Cr^{3+} в монокристалле ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), 3-спектр поглощения ионов Cr^{3+} в монокристалле ($\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

С повышением температуры максимумы этих полос поглощения незначительно смещаются в длинноволновую сторону, причем величина смещения для разных полос различна.

На диаграмме отмечены экспериментальные положения полос поглощений иона Cr^{3+} в вышеуказанных кристаллах. Под действием октаэдрического поля основное состояние ^4F свободного иона Cr^{3+} с электронной

конфигурацией $3d^3$ расщепляется на три уровня 4A_2 , 4T_2 , 4T_1 , наинизшим из которых является 4A_2 [1, 2]. Полосы поглощения исследованных кристаллов в областях 613-616нм, 422-432нм и 270-275нм обусловлены спин-разрешенными переходами ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$, ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ и ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ соответственно, а слабые полосы в областях 680-685 и 645-650 нм – спин-запрещенными переходами ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4E_g({}^2G)$ и ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^2G)$.

В соответствии с таким отношением полос поглощения из экспериментальных данных определены параметры теории кристаллического поля – силы кубического кристаллического поля D_q , определяющая величину расщепления термов в кубическом кристаллическом поле, и параметры межэлектронного взаимодействия В и С (параметры Рака), определяющие разделение термов в результате электростатического отталкивания электронов.

Таблица 2

Положения полос поглощения ионов Cr^{3+} в кристаллах дигидрофосфатов калия и аммония, зарегистрированные при 90К

| Кристалл | Т, К | положения полос поглощения | | | Переход ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow$ |
|-----------------------|------|----------------------------|-------------------|-------------------|---|
| | | экспериментальное | | расчетное | |
| | | λ , нм | ν , cm^{-1} | ν , cm^{-1} | |
| $KH_2PO_4:Cr^{3+}$ | 90 | 272 | 36800 | 37050 | ${}^4T_{1g}({}^4P)$ |
| | | 430 | 23300 | 23450 | ${}^4T_{2g}({}^4F)$ |
| | | 615 | 16300 | 16530 | ${}^2E_g({}^2G)$ |
| | | 650 | 15400 | 14990 | ${}^4T_{1g}({}^4F)$ |
| | | 685 | 14600 | 14350 | ${}^2T_1({}^2G)$ |
| $NH_4H_2PO_4:Cr^{3+}$ | 300 | 273 | 36600 | 36350 | ${}^4T_{1g}({}^4P)$ |
| | | 432 | 23100 | 23370 | ${}^4T_{2g}({}^4F)$ |
| | | 616 | 16200 | 16450 | ${}^2E_g({}^2G)$ |
| | | 652 | 15300 | 14980 | ${}^4T_{1g}({}^4F)$ |
| | | 685 | 14500 | 14320 | ${}^2T_1({}^2G)$ |

Наиболее точный расчет спектров оптического поглощения производится с помощью компьютера. Расчеты с учетом взаимодействий $V_{куб.} + V_{св} + 2L(L+1)$ соответствующие взаимодействию валентных электронов с кристаллическим полем кубической симметрии и кулоновскому взаимодействию $3d^3$ – конфигурации с другими конфигурациями (поправка Триса $2L(L+1)$), выполнены на компьютерной программе. При этом наилучшее соответствие между наблюдаемыми экспериментально и рассчитанными теоретически положениями полос поглощения получается при значениях параметров, которые представлены в таблице 3.

Таблица 3

Оптимизированные параметры теории кристаллического поля для ионов Cr^{3+} в монокристаллах KDP и ADP

| Кристалл | D_q , cm^{-1} | B , cm^{-1} | C , cm^{-1} | d , Å | λ , cm^{-1} |
|-----------------------|-------------------|-----------------|-----------------|---------|-----------------------|
| $KH_2PO_4:Cr^{3+}$ | 1626 | 749 | 3371 | | 74 |
| $NH_4H_2PO_4:Cr^{3+}$ | 1623 | 738 | 3323 | | 72 |

Как видно из таблицы 3, значения параметра В, характеризующего межэлектронное отталкивание, уменьшены по сравнению с его значением $B_0=918cm^{-1}$ для свободного иона Cr^{3+} на 15-20%, что обусловлено влиянием ковалентности связи иона Cr^{3+} с окружающими лигандами. Уменьшение параметра В на 15-20% характерно для трехвалентных ионов [3].

Заклучение. Исследованы оптические спектры поглощения ионов Cr^{3+} в монокристаллах дигидрофосфата калия и аммония. Исследовано изменение оптических спектров поглощения ионов Cr^{3+} при рентгеновском облучении кристаллов. Указанные изменения спектров оптического поглощения, как и

появление новых линий в спектрах облученных примесных кристаллов, связаны с изменением зарядового состояния хрома.

Литература:

1. Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф. Теория оптических спектров ионов переходных металлов. – М.: Наука. – 1977. – 328 с.
2. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. – М.: Наука. – 267 с.
3. Вонсовский С.В., Грум-Гржимайло С.В. и др. Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной d-оболочкой. – М.: Наука. – 1969. – 179 с.