

Медетбеков М.Т., Дубанаева К.Дж., Жумалиева К.

ВЛИЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В КРИСТАЛЛАХ СЕМЕЙСТВА KDP

M.T. Medetbekov, K.Dzh. Dubanaeva, K. Zhumalieva

INFLUENCE OF X-RAYS ON STRUCTURAL PARAMETERS AND STADY OF SPECTERS OF ELECTRONIC PARAMAGNETIC RESONANCE IN CRYSTALS OF KDP FAMILY

УДК: 546.643.87.431.4256

Рассмотрены аспекты внешних воздействующих сил, таких как рентгеновские, нейтронные облучения на структурные параметры кристаллической решетки кристалла KDP и DKDP. Изучены структурные характеристики монокристалла на дифрактометрах "Syntax" и "Nonius KAD4" и поликристаллов на установке ДРОН-3.0 при различных температурах жидкого азота. Проводилось исследование валентного и зарядового состояния атомов монокристаллов на радиоспектрометрах РЭ-1301.

Some aspects of external forces such as X-rays, neutron emanation on structural parameters of crystal grating of KDP and DKDP crystals have been discussed. Structural characteristics of monocrystal and polycrystals have been researched using diffractometers "Syntax", "Nonius KAD4" and "Dron-3.0" plant at the different temperatures of liquid nitrogen. Valent and charch state of monocrystal atoms has been researched using radiospectrometers R-1301.

В кристаллических веществах нами были открыты автоколебания структурных характеристик, и построена их зависимость от времени процессов, учитывающих эффект самоорганизации в материалах с кооперативными фазовыми переходами (сверхпроводимость, сегнетоэлектричество и др.) [1-4]. Эти явления могут возникать за счет транспорта легкого компонента и изменения пространственной дефектной структуры. Приложение даже небольших внешних возмущающих воздействий приводило к тому, что процессы релаксации и неравновесные фазовые переходы проявлялись в этих веществах более ярко. Для сегнетоэлектриков с водородной связью были проведены исследования вынужденных хаотических колебаний [5], которые позволили связать механизм возникновения хаоса с физическими процессами, происходящими непосредственно в сегнетоэлектрических кристаллах. В последующем было показано, что дейтерирование приводит к изменению условий возникновения хаотических колебаний [6]. Представляло интерес сравнить изменения в спектрах после приложения возмущающего воздействия облучением рентгеновским пучком.

Дигидрофосфат калия (KDP) относится к сегнетоэлектрическим кристаллам с водородными связями, в которых наличие сегнетоэлектрических свойств особым образом связано с движением протонов. Дигидрофосфат калия (KDP) при температуре выше 122°K обладает пространственной группой I42d с четырьмя молекулами в объемно-центрированной тетрагональной элементарной ячейке. Низкотемпературная фаза – орторомбическая, с элементарной ячейкой, содержащей восемь молекул. При температурах ниже точки Кюри происходит фазовый переход первого рода. Полярная ось в этой фазе ориентирована вдоль оси кристалла. Радиационные дефекты в кристаллах KDP исследовались различными авторами [9]. Определены также структурные характеристики различных представителей этого семейства [7]. При реакторном облучении наблюдалось заметное увеличение параметров решетки, при γ – облучении найдено изменение ширины брэгговских пиков. Характер изменения зависел от величины дозы, а интенсивность - от типа замещаемых в KDP атомов.

Как известно, наиболее полную информацию о структуре примесного иона и его взаимодействии с лигандами методом ЭПР можно получить в том случае, когда наблюдаются сверхтонкие эффекты взаимодействия. С этой целью представляло интерес исследовать кристаллы KDP с примесью Sr и DKDP после рентгеновского облучения методами рентгенографии и электронного парамагнитного резонанса.

Характеристики кристаллов и экспериментальная аппаратура.

Введение в структуру кристалла различных примесей приводит к изменению их физических свойств. Например, если в качестве примеси замещения ввести в решетку дигидрофосфата калия ионы SO_4^{-2} или Ba^{+2} , то существенно увеличивается проводимость кристалла, добавление же ионов марганца, хрома, железа и других элементов может привести к повышению температуры Кюри.

Монокристаллы KDP были выращены из раствора с примесью K_2CrO_4 0.1 г на литр при $pH=4.8$, при постоянной температуре $40^\circ C$ методом отбора конденсата на затравках z среза. Полученные кристаллы имели клиновидную форму и светло-зеленую окраску. Монокристаллы DKDP были выращены из раствора без добавления каких-либо примесей, что и подтвердили соответствующие записи спектров ЭПР. Образец для рентгеновских дифракционных исследований был получен растиранием части монокристалла и отбором фракции с размерами 60-80 мкм.

Измерения спектров ЭПР для KDP проводились при комнатной температуре в трехсантиметровом диапазоне на стандартном радиоспектротометре РЭ-1301. Исследования на монокристалльных дифрактометрах "Syntax" и "Nonius KAD 4" проведены последовательно при $295, 200$ и $125^\circ K$ для KDP, для которого переход наблюдался при $123^\circ K$ и при $295, 250, 220, 210, 200; 100$ и $90^\circ K$ для DKDP, для которого переход происходит в районе $210^\circ K$. На порошках измерения проводились при комнатной температуре на установке ДРОН-3М для профилей (200) и (220) через каждый час в процессе облучения, с записью через 0.02 и 30-60 сек на каждую точку.

Обработка результатов эксперимента

Ближайшее окружение иона K^+ образуют восемь ионов кислорода, расположенных в вершинах двух тетраэдров, искаженных вдоль оси второго порядка (она же ось C_4 для всей решетки). Ионы фосфата располагаются на линии, соединяющей ионы K^+ , и слегка повернуты друг относительно друга.

Для изучения вопроса о характере вхождения ионов хрома в структуру дигидрофосфата калия (KDP) и для определения их валентности был использован абсорбционный метод. Как известно, хромовые ионы в кислой среде являются сильными окислителями, восстанавливаемыми Cr^{6+} до Cr^{3+} , поэтому в растворах были обнаружены как шести-, так и трехвалентные ионы хрома. В спектрах кристаллов хроматов были обнаружены две линии поглощения с максимумами при 257.5 и 350 нм, связанные с ионами хрома Cr^{6+} . Если концентрация ионов Cr^{3+} больше, чем ионов Cr^{6+} , то наблюдаются два дополнительных пика поглощения в длинноволновой области при 446 и 590 нм для кристаллов, содержащих Cr^{3+} ; широкие полосы поглощения смещаются по спектру в зависимости как от структуры решетки, так и от кислотности исходного раствора. Так в 3.6-молярном растворе H_3PO_4 наблюдаются поглощения с максимумами при 446 и 590 нм, а в 5-молярном растворе - при 446 и 620 нм.

Для раствора хромата калия наблюдаются две полосы поглощения с максимумами при 274 и 390 нм, которые обязаны своим происхождением присутствию шестивалентного хрома. Раствор дигидрофосфата калия с примесью хромата калия дает дополнительное поглощение в области $440-460$ нм. Эти поглощения относятся, по видимому, к ионам Cr^{3+} . Спектры поглощения кристаллов KDP и $KDP \cdot K_2CrO_4$ показаны на рис.1-2. Полосы поглощения, наблюдающиеся у примесных кристаллов при $270, 450$ и 630 нм свидетельствуют, по-видимому, о том что в структуру KDP ионы хрома входят как в шестивалентном, так и в трехвалентном состоянии. В результате рентгеновского облучения наблюдается ослабление полос поглощения ионов Cr^{3+} в области 450 и 630 нм, но возникает новая полоса с максимумом около 360 нм, которая может быть связана с изменением заряда иона хрома. Для изучения зарядового состояния иона хрома и его локальной симметрии были проведены исследования спектров ЭПР. Полученные линии ЭПР для KDP отнесены к ионам Cr^{3+} . Измерения углового изменения спектра ЭПР проводились в трех взаимно-перпендикулярных кристаллографических плоскостях (ав), (ас) и (вс). Число линий и их интенсивности зависели от ориентации поля. При произвольной ориентации наблюдалось 12 линий. В определенных направлениях положения нескольких линий совпадают. Так, при H, направленном вдоль (100) или (010), наблюдаются пять линий, а по (001) - три. Угловая зависимость положения линий свидетельствует о существовании кристаллического поля ромбической симметрии. На рис.3-4 показаны угловые изменения наблюдаемых линий спектра ЭПР KDP при вращении кристалла в статическом магнитном поле вокруг оси (с) в плоскости (ав) и вокруг оси (в) в плоскости (ас) соответственно. Угловые изменения спектра ЭПР при вращении кристалла вокруг оси (а) в плоскости (в,с) такие же, как приведенные на рис.4, в соответствии с симметрией кристалла. Каждая линия расщепляется на две, когда H расположен вне осей (ас), в результате двукратного ориентационного вырождения. Для описания положения резонансных линий использовался спиновой гамильтониан.

$$H = g\mu(SH) + D[S_z - 1/2S(S+1)] + E(S_x - S_y), \quad (1)$$

Где g-фактор, D и E - константы кристаллического поля, μ -магнетон Бора, $S=3/2$. Кристаллическое поле, описываемое последними двумя слагаемыми в гамильтониане (1), при $H=0$ расщепляет четырехкратно вырожденный уровень с $S=3/2$ на два дуплета. Величина расщепления между дуплетами равна $2E=2D+E$. Разрешенными являются переходы, когда $M=\pm 1$. Таким образом наблюдаются три перехода.

Гамильтониан (1) для $S=3/2$ может быть точно диагонализирован при ориентации осей кристаллического поля X, Y и Z по направлению внешнего магнитного поля. Основываясь на предположении об изотропности g-фактора ($g_x=g_y=g_z=1.98$), что является типичным для Cr^{3+} , определяли константы гамильтониана (1) D и E, используя точные выражения для собственных значений и взятые из эксперимента значения:

$$D=0.105\pm 0.001 \text{ и } |E|=0.003\pm 0.001. \quad (2)$$

Из этих результатов следует, что главные оси Z расположены примерно под углом 46° и 134° с осью C, а их проекции на плоскость (a,b) составляют около $\pm 6^\circ$ с осью (a) и $\pm 125^\circ$ с осью (b). Принимая во внимание структуру кристалла и измерения угловой зависимости спектра ЭПР,

ют места расположения калия. При этом компенсация заряда происходит в результате образования двух протонных вакансий. Существуют два типа расположения ионов калия относительно конфигурации ближайших протонов. Полученные результаты, по-видимому, свидетельствуют о том, что ионы хрома могут в одинаковой степени замещать ионы калия в обоих положениях. В [10] получены спектры ЭПР очень похожей структуры. После рентгеновского облучения монокристалла KDP с примесью хрома был получен спектр ЭПР, устойчивый при комнатной температуре, который, по-видимому, обязан своим возникновением образованию радиационных центров. При комнатной температуре спектр ЭПР KDP состоит из шести компонент с соотношением интенсивностей 1:1:2:2:1:1 (Рис.5).

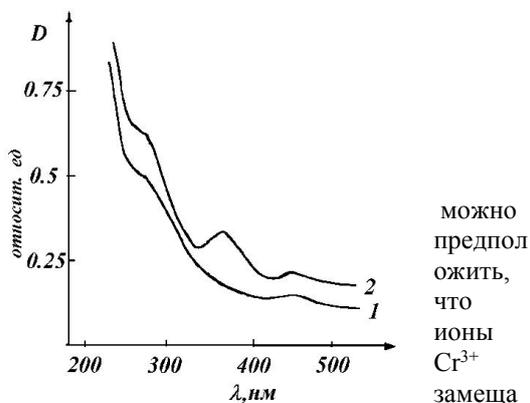


Рис.1. Спектры поглощения в при 300°K в видимой области.
1. KDP:Cr³⁺
1. KDP:Cr³⁺ после 3-х часового

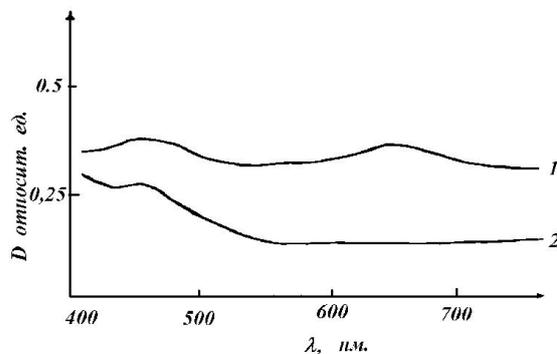


Рис. 2. Спектры поглощения УФ области при 300°K . 1.KDP:Cr³⁺
2. KDP: Cr³⁺ после 3-х часового рентгеновского облучения.

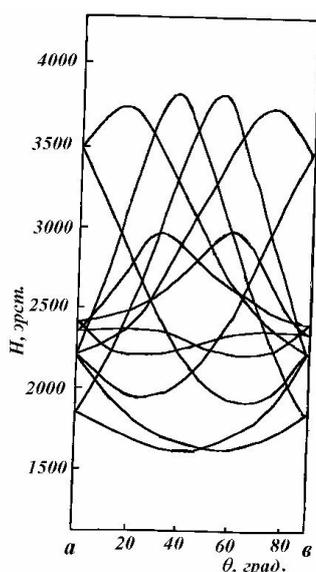


Рис.3. Угловая зависимость спектра ЭПР Cr^{3+} в KDP при вращении кристалла в плоскости «a» и «b» $T=300^\circ\text{K}$

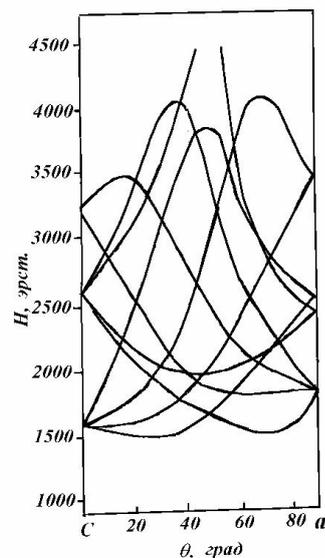


Рис.4. Угловая зависимость спектра ЭПР Cr^{3+} в KDP при вращении кристалла в плоскости «a» и «c» $T=300^\circ\text{K}$.

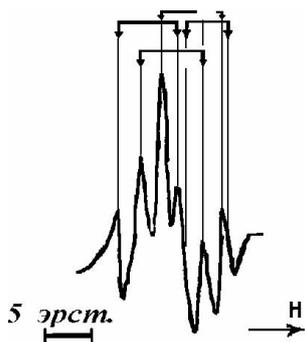


Рис.5. Спектр ЭПР KDP:Cr³⁺, рентгенизованного при комнатной температуре C || H.

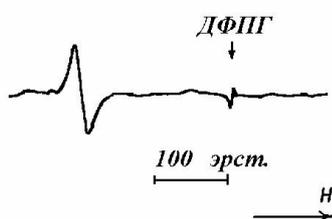


Рис.6. Спектр ЭПР в кристалле DKDP после облучения в Cuk_α в течение 10 час, T=300⁰K.

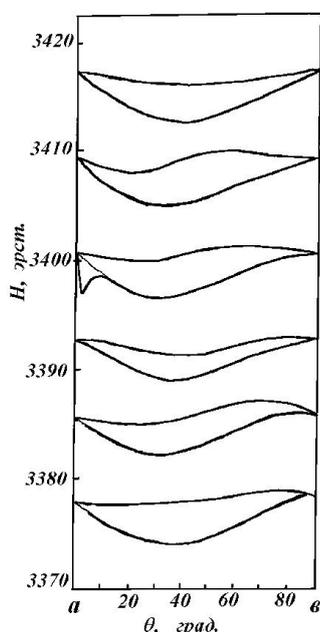


Рис.7. Угловая зависимость рентгеновского облучения при вращении кристалла в спектра ЭПР KDP:Cr³⁺ после плоскости «а» и «в», T=300⁰K.

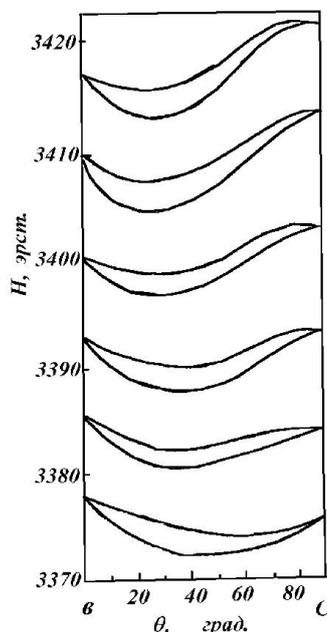


Рис.8. Угловая зависимость спектра ЭПР KDP:Cr³⁺ после рентгеновского облучения при вращении кристалла в плоскости «в» и «с», T=300⁰K.

При вращении магнитного поля относительно кристаллографических плоскостей (ав) и (вс), положения резонансных линий изменяются с изменением ориентации магнитного поля. Каждая из компонент структуры спектра расщепляется на две в результате ориентационного вырождения (Рис.6-7). Шесть линий спектра можно разделить на 4 дублета. Интенсивность центральных линий в два раза больше остальных, что связано с наложением линий крайних и средних дублетов. Расщепление каждой пары линий составляет около 16 эрстед. Из анализа угловой зависимости спектров и ядерных магнитных моментов изотопов хрома, фосфора и водорода следует, что наблюдаемый спектр связан с образованием в результате облучения парамагнитных радикалов типа OPO₃H, возникающих при отрыве атома водорода от иона H₂PO₄⁻ и расположенных в четырех магнитно-неэквивалентных положениях. Сверхтонкая структура обусловлена взаимодействием спина электрона с ядром фосфора P³¹, имеющим спин I=1/2.

Почти изотропный спектр ЭПР облученных кристаллов KDP:Cr может быть описан спиновым гамильтонианом аксиальной симметрии при S=1/2 и I=1/2,

$$H = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y),$$

$$\text{где } g_{\parallel} = 2.003, g_{\perp} = 2.005, A_{\parallel} = 17.66 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, A_{\perp} = 14.74 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

Устойчивость радиационных центров при комнатной температуре может быть обусловлена присутствием в кристалле примесных ионов Cr³⁺ и изменением их валентности при облучении.

Для DKDP после облучения в Cuk_α (10 час) обнаружена линия в спектре ЭПР (Рис.8). Ее быстрая релаксация (спектр размывается и становится ненаблюдаемым через 2 часа) подтверждает предположение, что она связана с появлением в процессе облучения окрашенных центров (заметим, что при нейтронном облучении с минимальной дозой 10⁸нейтрон/с этот же кристалл из бесцветного превратился в непрозрачный, с желтизной).

Аналогичная релаксация и обратимые явления наблюдались нами на моно- и поликристаллах после облучения и охлаждения на 10 градусов ниже фазового перехода и отогрева выше сегнетоэлектрического перехода [7-8].

В этом случае она проявилась в существенном (почти вдвое) падении интенсивности почти половины рефлексов. Однако интенсивность этих рефлексов восстановилась после выдержки в течение 1,5 суток. Проведение в дальнейшем полного рентгеновского эксперимента [7] подтвердило полное возвращение кристалла в параэлектрическую фазу. Положение и интегральные интенсивности отдельных пиков поликристаллических образцов также изменялись наиболее сильно в первые дни после различных внешних воздействий.

Таким образом, внешние воздействия на сегнетоэлектрические образцы рентгеновских, нейтронных облучений, температуры и времени облучения сильно влияют на дифракционные параметры кристалла, меняются интенсивности линий и цвет образца. Это видно на спектрах поглощения ЭПР при различных плоскостях вращения при комнатной температуре дигидрофосфата (DKDP) и гидрофосфата (KDP). После 1,5-2 суток при измерении рентгеновским анализом кристалл восстанавливается в прежнее состояние в параэлектрическую фазу. Экспериментально подтверждено сильное влияние мощности и время облучения на параметры кристаллические решетки сегнетового кристалла .

Литература:

1. Kodess B.N. De i applicablite du criterium de i instabilite au groupe plus etendu des supraconducteurs possibles //Solid State Communication, 1975, vol.16, Issues 10-11,-P.1259-1262.
2. Кодесс Б.Н., Бутман Л.А., Порай-Кошиц М.А. О стабильности иттриевых металлооксидов//Докл. АН СССР. –1990.-Т.310, №3.-С.583-587.
3. Kodess B.N. MRS Meeting 1994, San-Francisco 1994, W7.7, P.468
4. Пешиков Е.В. Радиационные эффекты в сегнетоэлектриках. Изд.Фан, Ташкент, 1986.-С.138.
5. Бобрышева Н.П., Зверева И.А., Чежина Н.В., Воронова Л.В. Высокотемпературная сверхпроводящая тетрагональная фаза $YBa_2Cu_3O_{6,5+y}$ // Вест.ЛГУ. -Сер.4.-1990.-Вып.2. –С.85-87.
6. Drozdin S.N., Kamysheva L.N. The Eighth International Meeting on Ferroelectricity, 8-13 August 1993 Gaithersburg, Maryland USA P3:105,
7. P.290.
8. Kodess B.N., Butman L.A. The Eighth International Meeting on Ferro-electricity, 8-13 August 1993 Gaithersburg, Maryland USA, P4:048, P.368.
9. Kodess B.N., Medetbecov M.T. The effects of the thermo cycling on structural parameters of Y-Ba-Cu-O. Comparison with KDP //Mater. Research Society. 1994. Spring Meeting, April 4-8, San Francisco (California), 1994. -P.374-375.
10. Авдюхина В.М., Кацнельсон А.А., Колесова Н.С., Ревкеевич Г.П., Кодесс Б.Н. Влияние мягкого рентгеновского излучения на структурные характеристики кристалла ДКДП// Вестн.Моск.Ун-та. Сер.3, Физика. Астрономия. 1995. Т.36, №4, С.107-110.
11. Грум-Гржимайло С.В., Илюхин В.В., Свиридов Д.Т. Спектроскопия кристаллов. М., 1966., С.189.