

*Солтобекова Н.С., Рысмендеева А.Р., Шаршеев К.*

## НУРЛАНТЫЛГАН $\text{LiNaSO}_4$ КРИСТАЛЛЫНДАГЫ КОШУЛМАНЫН ЖАНА ӨЗДҮК РАДИАЦИЯЛЫК БОРБОРЛОРУНУН ТИЙГИЗГЕН ТААСИРИ

*Солтобекова Н.С., Рысмендеева А.Р., Шаршеев К.*

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСИ И СОБСТВЕННЫХ РАДИАЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ $\text{LiNaSO}_4$

*N.S. Soltobekova, A.R. Rysmendeeva, K. Sharshiev*

## INTERACTION OF IMPURITIES AND INTRINSIC RADIATION CENTERS IN IRRADIATED CRYSTALS $\text{LiNaSO}_4$

УДК: 538.911

*Таза жана курамына үч валенттүү хром киргизилген  $\text{LiNaSO}_4$  кристаллын рентген нуру менен нурланткандан кийинки электрондук парамагниттик резонанс (ЭПР) спектри изилденди. Рентген нурунун таасири астында кошулма ион валентүүлүгүн үчтөн бешке чейин өзгөртөөрү, кошулмалуу кристалда өздүк радиациялык борборлордун пайда болушу олуттуу күчөй тургандыгы көргөзүлдү.*

**Негизги сөздөр:** кошулма, нурдануу, кристалл, радиация, рентген, эффект, борборлор.

*Исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) облученных рентгеном чистые и с примесью трехвалентного хрома  $\text{LiNaSO}_4$ . Установлено, что под действием рентгеновского облучения валентность примесного иона изменяется от трех до пяти и в примесных кристаллах эффективность образования собственных радиационных центров значительно повышается.*

**Ключевые слова:** примесь, облучение, кристалл, радиация, рентген, эффект, центры.

*Studied electron paramagnetic resonance spectra (EPR) of the irradiated X-rays are clean and with an admixture of valent 3 chromium  $\text{LiNaSO}_4$ . It was found that under the influence of X-ray irradiation valence of the impurity ion varies from three to five in the impurity crystals efficiency of formation of proper radiation centers is greatly increased.*

**Key words:** accept, irradiation, crystal, radiation, X-rays, the effect of the centers.

Исследованию методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) парамагнитных центров, возникающих под действием ионизирующих излучений в беспримесных кристаллах сульфатов щелочных металлов, посвящено большое количество работ. Центры окраски в облученных чистых кристаллах смешанного сульфата  $\text{LiNaSO}_4$  впервые исследованы в нашей работе [1]. Показано, что под действием рентгеновского облучения в этих кристаллах создаются различные центры окраски, проявляющиеся характерными полосами оптического поглощения и

появлением сигналов ЭПР. Анализ полученных результатов позволил нам показать, что этими парамагнитными центрами являются ионы  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_2^-$  и  $\text{O}_3^-$ .

Парамагнитные центры, создающиеся под действием ионизирующих излучений в примесных кристаллах сульфатов щелочных металлов сравнительно мало изучены. Между тем, проведение исследований подобного рода позволило бы выяснить роль собственных радиационных центров кристаллической решетки на устойчивость примесных центров, установить типы точечных дефектов, создаваемых в кристаллах при наличии примесей, и их изменение под действием облучения. Эти вопросы взаимно связаны и выяснение каждого из них представляет не только научный, но и определенный практический интерес.

В данной работе приведены результаты исследования спектров ЭПР облученных кристаллов  $\text{LiNaSO}_4$  с примесью трехвалентных ионов хрома.

Монокристаллы смешанных сульфатов щелочных металлов получают из смешанных растворов сульфатов соответствующих щелочных металлов, при этом состав получаемого кристалла зависит от соотношения компонентов используемого раствора. Рассмотренные диаграммы состояния системы « $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ » [2,3] показывают, что получение смешанного сульфата простейшего состава  $\text{LiNaSO}_4$  возможно только при определенной температуре из раствора определенного состава.

Использованные в экспериментах монокристаллы  $\text{LiNaSO}_4$  были выращены методом испарения при температуре  $40^\circ\text{C}$ , из насыщенного водного раствора. Кристаллы имели удлиненную форму [1]. Как и кристаллы, полученные в работе [3] испарением при  $70^\circ\text{C}$ , они имели характерную отметку вокруг зоны призмы, причем грани продолжались по обе стороны от этой отметки. По

данным рентгенографического исследования [4], монокристаллы  $\text{LiNaSO}_4$  имеет ось симметрии третьего порядка, относится к пространственной группе,  $R3lc(C_{3v}^4)$ , постоянные решетки тригональной элементарной ячейки равны  $a=7,6270 \text{ \AA}$  и  $c=9,8579 \text{ \AA}$ . Три кристаллографически различные сульфатные группы расположены вокруг двух различных осей третьего порядка.

При выращивании кристаллов с примесью хрома в раствор добавляется сульфат хрома  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в количестве 0,2 г/л. Хорошие кристаллы были получены из раствора с  $\text{pH}=2,5$ , в который было добавлено несколько капель серной кислоты. Если кристаллы, выращенные без добавления примеси, были бесцветные, то кристаллы с примесью хрома имели зеленую окраску.

Облучение образцов продолжительностью от 10 мин до 15 часов производилось на рентгеновском аппарате УРС-70 в вольфрамовом излучении при напряжении 55 кВ и силе тока 10мА. Спектры оптического поглощения образцов измерялись на спектрофотометре Helios Omega UV-VIS с использованием азотного криостата. Регистрация спектров ЭПР осуществлялась на радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона РЭ-1307.

Чистые кристаллы  $\text{LiNaSO}_4$  прозрачны в видимой области спектра, в ультрафиолетовой области наблюдается рост поглощения в коротковолновую сторону (кривая 1 на рис. 1). При добавлении примеси трехвалентного хрома в спектре кристаллов наблюдается полосы поглощения, расположенные при температуре жидкого азота при 270, 430 и 595 нм. При большой толщине образца в спектре оптического поглощения обнаруживаются еще две слабые полосы с максимумами около 688 и 660 нм (кривая 2 на рис. 1).

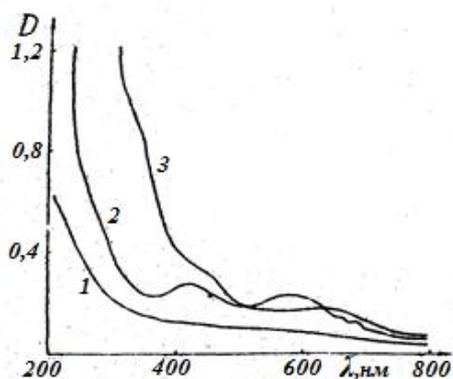


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов  $\text{LiNaSO}_4$ ,

зарегистрированные при 77 К; 1-беспримесный кристалл; 2-кристалл с примесью  $\text{Cr}^{3+}$  до облучения, 3-кристалл с примесью  $\text{Cr}^{3+}$  после 3 часов рентгеновского облучения.

Спектр ЭПР кристаллов  $\text{LiNaSO}_4$  с примесью трехвалентного хрома как при комнатной

температуре, так и при температуре жидкого азота состоит из большого числа линий, сильно различающихся по интенсивности.

Детальные исследования показали, что наблюдаемые спектры оптического поглощения и линии ЭПР обусловлены ионами  $\text{Cr}^{3+}$  [5].

Отсутствие какого-либо расщепления в спектре оптического поглощения при температуре жидкого азота и наблюдение спектра ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах при комнатной температуре свидетельствует об октаэдрической координации примесных ионов.

Кривая 3 на рис. 1 показывает спектр поглощения кристалла, подвергнутого рентгеновскому облучению в течении 3 часов. В результате облучения ослабляет полоса поглощения около 595 нм и появляется новая полоса поглощения около 350 нм. Рост полосы поглощения при 350 нм при ослаблении поглощения, обусловленного ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , свидетельствуют о том, что за нее ответственны центры, образовавшиеся при облучении в результате изменения валентности ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

Под действием рентгеновского облучения, происходит уменьшения интенсивности линий ЭПР примесного иона  $\text{Cr}^{3+}$ . На рис. 2 приведены результаты исследования кинетики изменения интенсивности наиболее интенсивной линии ЭПР примесного иона. Полученные результаты представлены кривой 1 на рис. 2 Интенсивность указанной линии, как и всего спектра, при облучении уменьшается. Наиболее быстрое ослабление наблюдается в начале облучения.

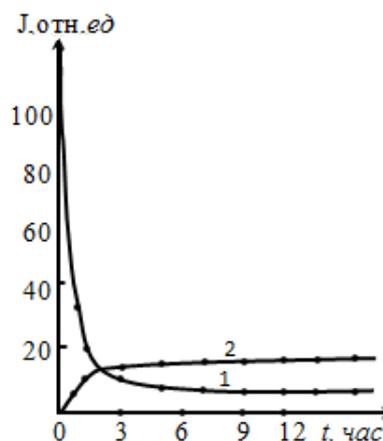


Рис.2. Изменение интенсивности линий в спектре ЭПР кристалла при рентгеновском облучении: 1-ослабление линии, примесного иона  $\text{Cr}^{3+}$ ; 2-рост интенсивности высокопольных линий, создаваемых облучением.

При длительности облучения-более 1-1,5 часов-ослабление замедляется, а при продолжении облучения дольше 9-10 часов интенсивность линии остается практически неизменной.

Поскольку интенсивность сигнала ЭПР пропорциональна концентрации обуславливающих его

центров, ослабление линии при облучении свидетельствует об уменьшении количества ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , происходящем при облучении в результате изменения валентности хрома.

Спектр кристалла, облученного рентгеновскими лучами, представлен на рис. 3. Как и в облученном беспримесном кристалле  $\text{LiNaSO}_4$  [1], в кристалле  $\text{LiNaSO}_4:\text{Cr}^{3+}$  в результате рентгеновского облучения создаются парамагнитные ион-радикалы  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_2^-$  и  $\text{O}_3^-$  линии ЭПР которых расположены вблизи сигнала от эталона (ДФПГ), но не появляются центры, дававшие у беспримесного кристалла изотропную линию с  $g=2,0204$ . Вместе с этим в высокопольной стороне от эталонной линии облученного примесного кристалла появляются новая группа слабых линий. Поскольку эта группа линий не наблюдалась ни у облученного беспримесного кристалла, ни у необлученного примесного кристалла, можно заключить, что она обусловлена парамагнитными центрами, образовавшимися при облучении в результате изменения валентности ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

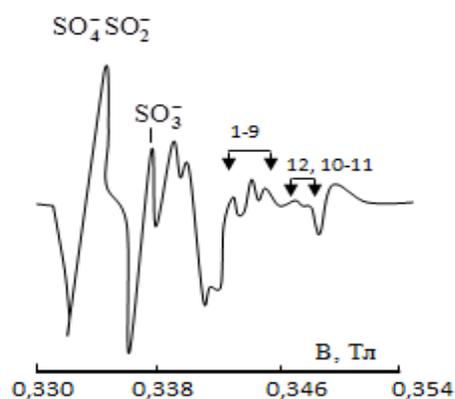


Рис.3. Спектр ЭПР кристалла  $\text{LiNaSO}_4:\text{Cr}^{3+}$  зарегистрированный при ориентации  $\text{H}||c$  после 15 часов рентгеновского облучения,  $T=77\text{ K}$ .

При увеличении длительности рентгеновского облучения интенсивность этой группы линий возрастает (кривая 2 на рис. 2), причем наиболее быстро в начальный период облучения. Характерно, что замедление роста интенсивности новых линий происходит в том же интервале доз облучения, где наблюдалось замедление ослабления трехвалентного хрома (ср. кривые 1 и 2 на рис.2). Такое соответствие подтверждает сделанное выше замечание о том, что образование новых центров связано с изменением валентности ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

Следует отметить, что в результате добавления примеси  $\text{Cr}^{3+}$  повышается эффективность образования облучением парамагнитных ион-радикалов  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ , и  $\text{SO}_2^-$ , (рис. 4). Это может свидетельствовать о том, что в примесных кристаллах

существуют эффективные центры захвата электронов, поскольку серно-кислородные радикалы представляют собой центры с недостатком электронов.

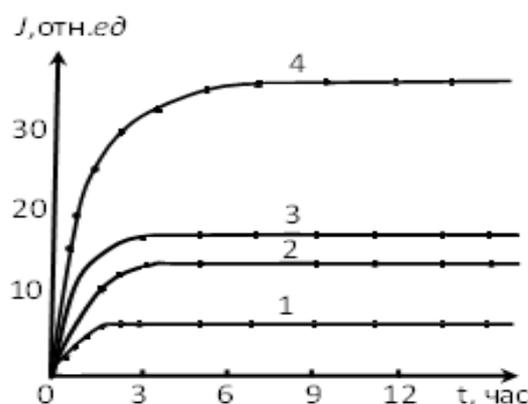


Рис. 4. Кинетика накопления серно-кислородных радикалов в чистом и примесном кристаллах  $\text{LiNaSO}_4$  при рентгеновском облучении: 1 и 2 – радикал  $\text{SO}_2^-$  в  $\text{LiNaSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4:\text{Cr}^{3+}$  соответственно: 3 и 4-радикал  $\text{SO}_4^-$  в  $\text{LiNaSO}_4$  и  $\text{LiNaSO}_4:\text{Cr}^{3+}$  соответственно.

Как было показано выше, оптическая полоса поглощения центров, создаваемых из ионов, наиболее четко проявляется после кратковременного отжига облученного кристалла, поэтому было проведено исследование ЭПР обработанных таким способом образцов. Спектр ЭПР такого кристалла, зарегистрированный при  $\text{H}||c$ , показан на рис. 5. Сопоставление спектров, представленных на рис.3 и 5, показывает, что в результате нагревания кристалла до  $200^\circ\text{C}$  линии ион-радикалов сильно ослабляются, а высокопольная группа линий становится более интенсивной.

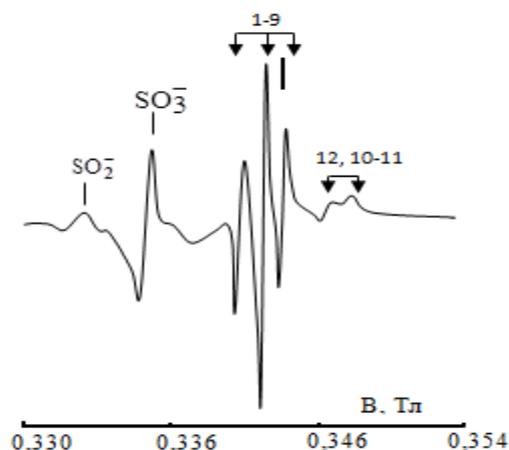


Рис. 5. Спектр ЭПР облученного кристалла  $\text{LiNaSO}_4:\text{Cr}^{3+}$ , отожженного при  $200^\circ\text{C}$ .  $\text{H}||c$ ,  $T=77\text{ K}$ .

Увеличение интенсивности этих линий и упрощение спектра в результате устранения линий от серно-кислородных радикалов позволило исследовать угловые зависимости положения линий высокопольной группы. Результаты этого исследования представлены на рис. 6.

Как видно из приведенных рисунков, спектр, являющийся относительно простым при ориентации  $H||c$  (при такой ориентации в нем наблюдается всего 7 линий), значительно усложняется при отклонении от такой ориентации. В плоскости  $v^*c$  максимальное число линий достигает 9, в плоскостях  $av^*$  и  $ca - 12$ .

Анализ угловых зависимостей показывает, что наблюдаемые 12 линий можно подразделить на две группы. Группа из трех линий 10-12, расположенных в

наиболее высокопольной части спектра, обладает слабой анизотропией в плоскостях,  $av^*$  и  $ca$ , а в плоскости  $v^*c$  она почти изотропна. Остальные 9 линий 1-9 обладают одинаковой, довольно сильной, анизотропией в плоскости  $av^*$ , а в двух других плоскостях анизотропия их различна.

Угловые зависимости положений наблюдаемых линий ЭПР описываются обычным спин-гамильтонианом для  $S = 1/2$ :

$$H = g_x \beta H_x + g_y \beta H_y + g_z \beta H_z \quad (1)$$

Главные значения  $g$ -тензоров и направляющие косинусы главных направлений по отношению к ортогональным осям  $a$ ,  $v^*$  и  $c$ , определенные методом Шонланда [6], приведены в таблице 1.

Таблица 1

№ линии в спектре ЭПР	Главные $g$ -величины	Направляющие косинусы относительно осей		
		$a$	$v^*$	$c^*$
10,11	$g_x = 1,935$ $g_y = 1,934$ $g_z = 1,924$	$\mp 0,8645$ $\pm 0,6265$ $0,4865$	$0,4653$ $0,7314$ $0,3233$	$\pm 0,1927$ $\mp 0,2656$ $\pm 0,8116$
12	$g_x = 1,936$ $g_y = 1,935$ $g_z = 1,928$	0 0 1	0 1 0	1 0 0

Номера линий в таблице соответствуют обозначениям, указанным на рис. 6.

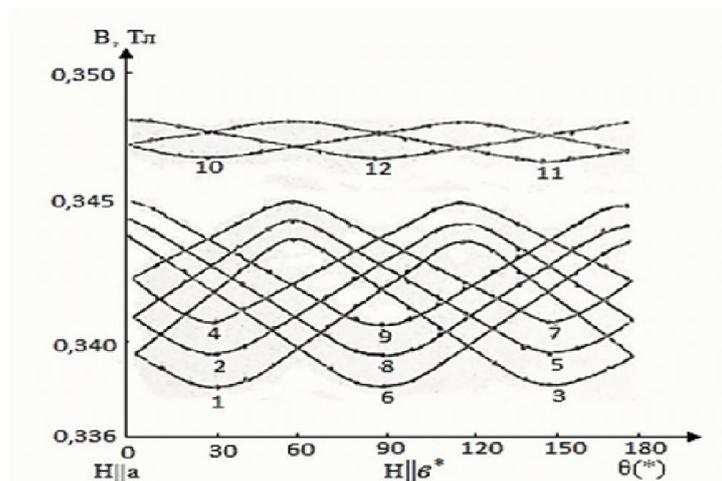
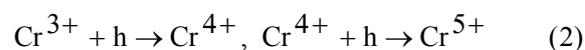


Рис. 6. Угловые зависимости положения высокопольных линий в спектре ЭПР, отожженного после облучения кристалла  $LiNaSO_4:Cr^{3+}$  измеренные при  $T = 77$  К в плоскостях  $av^*$  (а) и  $v^*c$  (б)

Вышеуказанные две группы линий соответствуют двум типам центров. Центры, ответственные за линии 1-9, образованы в результате изменения валентности ионов  $Cr^{3+}$ . Детальное исследование спектров оптического поглощения и ЭПР показали [5], что линии 1-9 обусловлены ионами  $Cr^{5+}$  образовавшиеся при рентген облучении из

примесного иона  $Cr^{3+}$  по следующей реакции радиолиза



Центры, ответственные за линии 10-12, обладают аксиальной симметрией. Обусловленные ими линии не наблюдались в беспримесных кристаллах,

поэтому они, очевидно, также связаны каким-то образом с хромом.

Условия образования центров ответственных за линии 10-12 такое же, как и для центров обуславливающие линии 1-9. Отсюда можно сделать вывод о том, что линии 10-12 тоже связаны с ионами  $\text{Cr}^{5+}$  образовавшиеся из примесного иона  $\text{Cr}^{3+}$  но, вместе с этим имеются некоторые отличие между линиями 1-9 и 10-12.

Во первых, эти две группы линий отличаются по интенсивностям, интенсивность линий 1-9 на два порядка больше чем интенсивности линий 10-12. Следует отметить, что из-за малой интенсивности линий 10-12 их угловая зависимость ранее не были исследованы.

Во вторых, как отмечено выше локальная симметрия центров обуславливающие линии 1-9 ромбическое или ниже ромбической. Локальная симметрии центров ответственных за линии 10-12 являются почти аксиальной.

По видимому эти различие обусловлены структурными особенностями кристалла  $\text{LiNaSO}_4$ . В структуре  $\text{LiNaSO}_4$  ионы лития находится в позициях с четверной координацией, а ионы Na окружены восемью ионами кислорода. Установлено, что

примесные ионы  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiNaSO}_4$  в основном замещают катионы натрия. Но наблюдения линий имеющие аналогичные угловые зависимости с линиями 1-9, но имеющие малые интенсивности наводят на мысль о том, что линии 10-12 также связаны с ионами  $\text{Cr}^{5+}$  образовавшиеся из ионов  $\text{Cr}^{3+}$  замещающие ионы лития.

#### Литература:

1. Alybakov A.A., Bujko V.M., Sharsheev K. Centers in X-irradiated  $\text{LiNaSO}_4$  single Crystals // Crystal Res. and Technol. 1981. V.16, №5. К 611-616.
2. Справочник по растворимости. Т.3., кн. 1., Л.,1969.
3. Hilmy M. E. Structural crystallographic relation between Sodium Sulphate and some other syntetic sulphate minerals. // The American Mineralogist. 1953. V.38, №1. P.118-135.
4. Morosin B., Smith D.L. The Cristal structure Lithium Sodium Sulphate. //Acta Cyst. 1967. V.22, P.906-910.
5. К. Шаршеев Радиационные и примесные центры с переменной валентности в кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов. Екатеринбург-Каракол: 1999. 208 с.
6. Shonland D.S. On the determination of the principal g-Values in electron spin resonance. // Proc. Phys. Soc. 1959.V.73.P.788-792.

Рецензент: д.ф.-м.н. Касмамытов Н.К.