

УДК 543.429.22:548.4

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

ЭПР ИОНОВ МЕДИ В КРИСТАЛЛАХ Pb_2MoO_5

В.А. Надолинный, А.А. Рядун, В.Н. Шлегель, Н.В. Иванникова

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: spectr@niic.nsc.ru

Статья поступила 19 августа 2015 г.

В работе представлены результаты исследования методом ЭПР кристаллов Pb_2MoO_5 , содержащих примесь меди. На основании анализа угловых зависимостей спектров ЭПР установлено, что ионы меди входят в структуру кристалла Pb_2MoO_5 в состоянии Cu^{2+} и занимают позицию молибдена с образованием линейного протяженного дефекта $\text{Cu(II)}-\text{V(O)}-\text{Pb(IV)}$ вдоль оси a кристалла. При этом для зарядовой компенсации в структуре дефекта реализуется кислородная вакансия, а ион свинца приобретает зарядовое состояние Pb^{4+} . Согласно структуре этого центра в спектрах ЭПР наблюдается одно магнитно-неэквивалентное положение с направлением главных значений A и g тензоров $A(\text{Cu})_{zz}$ и g_{zz} параллельно оси a . Кроме этого в спектрах ЭПР обнаружена дополнительная сверхтонкая структура от одного атома свинца, плотность неспаренного электрона на котором составляет 0,061 %. Полученные данные о структуре дефекта, образующегося при вхождении примеси меди в кристалл Pb_2MoO_5 , позволили предположить, что наблюдаемое рассеяние света при направлении луча света перпендикулярном оси a может быть обусловлено коллективным эффектом от вхождения двух и четырех валентных ионов, замещающих молибден в линейной конфигурации связей $\text{Pb}-\text{O}-\text{Mo}$.

DOI: 10.15372/JSC20160405

Ключевые слова: ЭПР спектроскопия, кристаллы Pb_2MoO_5 , примесные ионы меди.

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие оптического луча с акустической волной позволяет модулировать показатель оптического преломления и тем самым выделять поляризованный свет. Материалы, на которых реализуются акустооптические свойства, объединяют широкий спектр кристаллов. К числу широко используемых акустооптических кристаллов относятся кристаллы кварца, LiNbO_3 , LiTaO_3 , TeO_2 и PbMoO_4 [1].

Кристаллы Pb_2MoO_5 обладают высокими рефрактивными свойствами и относятся к классу акустооптических кристаллов. Первая работа по изучению структуры кристалла Pb_2MoO_5 появилась еще в 1951 г. [2], в которой было показано, что кристалл имеет моноклинную ячейку с параметрами $a = 14,225$, $b = 5,789$, $c = 7,336 \text{ \AA}$ и $\beta = 114,0^\circ$. Симметрия кристалла $C2/m$. Рефрактивные параметры, измеренные в работе [3] при $\lambda = 589,3 \text{ нм}$, составили $n_x = 2,183$, $n_y = 2,197$ и $n_z = 2,319$. Исследуемые в этих работах кристаллы имели небольшие размеры и желтовато-зеленоватую окраску в зависимости от условий роста. По акустооптическим свойствам кристаллы Pb_2MoO_5 имеют лучшие характеристики среди известных кристаллов, но выращиваемые кристаллы Pb_2MoO_5 имеют трещины и включения, что затрудняет использование их на практике. Оптические свойства кристаллов Pb_2MoO_5 изучались в основном с точки зрения аку-

Рис. 1. ЭПР спектр кристалла $\text{Pb}_2\text{MoO}_5:\text{Cu}^{2+}$ в плоскости a

стооптических приложений [4—7]. Собственную люминесценцию Pb_2MoO_5 изучали только при возбуждении Хе-лампой [8].

В настоящей работе выращены крупные кристаллы Pb_2MoO_5 , проведено исследование примесного состава выращенных кристаллов методом ЭПР и причин, влияющих на окраску кристаллов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы Pb_2MoO_5 выращивали методом Чохральского в условиях низких градиентов температур ($\Delta T/\Delta x < 1$ град./см) на затравках ориентированных по направлению [20-1]. Скорость вытягивания составляла 2 мм в сутки, скорость вращения 10—15 оборотов в минуту. Процесс выращивания осуществляли из платинового тигля диаметром 70 мм и высотой 120 мм на установке с весовым контролем процесса (лабораторная установка НХ-620Н). Допирование кристаллов ионами меди осуществляли добавкой в расплав 10 ppm CuO. Спектры ЭПР снимались в X -диапазоне частот на спектрометре фирмы Varian E-109, оборудованном устройством аналогово-цифрового преобразования сигнала и оригинального программного обеспечения для накопления и обработки спектров при температурах 77 и 300 К. Для расчета параметров спектров ЭПР проводили исследование угловой зависимости спектров ЭПР в трех взаимно перпендикулярных плоскостях, а затем эти зависимости спектров ЭПР обрабатывались с помощью программы [9].

Угловые зависимости спектров ЭПР снимались в трех взаимно перпендикулярных плоскостях. Для этого были выбраны три плоскости вращения — вращение в плоскости перпендикулярной оси a и две другие взаимно перпендикулярные плоскости, проходящие через ось a . При вращении кристалла в плоскости a спектры ЭПР практически не менялись. ЭПР спектр, наблюдаемый в плоскости перпендикулярной оси a , показан на рис. 1, g -фактор для спектра ЭПР в этой плоскости имел значение $g = 2,066$, а константа СТС от иона меди — $A(\text{Cu}) \sim 9$ Гс. Угловые зависимости спектра в двух других плоскостях представлены на рис. 2.

Из этих зависимостей следует, что в спектрах ЭПР для наблюдаемого центра имеется одно магнитно неэквивалентное положение. Причем главные значения g -тензора и СТВ направлены по оси a . Сверхтонкая структура спектра ЭПР обусловлена примесным атомом, имеющим два изотопа с ядерным моментом $I = 3/2$ (рис. 3).

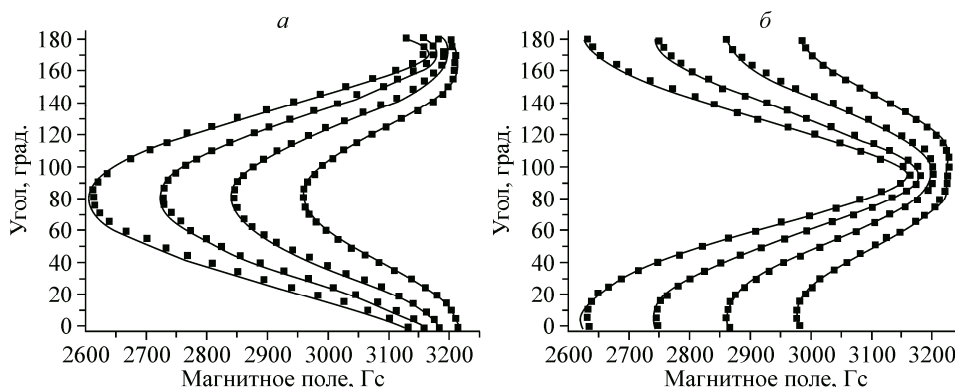
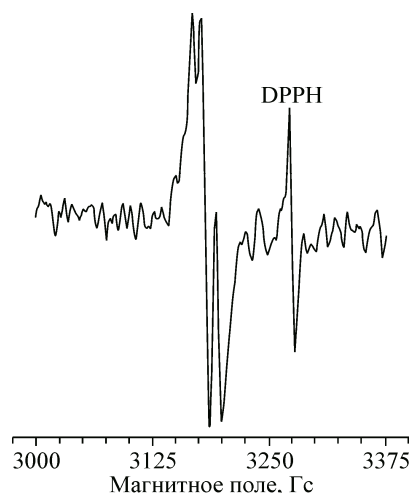


Рис. 2. Угловые зависимости спектров ЭПР кристалла $\text{Pb}_2\text{MoO}_5:\text{Cu}^{2+}$ в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, проходящих через ось a

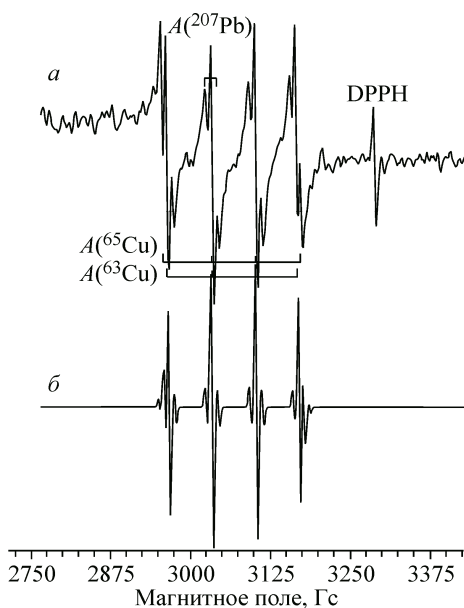


Рис. 3. Спектр ЭПР кристалла $\text{Pb}_2\text{MoO}_5:\text{Cu}^{2+}$ при направлении магнитного поля H под углом 60° к оси a в плоскости b : экспериментальный спектр (a), моделированный с помощью программы Simfonia (b)

Соотношение изотопов, рассчитанное из спектров ЭПР, составляет примерно 3:7, что соответствует соотношению изотопов ^{63}Cu и ^{65}Cu . Линии в спектрах ЭПР этого парамагнитного центра имеют полуширину $\Delta H_{1/2} = 5,6$ Гс, что позволило не только разрешить СТС от двух изотопов меди, но и проанализировать дополнительную сверхтонкую структуру от атома с ядерным моментом $I = 1/2$. Соотношение интенсивностей линии дополнительной СТС к линии спектра меди составляет 1:7, что соответствует наличию атома в структуре дефекта с естественным содержанием $\sim 22\%$ изотопа с $I = 1/2$. Таким атомом в структуре данного соединения является атом свинца. Константа СТС от атома свинца составляет величину $A(\text{Pb}) = 17,8$ Гс. Теоретически рассчитанные величины сверхтонкого расщепления при 100% локализации неспаренного электрона на атоме свинца составляют величины: $A(\text{Pb})_{\text{из.}} = 29084,9$ Гс и $A(\text{Pb})_{\text{ан.}} = 232,08$ Гс. Это означает, что спиновая плотность на атоме свинца составляет 0,061%. Расчет параметров спектра ЭПР с помощью программы [9] показал, что спектр ЭПР описывается спин-гамильтонианом:

$$H = g_x \beta H_x S_x + g_y \beta H_y S_y + g_z \beta H_z S_z + A(\text{Cu})_x S_x I(\text{Cu})_x + A(\text{Cu})_y S_y I(\text{Cu})_y + A(\text{Cu})_z S_z I(\text{Cu})_z + A(\text{Pb})_x S_x I(\text{Pb})_x + A(\text{Pb})_y S_y I(\text{Pb})_y + A(\text{Pb})_z S_z I(\text{Pb})_z$$

с параметрами: $g_{xx} = g_{yy} = 2,062$, $g_{zz} = 2,3556$, $A_{\parallel}(^{63}\text{Cu}) = 117$ Гс, $A_{\parallel}(^{65}\text{Cu}) = 125$ Гс, $A(\text{Pb}) = 17,8$ Гс. При этом g_{\parallel} и A_{\parallel} направлены по оси a , что совпадает с направлением линейной конфигурации связей $\text{Pb}-\text{O}-\text{Mo}$.

Сравнение экспериментального спектра ЭПР с рассчитанным (см. рис. 3) показывает, что на хорошо разрешенный спектр накладывается квартет линий с полушириной $\Delta H_{1/2} \sim 13$ Гс. Это может быть связано либо с наличием областей кристалла с более высокой локальной концентрацией центров, либо с искажениями структуры в локальных областях кристалла, обусловленными другими дефектами и приводящими к уширению линий ЭПР.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с данными работы [10] на рис. 4 представлен фрагмент структуры кристалла Pb_2MoO_5 . Поскольку направление главных значений g_{\parallel} и $A_{\parallel}(\text{Cu})$ в структуре кристалла

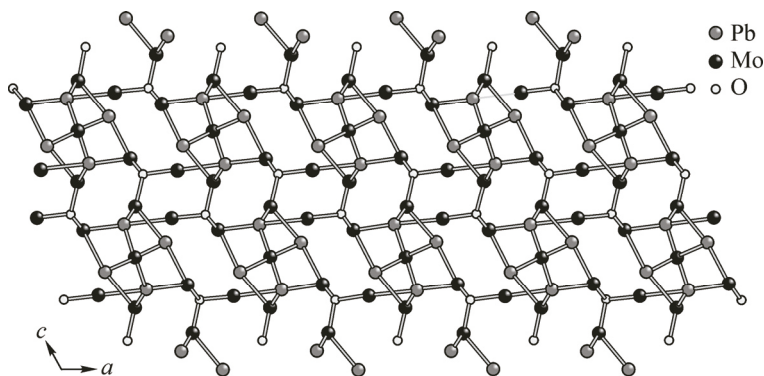
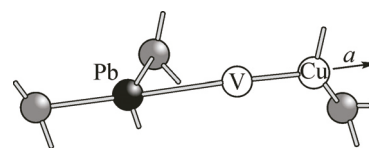


Рис. 4. Фрагмент структуры кристалла Pb_2MoO_5

Рис. 5. Предполагаемая структура дефекта, включающего ион меди Cu^{2+} .
V — кислородная вакансия



соответствует оси a , рассмотрим возможную структуру дефекта, включающего ион меди. Без глубокого анализа особенностей структуры кристалла Pb_2MoO_5 напрашивается замещение иона Pb^{2+} на ион Cu^{2+} . Ионный радиус Pb^{2+} составляет $1,26 \text{ \AA}$, Pb^{4+} — $0,76 \text{ \AA}$, ионный радиус Mo^{6+} — $0,62 \text{ \AA}$, а ионный радиус Cu^{2+} — $0,8 \text{ \AA}$.

При этом в структуре кристалла реализуются длины связей Pb—O : $2,304$, $2,457$, $2,2082$ и $2,567 \text{ \AA}$. Для молибдена в кислородных тетраэдрах реализуются связи Mo—O : $1,7677$, $1,785$, $1,786$ и $1,788 \text{ \AA}$. Если ион меди изоморфно замещает ион свинца, то расстояние до ближайшего положения свинца через две связи Pb—O и через две связи Mo—O по прямой линии составляет $5,1759 \text{ \AA}$. В этом случае невозможно объяснить наблюдаемую СТС от одного атома свинца. В случае вхождения иона меди в позицию молибдена необходимо рассмотреть зарядовую компенсацию для обеспечения электронейтральности образующегося дефекта. Дефицит заряда ($4+$) можно скомпенсировать образованием кислородной вакансии на линии Pb—O—Cu и переходом иона свинца в состояние Pb^{4+} . Такая конфигурация дефекта объясняет одно выделенное направление для главных значений g - и A -тензоров и наблюдаемое сверхтонкое взаимодействие с одним атомом свинца. В структуре такого дефекта ион меди смещается в направлении образовавшейся кислородной вакансии и может реализовать необходимое расстояние до ближайших трех атомов кислорода $\sim 2 \text{ \AA}$. Наблюдаемые значения g -факторов и констант СТС соответствуют случаю окружения иона меди в тригональной призме. На рис. 5 представлена предполагаемая структура дефекта, образующегося при вхождении иона меди в структуру кристалла Pb_2MoO_5 .

Возвращаясь к проблеме рассеяния света на предполагаемых включениях в кристаллах Pb_2MoO_5 , хотелось бы отметить некоторые его особенности. Дело в том, что рассеяние света в исследуемых кристаллах Pb_2MoO_5 наблюдается только при направлении зондирующего луча света в плоскости перпендикулярной оси a . При направлении зондирующего луча света вдоль оси a рассеяния света не наблюдается. Эффект рассеяния света возможно наблюдать на включениях, размеры которых превышают на порядок и более длину волны зондирующего света. Из этого следует, что включения или дефекты в направлении, перпендикулярном оси a , должны иметь размеры, равные или меньшие длины волны зондирующего света.

Эксперименты по просвечивающей и электронной микроскопии не обнаруживают в исследуемых кристаллах объемных включений. Поэтому остается предположить, что образующиеся протяженные цепочечные дефекты типа $\text{Pb}^{4+}\text{—V(O)—M}^{2+}$, которые в соответствии со структурой кристалла выстраиваются вдоль оси a , и являются причиной наблюдаемого рассеяния света. Такими двухвалентными примесными элементами M^{2+} могут быть ионы кальция, магния, цинка, кадмия, бария. Подобные цепочечные дефекты вдоль оси a типа $\text{Pb}^{4+}\text{—O}^{2-}\text{M}^{4+}$ могут образовать примесь углерода и кремния.

ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенные исследования методом ЭПР позволили установить структуру дефекта, образующегося при вхождении примеси меди в структуру кристалла Pb_2MoO_5 . Образующийся при вхождении примеси меди дефект имеет в структуре кристалла одно выделенное направление, соответствующее направлению линейной конфигурации связей Pb—O—Mo . Наблюдаемое сверхтонкое расщепление на одном атоме свинца дает основание предположить, что ион меди замещает в структуре кристалла ион молибдена, а не ион свинца. Для компенсации заряда и объяснения параметров СТС на меди нужно предположить, что в линейной конфигурации Pb—O—Mo при замещении иона молибдена на ион меди образуется кислородная вакансия между ионом меди и ионом свинца, а свинец находится в зарядовом состоянии Pb^{4+} . Полу-

ченные данные о структуре дефекта, образующегося при вхождении примеси меди в кристалл Pb_2MoO_5 , а также отсутствие данных о наличии объемных включений в снимках электронной микроскопии позволяют сделать вывод, что наблюдаемое рассеяние света перпендикулярно оси a является коллективным эффектом от вхождения двух и четырех валентных ионов, замещающих молибден в линейной конфигурации Pb—O—Mo .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Акустические кристаллы* / Ред. М.П. Шаскольская. – М.: Наука, 1982.
2. *Binnie W.P.* // *Acta Cryst.* – 1951. – **4**. – P. 471.
3. *Uchida N., Iwasaki H. et al.* // *Sixth Intern. Quantum Electronics Conference.* – Kyoto, Japan, 1970. – **1**. – P. 66.
4. *Uchida N., Miyazawa S., Ninomiya K.* // *J. Opt. Soc. Am.* – 1970. – **60**. – P. 1375.
5. *Mil'kov M.G., Volnyansky M.D., Antonenko A.M., Voloshinov V.B.* // *Akusticheskii Zhurnal (Acoust. J.).* – 2012. – **58**. – P. 206.
6. *Chernyatin A.Yu.* // *Proc. of SPIE.* – 2005. – **5953**. – P. 0U.1.
7. *Ohmachi Y., Uchida N.* // *J. Appl. Phys.* – 1971. – **42**. – P. 521.
8. *Folkerts H.F., Zuidema J., Blasse G.* // *Solid State Commun.* – 1996. – **99**. – P. 655.
9. *Черней Н.В., Надолинный В.А.* // *Заводская лаборатория.* – 2006. – **72**, № 2. – С. 20.
10. *Mentzen B.F., Latrach A., Bouix J., Hewat A.W.* // *Mat. Res. Bull.* – 1984. – **19**. – P. 589.