

УДК 535.37:543.429.22:539.1.07

ПРИЧИНЫ УШИРЕНИЯ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ ЭПР ИОНОВ МЕДИ В КРИСТАЛЛАХ ЛИТИЙ-ЦИНКОВОГО МОЛИБДАТА $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ **А.А. Рядун¹, В.А. Надолинный¹, А.А. Павлюк¹, С.Ф. Солодовников^{1,2}, Е.Г. Богуславский¹**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: spectr@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 31 января 2012 г.

Исследование методом ЭПР кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$, активированных ионами меди, показало, что они входят в позицию M2, в одну из трех возможных позиций как лития, так и цинка. В спектрах ЭПР меди Cu^{2+} обнаружено необычное уширение линий СТС и неэквидистантность расщеплений между ними для ориентации $H \parallel g_{zz}, A_{zz}$. В настоящей работе проанализированы возможные причины такого уширения линий СТС от ионов меди: искажение кислородного октаэдра за счет вхождения ионов меди, поправки второго порядка по теории возмущений, наложение СТС от изотопов ^{63}Cu и ^{65}Cu и влияние перераспределения заряда в кислородном октаэдре за счет того, что катионная вакансия, обеспечивающая компенсацию заряда, может находиться на разном расстоянии от иона меди. Показано, что первые три причины не объясняют наблюдаемых в спектрах ЭПР особенностей. В случае катионных вакансий, расположенных в позиции M3 и удаленных на разные расстояния от иона меди, должно происходить перераспределение заряда в кислородном октаэдре меди и наблюдаться разброс по параметрам СТС и g -фактора. Проведенные исследования в X - и Q -диапазонах частот подтвердили это предположение. Ширина линий СТС от ионов меди при записи спектров ЭПР в Q -диапазоне частот увеличилась в ~ 3 раза по сравнению с записью в X -диапазоне.

Ключевые слова: ЭПР ионов переходных металлов, кристаллы двойного молибдата, сцинтилляторы.

ВВЕДЕНИЕ

В теории магнитного резонанса достаточно подробно проанализированы причины, влияющие на ширину линий спектров ЭПР. Для растворов при замедлении подвижности парамагнитных частиц за счет увеличения вязкости среды для разных линий спектра ЭПР по-разному влияют вклады анизотропных составляющих g -, A - и D -тензоров [1, 2]. Изучено влияние обменного взаимодействия на спектры ЭПР. Если частота обмена $1/\tau$ сравнима с расщеплением между линиями в спектре ЭПР, то наблюдается уширение линий со смещением их к центру тяжести спектра вплоть до образования одиночной линии, ширина которой уменьшается с увеличением частоты обмена [1, 2]. Температурная зависимость ширины линий в спектрах ЭПР обусловлена в основном релаксационными механизмами: спин-решеточным и спин-спиновым взаимодействиями. В случае спин-решеточных взаимодействий ширина линий зависит от температуры как $1/\tau \sim T^{-7}$ (для двухфотонного рамановского механизма релаксации), либо как $1/\tau \sim e^{-\Delta E/T}$ (случай двухфотонного орбаховского механизма) [3]. Другим часто встречающимся случаем изменения ширины линии в спектрах ЭПР является динамический эффект Яна—

Теллера, что характерно для парамагнитных состояний со снятием вырождения через статический эффект Яна—Теллера [4].

В работе [5] было отмечено необычное уширение линий спектров ЭПР ионов Cu^{2+} в кристалле $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$, не зависящее от температуры. При этом ширина и положение линий СТС Cu^{2+} зависит от величины проекции ядерного магнитного момента иона меди.

В данной работе анализируются причины такого уширения линий СТС в спектрах ЭПР ионов Cu^{2+} в кристаллах $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы литий-цинкового молибдата выращивали из расплава смеси Li_2CO_3 , MoO_3 и ZnO . Так как литий-цинковый молибдат плавится с частичным разложением, $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{MoO}_4 + 2\text{ZnMoO}_4$, для устранения образования ZnMoO_4 брали избыток Li_2CO_3 и MoO_3 против стехиометрического состава в количестве 10—15 мол. %.

Оптически однородные кристаллы выращивали в условиях низких градиентов температуры (~ 1 град./см) методом Чохральского [6] на затравки, ориентированные по [100] и [010] из платинового тигля диаметром 70 и высотой 120 мм. Скорость вытягивания затравки по [100] $\sim 0,5$ мм/ч. Методом Чохральского в условиях низких градиентов температуры [6] выращены крупные (до 100 мм) оптически однородные кристаллы $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$. Для введения в структуру кристалла ионов меди в шихту добавляли определенное количество (до 0,05 %) оксида меди CuO .

Электронное состояние и положение ионов меди исследовали методом ЭПР. Спектры ЭПР снимали на автоматизированном спектрометре фирмы Varian E-109 при температурах 77 и 300 К в X - и Q -диапазонах частот.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании рентгеноструктурных исследований литий-цинкового молибдата в [7] были получены следующие данные. Состав $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0,28$) при 600 °С, точка инконгруэнтного плавления 885 °С, сингония ромбическая, пр. гр. $Pnma$, параметры решетки: $a = 5,1100(2)$, $b = 10,5070(6)$, $c = 17,6474(10)$ Å, $Z = 4$. Согласно полученным данным, в структуре $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ имеются три возможных положения ионов цинка M1, M2 и M3 (рис. 1), которые могут занимать ионы меди. При отклонении состава кристалла от стехиометрического согласно формуле $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ катионные вакансии локализуются в положениях M3 [7].

Проведенные исследования угловой зависимости спектра ЭПР ионов меди в кристалле $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ показали, что ионы меди замещают ионы цинка преимущественно в одном из трех возможных структурных положений — M2, имеют основное состояние $3d^9$ с электронным спином $S = 1/2$ и спектры ЭПР описываются спин-гамильтонианом: $\hat{H} = g_{xx}\beta H_x S_{xx} + g_{yy}\beta H_y S_{yy} + g_{zz}\beta H_z S_{zz} + A_{xx}S_x I_x + A_{yy}S_y I_y + A_{zz}S_z I_z$ со следующими параметрами: $g_{zz} = g_{\parallel} = 2,38$, $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp} = 2,06$, $A_{zz} = A_{\parallel} = 112(\pm 4)$ Гс, $A_{xx} = A_{yy} = A_{\perp} = 0$ Гс. Линии в спектре ЭПР Cu^{2+} имеют большую ширину, поэтому не удается разрешить СТС от изотопов меди ^{63}Cu и ^{65}Cu . Расчет параметров спин-гамильтониана проводили из анализа угловой зависимости спектра ЭПР с помощью программы, приведенной в работе [8]. Расчетные данные согласуются с ранее полученными в работе [9]. Ширина линии в спектрах ЭПР при $H \parallel g_{\perp}$ наиболее узкая и в X -диапазоне частот

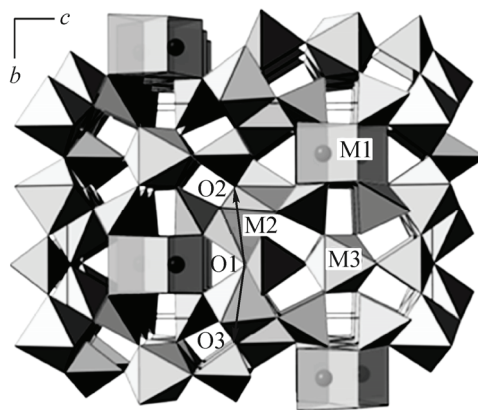


Рис. 1. Структура кристалла $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$. Стрелками показаны направления g_{zz} и A_{zz} , ($\text{O}_1\text{—O}_2$), ($\text{O}_1\text{—O}_3$) для двух магнитно неэквивалентных положений ионов меди Cu^{2+} в позиции M2

составляет 15,5 Гс. Формально $A_{\perp} \approx 1/3\Delta H$, т.е. 5,17 Гс, если нет других механизмов уширения линий спектра ЭПР. В спектрах ЭПР наблюдается два магнитно неэквивалентных положения, разориентированные на 60° (см. рис. 1). Направления главных значений g_{\parallel} и A_{\parallel} совпадают и соответствуют направлению О—М (Li, Zn)—О в кислородном октаэдре М2, а их значения характерны для октаэдрического кислородного окружения ионов меди.

Характерной особенностью наблюдаемых спектров ЭПР является зависимость ширины линии от величины угла между направлением вектора магнитного поля и главными значениями g - и A -тензоров и от проекций ядерного магнитного момента. Кроме того, вблизи главных значений A - и g -тензоров A_{zz} и g_{zz} уширение линий сопровождается и изменением расщепления между ними. Проведенные исследования при температурах 77 и 300 К показали, что наблюдаемые особенности в спектрах ЭПР — ширина линий и расщепление между ними не зависят от температуры. Такие особенности можно объяснить случайной разориентацией кислородных октаэдров, содержащих ионы меди, за счет искажения решетки другими дефектами.

Как уже говорилось выше, структура кристаллов литий-цинкового молибдата исходно допускает нестехиометрию по литию и цинку согласно формуле $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$. Поскольку ионы лития и цинка разнозарядные, это, в свою очередь, приводит к образованию катионных вакансий, локализуемых в положениях М3 [7]. Вхождение в решетку двухвалентных ионов переходных металлов большей валентности приводит к нарушению стехиометрического соотношения ионов лития и цинка, что порождает дополнительное количество катионных вакансий для обеспечения зарядовой компенсации. В предположении того, что катионные вакансии, статистически располагаясь в кристаллографических позициях М3 [7], случайным образом искажают ближайшее кислородное окружение ионов меди, нами проведено моделирование влияния такого искажения на спектры ЭПР с использованием формализма, разработанного в работе [10]. Оказалось, что в этом случае вблизи экстремумов анизотропии g -фактора и сверхтонкого взаимодействия реализуется обратная ситуация по сравнению с наблюдаемой в эксперименте. Расчет показывает, что линии СТС в малых полях для $g \sim g_{\max}$ получают наиболее уширенными. Кроме того, в данной модели механизма уширения линий спектра ЭПР такие искажения должны существенно влиять на компоненты спектра для g_{\perp} и A_{\perp} , т.е. приводить к ромбичности спектров ЭПР. В эксперименте линии в спектре ЭПР для g_{\perp} и A_{\perp} являются наиболее узкими, т.е. такая модель не объясняет экспериментально наблюдаемых особенностей в спектре ЭПР.

Одной из причин уширения линий и появления неэквидистантности расщеплений между линиями СТС от ионов меди может быть наложение спектров от двух изотопов меди ^{63}Cu и ^{65}Cu с естественной распространенностью 69,15 и 30,85 %. Оба изотопа имеют ядерный момент $I=3/2$, но слегка отличаются по константам СТС (отношение $g_n\beta_n(^{63}\text{Cu})/g_n\beta_n(^{65}\text{Cu}) = 0,935$). Моделирование спектра ЭПР для $H\parallel A_{zz}$ показало, что наложение СТС от двух изотопов дает уширение линий спектра для проекций магнитного момента $m = +3/2$ и $-3/2$ на ~ 6 Гс больше по сравнению с линиями для компонент спектра с $m = +1/2$ и $-1/2$. Но это не соответствует тому, что наблюдается в эксперименте.

Для экспериментального спектра наблюдается постепенное увеличение ширины линий СТС от ионов меди из малых магнитных полей в более высокие при одновременном уменьшении расщепления между линиями.

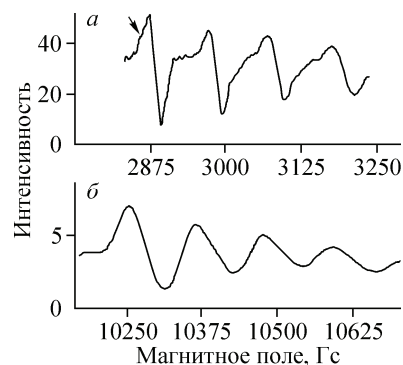
В принципе неэквидистантность расщеплений для СТС появляется и за счет поправок второго порядка по теории возмущений. Положение линий СТС от ионов меди с учетом поправок второго порядка по теории возмущений описывается выражением [11]:

$$Km + \frac{B^2}{4g\beta H_0} \left(\frac{A^2 + K^2}{K^2} \right) \{I(I+1) - m^2\} + \frac{B^2}{2g\beta H_0} \left(\frac{A}{K} \right) (2M-1)m +$$

$$+ \frac{1}{2g\beta H_0} \left(\frac{A^2 - B^2}{K^2} \right) \left(\frac{g_{\perp}g_{\parallel}}{g^2} \right)^2 \sin^2\theta \cos^2\theta \cdot m^2, \quad (1)$$

где $K = A^2\cos^2\theta + B^2\sin^2\theta$.

Рис. 2. Спектры ЭПР ионов Cu^{2+} в кристалле $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ для g_{zz} , A_{zz} в X- (а) и Q- (б) диапазонах частот



Третий член в выражении (1) для случая иона меди обращается в нуль, так как $S = 1/2$. Четвертый член вблизи экстремума с $\theta = 0$ и 90° также обращается в нуль. Второй член в выражении (1) поправок второго порядка теории возмущений также обращается в нуль, поскольку величина константы СТС $B = A_{\perp} \approx 0$, т.е. наблюдаемые особенности в спектре ЭПР для иона меди Cu^{2+} не связаны с поправками теории возмущения.

С другой стороны, наличие катионной вакансии вблизи или на удалении от кислородного октаэдра иона меди в первую очередь влияет на распределение заряда в нем и, как следствие, на значения g -факторов и констант СТС. При этом уменьшение заряда на атомах кислорода по оси Z приводит к увеличению g_{zz} с одновременным уменьшением константы СТС $A_{zz}(\text{Cu})$. Такой разброс параметров приводит к тому, что линии переходов в малых полях подвергаются меньшим возмущениям и остаются узкими (рис. 2). Линии переходов (в рамках этого квартета линий СТС) в больших полях уширяются и расстояние между ними уменьшается. Изменение расстояния между линиями СТС ионов меди приводит к тому, что смещение их положений зависит от величины и знака проекции ядерного магнитного момента. Это приводит к различному смещению линий переходов и к неэквидистантности расстояния между ними. Поэтому если провести запись спектра ЭПР в Q-диапазоне частот (35 ГГц), то в соответствии с этим предположением все линии спектра ЭПР для g_{zz} должны ушириться в несколько раз. Для проверки этого предположения были сняты спектры ЭПР при $H \parallel g_{zz}$ в Q-диапазоне частот (см. рис. 2, б). При этом ширина узких низкополевых линий СТС от Cu^{2+} для g_{max} увеличилась в 3 раза, а высокополевых линий — в 2,6 раза (см. таблицу).

Из теории спектров ЭПР следует, что для октаэдрического окружения иона Cu^{2+} (для d^9 -состояния) в случае тетрагонального искажения при увеличении значения g_{zz} должно наблюдаться уменьшение компоненты тензора сверхтонкого взаимодействия A_{zz} [3, 12] согласно выражениям:

$$g_{\parallel} = 2 - \frac{8\lambda}{\Delta_0}, \quad g_{\perp} = 2 - \frac{2\lambda}{\Delta_1},$$

$$A_{\parallel} = 2g_n\beta\beta_n \langle r^{-3} \rangle \left\{ -\chi - \frac{4}{7} - \frac{6\lambda}{7\Delta_1} - \frac{8\lambda}{\Delta_0} \right\},$$

или

$$A_{\parallel} = 2g_n\beta\beta_n \langle r^{-3} \rangle \left\{ -\chi - \frac{4}{7} + \frac{3}{7}(g_{\perp} - 2) + (g_{\parallel} - 2) \right\},$$

$$A_{\perp} = 2g_n\beta\beta_n \langle r^{-3} \rangle \left\{ -\chi + \frac{2}{7} - \frac{11\lambda}{7\Delta_1} \right\}, \tag{2}$$

Характеристики спектров ЭПР иона Cu^{2+} в кристалле $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ для $H \parallel g_{zz}$ в X- и Q-диапазонах частот

Параметр линий СТС иона Cu^{2+} для g_{zz}	Проекция ядерного магнитного момента \hat{I} иона Cu^{2+}			
	+3/2	+1/2	-1/2	-3/2
Ширина линий, Гс: 9,5 ГГц	19	19	25	28
35,5 ГГц	56	62	69	79
Расстояние между линиями, Гс: 9,5 ГГц	+3/2, +1/2	+1/2, -1/2	-1/2, -3/2	
35,5 ГГц	110, 111	107, 102	100, 100	

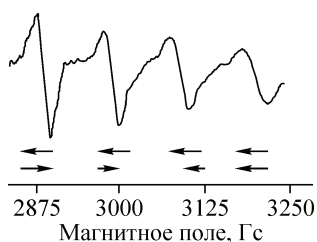


Рис. 3. Схема вкладов изменения g_{zz} и A_{zz} в смещение и уширение линий СТС иона Cu^{2+} в кристалле $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$

или

$$A_{\perp} = 2g_n\beta\beta_n\langle r^{-3} \rangle \left\{ -\chi + \frac{2}{7} + \frac{11}{14}(g_{\perp} - 2) \right\}.$$

В рамках представлений о катионных вакансиях это означает, что из-за наличия вблизи позиции иона Cu^{2+} катионной вакансии в этом направлении на атоме кислорода должно наблюдаться увеличение электронной плотности. И в зависимости от удаленности катионной вакансии будет меняться плотность заряда на атомах кислорода в направлении ZZ и, соответственно, наблюдаться вариации значений g_{zz} и A_{zz} . Наблюдаемое уменьшение расстояний между линиями СТС от меди при увеличении магнитного поля для квартета линий при g_{zz} обусловлены тем, что происходит смещение "центра тяжести" линий СТС за счет отклонения g_{zz} в сторону увеличения и, соответственно, уменьшения константы СТС A_{zz} . В итоге, для компоненты СТС в слабых полях будет минимальное смещение, а для высокополевой линии максимальное смещение в сторону слабых полей (рис. 3).

Из рассматриваемой модели уширения линий СТС ионов меди следует, что при существующем разбросе констант СТС и g -факторов переход к записи спектров ЭПР в Q -диапазон частот должен увеличивать ширину линий в ~ 4 раза (следуя выражению $h\nu = g\beta H$) за счет увеличения отклонений g -фактора в величинах единиц магнитного поля. Экспериментально переход от записи спектров ЭПР в X -диапазоне к Q -диапазону приводит к уширению линий спектра в ~ 3 раза.

Эти данные являются непосредственным доказательством наличия катионных вакансий вблизи позиции иона Cu^{2+} . Именно их случайное распределение по структуре приводит к разбросу значений g -факторов и констант СТС.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования спектров ЭПР ионов меди в кристаллах $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ в X - и Q -диапазонах частот показали, что уширение линий СТС и неэквидистантность расстояния между ними обусловлены разбросом значений констант g_{zz} и A_{zz} за счет случайного расположения катионных вакансий, которые осуществляют зарядовую компенсацию ионов меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. – М.: Химия, 1973.
2. Kivelson D. // J. Chem. Phys. – 1960. – **33**, N 4. – P. 1094 – 1106.
3. Abragam A., Bleaney B. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. – Clarendon Press Oxford. – 1970. – V.1. – P. 602 – 647.
4. Bersuker I.B. The Jahn—Teller effect. – Cambridge University Press, 2006.
5. Nadolnny V.A., Pavlyuk A.A., Ryadun A.A., Solodovnikov S.F., Solodovnikova Z.A., Zolotova E.S., Plusnin V.F., Rakhmanova M.I., Boguslavsky E.G. // Functional Materials. – 2011. – **18**, N 3. – P. 368 – 374.
6. Pavlyuk A.A., Vasiliev Ya.V., Kharchenko L.Yu., Kuznetsov F.A. Proceedings of the Asia Pacific Society for Advanced Materials APSAM-92. – Shanghai, 1992. – P. 164.
7. Solodovnikov S.F., Solodovnikova Z.A., Zolotova E.S., Yudanov L.I., Kardash T.Yu., Pavlyuk A.A., Nadolnny V.A. // J. Solid State Chem. – 2009. – **182**. – P. 1935 – 1943.
8. Черней Н.В., Надолинный В.А. // Заводская лаборатория. – 2006. – **72**. – С. 20 – 26.
9. Черней Н.В., Надолинный В.А., Павлюк А.А. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**. – С. 641 – 643.
10. Boguslavsky E.G., Prokhorova S.A., Nadolnny V.A. Development of EPR method for examination of paramagnetic complex ordering in films. In Novel methods to study interfacial layers / Eds: D. Mobius, R. Miller. – Elsevier, 2001. – P. 109 – 201.
11. Лоу В. Парамагнитный резонанс в твердых телах. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962.
12. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. – М.: Наука, 1979.