

ЭПР ИОНОВ Mo^{3+} В МОНОКРИСТАЛЛАХ ЛЮТЕЦИЕВО-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

Э. Г. ШАРОЯН, О. С. ТОРОСЯН, А. Г. ПЕТРОСЯН, Э. А. МАРКОСЯН

Исследованы спектры ЭПР ионов Mo^{3+} в лютециево-алюминиевом гранате при $\nu=9,35$ Гц и $T=77^\circ K$. Показано, что ионы Mo^{3+} изоморфно замещают ионы Al^{3+} в октаэдрической координации. Из-за большого расщепления в нулевом поле наблюдается только один переход $-1/2 \rightarrow +1/2$. Определены константы спин-гамильтониана, описывающего экспериментальные данные, а также обсуждены причины уширения сигнала ЭПР ионов Mo^{3+} в лютециево-алюминиевом гранате по сравнению с иттриево-алюминиевым гранатом.

Введение

В работах [1, 2] было обнаружено, что при выращивании монокристаллов иттриево-алюминиевого граната ($Y_3Al_2O_{12} \equiv YAlG$) и корунда (Al_2O_3) в молибденовых контейнерах при некоторых условиях имеет место вхождение ионов Mo^{3+} в решетку этих кристаллов и изоморфное замещение ими ионов Al^{3+} , находящихся в октаэдрической координации. Нами выращены монокристаллы лютециево-алюминиевого граната ($Lu_3Al_2O_{12} \equiv LuAlG$), в которых также обнаружены и подробно исследованы методом ЭПР ионы Mo^{3+} .

Методика эксперимента

Монокристаллы $LuAlG$ были выращены расплавленным методом направленной кристаллизации [3]. В качестве исходных компонент использовались окись лютеция высокой чистоты (марки ЛюО-1) и кристаллы сапфира, полученные предварительно методом Вернейля. Компоненты в стехиометрических количествах расплавлялись (для $LuAlG$ $T_{пл} = 2000 \pm 30^\circ C$) в молибденовых контейнерах в атмосфере азота с небольшим количеством водорода (15÷20%). Кристаллизация осуществлялась со скоростью 1,5÷2,0 мм/час. Полученные образцы были бесцветными, область спектральной прозрачности составляла 0,25÷6 мкм.

Спектры ЭПР были измерены на радиоспектрометре ЭПР-2 ИХФ на частоте 9,35 Гц при $T=77^\circ K$. Монокристаллы ориентировались в резонаторе ЭПР-спектрометра с помощью гониометра, вращающего кристалл вокруг двух взаимно перпендикулярных осей. Точность ориентировки монокристаллов была $\pm 12'$. Магнитные поля мерились измерителем типа ЕП-2, частота СВЧ излучения измерялась гетеродинным волномером ЧА-5.

Результаты и обсуждение

Кристаллическая структура гранатов описана в [4, 5]. Монокристаллы $LuAlG$ относятся к пространственной группе $O_h^{10} - Ia\bar{3}d$ с кубической

кристаллической решеткой; постоянная решетки исследованных нами монокристаллов при комнатной температуре — $a = 11,920 \text{ \AA}$. Ионы Al^{3+} в гранатах занимают два структурно-неэквивалентных положения: в одном ион Al^{3+} окружен октаэдром ионов кислорода O^{2-} — положения 16 (а), в другом — тетраэдром ионов кислорода — положения 24 (д). На каждой пространственной диагонали элементарной ячейки $LuAlG$ расположены по два иона Al^{3+} в октаэдрической координации: октаэдры искажены вдоль общей оси $[111]$ и повернуты вокруг нее на равные углы $\pm \alpha$ (28°) в противоположных направлениях. На осях $[001]$ $LuAlG$ попарно расположены ионы Al^{3+} в тетраэдрическом окружении, которые искажены вдоль общей оси $[001]$ и также повернуты вокруг нее на равные углы $\pm \beta$ ($\sim 15^\circ$) в противоположных направлениях. Таким образом, в элементарной ячейке $LuAlG$ имеется 8 неэквивалентных положений ионов Al^{3+} в октаэдрической координации и 6 неэквивалентных положений — в тетраэдрической координации. В случае, когда эффективный спин парамагнитного иона, замещающего ион Al^{3+} , $S < 2$, оси искажения $[111]$ и $[001]$ являются осями аксиальной симметрии, и потому два центра, находящиеся на этих осях, магнитно эквивалентны. Для ионов Mo^{3+} $S = 3/2$ и, следовательно, при изоморфном замещении ионов Al^{3+} ионами Mo^{3+} в элементарной ячейке граната имеется 4 магнитно-неэквивалентных октаэдрических положения и 3 тетраэдрических.

При произвольной ориентации монокристаллов $LuAlG$ относительно магнитного поля в интервале магнитных полей $1500 \div 3500$ э наблюдалась система из 4-х линий, что указывает на замещение ионов Al^{3+} в октаэдрических положениях. При ориентации пространственной диагонали параллельно магнитному полю один из сигналов ЭПР смещается в область максимального магнитного поля, а остальные три сливаются, так как три другие пространственные диагонали образуют с H одинаковый угол $\theta = 70^\circ 32'$. Это аналогично поведению ионов Mo^{3+} в $YAlG$. На рис. 1 при-

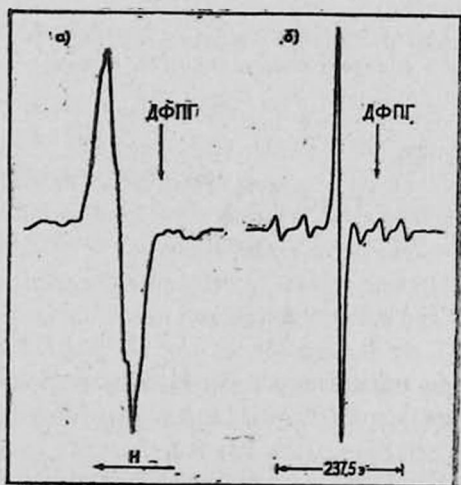


Рис. 1. Спектры ЭПР ионов Mo^{3+} в монокристаллах $LuAlG$ (а) и $YAlG$ (б) ($H \parallel z$, $T = 77^\circ K$).

ведены спектры ионов Mo в $LuAlG$ и $YAlG$ при $T=77^\circ K$ и $H \parallel [111]$. В случае узких линий (Mo^{3+} в $YAlG$) вид спектров ЭПР ионов Mo характерен. Центральная интенсивная линия обусловлена четными изотопами Mo , ядерный спин которых равен нулю; 6 компонентов СТС обусловлены нечетными изотопами Mo^{95} и Mo^{97} , ядерный спин которых $I = 5/2$. Отношение интегральных интенсивностей центральных линий к сумме линий СТС хорошо совпадает с природным распространением изотопов молибдена ($Mo^{чет} - 75\%$, $Mo^{нечет} - 25\%$).

В случае $LuAlG$ из-за уширения линии сверхтонкая структура четко не проявляется. Только крайние компоненты СТС ионов Mo разрешаются в кристаллах $LuAlG$ (рис. 1а). На рис. 2 приведены зависимости ширины центральной линии от ориентации кристалла в магнитном поле для $LuAlG$ и $YAlG$ (кривые 2, 3). При углах $\theta < 5^\circ$ для $LuAlG$ центральная линия проявляет некоторую структуру, состоящую из 7 линий, которая лучше

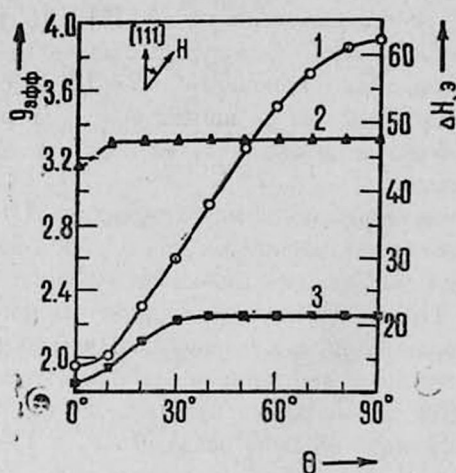


Рис. 2. Угловая зависимость $g^{эфф}$ и ширины линии ЭПР ионов Mo^{3+} в монокристаллах $LuAlG$ (переход $-1/2 \leftrightarrow +1/2$, $\nu = 9,35$ Гц, $T = 77^\circ K$).

всего разрешается при $H \parallel [111]$ (см. рис. 1а). Естественным объяснением различий спектров ЭПР ионов Mo в столь близких по структуре кристаллах, как $LuAlG$ и $YAlG$, является учет лигандной сверхтонкой структуры: у ядер Lu $I = 7/2$, $\mu = 2,9$ ядерн. магн., $Q = 5,9$ барн, в то время как у ядер Y спин, магнитный и электрический квадрупольный моменты равны нулю. Каждый ион Mo в октаэдрической координации находится на равном расстоянии ($3,34 \text{ \AA}$) от 6 ядер Lu , а при $H \parallel [111]$, поскольку все углы между направлением магнитного поля H и прямыми, соединяющими ядра Lu с ионом Mo , одинаковы ($39^\circ 10'$), все ядра Lu становятся эквивалентными в магнитном отношении. Для случая, когда энергия квадрупольного взаимодействия больше энергии взаимодействия ядерного магнитного момента Lu с магнитным полем, образованным ионом Mo , следует рассмотреть эквивалентное взаимодействие электронного спина Mo с 6 ядрами Lu

с эффективными спинами $1/2$, что приводит к расщеплению линии на 7 компонент с соотношением интенсивностей $1:6:15:20:15:6:1$. Действительно, расчетная кривая с вышеуказанным соотношением интенсивностей в предположении лоренцевой кривой с параметром $\beta=1,2$, где β есть отношение ширины линии к величине расщепления, хорошо совпадает с экспериментальной формой кривой поглощения. При $\theta > 5^\circ$ наблюдается одиночная линия: исчезновение структуры, очевидно, связано с анизотропией магнитного расщепления. Таким образом, можно заключить, что уширение линии поглощения ионов Mo в $LuAlG$, а также его расщепление при $\theta < 5^\circ$ обусловлены лигандной СТС с ядрами Lu . Возможно, некоторое уширение линии связано также и с неоднородностью направления оси симметрии $[111]$ по объему кристалла, т. е. блочностью и мозаичностью образцов. Следует отметить, что исследуемые нами образцы $LuAlG$ имели большую тенденцию к растрескиванию, чем $YAlG$.

На рис. 2 (кривая 1) приведена зависимость эффективного g -фактора от θ — угла между приложенным внешним магнитным полем H и осью аксиальной симметрии $[111]$ при частоте $9,35$ Гц. Экстремальные значения эффективного g -фактора равны: $g^{\text{эфф}}(0^\circ) = 1,960 \pm 0,005$ и $g^{\text{эфф}}(90^\circ) = 3,894 \pm 0,005$. Соотношение $g_{\perp}^{\text{эфф}} \approx 2g_{\parallel}^{\text{эфф}}$ указывает на то, что величина расщепления в нулевом поле (РНП) $2D$ много больше частоты наблюдения — $9,35$ Гц, а также что полный спин системы $S=3/2$ и что единственно наблюдаемая линия ЭПР (без учета магнитно-неэквивалентных положений), очевидно, соответствует переходу $-1/2 \leftrightarrow +1/2$. Ионом молибдена с $S=3/2$ является Mo^{3+} . Таким образом, из вышеприведенных фактов следует, что наблюдаемые нами сигналы ЭПР в $LuAlG$ обусловлены ионами Mo^{3+} , изоморфно замещающими ионы Al^{3+} в тригонально искаженных кислородных октаэдрах. В тетраэдрической координации ионы молибдена обнаружены не были. Измеренная концентрация Mo^{3+} , полученная сравнением с эталонным образцом, есть $3 \cdot 10^{17}$ ион/з.

Спектры ЭПР Mo^{3+} в $LuAlG$ без учета сверхтонкой структуры хорошо описываются спин-гамильтонианом аксиальной симметрии с $S=3/2$

$$H = D \left(S_z^2 - \frac{5}{4} \right) + g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y), \quad (1)$$

где все обозначения общепринятые.

Известно [6], что для случая, когда РНП много больше частоты наблюдения, т. е. $2D \gg h\nu$, и $S=3/2$, имеем

$$g^{\text{эфф}}(0^\circ) = g_{\parallel}, \quad g^{\text{эфф}}(90^\circ) = 2g_{\perp} \left[1 - 3/4 \left(\frac{g_{\perp}^2 H_{\perp}^2}{2D^2} \right) \right]. \quad (2)$$

Величина $g_{\perp}$ может быть определена, как было показано в работе [2], используя значение $g^{\text{эфф}}$ при угле $\theta = 35^\circ 16'$ ($\cos^2 \theta = 2/3$); тогда

$$g^{\text{эфф}}(35^\circ 16') = \sqrt{2/3 g_{\parallel}^2 + 4/3 g_{\perp}^2}. \quad (3)$$

Для ионов молибдена в $LuAlG$ при $\nu = 9,35$ Гц $g_{\parallel} = 1,960 \pm 0,005$, $g^{\text{эфф}}(35^\circ 16') = 2,76 \pm 0,01$ и из (3) получаем $g_{\perp} = 1,95 \pm 0,001$. Имея

значение $g_{\perp}$, а также $g^{\text{эфф}}(90^\circ)$ и $H_{\perp}$, с помощью соотношения (2) получаем оценочную величину РНП $|2D| = 105 \pm 85 \text{ Гц}$. Большая ошибка в определении $2D$ обусловлена, прежде всего, малой разностью $2g_{\perp} - g^{\text{эфф}}(90^\circ)$. Для определения значения $2D$ вышеописанным методом с лучшей точностью необходимы измерения при более высокой частоте, а также более точная ориентировка монокристаллов [2]. Знак константы РНП можно установить, если воспользоваться соотношением Абрагама—Прайса $2D = \lambda(g_{\parallel} - g_{\perp})$. Учитывая, что константа спин-орбитальной связи ионов Mo^{3+} $\lambda > 0$, можно заключить, что $2D > 0$.

Из спектра рис. 1а была оценена также константа СТС ионов Mo^{3+} в LuAlG , а также константа лигандной СТС, обусловленная ядром Lu при $\theta = 0^\circ$: $A_{\text{Lu}}^{\text{Mo}} \approx 143 \text{ МГц}$, $A^{\text{Lu}}(39^\circ 10') = 15 \text{ э}$.

Институт физических исследований
АН АрмССР

Поступила 15.IV.1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. S. Bagdasarov et al. Phys. Stat. Sol. (b), 46, 745 (1971).
2. E. G. Sharoyan et al. Phys. Stat. Sol. (b), 65, 773 (1974).
3. A. G. Petrosyan et al. Kristall und Technik, 10, 467 (1975).
4. S. Geller, M. Gilleo. Phys. Chem. Sol., 3, 30 (1957).
5. S. Geller, M. Gilleo. Phys. Rev., 110, 73 (1958).
6. J. E. Geusic, M. Peter, E. O. Schlz-Du Bois. Bell Syst. Tech. J., 38, 291 (1959).

Mo^{3+} իոնների էլեկտրոնային ՊԱՐԱՄԱԳՆԵՍԱԿԱՆ ՌԵԶՈՆԱՆՍԸ ԼՅՈՒՏԵՏԻՈՒՄ-ԱԼՅՈՒՄԻՆԻԱՅԻՆ ՆՈՆԱԲԱՐԻ ՄԻԱՔՏՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ

Է. Գ. ՇԱՐՈՅԱՆ, Զ. Ս. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ա. Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Է. Ա. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ

Հետազոտված են Mo^{3+} իոնների էլեկտրոնային պարամագնիսական ռեզոնանսի (էՊՌ) սպեկտրները $\nu = 9,35 \text{ Գհց}$ և $T = 77^\circ\text{K}$ դեպքում: Ցույց է տրված, որ Mo^{3+} իոնները իզոմորֆ կերպով փոխարինում են Al^{3+} իոններին օկտաէդրական կոորդինացիայում: Զերոյական դաշտում ճեղքման մեծ արժեքի պատճառով դիտվում է միայն մեկ անցում՝ $-1/2 \leftrightarrow +1/2$: Որոշված են փորձնական տվյալները նկարագրող սպին-համիլտոնիանի պարամետրերը: Քննարկված են լյուտեցիում-ալյումինային նոնաբարում Mo^{3+} իոնների էՊՌ ազդանշանի լայնացման պատճառները համեմատած իտրիում-ալյումինային նոնաբարի հետ:

EPR OF Mo^{3+} IONS IN LUTETIUM ALUMINIUM GARNET SINGLE CRISTALS

E. G. SHAROYAN, O. S. TOROSYAN, A. G. PETROSYAN, E. A. MARCOSYAN

The EPR spectra of Mo^{3+} ions in the lutetium aluminium garnet crystal at $\nu = 9,35 \text{ GHz}$ and $T = 77^\circ\text{K}$ are investigated. It is shown that Mo^{3+} ions isomorphously replace Al^{3+} ions in the octahedral sites. Due to the large zero-field splitting only the $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ transition is observed. The constants of the spin Hamiltonian which describes the experimental data are determined. Factors causing the broadening of EPR signal of Mo^{3+} ions in lutetium aluminium garnet as compared with that in yttrium aluminium garnet are discussed.