

Л. Д. БОГОМОЛОВА, Т. Ф. ДОЛГОЛЕНКО, В. Н. ЛАЗУКИН, Н. В. ПЕТРОВЫХ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В СТЕКЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ ДВА ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТА

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ V^{4+} с Cu^{2+} и Co^{2+}

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 14 IV 1972)

В работах (¹, ²) было высказано предположение, что в стеклах, содержащих одновременно два переходных элемента, один из которых Cu , V , Mn и W (П), а другой — Co , уменьшение интенсивности сигнала э.п.р. иона П при определенных концентрациях П и Co связано с процессами кросс-релаксации между спиновой системой П (с большим временем спин-решеточной релаксации) и системой, образуемой ионами Co^{2+} , имеющими в оксидных стеклах очень короткие времена релаксации, и спиновой диффузии внутри системы П.

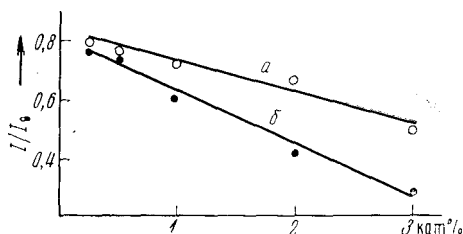


Рис. 1

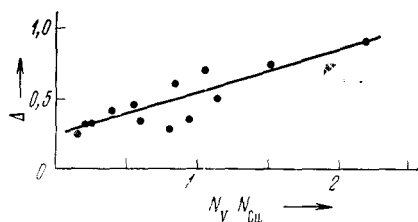


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость пиковой интенсивности компонент с.т.с. V^{4+} , соответствующих переходу с $m = -7/2$ (а) и с $m = +7/2$ (б), от концентрации CoO

Рис. 2. Зависимость суммарного количества $\Delta = (N_V + N_{Cu}) - N_{VCu}$ ионов Cu^{2+} и V^{4+} , изменивших свою валентность, от произведения $N_V N_{Cu}$ фактических концентраций этих ионов в стекле

Непосредственное измерение времен парамагнитной релаксации в неорганических стеклах, как известно, сопряжено с большими экспериментальными трудностями. Поэтому в настоящей работе сделана попытка обнаружить процесс спиновой диффузии внутри линии э.п.р. V^{4+} в оксидном стекле при $77^\circ K$ косвенным методом: исследовалась зависимость поведения отдельных компонент сверхтонкой структуры э.п.р. иона V^{4+} от содержания CoO в барийфосфатных стеклах следующего состава: 35 кат. % BaO и 65 кат. % P_2O_5 , в которые было введено сверх 100% от 0,1 до 3 кат. % CoO и 0,7 кат. % V_2O_5 .

Измерения э.п.р. выполнены на радиоспектрометре РЭ-1301 при $77^\circ K$.

На рис. 1 приведена зависимость пиковой интенсивности компоненты сверхтонкой структуры (с.т.с.) V^{4+} в параллельной ориентации с $m = +7/2$ (расположенной со стороны низких полей) и для линии с $m = -7/2$ (крайней со стороны высоких полей), откуда следует, что с ростом содержания Co , начиная с $\sim 0,25\%$ Co , наблюдается уменьшение интенсивности этих линий, примерно пропорциональное концентрации CoO (по синтезу). При этом, как видно из рис. 1, интенсивность линии с $m = +7/2$, непосредственно перекрывающейся с краем спектра Co^{2+} , убывает быстрее, чем

линии с $m = -7/2$. Это может служить доказательством того, что уменьшение интенсивности спектра э.п.р. связано с процессом спиновой диффузии внутри этого спектра.

С другой стороны, важно установить, какую роль могут играть процессы химического обмена электронами между двумя переходными элементами в стеклах. Для этого нами исследовалось взаимодействие ионов V^{4+} и Cu^{2+} , первый из которых имеет один электрон на внешней оболочке ($3d^1$), а второй — одну дырку в той же оболочке ($3d^9$). Это создает благоприятные условия для химического обмена электроном. Поведение спектров э.п.р. в стеклах, содержащих одновременно V^{4+} и Cu^{2+} , изучалось в барийфосфатных стеклах указанного выше состава.

В данном случае обмен электронами возможен по следующей схеме:



При этом, если интегральная интенсивность спектра э.п.р. V^{4+} при данной (n) концентрации V_2O_5 (по синтезу) равна N_V , а интегральная интенсивность спектра Cu^{2+} при определенной концентрации (m) CuO равна N_{Cu} , интегральная интенсивность N_{VCu} спектра, содержащего оба переходных элемента в количестве $n + m$, должна быть меньше суммы $N_V + N_{Cu}$, поскольку V^{5+} и Cu^{1+} диамагнитны. В табл. 1 приведены значения интегральных интенсивностей N_V , N_{Cu} , N_{VCu} и $N_V + N_{Cu}$ для некоторых исследованных составов*, откуда следует, что $N_{VCu} < N_V + N_{Cu}$. На рис. 2 представлена зависимость суммарного количества ионов Cu^{2+} и V^{4+} , изменивших свою валентность, т. е. провзаимодействовавших друг с другом по

Т а б л и ц а 1

Содержание (по синтезу), %		N_V, N_{Cu} или N_{VCu}	$N_V + N_{Cu}$	$(N_V + N_{Cu}) - N_{VCu} = \Delta$
V_2O_5	CuO			
2	—	$0,50 \pm 0,05$	—	—
—	2	$1 \pm 0,05$	—	—
2	2	$1,15 \pm 0,05$	$1,5 \pm 0,1$	$0,35 \pm 0,15$
—	8	$4,4 \pm 0,2$	—	—
2	8	$4,00 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,25$	$0,9 \pm 0,45$

П р и м е ч а н и е. Интегральные интенсивности выражены в относительных единицах. Оценка числа парамагнитных ионов с помощью эталонной навески $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ показывает, что интегральная интенсивность, принятая нами за 1, соответствует $\sim 10^{20}$ ион.г.

схеме (1), от произведения фактических концентраций ионов Cu^{2+} и V^{4+} , содержащихся в исходных стеклах. С точностью до ошибок измерения, количество провзаимодействовавших ионов Cu^{2+} и V^{4+} пропорционально произведению их концентраций**.

* Образцы, содержащие $m\%$ CuO , $n\%$ V_2O_5 и $m\%$ $CuO + n\%$ V_2O_5 , синтезировались одновременно, чтобы исключить влияние условий варки на соотношение различных валентных форм данного элемента. При этом не исключалась возможность некоторого сдвига равновесия между этими формами за счет введения второго переходного элемента. Однако в области сравнительно низких концентраций переходных элементов этим сдвигом, по-видимому, можно пренебречь.

** Поскольку в фосфатном стекле могут присутствовать неконтролируемые количества ванадия в форме V^{3+} , возможен обмен электронами по схеме



Такой процесс не должен вызывать изменения Δ , так как рост содержания V^{4+} происходит за счет уменьшения равного количества Cu^{2+} . С целью проверки возможности такого обмена была проведена оценка количества ионов V^{4+} в некоторых образцах с различным содержанием Cu^{2+} путем двойного графического интегрирования фиксированного участка спектра V^{4+} , не перекрывающегося со спектром Cu^{2+} . Хотя такой метод несколько некорректен, грубо можно показать, что изменение концентрации V^{4+} пропорционально $1/2\Delta$, т. е. что электронный обмен по схеме (2) вносит незначительный вклад по сравнению с процессом (1).

На рис. 3 приведены спектры э.п.р. V^{4+} , Cu^{2+} и спектр для образца, содержащего V_2O_5 и CuO одновременно. Спектр э.п.р. V^{4+} описывается аксиальным спин-гамильтонианом с параметрами $g_{\parallel} = 1,92$, $g_{\perp} = 1,98$, $A_{\parallel} = 177 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $A_{\perp} = 60 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; для Cu^{2+} $g_{\parallel} = 2,42$, $g_{\perp} = 2,06$, $A_{\parallel} = 125 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Как следует из рис. 3, наряду с изменениями, которые претерпевает интегральная интенсивность спектров э.п.р. V^{4+} , введение CuO (в количестве 2%) приводит к уширению компонент его с.т.с.

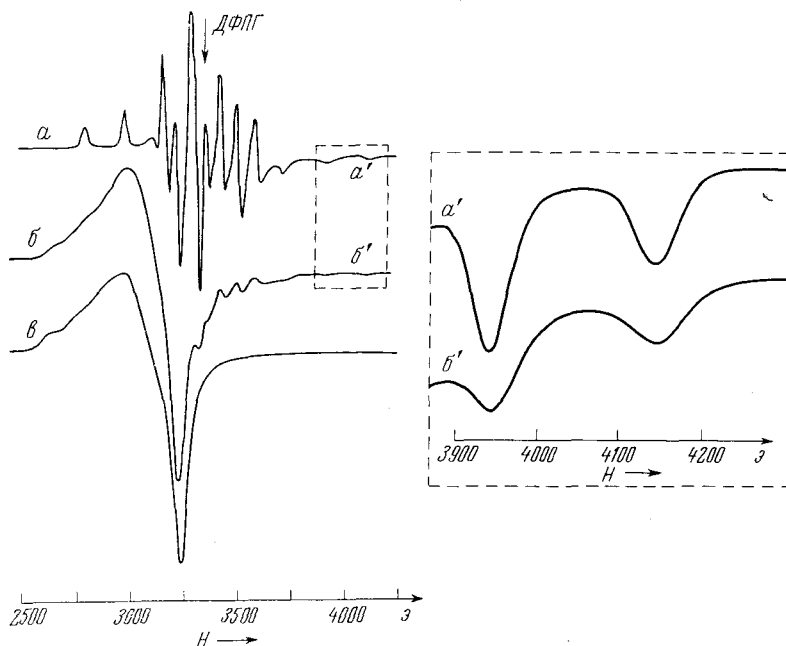


Рис. 3. Спектры э.п.р. при азотной температуре: $a - V^{4+}$ (1 вес. % V_2O_5 по синтезу); $b - V^{4+} + Cu^{2+}$ (1 вес. % V_2O_5 + 2 вес. % CuO); $в - CuO$ (2 вес. % CuO). Масштаб по вертикали сохранен

На рис. 4 представлена ширина компоненты с.т.с. V^{4+} , соответствующей переходу с $m = -7/2$, в зависимости от суммарной концентрации ионов V^{4+} и Cu^{2+} , присутствующих в данном стекле. На рис. 4 нанесена также ширина той же линии в образцах, содержащих только V^{4+} (без Cu^{2+}), в зависимости от концентрации V^{4+} . Видно, что с ростом концен-

Т а б л и ц а 2

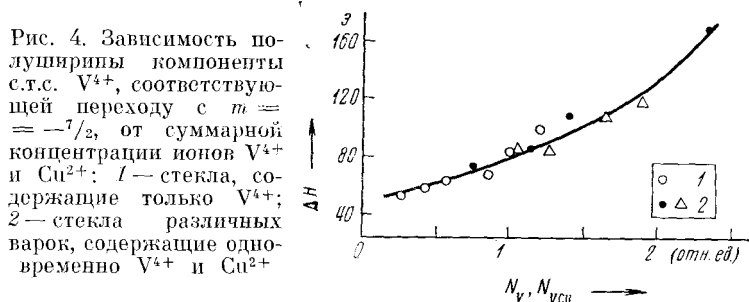
№№ п.п.	Содержание (по синтезу), %		N_V, N_{Cu} или N_{VCu}	ΔH , э	g-Фактор
	V_2O_5	CuO			
1	10	—	$3,73 \pm 0,2$	250	1,97
2	—	10	$4,95 \pm 0,2$	180	2,18
3	10	10	$7,6 \pm 0,4$	290	2,08

трации V^{4+} или $V^{4+} + Cu^{2+}$ ширина указанной компоненты с.т.с. растет, при этом как для медьсодержащих, так и для стекол, содержащих только ванадий, данные ложатся практически на одну линию.

Представляет интерес исследовать природу взаимодействия ионов Cu^{2+} и V^{4+} в области концентраций, при которых осуществляются обменные взаимодействия. В образцах № 1 и 2 (табл. 2) наблюдаются обменно су-

женные одиночные линии э.п.р. ионов V^{4+} и Cu^{2+} соответственно. В образце № 3, содержащем оба переходных элемента, также наблюдается одиночная линия э.п.р. Сравнение параметров $g_{эф}$ и ΔH для всех трех образцов показывает, что между ионами Cu^{2+} и V^{4+} происходит взаимодействие, которое приводит к обменному уширению линий э.п.р.

Измерения э.п.р. в области высоких концентраций окислов переходных элементов представляют большой практический интерес в связи с возрас-



тающим применением полупроводниковых стекол в промышленности и необходимостью выяснения механизмов их электропроводности, однако они мало надежны (^{1, 2}). В связи с этим заметим лишь, что введение в стекло, содержащее 20 вес. % V_2O_5 , окиси меди в количестве 10 вес. % приводит к резкому увеличению его электрического сопротивления ($\lg \rho$ меняется от 12 до 15,7), при этом интегральная интенсивность спектра падает более чем в 10 раз, а эффективное значение g -фактора изменяется от 1,96 до 2,06. Значит, уменьшение электропроводности ванадийсодержащих стекол при введении в них меди, скорее всего, обусловлено уменьшением концентраций донорной примеси V^{4+} , но не только вследствие химического обмена, так как значение $g_{эф}$ указывает на существование обменного взаимодействия между V^{4+} и Cu^{2+} , т. е. на возможность образования близких пар $V^{4+} - Cu^{2+}$, которые, по-видимому, не участвуют в электропроводности, а обнаруженное слишком резкое уменьшение интегральной интенсивности спектра свидетельствует о возникновении кластеров V^{4+} .

Таким образом, из полученных нами результатов следует, что в стеклах, содержащих два переходных элемента, могут происходить процессы взаимодействия самой различной природы.

Авторы выражают благодарность Н. Ф. Шаповаловой за синтез образцов.

Научно-исследовательский институт ядерной физики
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Д. Богомолова, В. Н. Лазукин, Н. В. Петровых, ДАН, 181, № 2 (1968). ² Л. Д. Богомолова, В. Н. Лазукин, Н. В. Петровых, ДАН, 185, № 3 (1969).