УДК 537.635+537.9

DOI: 10.18384-2310-7251-2018-2-45-50

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ $^{95}\text{Mo}^{1+}$

Жачкин В.А.¹, Тарасова В.В.²

¹ *Московский государственный областной университет
105005, г. Москва, ул. Радио, д. 10А, Российская Федерация*

² *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Российская Федерация*

Аннотация. Фосфатные стекла, содержащие 50 мол.% P_2O_5 , были синтезированы в различных окислительно-восстановительных условиях. Молибден вводился в стекло в виде малой примеси (до 1 вес.% MoO_3) с естественным содержанием его изотопов, а также методом имплантации ионов $^{95}\text{Mo}^{1+}$. Измерены оптические спектры и спектры ЭПР. Наблюдались два типа спектров ЭПР: синглетный аксиально-симметричный спектр с параметрами спин-гамильтониана: $g_{\parallel} = 1,876$, $g_{\perp} = 1,930$ и спектр со сверхтонкой структурой с параметрами: $g_{\parallel} = 1,889$, $g_{\perp} = 1,924$, $A_{\parallel} = 88 \times 10^{-4} \text{ см}$ и $A_{\perp} = 41 \times 10^{-4} \text{ см}$.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, оптические спектры, фосфатные стекла, молибден, сверхтонкая структура.

ELECTRON SPIN RESONANCE OF PHOSPHATE GLASSES IMPLANTED WITH $^{95}\text{Mo}^{1+}$ IONS

V. Zhachkin¹, V. Tarasova²

¹ *Moscow Region State University
ul. Radio 10A, 105005 Moscow, Russian Federation*

² *Lomonosov Moscow State University
Vorob'evy gory, 119991 Moscow, Russian Federation*

Abstract. Phosphate glasses containing 50 mol% P_2O_5 were synthesized in various redox conditions. Molybdenum was introduced into the glass in the form of small impurities ($\leq 1 \text{ wt } \% \text{ MoO}_3$) with a natural content of its isotopes, as well as by implanting $^{95}\text{Mo}^{1+}$ ions. Optical and electron spin resonance (ESR) spectra were measured. Two types of ESR spectra were observed: a singlet axial-symmetric spectrum with spin-Hamiltonian parameters: $g_{\parallel} = 1,876$, $g_{\perp} = 1,930$ and a spectrum with a hyperfine structure with the following parameters: $g_{\parallel} = 1,889$, $g_{\perp} = 1,924$, $A_{\parallel} = 87,5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ and $A_{\perp} = 40,5 \times 10^{-4} \text{ cm}$.

Key words: electron spin resonance, optical spectra, phosphate glasses, molybdenum, hyperfine structure.

Введение

В неорганических соединениях Мо обнаруживает валентные состояния от II до VI, при этом в стёклах Мо чаще всего присутствует в форме Mo^{6+} . В фосфатных стёклах Мо может находиться в различных валентных состояниях, обеспечивая окраску от голубой и зелёно-голубой до жёлто-коричневой в зависимости от окислительно-восстановительных условий синтеза стекла.

Цель настоящей работы заключалась в анализе оптических спектров и спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) ионов Мо в фосфатном стекле в зависимости от способа внедрения молибдена в стекло: в виде малой примеси (≤ 1 вес.% MoO_3) в шихту или имплантации ионов $^{95}\text{Mo}^{1+}$ в пластины из стекла.

Экспериментальные результаты

Из синтезированных стёкол были изготовлены полированные пластины размером $20 \times 10 \times 0,5$ мм. Пластины подвергались облучению ионами $^{95}\text{Mo}^{1+}$.

Оптические спектры в интервале длин волн от 300 до 1200 нм были измерены до и после имплантации с помощью спектрофотометра SP-8.

На рис. 1 показан оптический спектр (1) от стекла Р-50 (50 мол.% P_2O_5), окрашенного в коричневый цвет. В спектре видно интенсивное поглощение со стороны коротковолновой части спектра, наклонно спадающее от 300 к 1200 нм, на котором явно выражены довольно узкие полосы при 380 и 460 нм и слабый перегиб в области от 650 до 730 нм, быстро спадающий в сторону больших длин волн. В зелёно-голубом стекле (рис. 1, спектр 2) наблюдается одна широкая полоса с максимумом при 720–730 нм.

Рис. 1. Оптические спектры поглощения стекла Р-50, содержащего 1 вес.% MoO_3 .

В принципе, спектр ЭПР Мо в фосфатном стекле должен иметь сложную форму, обусловленную тем, что у Мо существует несколько стабильных изотопов, из

них два ^{95}Mo и ^{97}Mo имеют ядерный магнитный момент (спин ядра равен $I = 5/2$), взаимодействие с которым неспаренного электрона Mo приводит к появлению сверхтонкой структуры. Из всех валентных форм Mo только две, а именно Mo^{3+} и Mo^{5+} дают спектры ЭПР при комнатной температуре [1; 2]. Сигнал ЭПР Mo^{5+} виден как в коричневом, так и в зелёно-голубом образцах для стекла Р-50. Коричневое стекло получается при варке в восстановительных условиях. В нём присутствуют, по-видимому, низшие валентные формы молибдена, а также коллоидные частицы металлического Mo.

Сигнал ЭПР Mo^{5+} в коричневом образце Р-50 с природным содержанием изотопов молибдена приведён на рис. 2.

Рис. 2. Спектр ЭПР Mo^{5+} с естественным содержанием изотопов Mo в коричневом образце Р-50, содержащем 1 вес.% MoO_3 (сплошная линия – экспериментальный спектр, кружки – расчётный спектр).

Он представляет собой синглетную линию с осевой анизотропией и с параметрами $g_{\parallel} = 1,879$ и $g_{\perp} = 1,929$. Так как содержание магнитных изотопов ^{95}Mo и ^{97}Mo составляет всего 25% от полного содержания Mo, для этого спектра характерна большая ширина линий ($\Delta H_{\parallel} = 54$ Гс, $\Delta H_{\perp} = 32$ Гс) и, как следствие, отсутствие следов СТС. График отражает лишь аксиальную анизотропию спектра.

Большинство исследователей интерпретируют спектр Mo^{5+} в предположении аксиальной симметрии (C_{4v}), соответствующей тетрагонально сжатому октаэдру, в котором одна связь (молибденильная) много короче остальных, при этом основным состоянием иона Mo является уровень $|xy\rangle$.

На рис. 3. изображён сигнал ЭПР Mo^{5+} в зелёно-голубом образце Р-50 с природным содержанием изотопов молибдена.

Рис. 3. Спектр ЭПР Mo^{5+} с естественным содержанием изотопов Мо в зелено-голубом образце Р-50, содержащем 1 вес.% MoO_3 (сплошная линия – экспериментальный спектр, кружки – расчётный спектр).

На этом графике слева от интенсивной синглетной линии, очень близкой по параметрам аналогичной линии в коричневом образце, но с существенно меньшей шириной, видны дополнительные линии. Их положение и форма хорошо соответствуют первым двум линиям СТС в спектре образца Р-50, имплантированном ионами $^{95}\text{Mo}^{1+}$ (см. рис. 4). Такие же следы СТС наблюдались и в коричневых образцах Р-50 с природным содержанием изотопов молибдена, выдержанных на воздухе при комнатной температуре в течение 1-го года.

На рис. 4 приведён спектр ЭПР Mo^{5+} в образце Р-50, имплантированном ионами $^{95}\text{Mo}^{1+}$.

Рис. 4. Спектр ЭПР Mo^{5+} со сверхтонкой структурой в образце Р-50, имплантированном ионами $^{95}\text{Mo}^{1+}$ (сплошная линия – экспериментальный спектр, кружки – расчётный спектр).

Этот спектр со сверхтонкой структурой описывается спин-гамильтонианом:

$$\hat{H} = g_{\parallel} \beta H_z \cdot S_z + g_{\perp} \beta (H_x \cdot S_x + H_y \cdot S_y) + A_{\parallel} \cdot S_z \cdot I_z + A_{\perp} (S_x \cdot I_x + S_y \cdot I_y),$$

где применены стандартные символы. Вполне логично приписать его имплантированным ионам ^{95}Mo . Параметры спин-гамильтониана $g_{\parallel}$, $g_{\perp}$, $A_{\parallel}$ и $A_{\perp}$, определённые путём моделирования экспериментального спектра по нашей программе [3] для случая двухосной анизотропии молибденового комплекса, равны:

$$S = 1/2, I = 5/2, g_{\parallel} = 1,889 \pm 0,002; g_{\perp} = 1,924 \pm 0,005; A_{\parallel} = (88 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \\ \text{и } A_{\perp} = (41 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

Найденные значения параметров спин-гамильтониана для спектров ЭПР со сверхтонкой структурой от имплантированных ионами $^{95}\text{Mo}^{1+}$ образцов Р-50 позволяют допустить, что ионы $^{95}\text{Mo}^{5+}$ в процессе имплантации также образуют комплексы аксиальной симметрии (C_{4v}) в виде тетрагонально сжатых октаэдров.

Заключение

Установлено, что в спектрах ЭПР ионов молибдена, вводимых в шихту фосфатного стекла, содержащую 50 мол.% P_2O_5 в виде примеси 1 вес.% MoO_3 , доминирует синглетная резонансная линия от аксиально симметричного кислородного комплекса молибдена с параметрами: $g_{\parallel} = 1,876$, $g_{\perp} = 1,930$. Имплантация ионов $^{95}\text{Mo}^{1+}$ ($S = 1/2$, $I = 5/2$) в это же фосфатное стекло позволила наблюдать спектр ЭПР ионов $^{95}\text{Mo}^{5+}$ со сверхтонкой структурой. Методом моделирования спектра найдены его параметры, равные: $g_{\parallel} = 1,889$; $g_{\perp} = 1,924$; $A_{\parallel} = 88 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $A_{\perp} = (41 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Такие значения параметров позволяют сделать вывод, что ионы молибдена в исследованных фосфатных стёклах образуют кислородные комплексы аксиальной симметрии в виде тетрагонально сжатых октаэдров.

Статья поступила в редакцию 29.04.2018 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рядун А.А., Надолинный В.А., Павлюк А.А. Влияние фотовозбуждения на спектры ЭПР кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$, отожжённых в атмосфере CO_2 . // Материалы XVIII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». Краснодар. 2012. С. 44–47.
2. Ивановская М.И., Котиков Д.А. О структуре плёнок MoO_3 , полученных электрохимическим методом // Вестник Белорусского государственного университета. Серия 2. Химия. Биология. География. 2007. № 1. С. 3–9.
3. Богомолова Л.Д., Жачкин В.А. Температурная зависимость спектральных параметров ЭПР ионов Cu^{2+} в оксидных стёклах // Вестник Московского государственного областного университета. Серия Физика-математика. 2006. № 2. С. 40–48.

REFERENCES

1. Ryadun A.A., Nadolinnyi V.A., Pavlyuk A.A. Vliyanie fotovozbuzhdeniya na spektry EPR kristallov $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$, otzhzhonnykh v atmosfere CO_2 [Effect of photoexcitation on the ESR spectra of $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystals annealed in the CO_2 atmosphere]. In: *Materialy XVIII*

- Vserossiiskoi konferentsii "Optika i spektroskopiya kondensirovannykh sred"* [Proceedings of the XVIII all-Russian conference "Optics and spectroscopy of condensed matter"], Krasnodar, 2012. pp. 44–47.
2. Ivanovskaya M.I., Kotikov D.A. О структуре пленок MoO_3 , полученных электрохимическим методом [On the structure of MoO_3 films obtained by an electrochemical method]. In: *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya* [The Bulletin of Belarusian State University. Series 2. Chemistry. Biology. Geography], 2007, no. 1, pp. 3–9.
 3. Bogomolova L.D., Zhachkin V.A. Temperaturная зависимость спектральных параметров EPR ионов Cu^{2+} в оксидных стеклах [The temperature dependence of the spectral parameters of EPR of Cu^{2+} ions in oxide glasses]. In: *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Seriya Fizika-matematika* [Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics], 2006, no. 2, pp. 40–48.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Жачкин Владимир Арефьевич – доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики Московского государственного областного университета;
e-mail: V_Zhachkin@mail.ru;

Тарасова Валентина Васильевна – кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры атомной физики Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова;
e-mail: vvtarasova2012@gmail.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vladimir A. Zhachkin – Doctor in Physical and Mathematical Sciences, professor at the Department of General Physics, Moscow Region State University;
e-mail: V_Zhachkin@mail.ru;

Valentina V. Tarasova – PhD in Physical and Mathematical Sciences, assistant at the Department of Atomic Physics, Lomonosov Moscow State University;
e-mail: vvtarasova2012@gmail.ru

ПРАВИЛЬНАЯ ССЫЛКА НА СТАТЬЮ

Жачкин В.А., Тарасова В.В. Электронный парамагнитный резонанс фосфатных стёкол, имплантированных ионами $^{95}\text{Mo}^{1+}$ // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-математика. 2018. № 2. С. 45–50.
DOI: 10.18384/2310-7251-2018-2-45-50.

FOR CITATION

Zhachkin V.A., Tarasova V.V. Electron spin resonance of phosphate glasses implanted with $^{95}\text{Mo}^{1+}$ ions. In: *The Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics*. 2018. no. 2. pp. 45–50.
DOI: 10.18384/2310-7251-2018-2-45-50.