

УДК 548 : 537.611
© 1990

ЭПР И СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ УРАНА В МОНОКРИСТАЛЛАХ CaMoO_4

*Р. А. Байкова, В. Н. Ефимов, И. Н. Куркин,
В. И. Шленкин*

Выполнено исследование монокристаллов CaMoO_4 , активированных ураном, методами ЭПР и электронного спинового эха. Значения g -факторов и данные по спин-решеточной релаксации позволили интерпретировать наблюдаемый спектр ЭПР как U^{6+} в позиции Mo^{6+} .

В работе [1] приведены результаты исследования спектра ЭПР в кристаллах CaMoO_4 , активированных ураном. Наблюдавшийся в ней спектр ЭПР аксиальных центров был приписан иону U^{3+} в позиции Ca^{2+} , однако отмечалось, что из-за недостаточной интенсивности сигнала ЭПР не удалось измерить время спин-решеточной релаксации (СРР) и наблюдать сверхтонкую структуру спектра ЭПР. Отсутствие этих данных не позволило выполнить надежную интерпретацию наблюдаемого спектра ЭПР.

В настоящей работе для исследования монокристаллов CaMoO_4 , активированных ураном, использовалась более чувствительная аппаратура как для регистрации спектра ЭПР (спектрометр марки THN-251 фирмы «Thomson», Франция), так и для измерений времен спин-решеточной релаксации (спектрометр электронного спинового эха). Новые экспериментальные результаты позволили сделать более определенные выводы о структуре и свойствах центра ЭПР, наблюдаемого в CaMoO_4 , активированном ураном.

На рис. 1 приведен спектр ЭПР образца $\text{CaMoO}_4 + \text{U}$. Видно, что спектр ЭПР имеет сверхтонкую структуру (СТС), характерную для изотопа U^{235} , имеющего ядерный спин $=7/2$ и естественную распространенность 0.71%. Таким образом, наблюдаемый спектр ЭПР в монокристалле $\text{CaMoO}_4 + \text{U}$ несомненно принадлежит урану. Приведем значения параметров спин-гамильтониана

$$g_{\parallel} = 0.82 \pm 0.002, \quad g_{\perp} = 1.8 \pm 0.004, \quad A_{\parallel} = 45.1 \text{ Гс} \equiv 17.3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}. \quad (1)$$

Времена спин-решеточной релаксации T_1 измерялись на частоте ~ 9.4 ГГц в ориентации $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{C}$. В диапазоне 1.5—4.2 К для измерения T_1 применялась аппаратура электронного спинового эха, аналогичная описанной в работе [2]. При этом использовался метод последовательных серий. В диапазоне 7—10 К времена T_1 извлекались из релаксационного уширения линии ЭПР. Результаты измерений приведены на рис. 2.

Температурная зависимость времен T_1 хорошо описывается выражением

$$T_1^{-1} = 4T + 3.8 \cdot 10^7 \exp(-19.4 \cdot 1.44/T) + 8.6 \cdot 10^{10} \exp(-41.4 \cdot 1.44/T). \quad (2)$$

Из (2) следует, что в СРР доминируют орбаховские процессы с участием штарковских уровней с энергией

$$\Delta_1 = 19.4 \text{ см}^{-1}, \quad \Delta_2 = 41.4 \text{ см}^{-1}. \quad (3)$$

Значения g -факторов (1) и данные по штарковской структуре (3) привлечем для интерпретации исследованного спектра ЭПР. Значение g_{\perp} , отличное от нуля, говорит о том, что мы имеем дело с крамерсовым ионом, т. е. наблюдаемый центр ЭПР обусловлен либо ионами U^{3+} , либо U^{5+} . Ион U^{1+} рассматривать не будем, так как это необычная валентность для

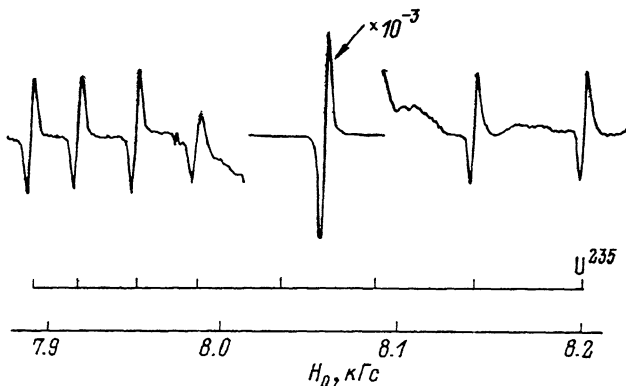
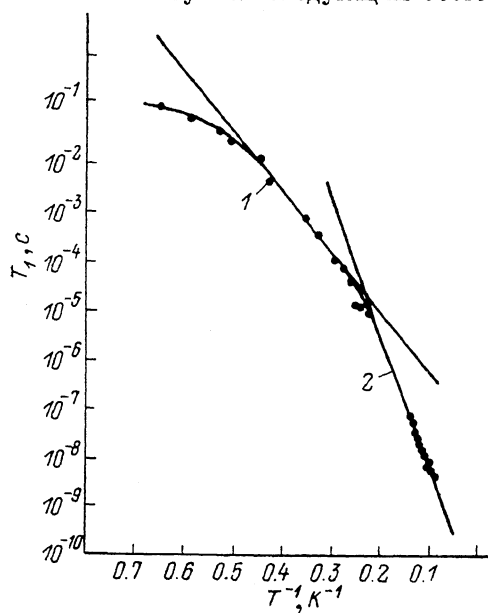


Рис. 1. Спектр ЭПР образца $CaMoO_4$ с примесью урана. $T=4.5$ К, $\nu \approx 9.4$ ГГц, $H_0 \parallel C$. Центральная часть спектра ослаблена в 10^3 раз.

урана и в кристаллах его присутствие ранее обнаружено не было [3]. Наличие в спектре ЭПР лишь магнитоэквивалентных центров и совпадение главной оси g -тензора g_{\parallel} с главной осью кристалла C свидетельствуют о том, что мы имеем дело с тетрагональным центром, активирующимся либо в позиции Ca^{2+} , либо в позиции Mo^{6+} .

Для однозначного выбора позиции центра и валентного состояния иона воспользуемся следующим обстоятельством. Одно и то же кристал-



лическое окружение создает на ионах группы актиноидов и группы редких земель очень близкие кристаллические поля. Об этом говорят близость величин g -факторов [4] и штарковских уровней для $5f$ - и $4f$ -электронов. Таким образом, можно провести сопоставление полученных для анализируемого центра g -факторов (1) и штарковской структуры (3) с данными для ионов группы редких земель, которые в кристаллах со структурой

Рис. 2. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации урана в монокристаллах $CaMoO_4$. $\nu \approx 9.4$ ГГц, $H_0 \parallel C$.

Прямые линии соответствуют второму и третьему слагаемым формулы (2). $\Delta_1=19.4$ (1), $\Delta_2=41.4$ см $^{-1}$ (2).

$CaMoO_4$ активируются в позиции Ca^{2+} и относительно которых имеются многочисленные данные ЭПР и оптики. Для U^{3+} конфигурация $5f^3$, и его мы будем сравнивать с Nd^{3+} ($4f^3$); U^{5+} ($5f^1$) будем сравнивать с Ce^{3+} ($4f^1$).

Для Nd^{3+} в $CaMoO_4$ g -фактора равны [5]

$$g_{\parallel} = 2.024, \quad g_{\perp} = 2.535, \quad (4)$$

а положение нижних штарковских уровней [6]

$$\Delta_1 = 110 \text{ см}^{-1}, \Delta_2 = 160 \text{ см}^{-1}. \quad (5)$$

Сравнивая (4) и (5) с (1) и (3), мы видим резкое отличие как g -факторов, так и положения штарковских уровней.

Для Ce^{3+} в CaMoO_4 [7]

$$g_1 = 2.985, g_2 = 1.342, \quad (6)$$

положение штарковских уровней (вычислено Шекуном [8])

$$\Delta_1 \approx 300 \text{ см}^{-1}, \Delta_2 \approx 400 \text{ см}^{-1}. \quad (7)$$

Сравнивая (6) и (7) с (1) и (3), мы опять-таки имеем очень большое расхождение как в g -факторах, так и в штарковской структуре (различия даже больше, чем при сравнении с Nd^{3+}).

Таким образом, наблюдаемый в $\text{CaMoO}_4 + \text{U}$ спектр ЭПР не может быть интерпретирован ни как U^{3+} , ни тем более как U^{5+} в позиции Ca^{2+} . Остается допустить, что этот центр ЭПР активируется в позиции Mo^{6+} . Сделать, однако, однозначный выбор между U^{3+} и U^{5+} не представляется возможным, хотя у U^{5+} величина ионного радиуса ($\sim 0.5 \text{ \AA}$) и заряд (+5) существенно ближе к Mo^{6+} (ионный радиус 0.42 \AA , заряд +6), чем у U^{3+} (ионный радиус 1.04 \AA , заряд +3). (Значения ионного радиуса взяты из работы [9]).

Таким образом, наблюдаемый центр ЭПР в кристалле $\text{CaMoO}_4 + \text{U}$ мы интерпретируем как U^{5+} в позиции Mo^{6+} . Этот вывод отличен от предположения, сделанного в работе [1]. Очень близкое расположение штарковских уровней U^{5+} в позиции Mo^{6+} (см. (3)) по сравнению с изоэлектронным Ce^{3+} в позиции Ca^{2+} (см. (7)) позволяет сделать предположение, что параметры кристаллического поля позиции Mo^{6+} значительно меньше, чем позиции Ca^{2+} .

Следует отметить еще одно обстоятельство. В других кристаллах шеллитового ряда не обнаружен описанный выше спектр ЭПР. Создается впечатление, что кристалл CaMoO_4 имеет какие-то благоприятные отличия в пользу активации пятивалентными ионами. В пользу этого предположения говорят также и другие данные ЭПР. Например, в кристалле CaMoO_4 наблюдался интенсивный спектр ЭПР от ионов Sr^{5+} [10]. Проведенные нами исследования спектров ЭПР неактивированных кристаллов CdMoO_4 , CaMoO_4 , SrMoO_4 , PbMoO_4 показали, кроме того, наличие интенсивного спектра ЭПР иона Mo^{5+} лишь в монокристаллах CaMoO_4 .

Авторы с глубокой благодарностью вспоминают А. М. Морозова, предоставившего монокристаллы для исследования.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Байкова Р. А., Куркин И. Н., Шекун Л. Я. // ЖСХ. 1969. Т. 10. № 4. С. 731.
- [2] Хмелинский В. Е., Семенов А. Г. // Свободнорадикальные состояния в химии. Новосибирск, 1972. С. 241—249.
- [3] Урсу И. Магнитный резонанс в соединениях урана. М., 1983.
- [4] Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., 1972. 672 с.
- [5] Куркин И. Н., Поткин Л. И., Самойлович М. И., Шекун Л. Я. // ЖСХ. 1965. Т. 6. № 3. С. 464—465.
- [6] Морозов А. М., Толстой М. Н., Феофилов П. П. // Опт. и спектр. 1967. Т. 22. № 2. С. 258—265.
- [7] Куркин И. Н. // Парамагнитный резонанс. Казань, 1969. В. 5. С. 31—73.
- [8] Шекун Л. Я. // Опт. и спектр. 1967. Т. 22. № 5. С. 776—787.
- [9] Каминский А. А. Лазерные кристаллы. М., 1975. 256 с.
- [10] Куркин И. Н., Чиркин Ю. К., Шленкин В. И. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 11. С. 3060—3062.