

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**ELEKTRONU PARAMAGNĒTISKĀS REZONANSES
SPEKTRU SUPERHIPERSĪKSTRUKTŪRA AR HROMU
AKTIVĒTĀ LANTĀNA OKSIHLORĪDĀ
BAKALaura DARBS**

Autors: **Haralds Ozols**

Studenta apliecības Nr.: ho17002

Darba vadītājs: lektors Dr. fiz. Andris Antuzevičs

RĪGA 2020

ANOTĀCIJA

Hroma piemaisījuma lokālā struktūra LaOCl materiālā vēl nav līdz šim raksturota.

Darbā ir sintezēta ar hromu aktivētu oksihlorīdu paraugu sērija un pētīta hroma jonu iebūvēšanās, izmantojot elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR) spektroskopijas metodi. EPR spektriem veikta skaitliska modelēšana, nosakot sistēmas parametrus, programmā MATLAB ar EasySpin paplašinājumu. Darbā apspriesti iespējamie EPR spektru superhipersīkstruktūras cēloņi saistībā ar LaOCl kristālisko struktūru.

Atslēgas vārdi: LaOCl, EPR, superhipersīkstruktūra.

ABSTRACT

Local structure of chromium impurities in LaOCl has not been characterized yet.

In this work a series of chromium doped oxychloride samples have been synthesized and characterized by electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy technique. EPR spectra have been simulated obtaining system parameters in MATLAB, using EasySpin toolbox. Possible origins of EPR spectra superhyperfine structure in relation to LaOCl crystal structure are discussed.

Key words: LaOCl, EPR, superhyperfine structure.

Saturs

ANOTĀCIJA.....	2
ABSTRACT.....	3
APZĪMĒJUMU UN SAĪSINĀJUMU SARAKSTS.....	5
IEVADS.....	6
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	7
1.1. EPR spektroskopijas apraksts.....	7
1.1.1. EPR spektroskopijas pamatprincipi.....	7
1.1.2. Elektronu Zēmaņa mijiedarbība.....	8
1.1.3. Superhipersīkstruktūra.....	10
1.1.4. Eksperimenta realizācija.....	11
1.2. LaOCl kristāliskā struktūra.....	13
2. PRAKTISKĀ DAĻA.....	14
2.1. Paraugu sintēze un XRD analīze.....	14
2.1.1. Paraugu sintēze.....	14
2.1.2. Paraugu XRD analīze.....	15
2.2. EPR mērījumu veikšana.....	17
2.3. EPR spektru modelēšana.....	18
3. REZULTĀTI.....	19
3.1. Eksperimentālie rezultāti.....	19
3.2. Modelēšanas rezultāti.....	23
4. DISKUSIJA.....	25
5. SECINĀJUMI.....	26
6. NOBEIGUMS.....	24
Literatūras saraksts.....	28
Pielikumi.....	29
1. pielikums. Spektru modelēšanā izmantotais MATLAB-EasySpin kods.....	29
2. pielikums. Easyspin programmas parametru piedzīšanas interfeiss esfit.....	30
3. pielikums. Prasībām noslēguma darbu izstrādāšanai un aizstāvēšanai LU.....	31

APZĪMĒJUMU UN SAĪSINĀJUMU SARAKSTS

Saīsinājumi

EPR elektronu paramagnētiskā rezonanse

SHFS superhipersīkstruktūra

LaOCl lantāna oksihlorīds

XRD rentgendifrakcija

Konstantes

μ_B Bora magnetons

h planka konstante

\hbar svītrotā planka konstante

Apzīmējumi

B magnētiskā lauka indukcija

I kodola spins

g g faktors, Landē faktors

IEVADS

Lantanīdu savienojumi tiek izmantoti spektroskopijā, komerciālos pielietojumos gāzu sensoros, kā arī medicīniskos pielietojumos kā luminiscējoši materiāli diagnostikā. Lantanīdi tiek lietoti tādēļ, ka šo materiālu spektroskopiskās īpašības var salīdzinoši viegli ietekmēt, materiālam pievienojot aktivatorus zemās koncentrācijās [4].

Ar elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR) spektroskopijas metodi ir iespējams pētīt sīkus punktveida defektus materiālos, kurus ar citām metodēm (piem., XRD) detektēt un raksturot nevar. Superhipersīkstruktūras (SHFS) mijiedarbība ir ievērojami vājāka nekā Zēmaņa efekts, tādēļ SHFS EPR spektrā dod mazu ieguldījumu, bieži vien SHFS sašķelšanās ir tik šaura, ka struktūra saplūst un tikai paplašina EPR līniju. Tomēr pie specifiskiem apstākļiem SHFS mijiedarbība var kļūt pietiekami spēcīga, ka to var detektēt un pētīt [10].

Darbā tika pētīts ar Cr^{3+} aktivēts LaOCl , kam tika novērots negaidīti intensīvs SHFS mijiedarbībai atbilstošs EPR spektrs.

Darba mērķis

Raksturot hroma jonu iebūvēšanos LaOCl kristāliskajā struktūrā.

Darba uzdevumi:

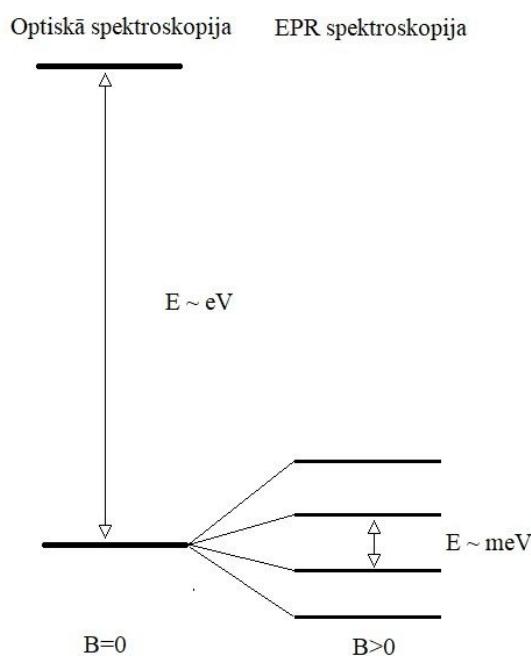
1. noteikt piemērotāko paramagnētisko zondi oksihlorīdu savienojumu raksturošanai;
2. sintezēt LaOCl paraugus ar dažādām Cr^{3+} koncentrācijām;
3. sintezēt $\text{La}_x\text{Y}_y\text{OCl}$ paraugu sēriju;
4. veikt sintezēto LaOCl paraugu XRD analīzi;
5. nomērīt sintezēto paraugu EPR spektrus;
6. modelēt un piedzīt spektra parametrus, izmantojot EasySpin programmu;
7. interpretēt un analizēt iegūtos rezultātus.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. EPR spektroskopijas apraksts

1.1.1. EPR spektroskopijas pamatprincipi

EPR spektroskopija ir metode, kas ir piemērota punktveida defektu - paramagnētisko centru - pētīšanai. Par paramagnētisko centru var saukt atomu vai molekulu vielā, kam ir vismaz viens nesapārots elektrons. Nesapāroti elektroni, kam ir savs magnētiskais moments - spins, kas, mijiedarbojoties ar ārējo magnētisko lauku, izmaina elektronu līmeņu enerģiju [2]. Shematisks salīdzinājums starp optisko un EPR spektroskopijas pētāmo elektronu līmeņu pārejām apskatāms attēlā 1.1.



1.1. att. *Shematisks salīdzinājums starp optiskajā un EPR spektroskopijā pētāmajām elektronu pārejām*

Starp elektroniem, kodoliem un ārējo magnētisko lauku pastāv mijiedarbības, kuras summatīvi var aprakstīt ar statisko spina hamiltoniāni [1]:

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{NZ} + \hat{H}_{HFI} + \hat{H}_{ZFI} + \dots \quad (1)$$

$$\hat{H}_{EZ} = \frac{\mu_B}{\hbar} \sum_k B_0^T g_k \hat{S}_k \text{ elektronu Zēmaņa efekts} \quad (2)$$

$$\hat{H}_{NZ} = \sum_i \omega_{I,i} \hat{I}_{z,i} \text{ kodolu Zēmaņa efekts} \quad (3)$$

$$\hat{H}_{HFI} = \sum_k \sum_i \hat{S}_k^T A_{ki} I_i \text{ sīkstruktūras mijiedarbība} \quad (4)$$

$$\hat{H}_{ZFI} = \sum_{S_k > 1/2} \hat{S}_k^T D_k \hat{S}_k \text{ nulles lauka mijiedarbība} \quad (5)$$

kur B_0 ir magnētiskā lauka indukcijas tenzors, g_k ir Landē faktora tenzors, \hat{S} ir elektrona spina sistēma, $\omega_{I,i}$ ir kodolu Zēmaņa frekvence, \hat{I} ir kodola spina sistēma, A ir hipersīkstruktūras tenzors un D ir nulles lauka tenzors. Indekss T apzīmē transponētu tenzoru [1].

Elektronu spina sistēmu apraksta:

$$\hat{S} = (\hat{S}_x \hat{S}_y \hat{S}_z) \quad (6)$$

un magnētiskā lauka virzienā elektrona spinam m_s projekcijas vērtība var būt $\pm 1/2$ [1].

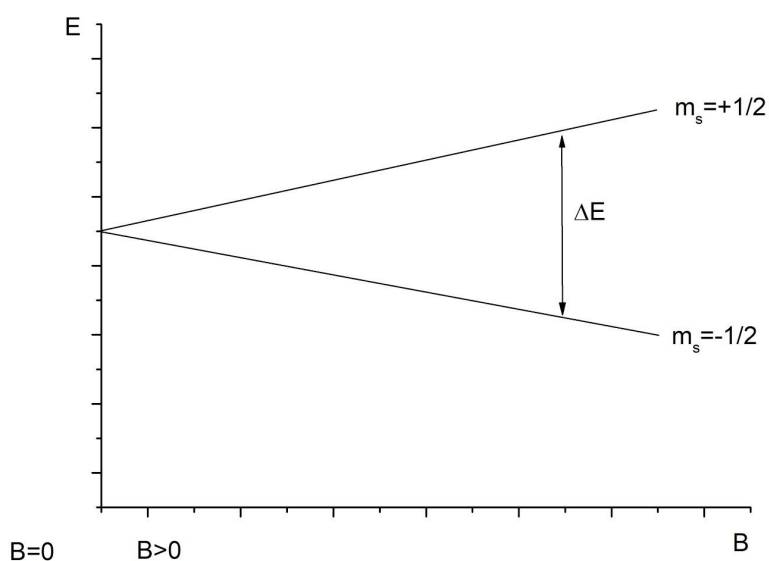
1.1.2. Elektronu Zēmaņa mijiedarbība

Elektronu Zēmaņa mijiedarbība rodas nesapārota elektrona spinam mijiedarbojoties ar ārējo magnētisko lauku [1].

Brīvam elektronam enerģijas starpību Zēmaņa sašķelšanās gadījumā var aprakstīt ar vienādojumu [1]:

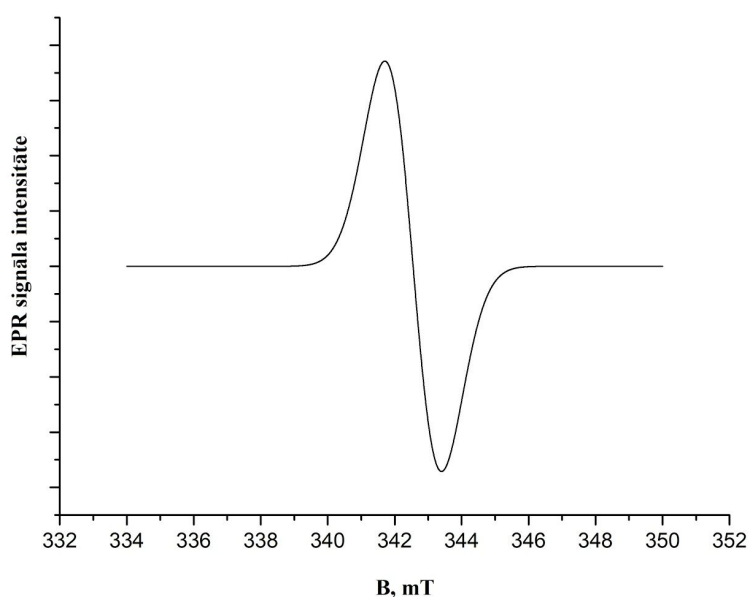
$$\Delta E = h = g_e \mu_B B \quad (7)$$

kur $g_e = 2.00231930437378(2)$ ir Landē faktors brīvam elektronam, μ_B ir Bora magnetons un B ir ārējā magnētiskā lauka indukcija. ΔE ir rezonanses nosacījums EPR mērījumā, kas arī ir ierosmes starojuma absorbcijas maksimums [1]. Shematiski enerģijas starpību, kas rodas Zēmaņa efekta rezultātā, var aplūkot attēlā 1.2:



1.2. att. Brīva elektrona enerģijas līmeņu sašķelšanās Zēmaņa efekta rezultātā

EPR mērījumā paraugi tiek ierosināti ar mikroviļņu starojumu, kas, sasniedzot rezonansi, sakrīt ar ΔE [1]. Iegūtais EPR spekts ir mikroviļņu absorbcijas spektra 1. atvasinājums, kas veidojas magnētiskā lauka modulēšanas rezultātā [7]. Piemēram, brīvam elektronam ar Landē faktoru $g_e = 2.00231$, apstarojot ar 9,6 GHz mikroviļņu starojumu, rezonanse sagaidāma pie magnētiskā lauka $B=342,55$ mT. Sagaidāmais EPR spektrs pie šādiem nosacījumiem parādīts attēlā 1.3.



1.3. att. Modelēts EPR spektrs brīvam elektronam pie ierosmes starojuma 9,6 GHz

Landē faktors nav konstante - tas var mainīties atkarībā no elektrona ieņemtās orbitāles, kā arī citiem cēloņiem. Landē faktoru atkarībā no elektrona orbitālā stāvokļa apraksta vienādojums [1]:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (8)$$

kur J ir pilnais elektrona orbitālais moments, S ir elektrona spins un L ir elektrona orbitālais moments [1].

Atkarībā no materiāla kristāliskās struktūras un citu apsvērumu dēļ Landē faktors var nebūt izotropš. Tādā gadījumā to var aprakstīt:

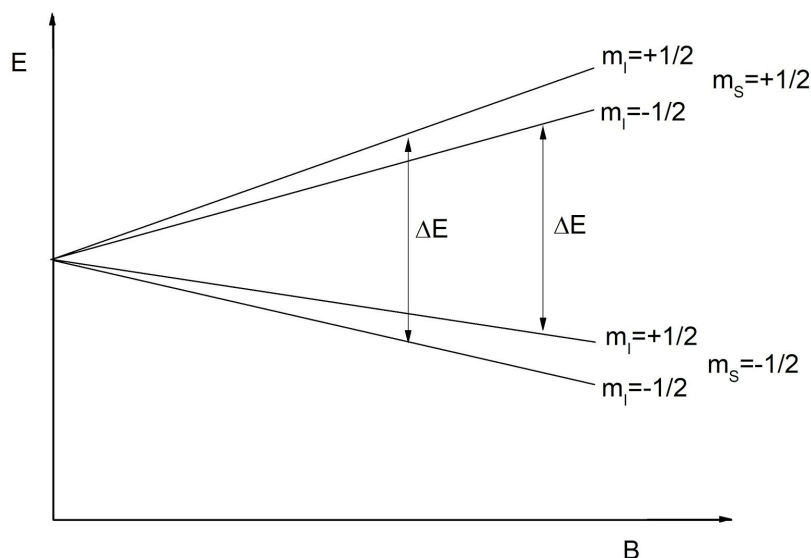
$$g = (g_x \ g_y \ g_z) \quad (9)$$

gadījumā, ja magnētiskais lauks ir virzīts z ass virzienā. Anizotropu g faktoru apraksta ar tenzoru [1]:

$$g = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (10)$$

1.1.3. Superhipersīkstruktūra

Hipersīkstruktūra ir efekts, kurā elektrona spins mijiedarbojas ar kodola spina I magnētisko momentu. Kodola magnētiskais moments rada lokālu magnētisko lauku, kas sašķel elektronu enerģijas līmeņus $2I + 1$ apakšlīmeņos, kas tālāk sašķeļas Zēmaņa efekta rezultātā [9]. Sistēmu ar kodola spinu $I = 1/2$ shematiski hipersīkstruktūras sašķelšanos var aprakstīt (skat. att. 1.4.) [2]:



1.4. att. *Shematisks hipersīkstruktūras sašķelšanās attēlojums kodola spinam $I=1/2$*

Hipersīkstruktūras gadījumā rezonances nosacījums (7) tiek koriģēts:

$$\Delta E = h = g_e \mu_B B + \sum A m_I \quad (11)$$

kur A ir hipersīkstruktūras tenzors.

Jāņem vērā arī EPR atļauto pāreju nosacījumi:

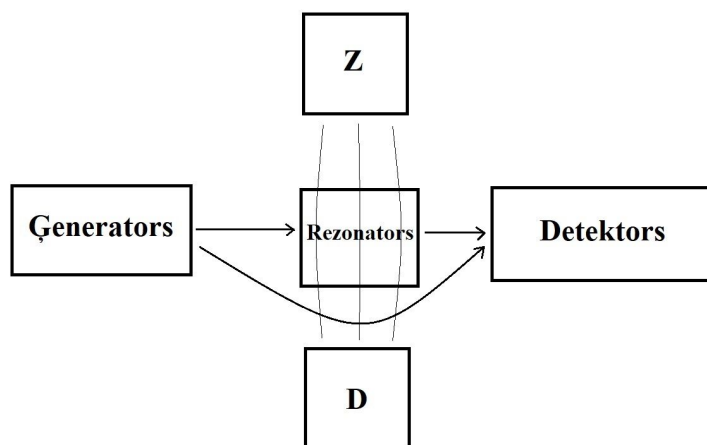
$$\Delta m_S = \pm 1 \quad \Delta m_I = 0 \quad (12)$$

Superhipersīkstruktūra veidojas, kad elektrona līmeni šķeļ ne tikai mijiedarbība ar kodola spinu, kura orbitālē elektrons atrodas, bet arī šķeļas mijiedarbībās ar apkārt esošajiem kodoliem. Gan hipersīkstruktūras, gan superhipersīkstruktūras gadījumā EPR spektrā sašķeltās līnijas atrodas vienādos attālumos cita no citas, ja kodoli ir ekvivalenti [2]. Superhipersīkstruktūrā enerģijas līmeņi tiek sašķelti $2nI + 1$ apakšlīmeņos n ekvivalentu kodolu klātbūtnē [1].

1.1.4. Eksperimenta realizācija

EPR spektrometram ir četras galvenās daļas: elektromagnēta spoles, signāla ģenerators, rezonators un detektors (skat. att. 1.5) [2]. Kopā iekārta nodrošina nepieciešamos rezonances nosacījumus. Elektromagnēta spoles rada spēcīgu magnētisko lauku (līdz 1 T vai spēcīgāku atkarībā no iekārtas), kas nodrošina Zēmaņa efekta sašķelšanos. Signāla ģenerators emitē izvēlētas frekvences mikroviļņu starojumu, kas ierosina Zēmaņa efekta izraisītās sašķelšanās

pārejas $\Delta m_S = \pm 1$. Rezonators ir veidots tā, lai tajā veidotos elektromagnētiskie stāvviļņi. Koriģējot ierosmes starojuma frekvenci, fāzi vai rezonatora ģeometriju, var panākt, ka rezonatora centrā ierosmes starojuma elektriskā komponente E_v ir vienāda ar nulli un magnētiskā komponente B_v ir maksimāla, turklāt $B_v \perp B_0$ [2]. Detektors detektē ierosmes starojumu un starojumu, kas ir bijis caur rezonatoru, kurā ir paraugs [1].

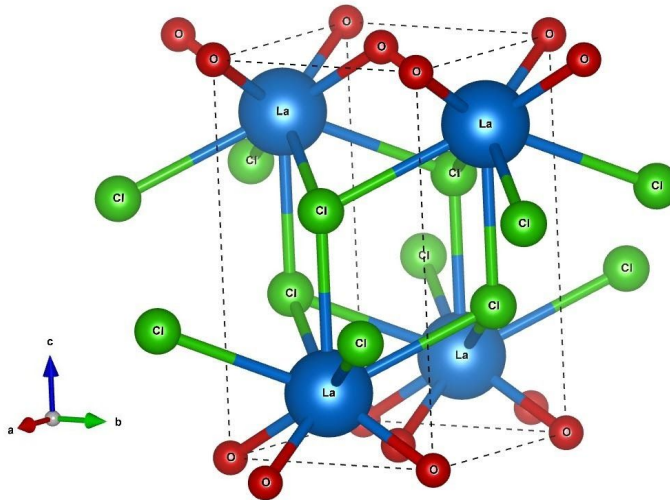


1.5. att. EPR iekārtas blokhēma

Mērāmais spektrs tiek iegūts kā absorbcijas 1. atvasinājuma spektrs. Tas tiek panākts, modulējot magnētisko lauku ar atsevišķām spolēm, kuras tipiski atrodas pašā rezonatorā. Magnētiskais lauks tiek modulēts ar frekvenci ap 100 kHz un tipiski ar modulācijas amplitūdu ap 0,2 mT, tomēr to var mainīt, lai nodrošinātu pēc iespējas labāku spektra kvalitāti. Pārāk liela modulācijas amplitūda var paplašināt spektra līnijas, un pārāk maza modulācija dod vājāku signālu. Sarežģītu spektru gadījumā absorbcijas 1. atvasinājuma spektrs atvieglo datu apstrādi un interpretāciju [2].

1.2. LaOCl kristāliskā struktūra

Izmantojot datus no datubāzes “Crystallography Open Database” un tos attēlojot programmā Vesta [8], tika iegūti dati par LaOCl kristālisko struktūru (skat.att. 1.6.) un tai atbilstošo XRD ainu.



1.6. att. LaOCl kristāliskās struktūras elementāršūna, veidota ar programmu Vesta

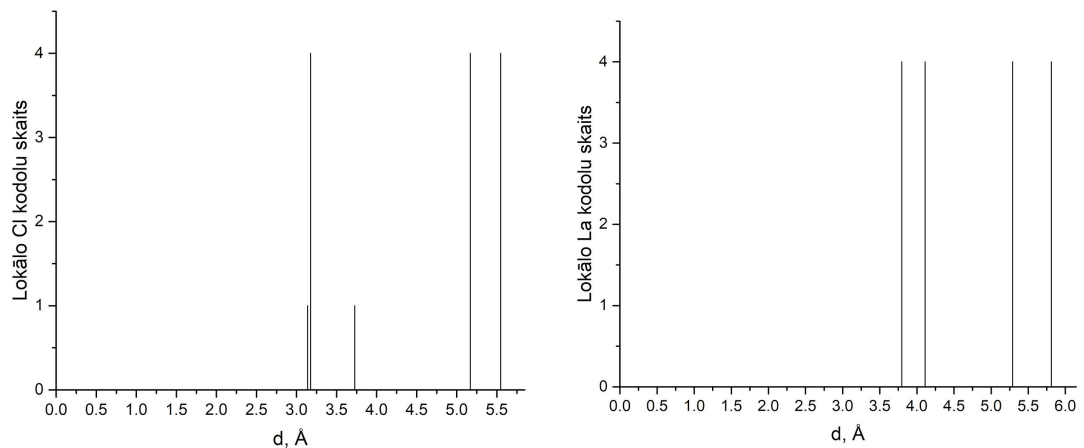
LaOCl ir tetragonāla kristāliskā struktūra ar režģa parametriem [5]:

$$a = 4,109 \text{ \AA}$$

$$b = 4,109 \text{ \AA}$$

$$c = 6,865 \text{ \AA}$$

Kristāliskajā struktūrā katrs La kodols ir ekvivalents. La kodolam apkārt esošo Cl un La kodolu attālumus var aplūkot 1.7. attēlā [5]:



1.7. att. La kodolam lokālo Cl (pa kreisi) un La (pa labi) kodolu skaits atkarībā no attāluma d no La centra LaOCl

2. PRAKTISKĀ DAĻA

2.1. Paraugu sintēze un XRD analīze

2.1.1. Paraugu sintēze

EPR pētījumam nepieciešamie paraugi tika sintezēti ar termiskās sadalīšanas metodi. Sākotnēji tika sintezēti LaOCl paraugi ar dažādiem aktivatoriem - hromu, mangānu, dzelzi, gadolīniju, varu un niķeli - ar mērķi noteikt labāko aktivatoru. Tika izvēlēts hroms.

Aktivatora īpašību pētīšanai tika sintezēti LaOCl, YOCl un šo abu materiālu cietais šķīdums ar La-Y savstarpējām koncentrācijām 0,9-0,1; 0,7-0,3 ; 0,5-0,5 ; 0,3-0,7 ; 0,1-0,9 , katram paraugam pievienojot 0,5 mol% Cr³⁺.

Lai noteiktu, kā hroma koncentrācija LaOCl ietekmē EPR spektru, tika sintezēti LaOCl:Cr paraugi ar hroma aktivatora koncentrācijām: 0,01, 0,1 un 0,5 mol%. 0,5 mol% hroma koncentrācija tupmākiem mērījumiem tika izvēlēta kā kompromiss starp EPR signāla intensitāti un pārlietu hroma savienojumu klātbūtni, kas varētu veidot citādus punktveida defektus, kas šajā darbā netiek pētīti.

Sintēzes izejvielas ir: lantāna(III) oksīds (99,99% tīrība), itrija(III) oksīds (99,99%), hroma(III) oksīds (99,9999%) un 37% sālsskābe.

Sintēzes darba gaita:

1. aprēķina nepieciešamo izejvielu masu, lai iegūtu 3 mmol parauga ar 0,5 mol% hroma koncentrāciju;
2. iesver nepieciešamās izejvielas un ieber 50 ml tilpuma vārglāzē;
3. ar uzvilkām aizsargbrillēm un aizsargcimdiem velkmes skapī vārglāzē, kurā ir iebērtas izejvielas, ar pipeti iepilina aptuveni 2 līdz 3 ml 37% HCl;
4. nodrošināt, ka telpā ir laba ventilācija un velkmes skapī ir laba velkme. Karsēšanas procesā izdalās HCl tvaiki, kas ir kodīgi un ir kaitīgi veselībai. Vārglāzi novieto uz elektriskās plītnes, karsē un maisa ar magnētisko maisītāju;
5. turpina karsēt, līdz šķīdums sāk vārīties. Ja šķīdumā vēl ir neizšķīdušas nogulsnes, tad pievieno vēl HCl, līdz nogulsnes izšķīst. Šķīdumam būtu jābūt bez nokrāsas un nogulsnēm. Ņemt vērā, ka hroma(III) oksīds nešķīst koncentrētā sālsskābē, tā ka, ja šķīdumā ir manāmas tikai neliels daudzums zaļas krāsas nogulšņu, tad pievienot papildus HCl nav nepieciešams;
6. turpina karsēt šķīdumu, līdz viss HCl ir iztvaikojis;

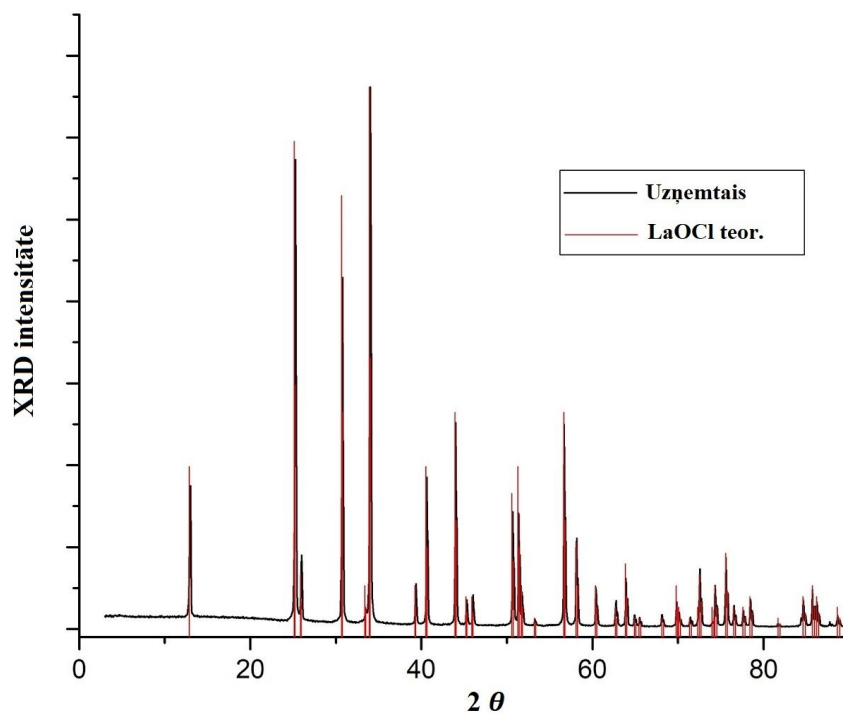
7. pēc izkarsēšanas iegūtās nogulsnes tiek sasmalcinātas piestā. Ieteicams šo soli veikt velkmes skapī;
8. samalto hlorīdu maisījumu iebērt tīģelī un tīģeli ar iebērtu cieto šķīdumu ievietot krāsniņā un karsēt divas stundas 480-720 °C temperatūrā atkarībā no parauga sastāva. Krāsniņa karsēšanas laikā ir jānovieto velkmes skapī, jo karsēšanas laikā izdalās hlora gāze, kas ir kaitīga veselībai;
9. pēc divu stundu karsēšanas ar tīģeļknaiblēm tīģeli izņemt ārā no krāsniņas un pēc tam, kad tas ir atdzisis (vēlams gaidīt vismaz 15 min, jo, izņemot tīģeli, tā temperatūra ir 720 °C, tāpēc var iegūt apdegumus, ja to aiztiek, pirms tas ir atdzisis) ar piestu un piestalu samalt cieto maisījumu pulverī.

Temperatūras, kurās jākarsē paraugi, tika uzzinātas rakstā [3]. LaOCl paraugi tika karsēti 720 °C, YOCl tika karsēts 480 °C, un La-YOCl cietie maisījumi tika karsēti 680 °C.

Tika izveidoti arī LaOCl paraugi ar ekstrēmākiem hroma piejaukuma daudzumiem - paraugs ar pēc iespējas zemu hroma koncentrāciju un paraugs ar ievērojami lielu hroma koncentrāciju. Šie paraugi tika iegūti pēc līdzīgas sintēzes darba gaitas, kā iepriekš aprakstīts, ar divām atšķirībām - šķīduma veidošanā tika pielikts trīs reizes lielāks hroma oksīda daudzums, un 6. solī, kad viss, izņemot hroma oksīdu, bija izšķīdis, ar pipeti tika pārlieta daļa no šķīduma tā, lai hroma nogulsnes paliktu sākotnējā vārglāzē. Tā kā hroma oksīda šķīdība koncentrētā sālskābē ir ierobežota, tad pārlietajā daļā rezultējoši paliek ievērojami zemāka hroma koncentrācija, bet daļā ar neizšķīdušo Cr paliek šķīdums ar paaugstinātu Cr koncentrāciju.

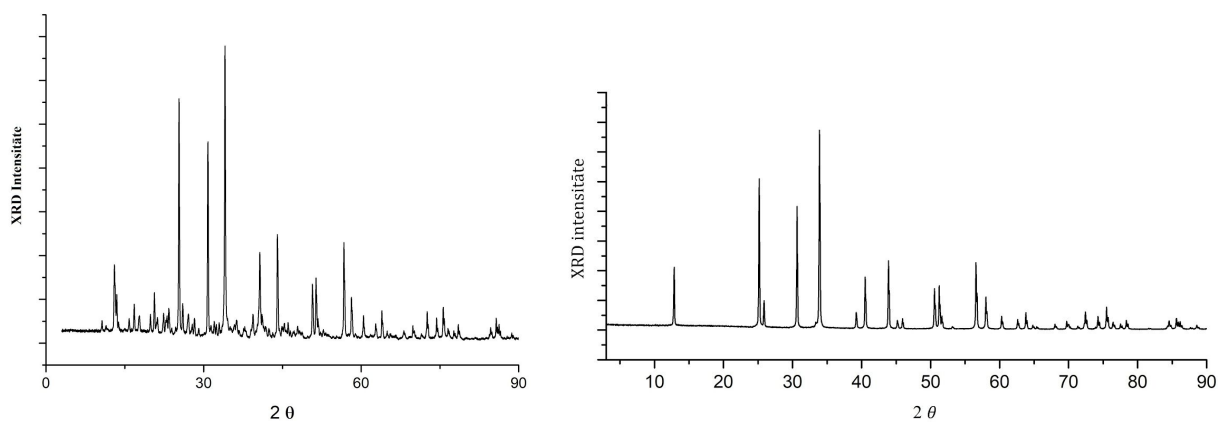
2.1.2. Paraugu XRD analīze

Lai varētu veikt korektus secinājumus EPR spektru analīzē, ir nepieciešams zināt, vai pētāmajā materiālā ir tikai tā kristāliskā fāze, kas tiek pētīta. Piemēram, kristālhidrātu savienojumu klātbūtne paraugā varētu neparedzami izmainīt EPR spektru, tāpēc visiem paraugiem tika uzņemta rentgendifrakcijas aina, lai noskaidrotu piejaukumu klātbūtni. Piemēram var apskatīt LaOCl: 0,5 mol% Cr paraugam uzņemto XRD ainu (skat. att. 2.1.).



2.1. att. LaOCl XRD aina un salīdzinājums ar teorētiskajām LaOCl kristāliskajai struktūrai atbilstošajiem pīķiem

Sākotnēji paraugi tika karsēti vienu stundu, bet XRD analizē atklājās, ka paraugos joprojām bija kristālhidrātu savienojumi, tāpēc turpmāk paraugi tika karsēti divas stundas. Divas stundas karsētiem paraugiem kristālhidrātu piejaukumi netika detektēti. Piemēru gadījumam, kad paraugā ir kristālhidrāti, var apskatīt 2.2. attēlā.



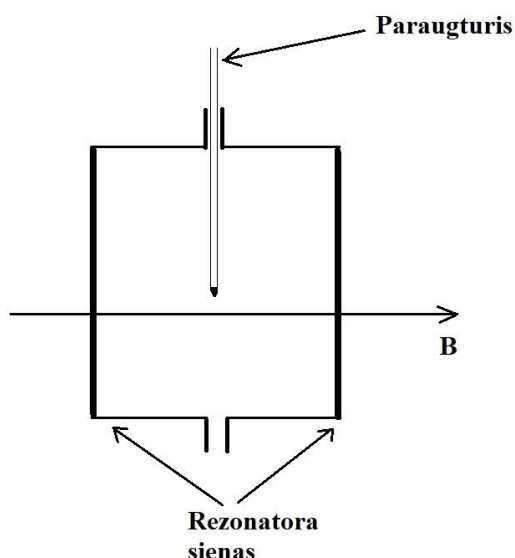
2.2. att. LaOCl:Cr XRD aina paraugam, kam tika konstatēti kristālhidrātu piejaukumi (pa kreisi) un paraugam bez detektētiem kristālhidrātu piejaukumiem (pa labi)

Jāņem vērā, ka ar izmantoto XRD iekārtu var detektēt piejaukumus, ja to koncentrācija ir ap 5% vai vairāk. Ar XRD metodi nevar detektēt sīkus piejaukumus, kas varētu ieviesties nejauši, piemēram, no nepietiekami nomazgātiem laboratorijas piederumiem.

2.2. EPR mērījumu veikšana

Darba izstrādē EPR mērījumiem tika izmantota iekārta Bruker ELEXSYS II E 500. Mērījumiem izmantots mikroviļņu starojums ar frekvenci ap 9,8 GHz.

Mērījuma veikšanai no sākuma mērāmo paraugu ieber paraugturī un paraugturī ievieto rezonatorā tā, lai paraugs būtu pēc iespējas tuvāk rezonatora centram (skat. att. 2.3.).



2.3. att. *Paraugtura atrašanās vietas rezonatorā shematisks attēlojums*

Mērījums notiek, apstarojot paraugu ar konstantas jaudas, fāzes un frekvences mikroviļņu starojumu un skenējot pa magnētiskā lauka indukcijas intensitāti B iepriekš noteiktā diapazonā.

Mērot spektrus sākotnēji tika uzņemts spektrs platā magnētiskā lauka diapazonā (aptuveni 130-500 mT) un pēc tam detalizētāks spektrs SHFS struktūrai.

2.3. EPR spektru modelēšana

EPR spektri tika modelēti ar EasySpin lietotni, kas balstās uz MATLAB programmas [6]. Modelī punktveida defekts tiek aprakstīts kā hroma jons, kas ir iebūvējies LaOCl kristāliskajā struktūrā (skat. att. 1.6.) lantāna pozīcijā. Sistēmas spins S tiek definēts kā $\frac{1}{2}$. Superhipersīkstruktūras sašķelšanos raksturo ar četrus ekvivalentus lantāna kodolu klātbūtni. EPR spektra līniju paplašināšanos raksturo ar g faktora nobīdēm atbilstoši Gausa sadalījumam. Spektra modelēšanai izveidoto EasySpin kodu var apskatīt pielikumā (skat. 1. pielikumu).

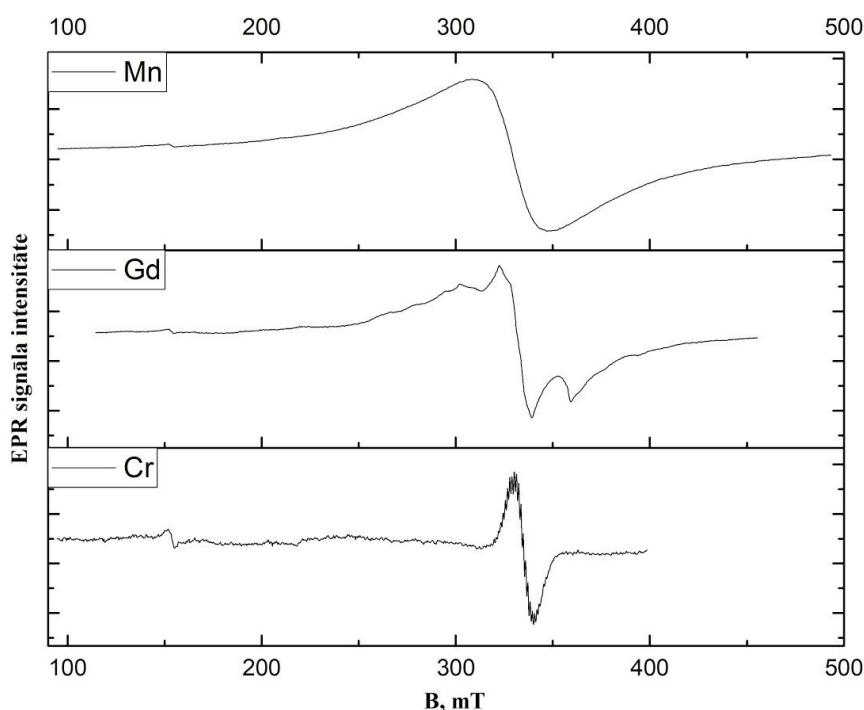
Tika apskatīts arī modelis, kurā SHFS apraksta ar piecu Cl kodolu klātbūtni.

EPR spektru modelēšana tiek veikta iteratīvā veidā. Manuāli un ar EasySpin programmā pieejamiem algoritmiem (skat. 2. pielikumu) tiek izmēģinātas dažādas parametru kombinācijas ar ko aprēķina modelēto spektru. Tiek piemeklēti parametri, ar kuriem modelētais spektrs pēc iespējas tuvāk atbilst eksperimentāli iegūtajam.

3. REZULTĀTI

3.1. Eksperimentālie rezultāti

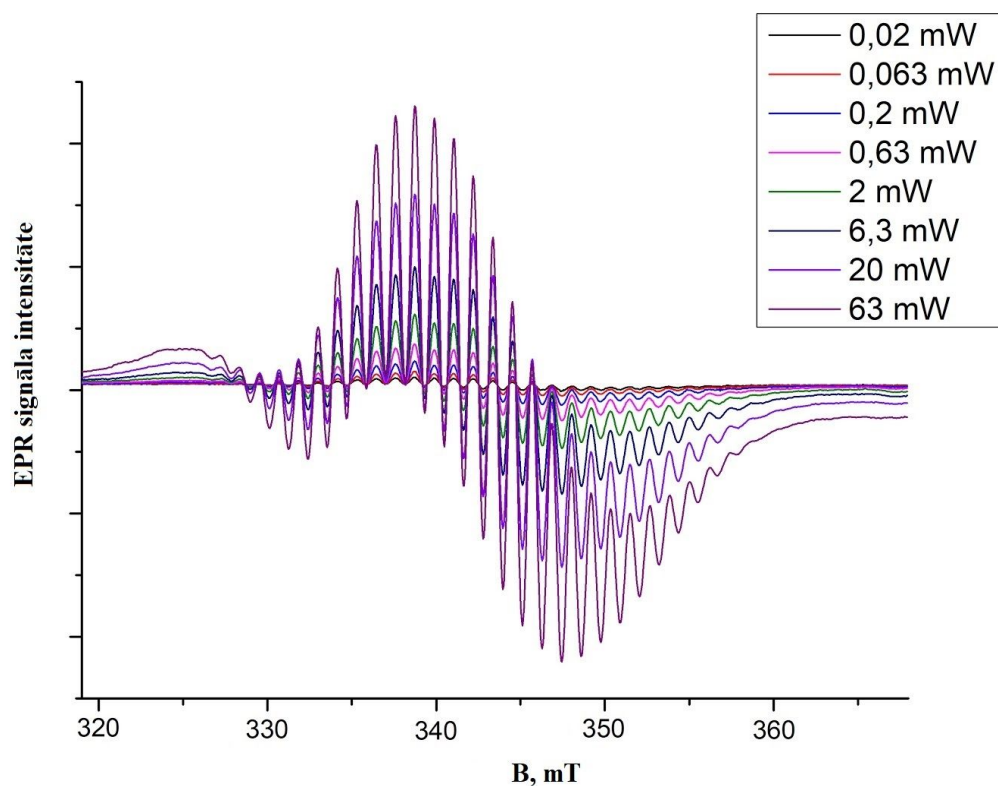
Sākumā tika apskatīti aktivatori - hroms, mangāns, dzelzs, gadolīnijs, varš un niķelis (skat. att. 3.1.). Dzelzs, vara un niķeļa aktivatoriem netika novērots EPR spekts, ar gadolīniju un mangānu aktivētām LaOCl EPR spektrs sastāvēja no platām līnijām, bet ar hromu aktivētā LaOCl bija izšķirama sarežģīta struktūra, tāpēc hroms tika izvēlēts kā darbā pētāmais aktivators.



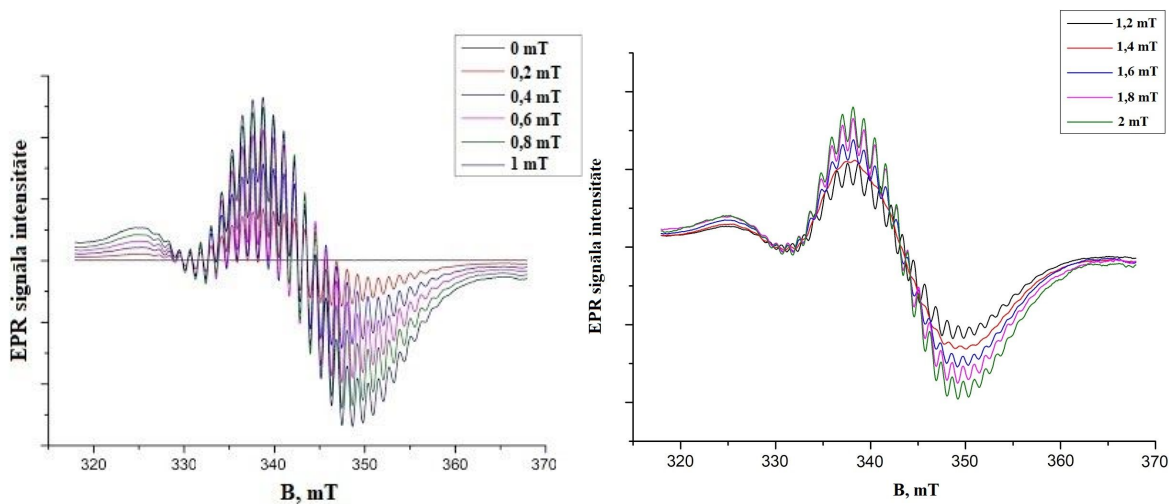
3.1. att. *LaOCl:X EPR spektri*

Lai iegūtu derīgus EPR mērījumus, ir būtiski optimizēt mērījumā magnētiskā lauka modulācijas amplitūdu un mikroviļņu jaudu. Pārlietu liela modulācijas amplitūda var paplašināt līnijas, bet pārāk maza modulācijas amplitūda dod vājāku signālu, tomēr ar labāku izšķirtspēju. Pārlietu liela mikroviļņu jauda var piesātināt signālu, kā rezultātā paplašinās EPR spektra līnijas, bet pārāk maza jauda dod vāju signālu [7]. Ar LaOCl:Cr tika veikta mērījumu sērija, lai noskaidrotu optimālākos apstākļus turpmākajiem mērījumiem. Optimizācijas procesā tika noteikts, ka mikroviļņu jauda tikai pastiprina signāla intensitāti un ka pat pie lielākās mērītās jaudas netika novērota spektra piesātināšanās (skat. att. 3.2.). Tika noteikts, ka 4 G magnētiskā lauka modulācijas amplitūda ir vispiemērotākā, jo ar 0,6 mT

modulācijas amplitūdu EPR spektrs sāk paplašināties un ar mazāku modulāciju signāls ir vājāks (skat. att. 3.3.).



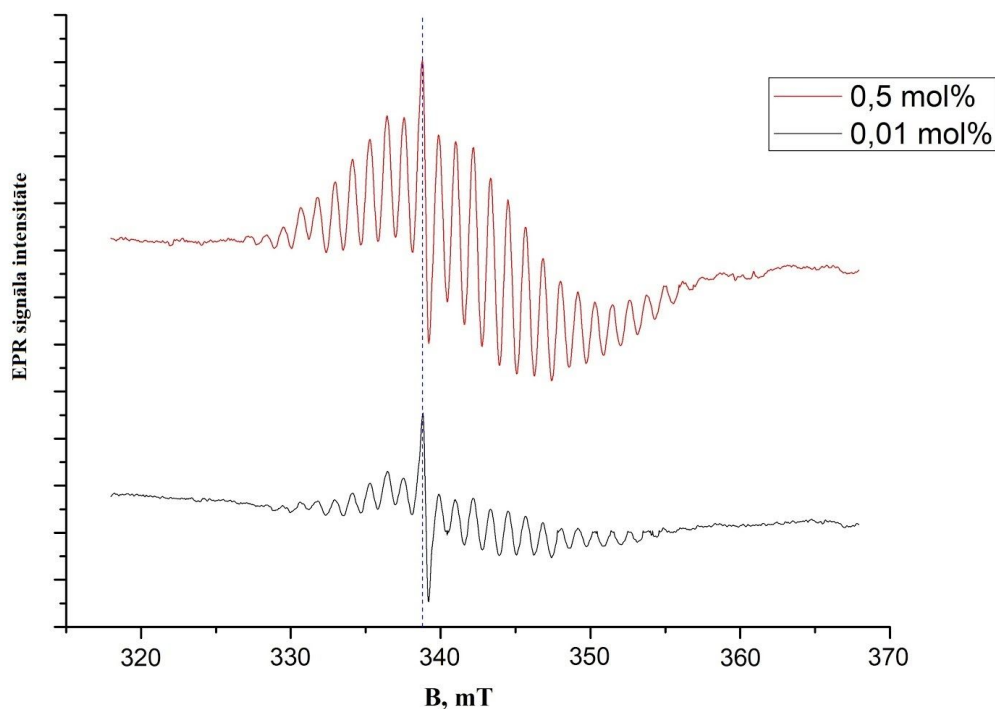
3.2. att. *LaOCl:Cr* EPR signāls atkarībā no mikroviļņu jaudas



3.3. att. *LaOCl:Cr* EPR signāls atkarībā no magnētiskā lauka modulācijas amplitūdas

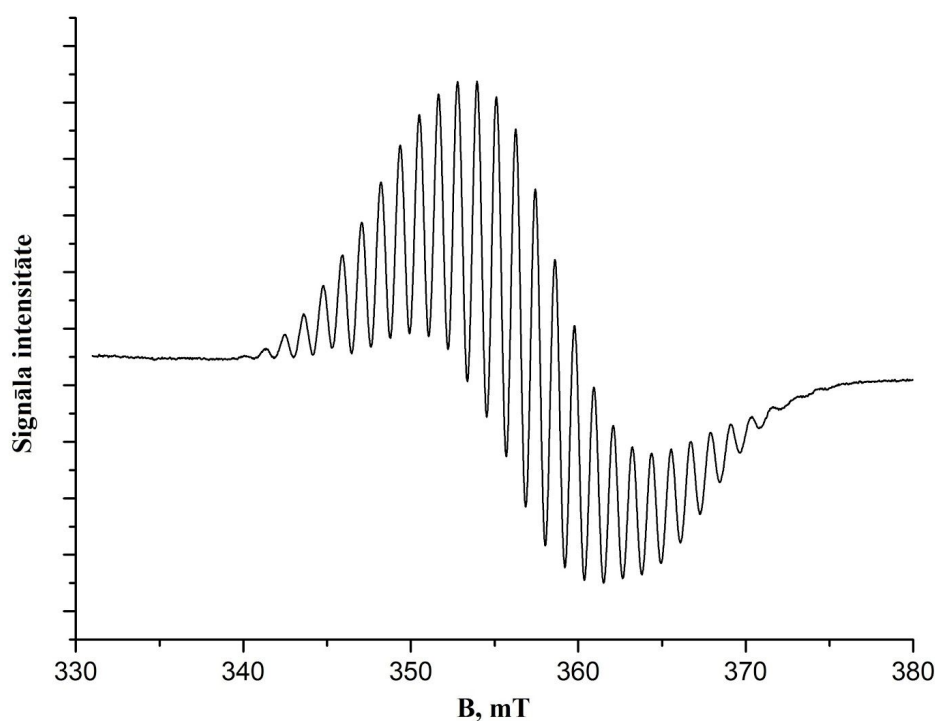
Kad hroms tika izvēlēts kā pētāmais aktivators, bija nepieciešams noskaidrot, kā hroma koncentrācija *LaOCl* ietekmē EPR spektru. Tika sintezēti paraugi ar hroma koncentrācijām 0,01, 0,1 un 0,5 mol%. No iegūtajiem EPR spektriem varēja secināt, ka lielāka hroma koncentrācija tikai palielina signāla intensitāti un SHFS struktūru izmaina minimāli (skat.

att.3.4.). Var arī novērot, ka, mainoties hroma koncentrācijai, nenotiek g faktora nobīde, ko var noteikt pēc tā, ka dažādu Cr koncentrāciju paraugos SHFS līnijas atrodas pie vienādiem magnētiskā lauka B stiprumiem.



3.4. att. EPR spektri LaOCl ar hroma aktivatora koncentrācijām 0,01 mol% (apakšā) un 0,5 mol% (augšā); spektri nav savstarpēji mērogoti

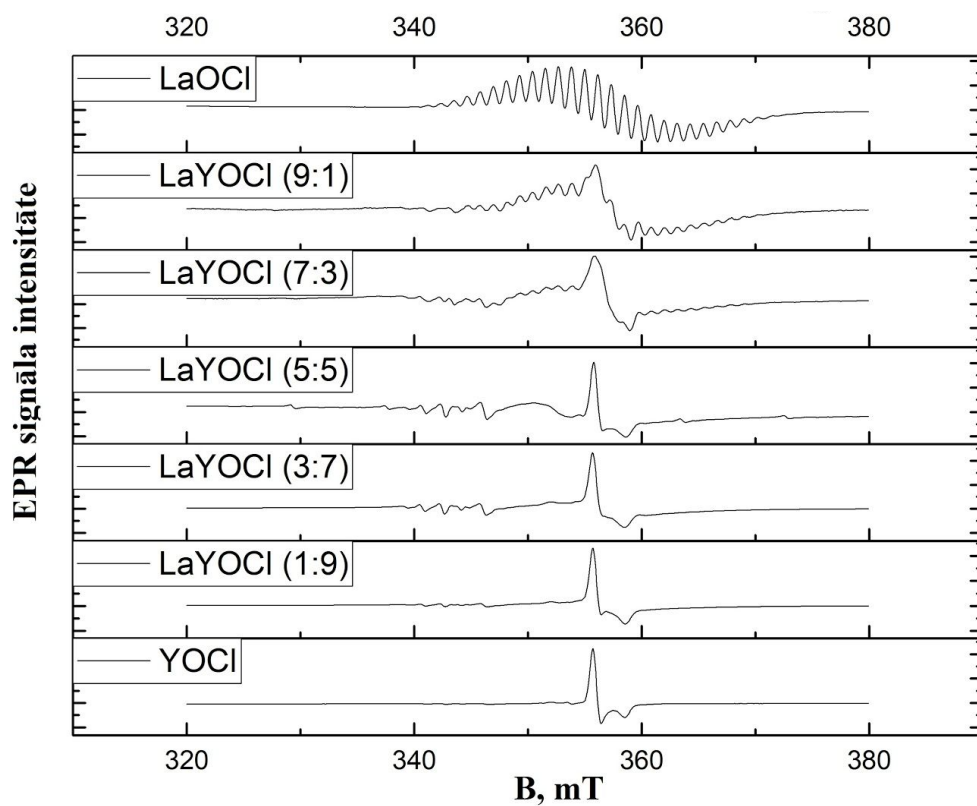
Vislabākais SHFS EPR spektrs tika iegūts LaOCl paraugam ar augstas koncentrācijas hroma piejaukumu daudzumu (skat. att. 3.5.). Pārējos paraugos tika novērotas atsevišķas līnijas, kas izceļas ārpus kopējās SHFS struktūras (skat.att. 3.4.), bet augstās hroma koncentrācijas LaOCl paraugā šāda veida novirzes netika novērotas. Šī iemesla dēļ SHFS parametru piedzīšanai modelēšanas procesā šis spektrs tika izmantots kā piedzenamais spektrs.



3.5. att. Augstas koncentrācijas hroma piejaukuma LaOCl EPR spektrs ar 29 izšķīramām SHFS līnijām

Kad tika iegūts pirmais ar hromu aktivētā LaOCl EPR spektrs un tika novērota īpatnējā SHFS struktūra, radās neskaidrības, kas rada SHFS sašķelšanos paraugā - mijiedarbība ar hlora vai lantāna kodoliem. Tikai ar hromu tika novērota SHFS sašķelšanās, bet nebija zināms, vai sašķelšanos izraisa hlora vai lantāna kodoli. Eksperimentāli šī neskaidrība tika risināta, pētot ar hromu aktivētu itrija oksihlorīdu. YOCl tika izvēlēts, jo tā kristāliskā struktūra ir ļoti līdzīga LaOCl kristāliskajai struktūrai un jo itrija kodola spins ir tikai $\frac{1}{2}$. Ja ar Cr aktivētā YOCl arī tiktu novērota superhipersīkstruktūra, tad ekperimentālie dati norādītu uz to, ka SHFS sašķelšanos izraisa hlora kodolu klātbūtne.

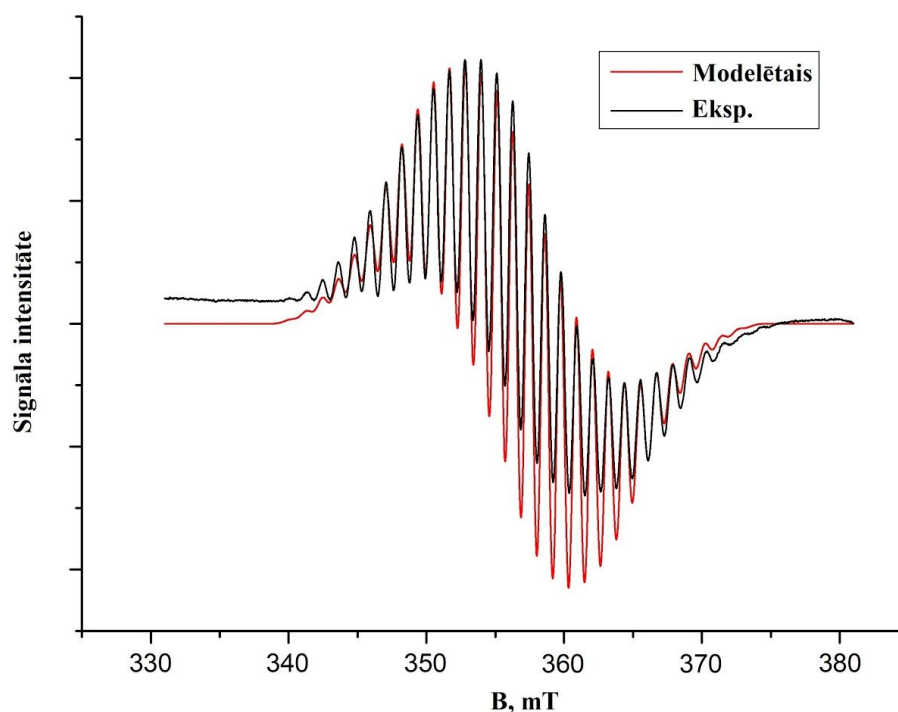
Aplūkojot LaYOCl cieto šķīdumu EPR spektrus (skat. att. 3.6.) var novērot, ka itrija oksihlorīdā SHFS nav novērojama, turklāt palielinot itrija proporciju cietajā šķīdumā SHFS struktūras līniju amplitūda samazinās, no kā, balstoties uz eksperimentālajiem datiem, var secināt, ka SHFS rodas mijiedarbībā ar lantāna kodoliem.



3.6. att. Ar 0,5 mol% hromu aktivētu LaOCl, YOCl un LaYOCr cieta šķīdumu EPR spektri

3.2. Modelēšanas rezultāti

MATLAB programmā, ar EasySpin lietotni modelējot SHFS struktūru ar četrus ekvivalentus lantāna kodolus mijiedarbību un spina sistēmu $\frac{1}{2}$, izdevās iegūt modelētu EPR spektru, kas pietiekami tuvu atbilst eksperimentālajam augstas koncentrācijas hroma aktivēta LaOCl EPR spektram (skat.att. 3.6.).



3.7. att. Modelēts un eksperimentāli iegūts ar Cr aktivēta LaOCl EPR spektrs

Modelēšanas laikā piedzītos parametrus var aplūkot 3.1. tabulā:

3.1. tabula

Modelēšanas gaitā piedzītie sistēmas parametri

Landē faktors	$1,9705 \pm 0,0005$
A parametrs	$31,6 \pm 0,3$ MHz
gStrain	$0,00706 \pm 0,0004$

EPR spektrā Landē faktora nobīdi grafiski var interpretēt kā spektra bīdīšanu pa B asi. No rezonanses nosacījuma (7) var secināt, ka Landē faktora nobīde apgriezti proporcionāli izmaina EPR līnijas pozīciju B asī. Hipersīkstruktūras parametrs A nosaka mijiedarbības stiprumu starp spina sistēmu un apkārtējiem La kodoliem. Modelī katram aprakstītajam kodolam tiek piešķirts A parametrs, šajā gadījumā četriem ekvivalentiem La kodoliem - katram $A=31,6$ MHz. Modelī A parametrs nosaka attālumu starp SHFS sašķeltajām līnijām. Liekākam A parametram atbilst lielāks attālums starp SHFS līnijām. A būtībā ir tenzors, tomēr šajā gadījumā pieņem, ka mijiedarbība ir izotropiska un $A=A_x=A_y=A_z$. Parametrs gStrain apraksta Landē faktora nelielas nobīdes, aizstājot fiksētu g faktoru ar Gausa sadalījumu g faktora komponentēm (g_x, g_y, g_z). Modelī parametrs gStrain nosaka līniju platumu.

4. DISKUSIJA

SHFS EPR mērijumos tiek novērota reti, jo tā veidojas tikai specifisku apstākļu gadījumā, piemēram, [10-12] rakstos, kuros pēta oksifluorīdu stiklu keramiku ar Mn^{2+} aktivatoru, tika novērota Mn^{2+} aktivatoram raksturīgā 6 līniju hipersīkstruktūra, bet kas ir tālāk katra sašķelta SHFS līnijās mijiedarbības rezultātā ar kristāliskajā struktūrā apkārt esošiem ekvivalentiem fluora kodoliem.

Tipiski SHFS sašķelšanās ir tik vāja (EPR spektrā novērojams mazs attālums starp SHFS līnijām), ka mērijumos to nevar izšķirt. Retos gadījumos - pie specifiskiem apstākļiem - SHFS ir novērojama, bet tā ir vāja. Kā piemēru var nosaukt rakstu [12], kur Mn^{2+} sīkstruktūras parametrs $A=289,4$ MHz, bet fluora kodolu SHFS A parametrs ir 19 MHz.

Šajā darbā pētītais defekts ir unikāls ar spēcīgo SHFS sašķelšanos $A=31,6$ MHz, turklāt veidojas 29 izšķiramas līnijas.

Ņemot vērā, ka SHFS elektronu līmeņus sašķel $2nI+1$ apakšlīmeņos, ar pieciem Cl kodoliem ar kodola spinu $3/2$, kas atrodas defekta tiešā tuvumā (skat. att. 1.6.), nepietiek, lai varētu izveidoties 29 līnijas, kas ir izšķiramas eksperimentālā spektrā (skat. att. 3.5.). Būtu nepieciešami vismaz 9 ekvivalenti Cl kodoli Cr apkārtņē, kuru LaOCl kristāliskajā struktūrā nav (skat. att. 1.7.). Tomēr ar 4 lantāna kodoliem pietiek, lai izveidotos $2 \cdot 4 \cdot \frac{7}{2} + 1 = 29$ līnijas un, apskatot LaOCl kristālisko struktūru, var redzēt, ka katram La kodolam blakus atrodas 4 ekvivalenti La kodoli (skat. att. 1.7.). Tas nozīmē, ka Cr^{3+} joni iebūvējas LaOCl struktūrā un aizvieto La^{3+} jonus, saglabājot sākotnējo apkārtnes simetriju.

Ir iespējams, ka Cl kodoli arī piedalās SHFS sašķelšanās veidošanā, tomēr tam būtu jāveic atsevišķs pētījums. Fakts, ka YOCl:Cr neparādās SHFS, jau norāda, ka Cl kodolu mijiedarbības nav SHFS sašķelšanās cēlonis.

5. SECINĀJUMI

Ar hromu aktivētā LaOCl veidojas istabas temperatūrā detektējama SHFS.

Iegūtie rezultāti parāda, ka Cr^{3+} ir piemērota paramagnētiskā zonde strukturālu izmaiņu raksturošanai LaOCl.

Pētītā SHFS rodas hroma ārējās čaulas elektroniem mijiedarbojoties ar kristāliskajā režģī apkārt esošajiem lantāna kodoliem. Modelējot ar četru ekvivalentu lantāna kodolu sistēmu, ir iespējams iegūt spektru, kas atbilst eksperimentāli iegūtajiem datiem.

Tā kā ar hromu aktivētā YOCl SHFS sašķelšanās netiek novērota, tad var secināt, ka hlora kodolu mijiedarbības ar hromu nav cēlonis novērotajai SHFS.

6. NOBEIGUMS

Darbā izvirzītais mērķis tika sasniegts. Tika noskaidrota Cr jonu iebūvēšanās LaOCl un SHFS mijiedarbības cēlonis. Pastāv iespējami uzlabojumi modelēšanas procesā - superhipersīkstruktūras tenzors A tika definēts kā izotrops, kaut gan, visticamāk, pētītajai SHFS ir anizotropiskas īpašības. Tā kā hroma(III) oksīds koncentrētā sālsskābē nešķīst, tad ir iespējams, ka pēc karsēšanas paraugā paliek nelieli Cr₂O₃ ieslēgumi, vai citi hroma savienojumi, kas var radīt jaunus defektus materiālā.

Pateicības:

Dr.phys. Andrim Antuzevičam: par darba vadīšanu;

MSc.chem. Gunai Krieķei: par palīdzību paraugu sintēzē un XRD analīzē

Darba rezultāti ir prezentēti LU CFI 36. zinātniskajā konferencē (11.02.-13.02.), kā arī iesniegta tēze FM&NT 2020 konferencei Viļņā, kas tika pārcelta uz novembri ārkārtas situācijas dēļ.

Literatūras saraksts

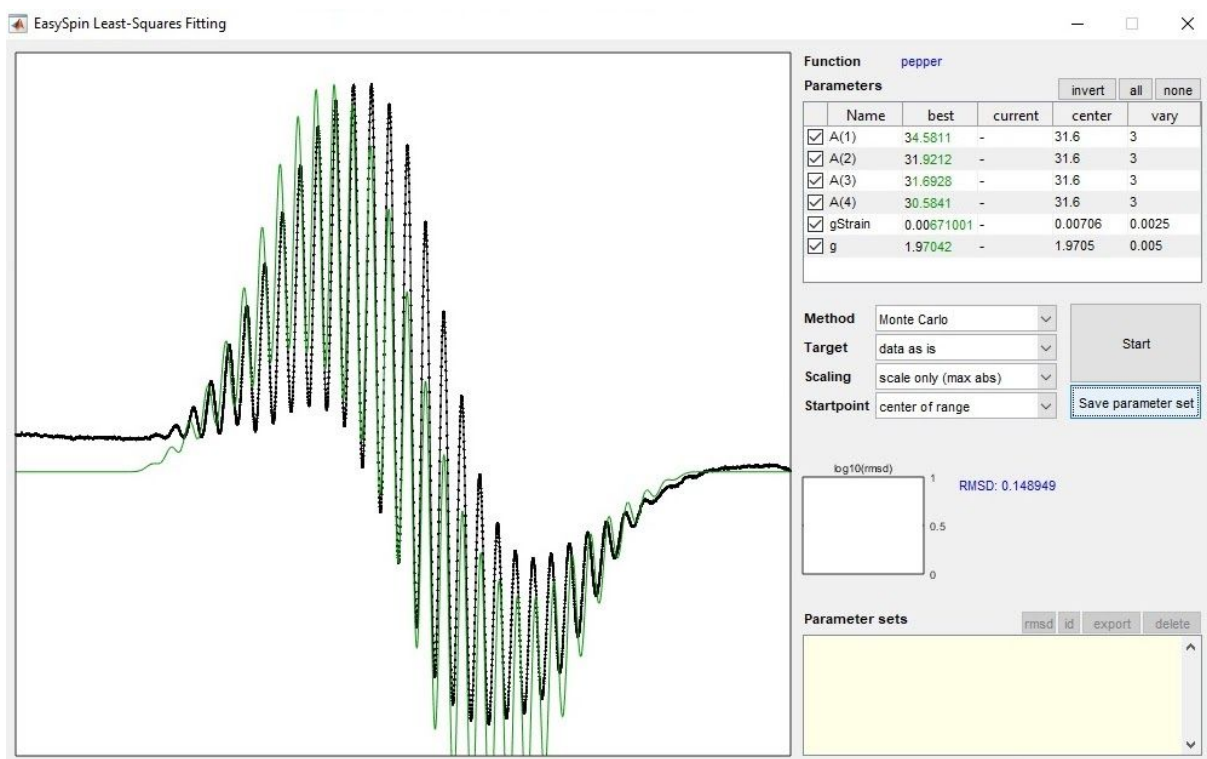
- [1] G. Jeschke, "**Part 2: Electron Paramagnetic Resonance**", Lecture notes, Swiss Federal Institute of Technology, 2016
- [2] U.Rogulis, A.Fedotovs, "**Elektronu paramagnētiskā rezonanse (EPR)**", laboratorijas darba apraksts, LU fizikas maģistra programmas kurss Fizi 5011
- [3] Wesley W. Wendlandt, "**The thermal decomposition of yttrium, scandium, and some rare-earth chloride hydrates**", Department of Chemistry and Chemical Engineering, Texas Technological College, 1957
- [4] A.A. Dakhel, "**Structural, optical, and ferromagnetic characterization of Sm-doped LaOCl nanocrystalline synthesized by solvothermal route: Significant effect of hydrogen post treatment**", Department of Physics, College of Science, University of Bahrain, 2016
- [5] Sillen, L.G., Nylander, A.L., "**The crystal structure of La O Cl, La O Br, and La O I**", Svensk Kemisk Tidskrift, vol. 53, 367 - 372
- [6] S.Stoll, A.Schweiger, "**EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR**", Journal Magnetic Resonance, vol. 178, 2006, 42-55
- [7] Ralph T. Weber, "**ELEXSYS II E 500 user's guide**", Bruker BioSpin Corporation, 2015
- [8] Koichi Momma, Fujio Izumi, "**VESTA: a Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis**", National Museum of Nature and Science, 2019
- [9] W.R. Hagen, "**Chapter 4 EPR spectroscopy**", Delft University of Technology, 2020
- [10] A Fedotovs, Dz. Berzins, A. Sarakovskis, U. Rogulis and G. Doke, "**EPR studies of the oxyfluoride glass ceramics using Mn²⁺ as a paramagnetic probe**", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering **15** 012068, 2010
- [11] A. Fedotovs, Dz. Berzins, O. Kiselova, A. Sarakovskis, "**EPR studies of the oxyfluoride glass ceramics using Mn²⁺ as a paramagnetic probe**", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering **38** 012047, 2012
- [12] A Fedotovs, Dz Berzins, O Kiselova, A Sarakovskis, "**EPR spectra of the Mn²⁺ ion in the oxyfluoride glass ceramics containing BaF₂ nanocrystalline phase**", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering **38** 012046, 2012

Pielikumi

1. pielikums. Spektru modelēšanā izmantotais MATLAB-EasySpin kods

```
clear, clf
[B1,spc] = textread('LaOCl_Cr_daudz_HD.dat');
B1=B1/10;
Sys = struct('S',1/2,'g',1.9705);
Sys.Nucs = 'La, La, La, La';
x=31.6;
Sys.A= [x x x x];
Sys.gStrain=0.00706;
Exp.mwFreq = 9.836482;
Exp.Range = [331 381];
Exp.nPoints = 4096;
Vary.A = [5 5 5 5];
Vary.gStrain=0.003;
Vary.g=0.04;
SimOpt.Method = 'perturb';
FitOpt.Method = 'simplex int';
esfit('pepper',spc,Sys,Vary,Exp,SimOpt,FitOpt);
```

2. pielikums. Easyspin programmas parametru piedzišanas interfeiss esfit



3. pielikums Prasībām noslēguma darbu izstrādāšanai un aizstāvēšanai LU

Bakalaura darbs „Elektronu paramagnētiskās rezonanses spektru superhipersīkstruktūra ar hromu aktivētā lantāna oksihlorīdā” izstrādāts LU Fizikas, matemātikas un optometrijas fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: (*personiskais paraksts*) Haralds Ozols

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs: lektors Dr. fiz. Andris Antuzevičs (*personiskais paraksts*) _____.

Recenzents: pētnieks Dr.fiz. Mārtiņš Bricis

Darbs iesniegts Fizikas nodaļā _____.

Dekāna pilnvarotā persona: metodiķe Lāsma Štāle (*personiskais paraksts*)

Darbs aizstāvēts Bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē

_____. prot. Nr. _____.

Komisijas sekretārs: docents Ivars Driķis (*personiskais paraksts*)