

УДК 535.37:543.429.22:539.1.07

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ МЕДИ И ХРОМА

© 2011 В.А. Надолинный^{1*}, А.А. Павлюк¹, С.Ф. Солодовников¹, З.А. Солодовникова¹,
Е.С. Золотова¹, Н.А. Небогатикова¹, В.Ф. Плюснин², А.А. Рядун¹

¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

²Учреждение Российской академии наук Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 11 ноября 2010 г.

С доработки — 13 января 2011 г.

На основании откорректированной фазовой диаграммы выбраны правильные условия роста кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ и низкоградиентным методом Чохральского выращены крупные кристаллы (до 100 мм) как беспримесные, так и активированные ионами переходных металлов — Cu, Cr. Методом ЭПР установлено зарядовое состояние и структурное положение ионов меди и хрома. Проведенные исследования люминесцентных свойств показали, что для беспримесных кристаллов при комнатной температуре наблюдается люминесценция с $\lambda = 388$ нм с двухэкспоненциальным спадом люминесценции с $\tau_1 = 2$ нс и $\tau_2 = 6$ нс. При 77 К как для беспримесных, так и для активированных ионами переходных металлов кристаллов наблюдается люминесценция с $\lambda = 560$ нм и временем жизни люминесценции $\tau = 100$ нс. Причем интенсивность люминесценции с $\lambda = 560$ нм зависит от природы и концентрации ионов переходных металлов. Предполагается, что за низкотемпературную люминесценцию отвечают катионные вакансии, ответственные за зарядовую компенсацию примесных ионов переходных металлов.

Ключевые слова: ЭПР ионов переходных металлов, сцинтилляторы, люминесценция, время жизни люминесценции, кристаллы двойного молибдата.

ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование сцинтилляционных кристаллов в медицине, в ядерных исследованиях и космических программах стимулирует и обостряет конкуренцию различных ростовых групп в мире по поиску новых сцинтилляционных материалов, обладающих большим световым выходом, свечением в определенном диапазоне длин волн и меньшем временем послесвечения. Основные требования, предъявляемые к сцинтилляторам в этих областях практического применения, заключаются в увеличении светимости и уменьшении времени послесвечения до 10 нс для увеличения энергетического разрешения и уменьшения дозы облучения при использовании в медицинских томографах [1]. В 1990-е годы открыты сцинтилляционные свойства активированных церием кристаллов Lu_2SiO_5 (LSO), $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и LuAlO_3 , [2—6], которые сочетают большой эффективный атомный номер, высокий световой выход и малое время высвечивания. Большой интерес вызвало открытие в 2000 г. новых сцинтилляционных кристаллов — галогенидов лантана, активированных церием ($\text{LaBr}_3:\text{Ce}$, $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$) [7]. При сравнимом с NaI:Tl световых выходе они имеют гораздо более высокое энергетическое разрешение (около 3 % при 662 кэВ) и короткое время высвечивания (около 15—25 нс). Все перечисленные сцинтилляционные материалы не нашли широкого применения из-за трудоемкости и дороговизны роста крупных кристаллов.

* E-mail: spectr@niic.nsc.ru

В последнее время интерес исследователей сместился в область оксидных соединений шестивалентного молибдена, в частности, в связи с тем, что эти соединения позволяют решить задачу регистрации двойного безнейтринного β -распада ($0\nu 2\beta$) [8]. Значительный интерес к этой проблеме связан с определением массы нейтрино, а ^{100}Mo является одним из наиболее перспективных ядер для экспериментов по 2β -распаду из-за его высокой энергии перехода $Q_{2\beta} = 3035$ кэВ [9]. Таким образом, монокристаллы молибдатов могут быть перспективны в качестве детекторов для таких экспериментов. Оксидные кристаллы для криогенных болометрических детекторов 2β -распада должны иметь высокие световыход и прозрачность, малое время высвечивания, высокое содержание изучаемого элемента (в данном случае Mo) при отсутствии радиоактивных примесей, а также быть диамагнитными для достижения низких температур измерений. Для уменьшения γ -фона желательны также низкая плотность и низкий эффективный атомный номер. Однако протестированные кристаллы простых молибдатов MMoO_4 ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Cd}$) [10—14] обладают рядом недостатков (присутствие естественных радиоактивных примесей, высокий эффективный атомный номер, низкий световыход и пр.), что стимулирует поиск новых кристаллов с подходящим составом и свойствами.

В последние годы появились публикации по росту и исследованию свойств кристаллов ZnMoO_4 [15, 16] и двойного молибдата $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ [17, 19]. Авторам работ [17, 19] удалось вырастить методом Чохральского кристаллы только сантиметрового размера, что, видимо, в первую очередь связано с проблемой роста больших однородных кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ из-за их инконгруэнтного плавления. Другой осложняющей проблемой могла быть возможная нестехиометрия данного соединения, не позволяющая создать наиболее оптимальные условия роста кристаллов и приводящая к неоднородности кристаллов и образованию других фаз. Ранее при изучении фазовой диаграммы системы Li_2MoO_4 — ZnMoO_4 [19, 20] такую возможность не учитывали.

В данной работе на основе результатов проведенного нами нового исследования фазовой диаграммы системы Li_2MoO_4 — ZnMoO_4 [21] низкоградиентным методом Чохральского выращены как беспримесные, так и легированные различными ионами переходных металлов оптически однородные кристаллы $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ практически стехиометрического состава, а также проведены исследования электронного состояния, структурного положения ионов-активаторов и люминесцентных свойств кристаллов при температуре 77 и 300 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы выращивали из расплава смеси Li_2CO_3 , MoO_3 и ZnO . Так как литий-цинковый молибдат плавится с частичным разложением: $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{MoO}_4 + 2\text{ZnMoO}_4$, для ускорения образования ZnMoO_4 брали избыток Li_2CO_3 и MoO_3 против стехиометрии в количестве 10—15 мол. %.

Оптически однородные кристаллы выращивали в условиях низких градиентов температуры (~ 1 град./см) методом Чохральского [22] на затравки, ориентированные по [100] и [010] из платинового тигля диаметром 70 мм и высотой 120 мм. Скорость вытягивания затравки по [100] $\sim 0,5$ мм/ч. Выращенные вдоль [100] и [010] кристаллы имели размеры до 100 мм [23].

Для получения легированных ионами хрома и меди кристаллов в шихту вводили оксиды указанных металлов в количестве $\sim 0,01$ мол. %. Электронное состояние и положение ионов меди и хрома в кристаллах исследовали методом ЭПР. Спектры ЭПР снимали на автоматизированном спектрометре фирмы Varian E-109 при температуре 77 и 300 К. Спектры оптического поглощения снимали на спектрофотометре в диапазоне 200—800 нм. Спектры люминесценции и время жизни люминесценции измеряли на спектрометре FLS 900 Edinburgh Instruments и на установке импульсного фотолиза в Институте кинетики и горения СО РАН.

На основании рентгенографических исследований системы Li_2MoO_4 — ZnMoO_4 и рентгеноструктурного анализа кристаллов литий-цинкового молибдата получены следующие данные [21]: область изменения состава $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0,28$) при 600 °С; точка плавления

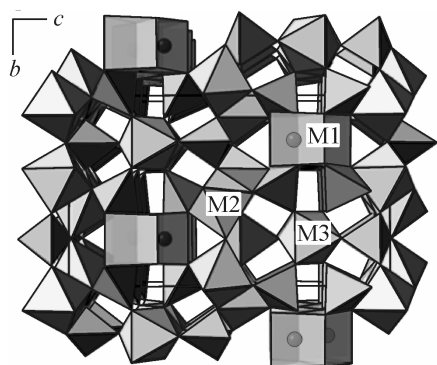


Рис. 1. Структура соединения $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ по данным РСА, вид вдоль оси a . М1, М2, М3 — позиции ионов цинка и лития в структуре соединения

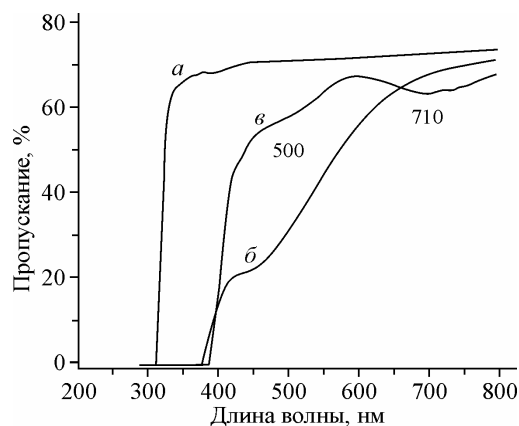


Рис. 2. Оптические спектры пропускания кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$: a — беспримесного, $б$ — активированного ионами меди, $в$ — активированного ионами хрома

885 °С (инконгруэнтное); сингония — ромбическая, пр. гр. $Pnma$, параметры решетки, соответствующие стехиометрическому составу: $a = 5,1100(2)$, $b = 10,5070(6)$, $c = 17,6474(10)$ Å, $Z = 4$. Согласно полученным данным в структуре $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ имеется три возможных положения катионов цинка и лития (рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства беспримесных кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$. Беспримесные кристаллы $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ прозрачны в диапазоне до 300 нм (рис. 2, a). При возбуждении зона—зона (300 нм) при комнатной температуре наблюдается люминесценция кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ с $\lambda_{\text{max}} = 388$ нм (рис. 3, a).

Спад люминесценции при комнатной температуре представляет собой двухэкспоненциальную зависимость с $\tau_1 = 2$ нс и $\tau_2 = 6$ нс. Такие значения времени жизни люминесценции являются уникальными в ряду известных сцинтилляторов и превосходят требования к новому поколению сцинтилляционных материалов.

При температуре 77 К спектр люминесценции смещен в длинноволновую область с $\lambda_{\text{max}} = 560$ нм (см. рис. 3, $б$). Наблюдаемая люминесценция при 77 К характеризуется временем жизни $\tau = 100$ нс, что также является лучшим по сравнению с широко используемыми кристаллами ВГО. Полученные данные по люминесценции кристаллов литий-цинкового молибдата говорят о перспективности их использования в качестве сцинтилляторов высокоэнергетических частиц.

Для проверки сцинтилляционных свойств кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ была исследована их катодоллюминесценция. В спектрах катодоллюминесценции кристалла $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ с примесью меди при 77 и 300 К наблюдается люминесценция в области 560 нм, интенсивность которой возрастает при понижении температуры.

Свойства кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$, активированных ионами меди и хрома. При легировании ионами меди в оптических спектрах вблизи края фундаментального поглощения появляется дополнительная полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 500$ нм (см. рис. 2, $б$).

При введении в структуру $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ ионов хрома в оптических спектрах наблюдаются полосы поглощения в области 500 и 710 нм (рис. 2, $в$).

Для определения электронного состояния и структурного положения ионов меди проведены исследования угловой зависимости спектра ЭПР, которые показали [23], что ионы Cu^{2+} замещают ионы цинка преимущественно в одном из трех возможных структурных положений — М2, имеют основное состояние $3d^9$ с электронным спином $S = 1/2$. Спектры ЭПР описываются следующими параметрами спин-гамильтониана: $g_{\parallel} = 2,38$, $g_{\perp} = 2,06$, $A_{\parallel} = 116$ Гс, $A_{\perp} = 0$ Гс. На-

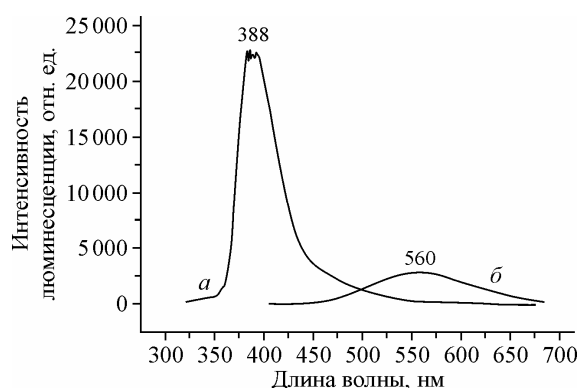


Рис. 3. Спектры люминесценции беспримесного кристалла $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$: *a* — при $T = 300$ К, *б* — при 77 К

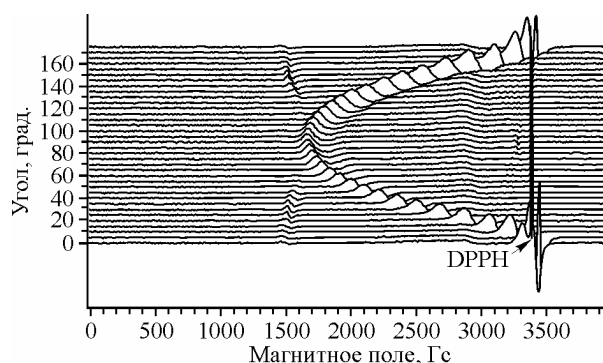


Рис. 4. Угловая зависимость спектров ЭПР для ионов хрома в кристалле $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$

правления главных значений g_{\parallel} и A_{\parallel} совпадают и соответствуют направлению кислород-кислород в кислородном октаэдре вокруг позиции М2, а их значения характерны для октаэдрического кислородного окружения ионов меди.

Для кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$, легированных ионами хрома, в спектрах ЭПР наблюдается анизотропный спектр ЭПР с эффективными спином $S_{\text{эфф}} = 1/2$ и g -факторами $g_{\parallel} = 1,9646$ и $g_{\perp} = 3,9394$ (рис. 4).

Наблюдаемые параметры соответствуют случаю сильного кристаллического поля для реального спинового состояния ионов хрома Cr^{3+} с $S = 3/2$ и $g_{\parallel} = 1,9646$ и $g_{\perp} = 1,9696$. Для ионов хрома (см. рис. 4) наблюдается два магнитно-неэквивалентных положения, причем угол разориентации между ними составляет 7° , что соответствует разориентации призм кислородного окружения ионов цинка М3. Таким образом, эти данные позволяют утверждать, что ионы хрома занимают позицию цинка М3. Размещение ионов лития и цинка по позициям М1—М3 в структуре $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ позволяет замещать в кристалле часть ионов цинка на трехвалентные катионы, обеспечивая зарядовую компенсацию заменой цинка на литий в соседнем кислородном октаэдре.

Допирование ионами меди и хрома приводит к повышению интенсивности люминесценции с $\lambda = 560$ нм при низкой температуре. Предполагается, что введение ионов переходных металлов в структуру $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ сопровождается увеличением числа катионных вакансий (лития и цинка) для обеспечения компенсации заряда, а полоса поглощения в области 500 нм отвечает за образование катионных вакансий. Увеличение интенсивности люминесценции при увеличении концентрации ионов переходных металлов и появление этой люминесценции независимо от природы ионов переходных металлов говорит в пользу вакансионной природы наблюдаемой люминесценции.

ВЫВОДЫ

На основе данных по фазовому составу системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{—ZnMoO}_4$ оптимизированы условия роста и выращены низкоградиентным методом Чохральского однородные крупные кристаллы $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$, которые могут быть использованы в различных приложениях. Найдено, что при комнатной температуре наблюдаемая люминесценция для беспримесных кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ с $\lambda = 388$ нм имеет уникально короткое время жизни. По этому параметру кристаллы $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ превосходят известные в настоящее время скнтилляционные материалы. Впервые изучены особенности вхождения ионов меди и хрома в структуру $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$. Показано, что ионы меди входят только в позицию М2, а трехвалентные ионы хрома — только в позицию М3. Это, по-видимому, связано как с возможностью структуры подстраиваться к размеру ионов, так и возможностью зарядовой компенсации за счет вхождения иона лития в соседний кислородный октаэдр, а также образования катионных вакансий. Предполагается,

что наблюдаемая низкотемпературная люминесценция с максимумом вблизи 560 нм при допировании ионами переходных металлов обусловлена катионными вакансиями, которые обеспечивают зарядовую компенсацию ионов переходных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Globus M., Grinyov B., Jong Kyung Kim.* Inorganic Scintillators for Modern and Traditional Applications. – Kharkiv (Ukraine): Institute For Single Crystals, 2005.
2. *Kobayashi M., Ishii M., Melcher C.L.* // Nucl. Instr. Meth. – 1993. – **A335**. – P. 509 – 512.
3. *Melcher C.L., Schweitzer J.S.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1992. – **NS39**. – P. 502 – 505.
4. *Dujardin C., Pedrini C., Boutet D. et al.* // Proc. Intern. Conf. "SCINT 95" / Ed. P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk. – Netherlands: Delft, 1995. – P. 36.
5. *van Eijk C.W.E.* // Nucl. Instr. Meth. – 1997. – **A392**. – P. 285 – 290.
6. *Pauwels D., Lemasson N., Viana B. et al.* // Inorganic Scintillators and Their Applications. Proc. Intern. Conf. "SCINT 99" / Ed. V. Mikhailin. – Moscow, 1999. – P. 511 – 516.
7. *Avignone F.T. III, King G.S. III, Zdesenko Yu.G.* // New J. Phys. – 2005. – **7**. – P. 1 – 6.
8. *Audi G., Wapstra A.H., Thibault C.* // Nucl. Phys. – 2003. – **A729**. – P. 337.
9. *Van Loef E.V.D., Dorenbos P., van Eijk C. et al.* // Appl. Phys. Lett. – 2001. – **79**, N 10. – P. 1573 – 1575.
10. *Kapusta M., Balcerzyk M., Moszynski M., Pawelke J.* // Nucl. Instr. Meth. – 1999. – **A42**. – P. 610.
11. *Kobayashi M., Ishii M., Harada K. et al.* // Nucl. Instr. Meth. – 1996. – **A373**. – P. 333.
12. *Reed J.B., Hopkins B.S., Audrieth L.F. et al.* // Inorg. Synth. – 1936. – **1**. – P. 28.
13. *Shah K.S., Glodo J., Klugerman M. et al.* // Nucl. Instr. Meth. – 2003. – **A505**. – P. 76.
14. *Zhu R.* // Inorganic Scintillators and Their Applications. Proc. Intern. Conf. "SCIN 97" / Ed. Zhiwen et al. – China: Shanghai, 1997. – P. 73 – 90.
15. *Mikhailik V.B., Kraus H., Wahl D., Mykhaylyk M.S.* // Phys. Stat. Sol. – 2005. – **B242**. – P.17.
16. *Zdesenko Yu.G., Kropivnyanskii B.N., Kuts V.N. et al.* // Instrum. Exp. Tech. – 1996. – **39**. – P. 362 – 366.
17. *Xue L., Wang Y., Lv P. et al.* // Cryst. Growth Design. – 2009. – **9**. – P. 914 – 920.
18. *Xue L., Lin Z., Huang F., Liang J.* // Chinese J. Struct. Chem. – 2007. – **26**, N 10. – 1208 – 1210.
19. *Efremov V.A., Trunov V.K.* // Z. Neorg. Khim. – 1975. – **20**. – S. 2200 – 2203.
20. *Efremov V.A., Petrosyan Yu.G., Zhukovsky V.M.* // Z. Neorg. Khim. – 1977. – **22**. – S. 175.
21. *Solodovnikov S.F., Solodovnikova Z.A., Zolotova E.S. et al.* // J. Solid State Chem. – 2009. – **182**. – P. 1935 – 1943.
22. *Pavlyuk A.A., Vasiliev Ya.V., Kharchenko L.Yu., Kuznetsov F.A.* // Proceed. of the Asia Pacific Society for Advanced Materials APSAM-92. – Shanghai, 1992. – P. 164
23. *Надолінний В.А., Черней Н.В., Синицын А.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 5. – С. 891 – 895.