

УДК 535.37:543.429.22

Посвящается юбилею академика Ф.А. Кузнецова

**ЭПР И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ $ZnWO_4$,
АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ГАДОЛИНИЯ****А.А. Рядун, Е.Н. Галашов, В.А. Надолинный, В.Н. Шлегель***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: spectr@niic.nsc.ru**Статья поступила 12 июля 2011 г.**С доработки — 30 ноября 2011 г.*

Кристаллы вольфрамата цинка ($ZnWO_4$) являются радиационно стойкой матрицей и широко используются в качестве сцинтилляторов высокоэнергетического излучения. И поэтому представляло интерес исследовать возможность введения в данную структуру ионов гадолиния для получения лазерных свойств. Для активирования кристаллов $ZnWO_4$ ионами гадолиния в шихту добавляли 0,5 мол.% Gd_2O_3 . Получены очень качественные крупные кристаллы $ZnWO_4$. Были сняты спектры оптического пропускания, возбуждения люминесценции и люминесценции при комнатной температуре. Показано, что введение ионов гадолиния не приводит к смещению полосы основной люминесценции кристаллов $ZnWO_4$. Исследования спектров ЭПР и их моделирование позволило рассчитать параметры спин-гамильтониана и показать, что наблюдаемый спектр обусловлен состоянием ионов гадолиния Gd^{3+} с $S = 7/2$ и хорошо описывается параметрами спин-гамильтониана $g_x = 1,9835$, $g_y = 1,9685$, $g_z = 1,9688$ и $D = 644,88$ Гс, $E = 161,49$ Гс. Определены направления главных значений D -тензора, которые отражают сильное искажение ближайшего кислородного окружения.

Ключевые слова: люминесценция, сцинтилляторы, кристаллы вольфрамата цинка, ЭПР ионов гадолиния.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к вольфрамату цинка $ZnWO_4$ возник из-за его уникальных свойств, таких как высокая сцинтилляционная эффективность, тепловая и радиационная стабильность, негигроскопичность. Благодаря этим свойствам он широко используется в физике высоких энергий, космических исследованиях, промышленности и медицине в качестве детектора ионизирующего излучения [1–5]. В последнее время интенсивные исследования $ZnWO_4$ также вызваны перспективностью использования его в качестве криогенного сцинтилляционного детектора для экспериментов по поиску редких событий (двойной β -распад и частицы темной материи) [1, 4, 6–8]. Для этих целей необходимы большие оптически однородные кристаллы $ZnWO_4$ с высоким световым выходом и низким фоном собственной радиации. Только в 2007 г. появилась литература по росту больших кристаллов $ZnWO_4$ и $ZnMoO_4$ хорошего качества [9–11].

$ZnWO_4$ впервые был отнесен к типу структуры вольфрамита в работе [12]. Структурная модель была улучшена в [13]. В работе [4] проведено всеобъемлющее исследование структуры $ZnWO_4$ в широком диапазоне температур 3–1486 К. Установлен вольфрамитовый структурный тип и параметры кристаллической решетки, а также изучена низкотемпературная эволюция решетки.

Сцинтилляционная эффективность — ключевой параметр, определяющий чувствительность сцинтилляционных детекторов. Допирование является довольно эффективным методом для изменения свойств кристаллов [5]. К настоящему времени проведены исследования влия-

ния обширного числа примесей на свойства ZnWO_4 . Основными неконтролируемыми примесями являются ионы Cr^{3+} и Fe^{3+} . Авторы работ [14, 15] изучили образцы ZnWO_4 , выращенные методом Чохральского, с примесями Cr^{3+} и Fe^{3+} . Для случая Cr^{3+} в работе [14] отмечалось, что в образцах без зарядо-компенсирующей примеси при 290 К наблюдается сложный спектр ЭПР, со следующими параметрами спин-гамильтониана: $g_x = 1,958 \pm 0,002$, $g_y = 1,962 \pm 0,002$, $g_z = 1,968 \pm 0,002$, $D = 0,843 \text{ см}^{-1}$, $E = 0,079 \text{ см}^{-1}$, $|A|$ для $\text{Cr}^{53} = 0,0017 \text{ см}^{-1}$. Установленные параметры спин-гамильтониана согласуются с результатами, полученными для образцов, выращенных из раствора в расплаве [16, 17]. В работе [17] исследовали спектр ЭПР и температурную зависимость спин-решеточной релаксации дополнительных систем ионов Cr^{3+} , а также влияние зарядово-компенсирующих примесей на спектры ЭПР. В работе [15] для ионов Fe^{3+} электронная конфигурация, положение в системе и параметры спин-гамильтониана определены при комнатной температуре: $S = 5/2$, $g = 2,0019$, $D = 0,2329 \text{ см}^{-1}$, $a = -0,0138 \text{ см}^{-1}$, $F = 0,01304 \text{ см}^{-1}$. Сравнительные исследования сцинтилляционных свойств чистого и легированного ионами Ca^{2+} (0,5 мол.%) ZnWO_4 было проведено в работе [5]. При легировании значительно улучшается прозрачность кристаллов. В то же время с уменьшением коэффициента поглощения, т.е. с сокращением самопоглощения, увеличивается световой выход. Увеличение сцинтилляционной эффективности и обесцвечивание кристаллов объясняется образованием избыточного положительного заряда на границе $\text{CaWO}_4\text{—ZnWO}_4$. Помимо этого, допирование ионами Ca^{2+} создает еще и центры рассеяния, которые играют важную роль в накоплении света для его последующего выхода из кристалла. Также в этой работе показано, что легирование Ca^{2+} не приводит к увеличению цепной собственной радиоактивности.

Для примесей Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} получены параметры спин-гамильтониана и изучены структурные положения [18—20]. Для ионов Cu^{2+} в работе [18] измерены $g_z = 2,014 \pm 0,005$ и $A_{zz} = 0,0076 \text{ см}^{-1}$. В работе [19] для ионов Co^{2+} получены следующие величины главных значений g -фактора: $g_x = 2,392 \pm 0,005$, $g_y = 3,345 \pm 0,005$, $g_z = 6,78 \pm 0,05$, что хорошо согласуется с теорией, развитой в [21]. Исследование кристаллов ZWO, активированных ионами марганца [20], показали, что спектр ЭПР Mn^{2+} описывается параметрами спин-гамильтониана: $S = 5/2$, $g_x = g_y = g_z = 2,003 \pm 0,005$, $D = 0,002096 \text{ см}^{-1}$, $E = 0,00093 \text{ см}^{-1}$, $A_x = 0,0083$, $A_y = 0,0082$, $A_z = 0,0081 \text{ см}^{-1}$.

Спектры люминесценции беспримесного ZnWO_4 и легированного ионами железа и молибдена, а также кинетика спада люминесценции были изучены в [22]. Предполагается, что двухступенчатый спад собственной люминесценции связан с двумя различными конфигурациями автолокализованного экситона. Установлено вхождение Fe^{2+} и Fe^{3+} в позицию Zn и молибдена в позицию W.

Первое измерение радиационного фона было сделано для небольшого образца (4,5 г) в лаборатории в Солотвине, Украина. В работе [23] было проведено исследование собственной радиоактивности и измерено радиационное загрязнение кристаллов ZnWO_4 и установлено на уровне 0,2—2 мБк/кг.

В настоящей работе методами ЭПР и оптической спектроскопии исследовались кристаллы ZWO, активированные ионами гадолиния. Активирование кристаллов ионами гадолиния проводится для изменения оптических характеристик кристаллов и, в первую очередь, для возможности получения лазерных свойств, поскольку сам кристалл ZWO является радиационно стойким. Поэтому необходима информация о зарядовом состоянии ионов, о параметрах спектров ЭПР и информация о структурном положении ионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы выращивали на лабораторной установке СМЛ-1 с весовым и компьютерным контролем за процессом. Точность измерения веса кристаллов ± 2 мг для образца 500 г. Для нагрева использовался трехзонный нагреватель. Изменение температуры поддерживали с точностью $\pm 0,1$ °С. Рост кристаллов осуществляли на воздухе в платиновом тигле диаметром 40 мм и высотой 100 мм, оснащенный крышкой, через которую затравку вводили в зону кристаллизации. Кристалл находился в тигле в течение всего процесса.

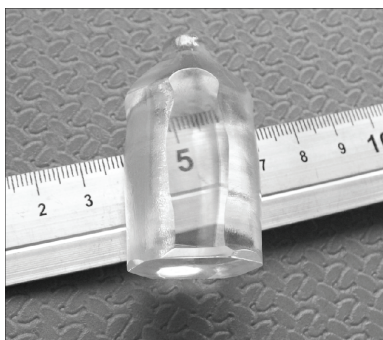


Рис. 1. Выращенный кристалл ZnWO_4 , допированный ионами гадолиния 0,5 мол.%

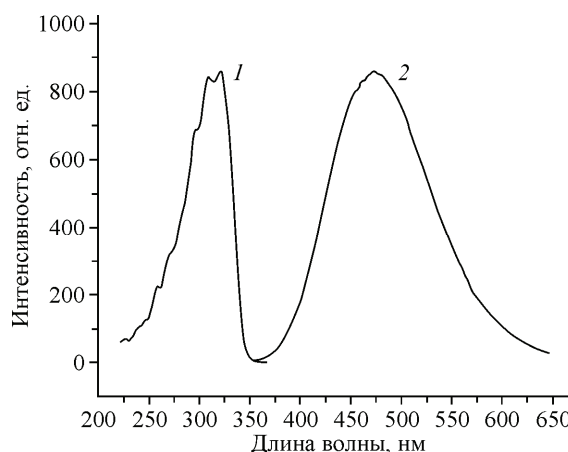


Рис. 2. Спектр возбуждения люминесценции (1) и люминесценции (2) $\text{ZnWO}_4:\text{Gd}^{3+}$

В качестве исходных реагентов использовали HP ZnO 99,995 %, произведенного в Umicore (Belgium), WO_3 с 99,999 % чистотой, синтезированный в ИНХ СО РАН и Gd_2O_3 99,95 %. Первоначально реагенты брались со стехиометричным соотношением $\text{ZnO}:\text{WO}_3 = 1:1$ и добавляли 0,5 мол.% Gd_2O_3 . Синтез проводили в ростовой ячейке при температуре 950 °С в течение 12 ч. Гомогенизацию расплава осуществляли при температуре, превышающей температуру плавления на 10 °С. Градиенты температуры в расплаве не превышали 1 К/см изменение температуры не превышало 3 °С, что является типичным для низкоградиентного метода Чохральского. Рост кристаллов осуществляли вдоль направления [010], скорость кристаллизации варьировали в пределах от 0,8 до 1,2 мм. По окончании кристаллизации скорость охлаждения кристалла до комнатной температуры составляла 50 град./ч. Отношение диаметра кристалла к диаметру тигля составляла 0,7. Потеря массы вещества за счет испарения не превышала 0,3 %. В результате были выращены высококачественные кристаллы ZWO диаметром 30 мм и длиной 70 мм (рис. 1).

Электронное состояние и положение иона Gd^{3+} исследовали методом ЭПР. Угловую зависимость спектров ЭПР снимали на спектрометре фирмы Varian E-109 в Q -диапазоне частот при комнатной температуре с шагом 2,5°. Для моделирования угловой зависимости спектров ЭПР использовали программу, разработанную Н.В. Чернеем в среде MATLAB [24]. Спектры оптического пропускания снимали на спектрофотометре в диапазоне 200—800 нм. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции были сняты на спектрометре фирмы Varian Cary Eclipse.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полоса фундаментального поглощения $\text{ZnWO}_4:\text{Gd}^{3+}$ (0,5 мол.%) соответствует 330 нм. Кристаллы ZnWO_4 , активированные ионами Gd^{3+} , проявляют люминесцентные свойства. На рис. 2 представлен спектр возбуждения люминесценции. Максимум наблюдается на длине волны 320 нм. При возбуждении светом длиной 320 нм наблюдается спектр фотолюминесценции, который представляет собой одиночную широкую линию с максимумом на 470 нм (см. рис. 2).

Наблюдаемый спектр ЭПР состоит из семи резонансных линий. Исследование спектров ЭПР, совместно с анализом структуры, позволило определить, что ионы гадолиния входят в положение цинка в зарядовом состоянии Gd^{3+} с $S = 7/2$. Анализ угловых зависимостей спектров ЭПР при вращении вокруг кристаллографических осей a , b и c с использованием программы [24] позволил рассчитать параметры спин-гамильтониана. Моделированные угловые зависимости хорошо согласуются с экспериментальными при значениях параметров спин-гамильтониана, представленных в таблице. Экспериментальные угловые зависимости спектров ЭПР при

Параметры спин-гамильтониана для иона Gd^{3+} в $ZnWO_4$

$S = 7/2$	$g_x = 1,9835$	$g_y = 1,9685$	$g_z = 1,9688$	
$D = 644,88$ Гс	$E = 161,49$ Гс			
$B_4^0 = -0,23$ Гс	$B_4^1 = 0,22$ Гс	$B_4^2 = 0,46$ Гс	$B_4^3 = 2,26$ Гс	$B_4^4 = 1,36$ Гс
$C_4^1 = -0,17$ Гс	$C_4^2 = -0,20$ Гс	$C_4^3 = 2,47$ Гс	$C_4^4 = 0,36$ Гс	

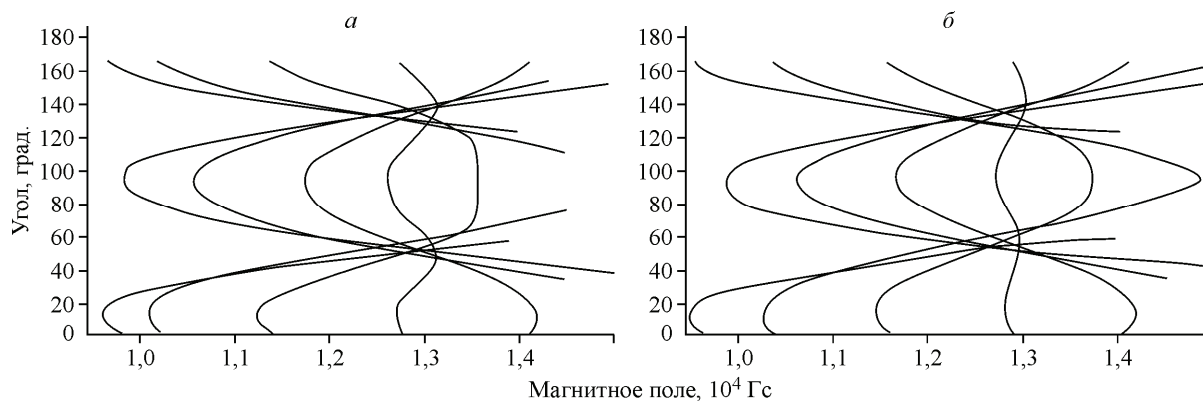


Рис. 3. Угловая зависимость спектра ЭПР Gd^{3+} при вращении образца вокруг кристаллографической оси $+b$.

a — экспериментальная, b — моделированная с параметрами, приведенными в таблице

вращении образца вокруг кристаллографической оси $+b$ и соответствующие результаты моделирования показаны на рис. 3.

Углы последовательного вращения системы координат, которые определяют направление D_{zz} относительно лабораторной системы координат ($a||X, b||Y, c||Z$), имеют следующие значения: $\alpha = 7,11^\circ$, $\beta = 169,52^\circ$ ($-10,48^\circ$), $\gamma = 162,52^\circ$ ($-17,48^\circ$). Это не соответствует направлению на ближайшие атомы кислорода, как в случае замещения вольфрама, так и для случая замещения ионов цинка. Поскольку мы имеем дело с неизовалентным замещением, и для компенсации заряда необходим акцептор электрона, можно предположить, что таким компенсатором заряда является атом кислорода в межузельном положении. А направление главного значения D -тензора соответствует направлению $Gd-O$, находящемуся в межузельном положении.

ВЫВОДЫ

Таким образом, исследования методом ЭПР показали, что гадолиний входит в структуру $ZnWO_4$ в состоянии Gd^{3+} . Моделирование угловых зависимостей спектров ЭПР показало, что электронный спин иона гадолиния $S = 7/2$ и рассчитанные параметры спин-гамильтониана хорошо описывают наблюдаемые спектры ЭПР. Рассчитанные направления главных значений D -тензора в большей мере соответствуют позиции цинка, а сильное искажение кислородного окружения обусловлено наличием дополнительного компенсатора заряда в межузельном положении. Таким компенсатором могут быть ионы кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dubovik A.M., Vostretsov Yu.Ya., Grinyov B.V., Danevich F.A. et al. // Acta Physica Polonica A. – 2010. – **117**. – P. 15 – 19.
2. Viktorov L.V. // Inorganic Mater. – 1991. – **10**. – P.2005.
3. Grabmaier C. // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1984. – **1**. – P.376.
4. Trots D.M., Senyshyn A., Vasylechko L., Niewa R. et al. // J. Phys.: Condens Matter. – 2009. – **21**. – P. 1 – 9.
5. Danevich F.A., Henry S., Kraus H., McGowan R., Mikhailik V.B. et al. // Phys. Stat. Sol. – 2008. – **205**, N 2. – P. 335 – 339.

6. Kraus H., Mikhailik V.B., Ramachers Y., Day D., Hutton K.B., Telfer J. // *Phys. Lett. B.* – 2005. – **610**. – P. 37 – 44.
7. Danevich F.A., Kobychiev V.V., Nagorniy S.S., Poda D.V., Tretyak V.I., Yurchenko S.S., Zdesenko Yu.G. // *Nucl. Instrum. Methods.* – 2005. – **A544**. – P. 553 – 564.
8. Mikhailik V.B., Kraus H. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2006. – **39**. – P. 1181 – 1191.
9. Nagornaya L.L., Dubovik A.M., Vostretsov Yu.Ya., Grinyov B.V., Danevich F.A., Katrunov K.A., Mokina V.M., Onishchenko G.M., Poda D.V., Starzhinskiy N.G., Tupitsyna I.A. In: *Proc. 9th Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications*, Winston-Salem, NC, (USA), 2007. – P. 156.
10. Ivleva L.I., Voronina I.S., Berezovskaya L.Yu., Lykov P.A., Osiko V.V., Iskhakova L.D. // *Kristallografiya.* – 2008. – **53**. – S. 1145.
11. Nagornaya L.L., Danevich F.A., Dubovik A.M., Grinyov B.V., Henry S., Kapustyanyk V., Kraus H., Poda D.V., Kudovbenko V.M., Mikhailik V.B., Panasyuk M., Polischuk O.G., Rudyk V., Tsybul'skiy V., Tupitsyna I.A., Vostretsov Yu.Ya. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2009. – **56**. – P. 2513.
12. Filipenko O.S., Pobedimskaya E.A., Belov N.V. // *Sov. Phys. Crystallogr.* – 1968. – **13**. – P. 127.
13. Schofield P.F., Knight K.S., Cressey G. // *J. Mater. Sci.* – 1996. – **31**. – P. 2873-7.
14. Kurtz S.K., Nilsen W.G. // *Phys. Rev.* – 1962. – **128**, N 4. – P. 1586 – 1588.
15. Nilsen W.G., Kurtz S.K. // *Phys. Rev.* – 1964. – **136**, N 1A. – P. 262 – 266.
16. Емельянова Е.Н., Карлов Н.В. // *ЖЭТФ.* – 1963. – **44**. – С. 868.
17. Ацаркин В.А., Литовкина Л.П., Мейльман М.Л. // *ФТТ.* – 1965. – **7**, № 10. – С. 3099 – 3101.
18. Галкин А.А., Прохоров А.Д., Цинцадзе Г.А., Шаповалов В.А. // *Докл. АН СССР.* – 1967. – **173**, № 2. – С. 309.
19. Галкин А.А., Прохоров А.Д., Цинцадзе Г.А. // *ФТТ.* – 1966. – **8**, № 12. – С. 3674.
20. Галкин А.А., Нейло Г.Н., Цинцадзе Г.А. // *ФТТ.* – 1967. – **9**, № 1. – С. 359 – 360.
21. Abraham A., Price M.H.L. // *Proc. Roy. Soc.* – 1951. – **A206**. – P. 173.
22. Chernov S., Grigorjeva L., Millers D., Watterich A. // *Phys. Stat. Sol.* – 2004. – **241**, N 8. – P. 1945 – 1948.
23. Belli P., Bernabei R., Capella F. et al. // *Acta Physica Polonica A.* – 2010. – **117**. – P. 139 – 142.
24. Черней Н.В., Надолинный В.А. // *Завод. лаб.* – 2006. – **72**. – С. 20 – 26.