

УДК 535.37:543.429.22:539.1.07

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$
АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ МЕДИ****А.А. Рядун, В.А. Трифонов, В.А. Надолинный, А.А. Павлюк, М.И. Рахманова***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: spectr@niic.nsc.ru

Статья поступила 7 апреля 2015 г.

Низкоградиентным методом Чохральского выращены как недопированные, так и активированные ионами меди кристаллы $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$. Методом ЭПР установлено зарядовое состояние и структурное положение примесных ионов меди. Проведенные исследования люминесцентных свойств показали, что для кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ наблюдается люминесценция с максимумом на $\lambda = 520$ нм. Понижение температуры приводит к увеличению интенсивности этой люминесценции. Установлено, что допирование ионами меди кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ также приводит к увеличению интенсивности люминесценции с максимумом на $\lambda = 520$ нм. Предполагается, что за люминесценцию отвечают катионные вакансии, обеспечивающие зарядовую компенсацию при замещении ионов лития на ионы меди.

DOI: 10.15372/JSC20160306

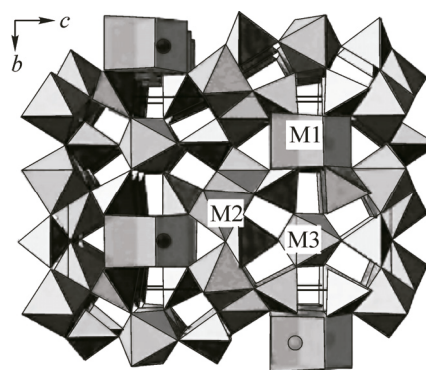
Ключевые слова: ЭПР ионов переходных металлов, люминесценция, сцинтилляторы, кристаллы двойного молибдата.

Использование сцинтилляционных материалов в различных областях науки и техники подталкивает исследователей к поиску новых материалов, обладающих заданными характеристиками, отвечающими современным требованиям: большой световой выход люминесценции в заданном диапазоне длин волн, короткие времена высвечения, радиационная стойкость и др.

Особое место среди перспективных сцинтилляционных материалов занимают оксидные соединения шестивалентного молибдена, в связи с тем, что эти соединения позволяют решить задачу регистрации двойного безнейтринного β -распада ($0\nu 2\beta$) [1]. 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 [2]. Исследованные кристаллы простых молибдатов $M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Pb}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Zn}$) [3–6] обладают рядом недостатков (присутствие естественных радиоактивных примесей, высокий эффективный атомный номер, низкий световой выход и пр.).

В последнее время детально исследуются кристаллы двойного молибдата $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ [7–11]. Авторам работы [7] удалось вырастить методом TSSG (top-seeded solution growth) кристаллы $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ только сантиметрового размера, что в первую очередь связано с подбором условий выращивания. В работах [8–11] методом Чохральского в условиях низких градиентов температур ($\Delta T/\Delta x < 1^\circ/\text{см}$) выращены крупные (до 100 мм) оптически однородные кристаллы $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ как недопированные, так и допированные ионами переходных металлов. Методом ЭПР определены зарядовые состояния и структурные положения при-

Рис. 1. Структура соединения $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$, вид вдоль оси a , M1, M2, M3 — позиции ионов лития и магния в структуре



месных ионов и рассчитаны параметры спин-гамильтониана. Кроме того, доказано, что низкотемпературная люминесценция с максимумом вблизи 560 нм обусловлена катионными вакансиями, которые обеспечивают зарядовую компенсацию примесных ионов переходных металлов.

Представляет интерес исследовать рост и свойства других соединений, изоструктурных $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$. К этому ряду относится $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$: сингония — ромбическая, пространственная группа — $Pnma$; область изменения состава $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ составляет $0 \leq x \leq 0,30$. Катионы лития и магния статистически расположены в положениях M1, M2 и M3 кристаллической структуры (рис. 1) [12, 13]. Температура плавления 1030 °С (инконгруэнтное) [14].

В данной работе низкоградиентным методом Чохральского выращены допированные ионами меди оптически однородные кристаллы $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$. Проведены исследования люминесцентных свойств недопированных кристаллов, выращенных ранее [15], и допированных ионами меди при температурах 77 и 300 К, а также электронного состояния и структурного положения ионов-активаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

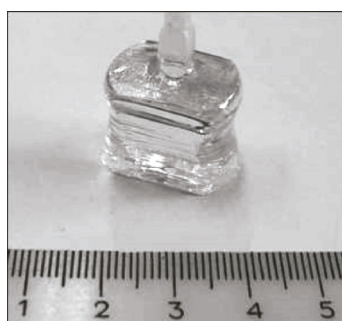
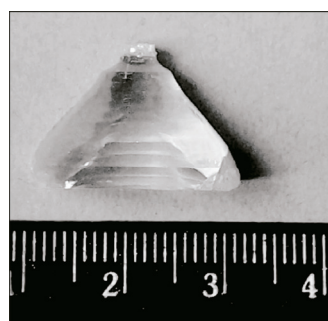
Кристаллы двойного литий-магниевого молибдата $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$, недопированного и допированного ионами меди Cu^{2+} , выращивали методом Чохральского в условиях низких градиентов температур ($\Delta T/\Delta x < 1^\circ/\text{см}$) на затравках размерами $4 \times 4 \times 20$ мм, ориентированные по направлению [010]. Скорость вытягивания составляла 2 мм/сутки, скорость вращения — 30—40 об/мин. В качестве шихты использовали механическую смесь реактивов Li_2CO_3 (ОсЧ), MgO (ОсЧ), MoO_3 (ОсЧ) в количествах, необходимых для получения раствора—расплава с мольным соотношением компонентов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3:\text{Li}_2\text{MoO}_4$, равным 1:2 соответственно. Для выращивания кристалла $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$, допированного ионами Cu^{2+} , в шихту добавляли CuO (ОсЧ) в количестве 1 ат.%. Процесс выращивания осуществляли из платинового тигля диаметром 70 мм и высотой 120 мм на установке с весовым контролем процесса (лабораторная установка НХ-620Н).

Электронное состояние и положение ионов меди в структуре кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ исследовали методом ЭПР. Спектры ЭПР снимали на спектрометре фирмы Varian E-109, оборудованном устройством аналого-цифрового преобразования сигнала и оригинального программного обеспечения для накопления и обработки спектров, при температурах 77 и 300 К. Спектры оптического поглощения снимали на спектрофотометре в диапазоне 200—800 нм. Спектры люминесценции снимали на спектрофотометре ДФС-24.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Беспримесные кристаллы $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$. Проведенные исследования спектров поглощения недопированных кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ (рис. 2) и активированных ионами меди (рис. 3) показали, что кристаллы прозрачны в диапазоне до 300 нм. Исследование люминесцентных свойств кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ показало, что при возбуждении зона—зона (300 нм) при комнатной температуре наблюдается широкая полоса люминесценции с максимумом на длине волны вблизи 520 нм (рис. 4, а).

При температуре 77 К спектр люминесценции также представляет собой одиночную широкую линию с тем же максимумом на $\lambda_{\text{max}} = 520$ нм, но интенсивность люминесценции при понижении температуры с 300 до 77 К повышается в 8 раз (см. рис. 4, в).

Рис. 2. Кристалл $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ Рис. 3. Кристалл $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3:\text{Cu}^{2+}$ (1 ат.%)

$\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3:\text{Cu}^{2+}$. Спектр ЭПР исследуемого кристалла, допированного ионами меди (рис. 5), представляет собой два квартета линий с анизотропным g -фактором. Квартеты линий в спектрах ЭПР обусловлены СТС от атомов с ядерным моментом $I = 3/2$ и естественной распространенностью $\sim 100\%$. Такими примесными ионами в исследуемом кристалле являются ионы меди, которые имеют два изотопа ^{63}Cu и ^{65}Cu с $I = 3/2$ и естественной распространенностью 69,17 и 30,83 % соответственно. Константы СТС для изотопов близки по своим значениям и при ширине линий спектра ЭПР $\Delta H = 20$ Гс не разрешаются в спектрах ЭПР. Исследование угловой зависимости спектра ЭПР показало, что в структуре кристалла имеется два магнитно-неэквивалентных положения. Моделирование угловой зависимости спектра с помощью программы, разработанной в работе [16], показало хорошее соответствие с экспериментальной зависимостью при параметрах спин-гамильтониана: $g_{\parallel} = 2,398$, $g_{\perp} = 2,061$, $A_{\parallel} = 102$ Гс, $A_{\perp} = 6$ Гс (рис. 6). Ионы меди имеют основное состояние $3d^9$ с электронным спином $S = 1/2$. Причем направления главных значений g_{\parallel} и A_{\parallel} совпадают и соответствуют направлению кислород—кислород в кислородном октаэдре ионов лития МЗ, а их значения характерны для октаэдрического кислородного окружения ионов меди. На основании вышеизложенного можно предположить, что ионы меди замещают ионы лития в двух возможных структурных положениях — МЗ, для которых главные значения g -фактора g_{\parallel} и тензора СТС A_{\parallel} лежат в плоскости a и составляют угол 30° с осью c .

Как было отмечено в работе [17], для идентичных по структуре кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ увеличение концентрации примесных ионов, в частности ионов меди, приводит к увеличению интенсивности люминесценции с максимумом на 560 нм. Допирование

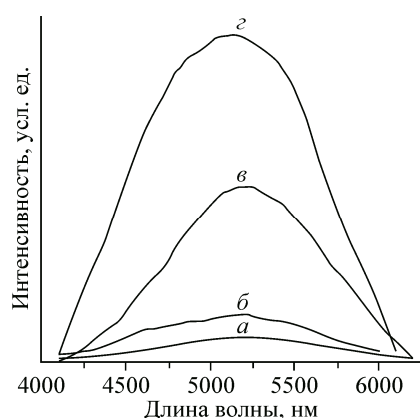


Рис. 4. Спектр люминесценции кристалла $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$: недопированный, $T = 300$ К (а), недопированный, $T = 77$ К (б), допированный ионами Cu^{2+} , $T = 300$ К (в), допированный ионами Cu^{2+} , $T = 77$ К (г)

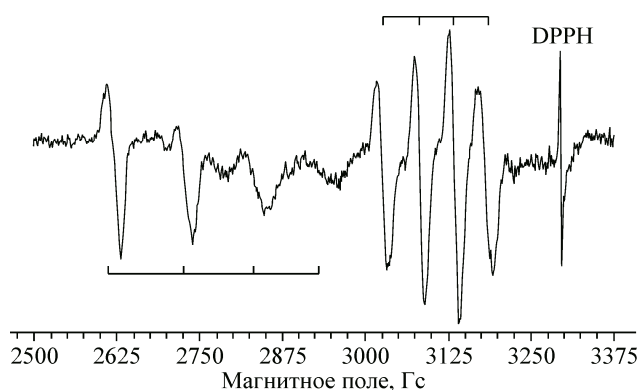
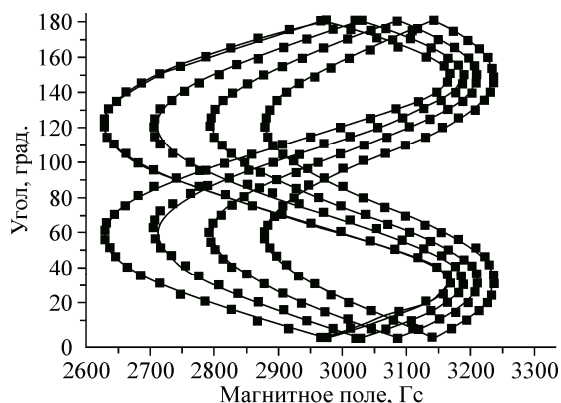
Рис. 5. Спектр ЭПР кристалла $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3:\text{Cu}^{2+}$

Рис. 6. Угловая зависимость спектров ЭПР $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3:\text{Cu}^{2+}$ при вращении образца вокруг кристаллографической оси $+c$. Точками обозначена экспериментальная зависимость, сплошными линиями — результаты моделирования



кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ ионами меди также приводит к увеличению интенсивности широкой полосы люминесценции с максимумом на 520 нм (см. рис. 4). Введение ионов меди в структуру кристалла $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ приводит к увеличению числа катионных вакансий для обеспечения зарядовой компенсации. Предполагается, что наблюдаемая люминесценция с максимумом на 520 нм обусловлена катионными вакансиями, количество которых возрастает при допировании кристалла ионами меди, что, в свою очередь, приводит к росту интенсивности люминесценции.

ВЫВОДЫ

Низкоградиентным методом Чохральского выращены крупные, беспримесные и допированные ионами меди кристаллы $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$. Исследования позволили определить зарядовое состояние и структурное положение примесных ионов меди. Обнаружено, что для беспримесного кристалла $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ наблюдается люминесценция с максимумом на длине волны 520 нм, интенсивность которой растет с понижением температуры. Установлено, что допирование кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ ионами меди приводит к увеличению интенсивности люминесценции на 520 нм. Предполагается, что за люминесценцию ответственны катионные вакансии, обеспечивающие зарядовую компенсацию при замещении ионов лития на ионы меди Cu^{2+} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Audi G., Wapstra A.H., Thibault C. // Nucl. Phys. – 2003. – **A729**. – P. 337 – 746.
2. Van Loef E.V.D., Dorenbos P., van Eijk C. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2001. – **79**, N 10. – P. 1573 – 1575.
3. Kapusta M., Balcerzyk M., Moszynski M., Pawelke J. // Nucl. Instr. Meth. – 1999. – **A42**. – P. 610.
4. Shah K.S., Glodo J., Klugerman M. et al. // Nucl. Instr. Meth. – 2003. – **A505**. – P. 76.
5. Zhu R. Inorganic Scintillators and Their Applications. Proc. of the Intern. Conf. "SCIN 7" / Ed. By Zhiwen et al. – Shanghai, China, 1997. – P. 73.
6. Mikhailik V.B., Kraus H., Wahl D., Mykhaylyk M.S. // Phys. Stat. Sol. – 2005. – **B242**. – P. 17.
7. Xue L., Wang Y., Lu P., Chen D., Lin Z., Liang J., Huang F., Xie Z. // Cryst. Growth Design. – 2009. – **9**. – P. 914.
8. Solodovnikov S.F., Solodovnikova Z.A., Zolotova E.S., Yudanov L.I., Kardash T.Yu., Pavlyuk A.A., Nadoлинny V.A. // J. Solid State Chem. – 2009. – **182**. – P. 1935.
9. Надолинный В.А., Павлюк А.А., Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Золотова Е.С., Небогатикова Н.А., Плюснин В.Ф., Рядун А.А. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 4. – С. 730.
10. Nadoлинny V.A., Pavlyuk A.A., Ryadun A.A., Solodovnikov S.F., Solodovnikova Z.A., Zolotova E.S., Plusnin V.F., Rakhmanova M.I., Bogyslavsky E.G. // Funct. Mater. – 2011. – **18**, N 3. – P. 368.
11. Рядун А.А., Надолинный В.А., Павлюк А.А., Солодовников С.Ф., Богуславский Е.Г. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 1. – С.66.
12. Sebastian L., Piffard Y., Shukla A.K., Taulelle F., Gopalakrishnan J. // J. Mater. Chem. – 2003. – **13**. – P. 1797.
13. Трунов В.К. // Журн. неорган. химии. – 1971. – **16**, № 2. – С. 553.
14. Пенкова В.Г., Клевцов П.В. // Журн. неорган. химии. – 1977. – **22**, № 6. – С. 1713.
15. Trifonov V.A., Pavlyuk A.A., Gorbachenya K.N., Yasyukevich A.S., Kuleshov N.V. // Inorg. Mater. – 2013. – **49**, N 5. – P. 517.
16. Черней Н.В., Надолинный В.А. // Завод. лаб. – 2006. – **72**, № 2. – С. 20.
17. Надолинный В.А., Черней Н.В., Сеницын А.В., Павлюк А.А., Солодовников С.Ф. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 5. – С. 891.