

УДК: 538.113; 548.0:535

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ПРИРОДЫ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ,  
ОТВЕЧАЮЩИХ ЗА СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$** 

© 2008 В.А. Надолинный\*, Н.В. Черней, А.В. Сеницын, А.А. Павлюк, С.Ф. Солодовников

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 20 декабря 2007 г.*

Методами ЭПР, оптической спектроскопии и рентгеноструктурного анализа охарактеризован новый тип кристалла двойного молибдата  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Кристаллы имеют группу симметрии  $R\bar{3}m$  и параметры решетки:  $a = 5,1139(5)$ ,  $b = 10,4926(13)$ ,  $c = 17,6445(22)$  Å,  $Z = 4$ . Исследуемые кристаллы обладают сцинтилляционными свойствами, причем эмиссия обусловлена наличием в запрещенной зоне примесных уровней. Исследования методом ЭПР природы примесных центров, отвечающих за сцинтилляционные характеристики кристалла, показали, что таковыми являются ионы меди  $\text{Cu}^{2+}$ , замещающие ионы цинка в кислородных октаэдрах. Направления главных значений тензоров  $g$  и  $A$  ( $g_{zz}$ ,  $A_{zz}$ ) соответствуют направлению O—Cu—O искаженного по оси  $Z$  кислородного октаэдра. Спектры ЭПР ионов меди описываются спин-гамильтонианом с параметрами:  $g_{\parallel} = 2,38$ ,  $g_{\perp} = 2,06$ ;  $A_{\parallel} = 116$  Гс,  $A_{\perp} = 0$  Гс.

**Ключевые слова:** ЭПР, рентгеноструктурный анализ, сцинтиллятор, ионы меди, моделирование спектров ЭПР.

**ВВЕДЕНИЕ**

В течение продолжительного времени потребности науки и техники в сцинтилляторах в основном обеспечивались активированными таллием кристаллами иодидов натрия или цезия. Однако быстрое развитие физики высоких энергий и медицинской томографии стимулировали, начиная с 1970-х годов, открытие сцинтилляционных материалов  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO),  $\text{CdWO}_4$  (CWO),  $\text{PbWO}_4$ ,  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  и др., обладающих большей плотностью, малым временем послесвечения и высокой радиационной устойчивостью. В 1990-х годах открыты новые типы сцинтилляционных кристаллов — активированные церием  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  (LSO) [1—3],  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  и  $\text{LuAlO}_3$  [4—8], сочетающие большой эффективный атомный номер, высокий световой выход и малое время высвечивания. Однако они весьма дорогостоящи из-за высоких температур плавления и сложности технологии выращивания этих кристаллов.

Большой интерес вызвало открытие в 2000 г. новой группы сцинтилляционных кристаллов — галогенидов лантана, активированных церием ( $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ ,  $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$ ) [9]. По данным работы [9] при сравнении с  $\text{NaI}:\text{Tl}$  световых выходе они имеют гораздо более высокое энергетическое разрешение (около 3 % при 662 кэВ) и короткое время высвечивания (около 15—25 нс). По сравнению с наиболее широко используемыми сцинтилляционными кристаллами BGO эти материалы имеют существенно больший (в 4—6 раз) световой выход и примерно в 10 раз меньшее время высвечивания. В то же время  $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$  и  $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$  обладают рядом существенных недостатков (высокая гигроскопичность, сильная анизотропия термического расширения, сложная технология выращивания), что снижает их качество и препятствует получению крупных кристаллов из-за возможного растрескивания и влияния кислородсодержащих примесей. Это ста-

\* E-mail: spectr@che.nsk.su

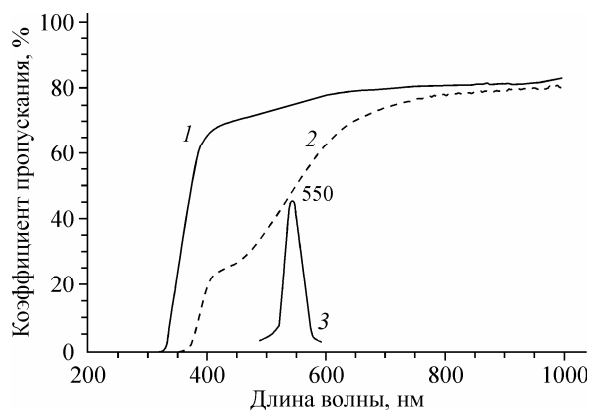


Рис. 1. Спектры оптического пропускания (1, 2) и люминесценции (3) кристалла  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ : 1 — спектр оптического пропускания  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , выращенного из перекристаллизованных реагентов; 2 — спектр оптического пропускания  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , выращенного из химически чистых реагентов

вит вопрос как о совершенствовании методик синтеза исходных компонентов и выращивания конечного продукта, так и изучении известных кристаллов, приобретающих за счет легирования различными ионами-активаторами улучшенные эксплуатационные характеристики.

Одной из наиболее перспективных групп неорганических соединений, которые могут подходить в качестве кристаллических матриц для сцинтилляционных материалов, являются молибдаты и вольфраматы, сочетающие достаточно высокую плотность, химическую, термическую, механическую и радиационную стойкость, малую токсичность и хорошую технологичность (относительно низкие температуры плавления и летучесть компонентов расплавов и растворов-расплавов, малая их вязкость и пр.) при богатых возможностях управления составом и свойствами за счет различных катионных замещений. В качестве известных примеров сцинтилляционных кристаллов из этой группы соединений можно назвать  $\text{MWO}_4$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ) [10], отличающиеся хорошими сцинтилляционными характеристиками, устойчивостью, большой плотностью и высоким эффективным атомным номером, что незаменимо при регистрации жесткого  $\gamma$ -излучения и элементарных частиц высоких энергий.

В последнее время открываются новые возможности использования кристаллов молибдатов и вольфраматов, которые содержат легирующие элементы, позволяющие регистрировать двойной  $\beta$ -распад ряда изотопов. В частности, монокристаллы молибдатов рассматриваются как перспективные материалы детекторов для экспериментов по поиску безнейтринного двойного  $\beta$ -распада ( $0\nu 2\beta$ ) ядер  $^{100}\text{Mo}$ . Однако опробованные к настоящему времени кристаллы  $\text{MMoO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Zn}$ ),  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  [11] и других простых молибдатов имеют ряд недостатков (природная радиоактивность, слабая сцинтилляция), поэтому поиск новых, более эффективных молибдатных кристаллов для этих целей остается актуальным. Возможными областями такого поиска могут стать двойные или тройные молибдаты.

В данной работе проведены исследования методом ЭПР природы примесных центров, определяющих сцинтилляционные свойства нового типа кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , выращенных в ИНХ СО РАН. Предварительно проведенные испытания сцинтилляционных характеристик выращенных кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  показали, что кристаллы, полученные из исходных химически чистых реагентов, обладают хорошими сцинтилляционными характеристиками, но после дополнительной очистки шихты от примесных элементов кристаллы теряли свойства сцинтиллятора. На рис. 1 приведен спектр оптического пропускания кристалла  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , выращенного без предварительной очистки шихты (2), и отмечена полоса люминесценции при рентгеновском возбуждении (3). Спектр (1) на рис. 1 относится к спектру оптического пропускания кристалла  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , выращенного из перекристаллизованных исходных реагентов. Кристаллы, полученные таким образом, практически не обладали сцинтилляционными свойствами. Следует отметить, что наблюдаемый спектр люминесценции (3) относится к примесным уровням и характеризуется квантом, энергия которого существенно меньше ширины запрещенной зоны.

Целью данной работы является определение природы примесных центров, отвечающих за сцинтилляционные характеристики кристаллов  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , изучение их электронного состояния и структурного положения в решетке  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

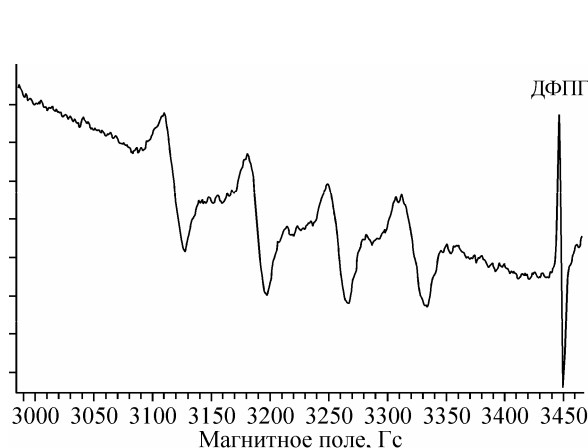


Рис. 2. Спектр ЭПР кристалла  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  при  $H \parallel c$  в диапазоне частот 9,5 ГГц при  $T = 300$  К. ДФПГ — дифенилпикрилгидразил, эталон для расчета  $g$ -фактора ( $g = 2,0036$ )

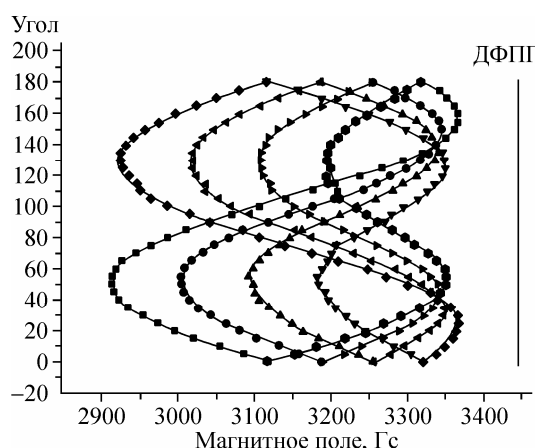


Рис. 3. Угловая зависимость спектров ЭПР ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  при вращении кристалла  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  в плоскости (001)

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллы  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , плавящиеся инконгруэнтно при  $885^\circ\text{C}$  [12], выращены низкоградиентным методом Чохральского в ИНХ СО РАН. По данным рентгеноструктурного исследования они отнесены к ромбической сингонии, структурный тип  $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$  [13], пространственная группа  $Pnma$ , параметры решетки:  $a = 5,1139(5)$ ,  $b = 10,4926(13)$ ,  $c = 17,6445(22)$  Å,  $Z = 4$ . Кристаллы литий-цинкового молибдата имеют форму гексагональных призм, вытянутых вдоль оси  $a$ .

Спектры ЭПР снимали на модифицированном спектрометре E-109 фирмы Varian в диапазоне частот 9,5 ГГц при температуре 300 К. Угловые зависимости анизотропии спектров ЭПР изучали с помощью гониометра с возможностью вращения в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Для ЭПР исследований привязку кристаллографических осей к кристаллу осуществляли на рентгеновском дифрактометре. Анализ спектров ЭПР и определение значений и направлений главных значений тензоров тонкой и сверхтонкой структуры спектров ЭПР осуществляли с помощью оригинальной программы, описанной в работе [14]. Для определения параметров спектров ЭПР было проведено исследование угловых зависимостей спектра ЭПР в нескольких плоскостях кристалла, предварительно выставленных на основании данных рентгеноструктурного анализа.

Спектр ЭПР исследуемого кристалла  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  представляет собой сложную систему линий, состоящую из двух групп по четыре равноотстоящих друг от друга линии. При этом интенсивность полосы поглощения, обусловленная примесными центрами, коррелирует с интенсивностью спектров ЭПР. Анализ угловой зависимости спектра показал, что спектр обусловлен парамагнитным центром с электронным спином  $S = 1/2$ , с анизотропным  $g$ -фактором и сверхтонкой структурой от атома с ядерным моментом  $I = 3/2$  с естественной распространенностью 100 %. На рис. 2 приведен спектр ЭПР парамагнитного центра для ориентации  $H \parallel$  оси  $c$ . Наличие у  $g$ -фактора значений больше  $g = 2$  и СТС от атома с ядерным моментом  $I = 3/2$  говорит о том, что мы имеем дело с  $d$ -ионом, электронная оболочка которого заполнена больше, чем наполовину. Таким ионом с ядерным моментом  $I = 3/2$  является ион меди  $\text{Cu}^{2+}$  с  $3d^9$ -электронной конфигурацией. Медь, как известно, имеет два изотопа с  $I = 3/2$  с естественной распространенностью 69,15 и 30,85 % и близкими константами СТС. Поэтому при ширине линий порядка 30 Гс их спектры не удастся разрешить. Присутствие двух групп линий СТС от ионов меди говорит о наличии двух магнитно-неэквивалентных положений ионов меди в структуре кристал-

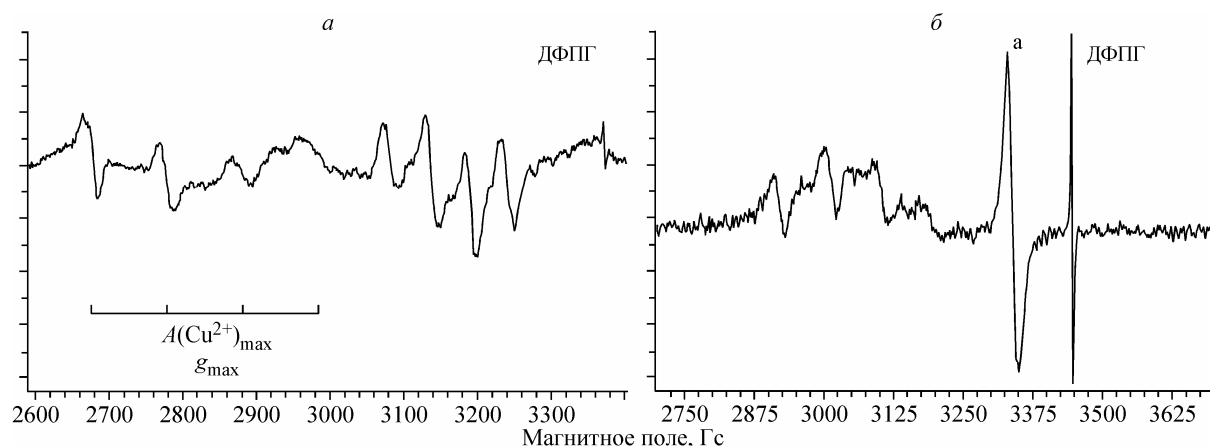


Рис. 4. Спектр ЭПР  $\text{Cu}^{2+}$  для ориентации кристалла при  $H$  параллельном  $g_{zz}$  и  $A_{zz}$  —  $a$  и  $g_{\perp}$  и  $A_{\perp}$  (линия  $a$ ) —  $b$

ла  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ . В этой структуре ионы меди могут занимать несколько структурных положений — как в позициях трех сортов кислородных октаэдров цинка и лития, так и в межузельных положениях.

Для выяснения структурного положения ионов меди, определения направлений и величин главных значений тензоров  $g$  и  $A$  были проведены экспериментальные исследования угловых зависимостей спектров ЭПР и их моделирование с помощью специально разработанной программы [14]. На рис. 3 приведена угловая зависимость спектра ЭПР в плоскости (001). Начало угловой зависимости ( $0^\circ$ ) соответствует направлению  $[100]$ . Наилучшие результаты соответствия экспериментальных и моделированных угловых зависимостей спектров ЭПР наблюдаются при следующих параметрах спин-гамильтониана:  $g_x = 2,06(0,02)$ ,  $g_y = 2,07(0,01)$ ,  $g_z = 2,38(0,02)$ ,  $A_{xx} = 10(50)$  Гс,  $A_{yy} = 10(30)$  Гс,  $A_{zz} = 120(30)$  Гс. Рассчитанные направления главных значений тензоров  $g$  и  $A$  совпадают и для  $g_{zz}(A_{zz})$  составляют  $120^\circ$  от оси  $a$  в плоскости (010) (или  $60^\circ$  в противоположном направлении) и  $30^\circ$  перпендикулярно плоскости (010) соответственно. Для проверки рассчитанных значений  $g$ -факторов и констант СТС, а также направлений главных значений тензоров  $g$  и  $A$  проведены дополнительные исследования. Кристалл выставляли так, чтобы магнитное поле было направлено по оси кристалла  $a$  в плоскости (010). При вращении в этой плоскости главные значения тензоров  $\hat{g}$  и  $\hat{A}$  для обоих магнитно-неэквивалентных положений всегда видны под одинаковыми углами, и их спектры накладываются друг на друга. Максимальное значение  $g$ -фактора в этой плоскости достигается при отклонении от оси  $a$  на  $120^\circ$  (или в противоположную сторону — на  $60^\circ$ ). Далее при вращении в перпендикулярной плоскости спектры ЭПР двух магнитно-неэквивалентных комплексов разъединяются и максимальное значение  $g$ -фактора  $g_{zz} = 2,38$ , соответствующее расчетному, достигается при повороте на  $30^\circ$ . Значение константы СТС для иона меди в этом направлении также максимально ( $A_{zz} = 116$  Гс) и соответствует расчетному с точностью до ошибки расчета. На рис. 4,  $a$  приведен спектр иона меди с максимальным значением по  $g$ -фактору и константой СТС. Перпендикулярно этому направлению наблюдается спектр от иона меди с минимальным значением  $g$ -фактора ( $g_{\perp} = 2,06$ ) и минимальной константой СТС ( $A_{\perp} = 0$  Гс). Вид этого спектра приведен на рис. 4,  $b$ .

Наблюдаемые константы СТС и  $g$ -фактора соответствуют случаю кислородного октаэдрического окружения иона меди [15]. Наличие аксиальных значений  $g$ -факторов и констант СТС говорит о том, что ион меди находится в октаэдре с возможным искажением только вдоль оси, перпендикулярной плоскости атомов кислорода, что более вероятно обусловлено ян-теллеровским искажением. В структуре кристалла имеется одна плоскость отражения и одна зеркально-поворотная ось, относительно которых могут реализоваться два магнитно-неэквивалентных положения. Анализ возможности реализации таких структурных положений относительно

Рис. 5. Положение  $\text{Cu}^{2+}$  в структуре кристалла  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ 

плоскости отражения при направлении  $A_{zz}$ ,  $g_{zz}$  по оси  $\text{O—M—O}$  показывает, что близкими структурными положениями являются позиции ионов цинка в одном из шести кислородных октаэдров, связанных одной вершиной с различными вершинами одного кислородного тетраэдра молибдена в плоскости (100) (рис. 5). В структуре кристалла для ионов цинка в этих октаэдрах направления  $\text{O—Zn—O}$  составляют углы  $65^\circ$  ( $115^\circ$ ) от оси  $a$  в плоскости (010) и  $24^\circ$  в перпендикулярной плоскости (010). Небольшое отличие углов при замещении ионов цинка на ионы меди обусловлено, по-видимому, ян-теллеровским искажением кислородного октаэдра вокруг иона меди.

Направленный синтез кристалла  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  из перекристаллизованных реагентов с введением в ростовую систему ионов меди позволил восстановить его скнтилляционные характеристики, что подтверждает ответственность за эти свойства ионов меди.

### ВЫВОДЫ

Проведенные методом ЭПР исследования природы примесных центров в кристаллах  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , отвечающих за скнтилляционные характеристики, показали, что таковыми являются ионы  $\text{Cu}^{2+}$ . Это также подтверждается направленным введением в кристалл ионов меди. Исследование угловых зависимостей спектров ЭПР и моделирование их с помощью специальной программы позволили определить параметры и направления главных значений тензоров  $g$  и  $A$  и показали, что ионы меди замещают ионы цинка (лития) в кислородных октаэдрах, имеют в структуре два магнитно-неэквивалентных положения, развернутых относительно друг друга на  $60^\circ$  (или по  $30^\circ$  относительно плоскости (010)). Плоскость, в которой лежат эти два направления, составляет  $60^\circ$  ( $120^\circ$ ) с плоскостью (001). Наблюдаемые для ионов меди значения  $g$ -факторов и констант СТС соответствуют случаю кислородного октаэдрического окружения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lempicki A., Brecher G., Wisniewski D. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1996. – NS 43. – P. 1316.
2. Markes J., Niki N., Chwai J. et al. // Chem. Phys. Lett. – 1995. – 241. – P. 311.
3. Wojtowich A.J., Lempiki A., Wisniewski D. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1996. – NS 43. – P. 2168.
4. Melcher C.L., US Patents 4.958.080, 1990, and 5.025.151, 1991.
5. Melcher C.L., Schweitzer J.S. // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1992. – NS 39. – P. 502.
6. Melcher C.L. / Proc. Intern. Conf. "Crystal 2000" / Ed. F. Netaristegani – Chamonix, France, 1992.
7. Moses W., Derenso S.E., Fyodorov A. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1995. – NS 42. – P. 275.
8. Wisshak K., Gubber K., Kappeler A. et al. // Nucl. Inst. Meth. – 1990. – A292. – P. 505.
9. Dorebos P. // Ibid. – 2002. – A487. – P. 123.
10. Globus M., Grinyov B., Kim J.K. Inorganic Scintillators for Modern and Traditional Applications. – Kharkiv, 2005.
11. Баринаова О.П., Курсанова С.В., Пирро С. и др. / Тез. докл. XII Нац. конф. по росту кристаллов НКРК – 2006. – М.: ИК РАН, 2006.
12. Пенкова В.Г., Клевцов П.В. // Журн. неорган. химии. – 1977. – 22, № 6. – С. 1713.
13. Клевцова Р.Ф., Клевцов П.В. // Кристаллография. – 1970. – 15, № 5. – С. 953.
14. Черней Н.В., Надолинный В.А. // Завод. лаб. – 2006. – 72. – С. 20.
15. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. – М.: Наука, 1979.

