

Исследование оптических свойств и низкотемпературной люминесценции монокристаллов в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$

**О. П. Барина, С. В. Кирсанова, В. Н. Колобанов,
В. В. Михайлин, Д. А. Спасский**

Исследованы люминесцентные характеристики монокристаллов Li_2MoO_4 и $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$, выращенных методом Чохральского, в интервале энергий 3,5 – 25 эВ методом ВУФ-спектроскопии с использованием синхротронного излучения при температурах 10 и 300 К. Показано, что эти монокристаллы обладают собственной люминесценцией при температуре 10 К, при 300 К люминесценция не обнаружена. Для монокристалла Li_2MoO_4 наблюдалась полоса люминесценции с максимумом 580 нм при возбуждении в области фундаментального поглощения ($E_{\text{возб}} = 15,5$ эВ), форма спектра люминесценции практически не зависела от энергии возбуждения. Для монокристалла $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$ спектр люминесценции зависит от энергии возбуждения. При возбуждении в области энергий фотонов 4,9 – 5,3 эВ максимум спектра люминесценции расположен при 570 нм и практически совпадает с максимумом люминесценции кристалла Li_2MoO_4 . При увеличении энергии возбуждения до 5,9 эВ происходит смещение максимума люминесценции до 510 нм. При дальнейшем увеличении энергии возбуждения профиль спектра не изменяется. Обсуждены различия спектров люминесценции и спектров возбуждения выращенных монокристаллов. Совокупность исследованных люминесцентных свойств и отсутствие радиоактивных изотопов для легкого катиона делают кристаллы Li_2MoO_4 и $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$ перспективными для применения в качестве низкотемпературных сцинтилляционных болометров.

Введение

Молибдаты и вольфраматы двухвалентных металлов — перспективные материалы для создания сцинтилляционных детекторов ионизирующих излучений как для медицинских (томография — CdWO_4 , ZnWO_4 [1]), так и для научно-исследовательских целей, например, для решения одной из основных задач современной физики высоких энергий — регистрации безнейтринного двойного бета-распада (CaMoO_4 , PbMoO_4 , BaMoO_4 , CdWO_4 [2, 3]). Оптические и люминесцентные характеристики этих соединений заметно различаются: CaMoO_4 обладает интенсивным свечением в видимой области спектра и высоким энергетическим выходом, но время затухания люминесценции достаточно большое (десятки микросекунд), у BaMoO_4 крайне слабая люминесценция (на два порядка меньше, чем у CaMoO_4 с тем же временем затухания), а отлич-

тельная особенность PbMoO_4 — необычно короткое для молибдатов время затухания люминесценции (1,2 нс, комнатная температура) [4]. Крупный недостаток молибдатов и вольфрамовых двухвалентных металлов — наличие радиоактивных изотопов у катионов, и, как следствие, существование неустраняемого фона в сцинтилляционном кристалле при регистрации. Для решения этой проблемы целесообразно исследовать люминесцентные свойства молибдатов и вольфрамовых более легких катионов как со структурным типом шеелита или вольфрамита, так и не принадлежащих к этим структурным типам.

В связи с этим несомненный интерес представляет молибдат лития Li_2MoO_4 и Li_2WO_4 , которые принадлежат к структурному типу фенакита Be_2SiO_4 [5], а также соединения в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$. Ранее собственная люминесценция монокристаллов Li_2MoO_4 и Li_2WO_4 в области низких температур не

исследовалась, однако наличие собственной люминесценции у структурного аналога Ve_2SiO_4 [6], а также у молибдатов и вольфраматов (CaMoO_4 , PbMoO_4 , BaMoO_4 , CdWO_4 , ZnWO_4) указывает на перспективность данных исследований.

Цель настоящей работы — исследование низкотемпературных оптических и люминесцентных характеристик монокристаллов Li_2MoO_4 и $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$ при возбуждении фотонами в интервале энергий 3,5 – 25 эВ методом ВУФ-спектроскопии с использованием синхротронного излучения при температурах 10 и 300 К, а также исследование электронного строения Li_2MoO_4 .

Методика эксперимента

Монокристаллы Li_2MoO_4 и $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$ размером диам. 25×100 мм были получены методом Чохральского на установке “Кристалл-603” [7]. Кристаллооптические исследования проводили с помощью поляризационного микроскопа МИН-8.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков исследуемых монокристаллов проводили на установке ДРОН-3М (трубка с медным анодом, длина волны 1,54 Å, никелевый фильтр, диапазон $2 \cdot 10^3$ имп./с, напряжение на трубке 40 кВ, $I_a = 30$ мА) со скоростью съемки 10 град./мин при комнатной температуре. Чувствительность составляла 0,1 – 0,05 масс. % примесной фазы. Идентификацию фаз проводили сравнением межплоскостных расстояний d , Å и относительных интенсивностей I/I_0 линий дифракционного спектра с табличными данными и с каталогом JCDFS.

Спектры поглощения в инфракрасной области (ИК) регистрировали на спектофотометре “Specord-M60” в диапазоне волновых чисел от 400 до 7000 cm^{-1} , внутренний стандарт — КВг.

Люминесцентные свойства исследовали на установке Superlumi, расположенной в канале синхротронного излучения накопителя DORIS III (DESY, Гамбург, Германия) [8] при 10 и 300 К.

Спектры отражения и возбуждения люминесценции измеряли в области энергий 3,7 – 22 эВ при спектральном разрешении первичного монохроматора 0,4 нм (0,05 эВ при энергии возбуждения 4 эВ). Измерения проводили от поверхности свежего скола. При этом образцы не представляли собой плоскопараллельные пластины, что затрудняло измерение спектров отражения. Угол между нормалью к поверхности образца и падающим пучком при измерении отражения составил $17,5^\circ$. Полученные спектры были нормированы на квантовый выход люминесценции салицилата натрия. Спектры

люминесценции были измерены с использованием монохроматора ARC SpectraPro SP-308, работающего в режиме спектрографа в спектральной области 250 – 1000 нм.

Результаты и их обсуждение

Монокристалл Li_2MoO_4 был слабо окрашенным в желтый цвет, без газовых и расплавных включений (рис. 1). Монокристалл $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$ также был прозрачным, неокрашенным, имел небольшие расплавные включения (рис. 2). Морфология кристаллов (псевдогранные формы) проявлялась в виде тонких полосок на боковой поверхности. Данные РФА подтвердили фенакитоподобную структуру выращенных монокристаллов. Анализ спектров поглощения выращенных монокристаллов в ИК области ($400 - 7000 \text{ cm}^{-1}$) показал отсутствие искажений тетраэдрической координации группировок MoO_4^{2-} (WO_4^{2-}). Рентгеновская плотность монокристаллов незначительно (до 2 %) превышает

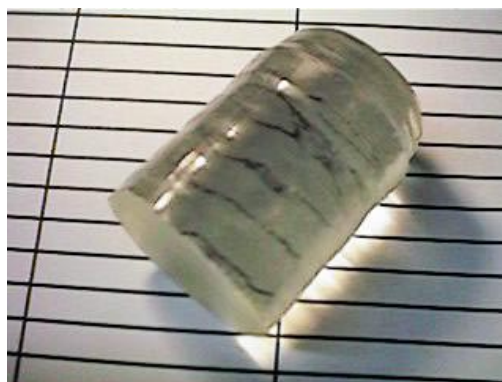


Рис. 1. Монокристалл Li_2MoO_4 , выращенный методом Чохральского.

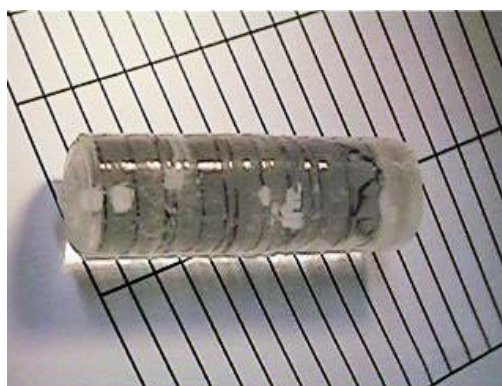


Рис. 2. Монокристалл $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$, выращенный методом Чохральского.

Параметры кристаллической решетки и плотность монокристаллов Li_2MoO_4 и $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$

Состав монокристалла	Параметры гексагональной ячейки		Плотность монокристаллов	
	a , Å	c , Å	Рентгеновская, г/см ³	Гидростатическая, г/см ³
Li_2MoO_4	14,321	9,472	3,08	3,03
$\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$	14,345	9,594	4,50	4,41

гидростатическую, что связано с наличием дефектов или примесей в структурах монокристаллов (табл. 1).

При исследовании спектров люминесценции при температуре 300 К люминесценция на монокристаллах как Li_2MoO_4 , так и $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$ не была зарегистрирована. Однако, при низких температурах (10 К) люминесценция была обнаружена для обоих исследуемых образцов (рис. 3). Для монокристалла Li_2MoO_4 наблюдалась полоса люминесценции с максимумом 580 нм при возбуждении в области фундаментального поглощения ($E_{\text{возб}} = 15,5$ эВ). Перегиб при 540 нм вызван особенностью спектральной чувствительности регистрирующей системы в этой области длин волн (рис. 3, кривая 1). Для монокристалла $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$ спектр люминесценции зависит от энергии возбуждения. При возбуждении в области энергий фотонов 4,9–5,3 эВ максимум спектра люминесценции расположен при 570 нм и практически совпадает с максимумом люминесценции кристалла Li_2MoO_4 (рис. 3, кривая 2). При увеличении энергии возбуждения до 5,9 эВ происходит смещение максимума люминесценции до 510 нм. При дальнейшем увеличении энергии возбуждения профиль спектра не изменяется (рис. 3, кривая 3). Время затухания люминесценции для

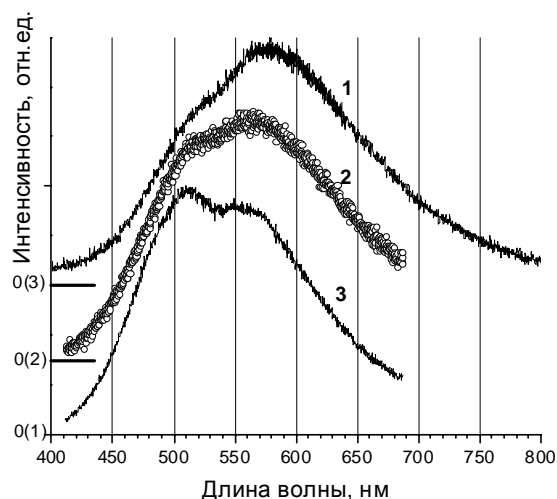


Рис. 3. Спектр люминесценции Li_2MoO_4 при $E_{\text{возб}} = 15,5$ эВ (кривая 1), а также спектры люминесценции $\text{Li}_2\text{W}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_4$ при $E_{\text{возб}} = 5,0$ эВ (кривая 2) и $E_{\text{возб}} = 5,9$ эВ (кривая 3), $T = 10$ К.

Li_2MoO_4 и $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$ значительно превышает период импульсов возбуждения СИ (200 нс), так как в интервале 200 нс после импульса возбуждения не наблюдается уменьшения интенсивности люминесценции, то есть более 1 мкс.

Люминесцентные свойства кристаллов Li_2MoO_4 и $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$ ранее не исследовались, однако хорошо известны люминесцентные свойства вольфрамата и молибдата кальция, принадлежащих к структурному типу шеелита [2, 4, 9 – 11]. Люминесценция этих соединений представляет собой широкую полосу в видимой области спектра с временами затухания в области единиц и десятков микросекунд. При этом максимум полосы люминесценции в молибдате кальция смещен в длинноволновую область относительно вольфрамата кальция. Известно, что эта люминесценция вызвана свечением автолокализованных экситонов на изолированных WO_4^{2-} (MoO_4^{2-}) комплексах. Структурный тип фенакита также характеризуется наличием изолированных тетраэдрических комплексов WO_4^{2-} (MoO_4^{2-}). Поэтому мы полагаем, что в Li_2MoO_4 люминесценция вызвана излучательными переходами на MoO_4^{2-} комплексах. В кристалле $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$ люминесценция состоит из двух перекрывающихся полос. Поскольку монокристалл $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$ представляет собой твердый раствор изоморфного замещения, то вероятнее всего коротковолновая полоса при 510 нм вызвана излучательными переходами на WO_4^{2-} комплексах, тогда как полоса при 570 нм может быть связана с наличием MoO_4^{2-} комплексов в составе кристалла. Совокупность исследованных люминесцентных свойств и отсутствие радиоактивных изотопов для легкого катиона делают кристаллы Li_2MoO_4 и $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$ перспективными для применения в качестве низкотемпературных сцинтилляционных болометров.

Отражение было измерено только для кристалла Li_2MoO_4 (рис. 4, кривая 1), для которого удалось найти участок скола с зеркальным отражением. В спектре наблюдается десять пиков отражения (табл. 2). По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [12, 13] валентная зона Li_2MoO_4 имеет ширину 6,5 эВ и состоит из двух выраженных пиков,

Энергетическое положение пиков отражения в Li_2MoO_4 при $T = 10$ К

Номер пика	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Положение пика (в эВ)	5,25	5,9	7,2	8,55	10,8	12,9	14,4	16,3	18,5	~20

расстояние между максимумами пиков составляет около 2 эВ. Энергетические уровни разрыхляющей $2p$ орбитали кислорода формируют потолок валентной зоны и низкоэнергетический пик в фотоэлектронном спектре. Энергетические уровни связывающей $2p$ орбитали кислорода, гибридные с орбиталью $4d$ Mo (вклад около 30 %), соответствуют второму пику и расположены в глубине валентной зоны. Заполненная $1s$ орбиталь Li имеет энергию связи 54 эВ [14] и не принимает участия в формировании валентной зоны.

Структура валентной зоны фенакита Li_2MoO_4 подобна структуре валентной зоны шеелита CaMoO_4 . По-видимому, это связано с тем, что кристаллическая структура этих соединений характеризуется изолированными тетраэдрами MoO_4 , а валентная зона определяется электронными состояниями кислорода и молибдена. Для CaMoO_4 были проведены расчеты электронной плотности валентной зоны и зоны проводимости [9]. Мы полагаем, что структура зоны проводимости в Li_2MoO_4 также будет иметь общие особенности со структурой зоны проводимости CaMoO_4 . Так дно зоны проводимости в CaMoO_4 определяется $4d$ состояниями молибдена, что, вероятно, справедливо и для Li_2MoO_4 . Однако различия в строении зоны проводимости этих кристаллов будут связаны с наличием электронных состояний катионов. Так, для CaMoO_4 состояния $3d$

кальция участвуют в формировании глубины зоны проводимости.

Таким образом, основная структура в спектре отражения определяется электронными переходами в MoO_4^{2-} комплексе. Однако нельзя исключать, что некоторые особенности структуры спектра отражения могут быть вызваны электронными переходами из валентной зоны в зону проводимости на электронные $2s$ состояния катиона лития. Следует отметить, что исследуемые кристаллы вольфрамата и молибдата лития отличаются наименьшим вкладом электронной подсистемы катиона в формирование плотности состояний валентной зоны и зоны проводимости, которые сформированы в основном электронными орбиталями оксианионного комплекса.

Спектры возбуждения люминесценции Li_2MoO_4 и $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$ представлены на рис.4. Резкий рост выхода люминесценции в области 4,25–4,35 эВ в Li_2MoO_4 связан с возрастанием коэффициента поглощения в области края фундаментального поглощения, когда возбуждающее излучение уже полностью поглощается в кристалле (рис.4, кривая 2). Этот вывод согласуется с результатами работы [15], где граница прозрачности кристалла Li_2MoO_4 была определена при 4,2 эВ.

Отметим, что энергетическое положение порога I резкого роста выхода люминесценции совпадает для Li_2MoO_4 и $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$, тогда как ширина запрещенной зоны для молибдатов обычно меньше на 0,5–1,0 эВ, чем у вольфраматов с аналогичным катионом [4, 9, 16]. Однако необходимо учитывать, что полученный спектр возбуждения люминесценции $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$ является суперпозицией спектров возбуждения для двух полос люминесценции, вызванных люминесценцией WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} комплексов. Поэтому наличие порога при 4,3 эВ вызвано возбуждением электронов из валентной зоны, сформированной $2p$ состояниями кислорода на $4d$ состояния молибдена, которые формируют дно зоны проводимости. В области 5,8 эВ наблюдается еще один порог II в спектре возбуждения люминесценции $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$, который, видимо, связан с началом электронных переходов из валентной зоны на $5d$ состояния вольфрама в зоне проводимости (рис.4, кривая 3). Действительно, $4d$

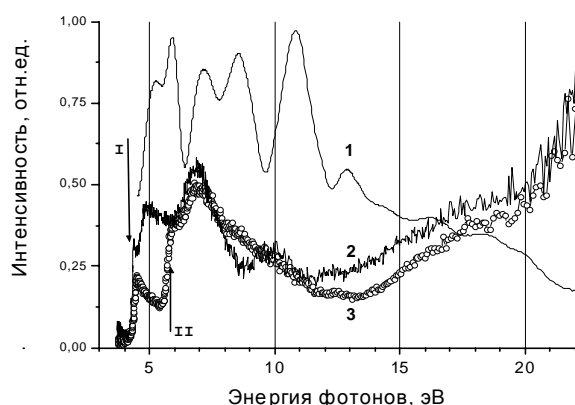


Рис. 4. Спектры отражения (кривая 1) и возбуждения (кривая 2, $\lambda_{\text{свеч}} = 580$ нм) кристалла Li_2MoO_4 , а также спектр возбуждения кристалла $\text{Li}_2\text{W}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_4$ (кривая 3, $\lambda_{\text{свеч}} = 510$ нм), $T = 10$ К. Стрелками обозначены пороги в спектрах возбуждения.

состояния молибдена формируют дно зоны проводимости в молибдате лития и по энергии расположены ниже состояний $5d$ вольфрама в кристалле $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$. Это предположение подтверждают спектры люминесценции, где при энергии возбуждения выше порога 5,8 эВ начинает доминировать коротковолновая полоса с максимумом при 510 нм, вызванная свечением WO_4^{2-} комплексов. Поэтому можно считать, что начало фундаментального поглощения происходит при энергии возбуждающих фотонов выше 4,3 эВ для молибдата и выше 5,8 эВ для вольфрамата лития, и принять 4,3 и 5,8 эВ для грубой оценки ширины запрещенной зоны в данных соединениях, соответственно. Рост интенсивности при 13,5 эВ в $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$ связан с началом процесса размножения электронных возбуждений, когда энергии одного возбуждающего фотона достаточно для создания двух низкоэнергетических электронно-дырочных пар. В молибдате лития порог начала размножения электронных возбуждений расположен в области 12,5 эВ.

Выводы

Методом Чохральского выращены крупные кристаллы Li_2MoO_4 и $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$, причем монокристалл $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$ получен впервые. Монокристаллы обладают достаточно высокой прозрачностью, оптической стабильностью, механической прочностью. На монокристаллах Li_2MoO_4 и $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$ впервые была получена собственная низкотемпературная люминесценция (при 10 К) со временем затухания люминесценции более 1 мкс. Отмечены различия спектров люминесценции и спектров возбуждения выращенных монокристаллов. Наличие низкотемпературной люминесценции со временем затухания более 1 мкс, а также отсутствие радиоактивных изотопов для легкого катиона лития делают исследованные кристаллы перспективными для применения в качестве низкотемпературных сцинтилляционных болометров.

Настоящая работа была проведена при поддержке гранта Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG 436 RUS 113/437/0-3. Авторы благодарны проф. Г. Циммереру за предоставление возможности проведения экспериментов на установке SUPERLUMI.

Литература

1. Deych R., Dobbs J., Marcovici S. and Tuval B. Cadmium tungstate detector for computed tomography. Proceedings of the 3rd International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT95, Netherlands, 1995, p. 36 – 39.
2. Belogurov S., Kornoukhov V., Annenkov A. et al. CaMoO_4 Scintillating crystal for the search of ^{100}Mo double decay search. IEEE Transactions On Nuclear Science, 2005, v. 52, no. 4, p. 1131.
3. Tretyak V., Zdesenko Y. Tables of double beta decay data – An update. Atom. Data Nucl. Data Tables, 2002, v. 80, p. 83.
4. Spassky D., Ivanov S., Kitaeva I., Kolobanov V., Mikhailin V., Ivleva L., Voronina I. Optical and luminescent properties of a series of molybdate single crystals of scheelite crystal structure. Phys.Stat.Sol. C, 2005, v. 2, no. 1, p. 65 – 68
5. Ормонд Б.Ф. Структуры неорганических веществ. М.: Ленинград, 1950, 968 с.
6. Korotaev A. V., Ivanov V. Yu., Pustovarov V. A. et al. Time-resolved spectroscopy of complex scintillators Al_2BeO_4 , Be_2SiO_4 and $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2002, A 486, p. 417 – 421.
7. Барина О.П., Кирсанова С.В., Нефедов В.А., Василенко О.А. Выращивание и исследование свойств монокристаллов в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$. XI Нац. Конф. по росту кристаллов НКПК-2004, Москва. Тез. докл. : ИК РАН, Москва, 2004, с. 184.
8. Zimmerer, G. SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation. Radiation Measurements, 2007, v. 42, no. 4 – 5, p. 859 – 886.
9. Zhang Y., Holzwarth N. A. W., Williams R. T. Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO_4 , CaWO_4 , PbMoO_4 , and PbWO_4 . Physical Review B, 1998, v. 57, no. 20, p. 12738.
10. Mikhailik V. B., Kraus H., Wahl D., Itoh M., Koike M., Bailiff I. K. One- and two-photon excited luminescence and band-gap assignment in CaWO_4 . Physical Review, 2004, v. B 69, no. 20, p. 5110.
11. Blasse G., Grabmaier B.C. Luminescent materials. Springer-Verlag., 1994, 233 p.
12. Sasaki T.A., Kiuchi K. Electronic Structures and X-Ray Photoelectron Spectra Of MoO_2 and Li_2MoO_4 . Chemical Physics Letters, 1981, v. 84, no. 2, p. 356 – 360.
13. Szargan R., Suoninen E., Lahdeniemi M., Pessa M. An XES and XPS study of the electronic structure of molybdenum complexes. Spectrochimics Acta, 1977, v. 33A, p. 129 – 133.
14. Cardona M., Ley L. Photoemission in Solids I: General Principles. Springer-Verlag, Berlin, 1978.
15. Биленький Б.Ф., Маркив М.В., Третьяк И.Д., Оптическое поглощение в монокристаллах молибдата лития Li_2MoO_4 . Физическая электроника, 1974, т. 8, с. 94.
16. Kolobanov V.N., Kamenskikh I.A., Mikhailin V.V., Shpinkov I.N., Spassky D.A., Zadneprovsky B.I., Potkin L.I., Zimmerer G. Optical and luminescent properties of anisotropic tungstate crystals. Nuclear Instruments and Methods, 2002, v. A 486/1-2, p. 496 – 503.

Барина Ольга Павловна — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва), кандидат технических наук, доцент. Специалист в области синтеза и исследования функциональных свойств сложных оксидных соединений.

Кирсанова Светлана Викторовна — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва), ассистент. Специалист в области синтеза и исследования функциональных свойств сложных оксидных соединений.

Колобанов Виталий Николаевич — Московский Государственный университет им. М.В.Ломоносова, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области исследования взаимодействия излучения с веществом.

Михайлин Виталий Васильевич — Московский Государственный университет им. М.В.Ломоносова, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой. Специалист в области исследования взаимодействия излучения с веществом.

Спаский Дмитрий Алексеевич — НИИЯФ МГУ им. М.В. Ломоносова, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник. Специалист в области исследования взаимодействия излучения с веществом.