

08,09

ЭПР и фотолюминесценция кристаллов $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$, активированных ионами гадолиния

© А.А. Рядун, В.А. Надолинный, Б.Н. Цыдыпова, А.А. Павлюк

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: spectr@niic.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 29 сентября 2014 г.
В окончательной редакции 25 ноября 2014 г.)

Представлены результаты исследования методом ЭПР и фотолюминесценции крупных кристаллов $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$, выращенных низкоградиентным методом Чохральского и допированных примесью ионов гадолиния (0.1 wt.%). На основе анализа угловых зависимостей спектров ЭПР установлено, что ионы гадолиния входят в структуру кристалла в состоянии Gd^{3+} и занимают позицию висмута. Рассчитаны параметры спектров ЭПР ионов гадолиния, на основании этих данных проводится аналогия между особенностями вхождения ионов гадолиния в структуру двойных вольфраматов и молибдатов. Наблюдаемое смещение максимума полосы фотолюминесценции кристаллов $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$, допированных ионами Gd^{3+} относительно спектра недопированного кристалла предполагает влияние ионов гадолиния на формирование дна зоны проводимости, которое обусловлено состояниями аниона $(\text{MoO}_4)^{2-}$.

1. Введение

Монокристаллы двойных вольфраматов и молибдатов состава $M + M^{3+}(\text{M}^{6+}\text{O}_4)_2$ (где M^+ — Li, Na, K, Rb и Cs; M^{3+} — редкоземельный металл, Bi; M^{6+} — Mo, W) при допировании ионами редкоземельных металлов являются перспективными материалами для твердотельных лазеров [1]. К числу таких структур относятся и кристаллы $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$, которые имеют структуру шеелита [2–4]. Тетрагональная структура кристалла образуется из структуры шеелита CaWO_4 путем одновременного замещения Ca^{2+} ионами Na^+ и Bi^{3+} . Пространственная группа симметрии $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ — $I4$ [2–4]. Параметры кристаллической решетки при 300 К имеют следующие значения: $a = 5.267(1) \text{ \AA}$, $c = 11.565(2) \text{ \AA}$. Фрагмент элементарной ячейки кристалла $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ приведен на рис. 1. Кристаллы $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ оптически одноосны (с оптической осью параллельной кристаллической оси c). Кроме того, в связи со статистическим распределением ионов Na^+ и Bi^{3+} в двух неэквивалентных позициях кристаллы, выращенные из расплава стехиометрического состава, считаются локально неупорядоченными.

Свойства кристаллов $\text{NaBi}(\text{M}^{6+}\text{O}_4)_2$ ($M^{6+} = \text{W}$ и Mo), допированных ионами редкоземельных металлов, изучены в работах [5–8]. Проведены исследования спектров фотолюминесценции (ФЛ). Интенсивность спектров ФЛ при комнатной температуре для $\text{NaBi}(\text{M}^{6+}\text{O}_4)_2$ примерно в 10^3 раз слабее, чем с случае ФЛ кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [9]. При температуре 77 К спектр ФЛ $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ при возбуждении светом с длиной волны $\lambda = 335 \text{ nm}$ представляет собой одиночную широкую линию с максимумом на длине волны $\lambda = 505 \text{ nm}$ [9], в то время как спектр ФЛ $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ при возбуждении светом с длиной волны $\lambda = 388.5 \text{ nm}$ представляет собой линию с максимумом на длине волны $\lambda = 520 \text{ nm}$ [9].

Оптические свойства кристаллов $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$, допированных ионами Nd^{3+} , изучены в работе [10]. Показано, что спектры поглощения и ФЛ сильно поляризованы, как и ожидалось для одноосного и центросимметричного кристалла. Несмотря на существование в кристалле локально различных оптических центров Nd^{3+} , ответственных за наблюдаемое уширение линий оптических спектров поглощения и люминесценции, максимум спектра люминесценции наблюдается на $\sigma^\pi \approx 16 \cdot 10^{-20} \text{ cm}$, что соответствует кристаллическим лазерам на основе Nd. Высокий квантовый выход излучения $\eta \approx 0.85$ достигнут при 300 К при концентрации ионов $\text{Nd}^{3+} 4.0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Предполагается, что квантовый выход можно улучшить благодаря увеличению концентрации ионов Nd^{3+} , но для этого требуется дальнейшее развитие методики роста кристаллов.

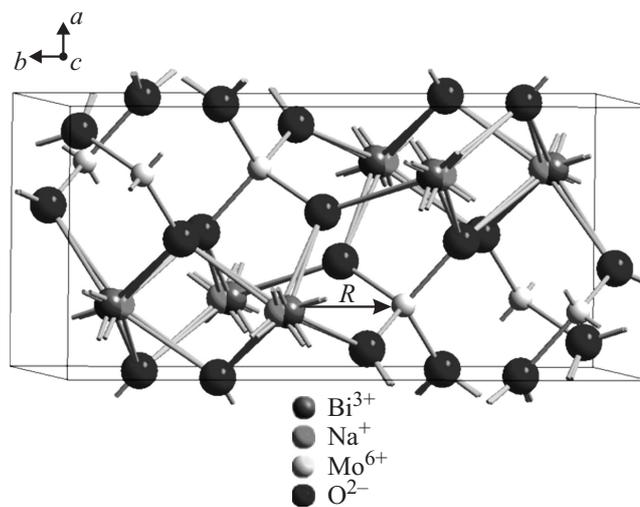


Рис. 1. Кристаллическая структура кристалла $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$. (R — направление Gd-Mo).

В настоящей работе методами ЭПР и оптической спектроскопии исследовались кристаллы $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$, активированные ионами гадолиния. Активирование кристаллов ионами гадолиния проводится для изменения оптических характеристик кристаллов и в первую очередь для возможности получения лазерных свойств. И поэтому необходима информация о зарядовом состоянии ионов гадолиния, параметрах спектров ЭПР, а также о структурном положении ионов гадолиния.

2. Эксперимент

Для выращивания оптически однородных кристаллов $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2:\text{Gd}^{3+}$ использовался низкоградиентный метод Чохральского [10], поскольку при низких градиентах температуры ($\Delta T/\Delta l < 1 \text{ K/cm}$) структура и однородность кристаллов более совершенны [11], чем у кристаллов, выращенных традиционным методом Чохральского. Расплав для выращивания кристаллов был приготовлен сплавлением компонентов Na_2CO_3 (осч), Bi_2O_3 (осч) и MoO_3 (чда), взятых в стехиометрическом соотношении. Для допирования гадолинием в шихту добавлялось около 0.1 wt.% кристаллического $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$. Для выращивания кристаллов использовали платиновый тигель диаметром 70 mm и высотой 120 mm. Сверху тигель был плотно закрыт платиновой крышкой с узким патрубком. Атмосфера выращивания — воздух. Кристаллизационная печь состояла из двух зон, температура в которых поддерживалась с помощью двух терморегуляторов ПИТ-3 с относительной точностью $\pm 0.1 \text{ K}$. Кристаллы выращивались вдоль кристаллографической оси [001] с использованием весового контроля процесса (кристаллизационная установка НХ620Н) [12]. Скорость вращения и скорость вытягивания растущего кристалла составляла 11 min^{-1} и 4 mm в сутки соответственно. Массовая скорость кристаллизации составляла от 3 до 20 g в сутки. По окончании процесса кристалл отделялся от расплава и охлаждался до комнатной температуры со скоростью 30 K/h.

Электронное состояние и положение иона Gd^{3+} исследовались методом ЭПР. Угловая зависимость спектров ЭПР записывалась на спектрометре фирмы Varian E-109 в X и Q-диапазонах частот при комнатной температуре с шагом поворота кристалла 2.5° . Для моделирования угловой зависимости спектров ЭПР использовалась программа, разработанная Чернеем в среде MATLAB [13]. Спектры оптического пропускания получались на спектрофотометре UV-3101 PC в диапазоне 200–800 nm. Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ измерены на спектрометре ДФС-24.

3. Результаты и их обсуждение

Из оптических спектров поглощения следует, что край полосы фундаментального поглощения кристалла $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2:\text{Gd}^{3+}$ соответствует длине волны 400 nm.

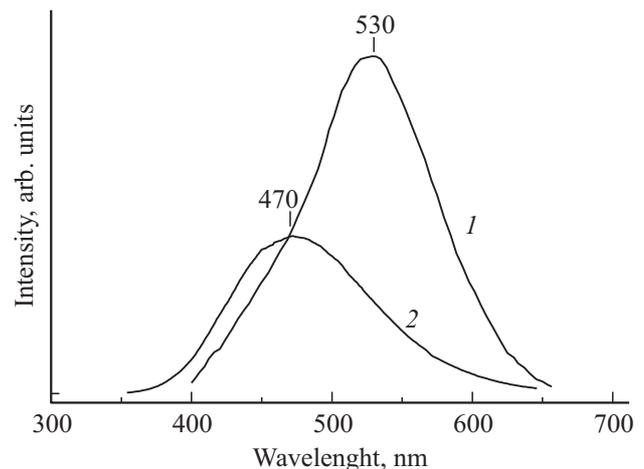


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции кристалла $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2:\text{Gd}^{3+}$ при $\lambda_{\text{exc}} = 313 \text{ nm}$, 1 — 77 K, 2 — 300 K.

Кристаллы $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$, активированные ионами Gd^{3+} , проявляют фотолюминесцентные свойства. На рис. 2 представлены спектры ФЛ, записанные при температурах 77 и 300 K при возбуждении светом с длиной 313 nm. Спектр ФЛ при 77 K представляет собой одиночную широкую линию с максимумом при 530 nm, а спектр при 300 K — одиночную широкую линию с максимумом при 470 nm.

Из литературных данных по ФЛ недопированных кристаллов $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ известно, что при возбуждении светом с длиной волны 385 nm при температурах ниже 50 K наблюдалась ФЛ с максимумом вблизи 600 nm. Интенсивность этой ФЛ при повышении температуры уменьшалась экспоненциально и отнесена авторами работы [14] к имеющимся вблизи дна зоны проводимости мелким ловушкам. При более высоких температурах наблюдалась ФЛ с максимумом при 458 nm [15].

Несоответствие максимума длин волн ФЛ при комнатной температуре для недопированных кристаллов $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ (520 nm и 458 nm), полученное в работах [9] и [15], по-видимому, обусловлено наличием в них неконтролируемых примесей либо неравномерным распределением катионов Na^+ и Bi^{3+} вокруг аниона $(\text{MoO}_4)^{2-}$.

Для исследуемых кристаллов $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$, допированных гадолинием, мы видим при комнатной температуре сдвиг полосы ФЛ в длинноволновую область по отношению к ФЛ недопированных кристаллов. Подобный эффект наблюдался в близких по структуре кристаллах $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ и объяснялся тем, что структура дна зоны проводимости определяется s- и d-состояниями анионных групп $(\text{WO}_4)^{2-}$, а сдвиг полосы ФЛ обусловлен перераспределением катионов натрия и висмута вокруг анионных групп $(\text{WO}_4)^{2-}$ [15]. В нашем случае наличие в ближайшем окружении $(\text{MoO}_4)^{2-}$ ионов гадолиния Gd^{3+} , занимающих положение висмута, приводит к искажению структуры анионов $(\text{MoO}_4)^{2-}$ и понижению их энергетических уровней, формирующих

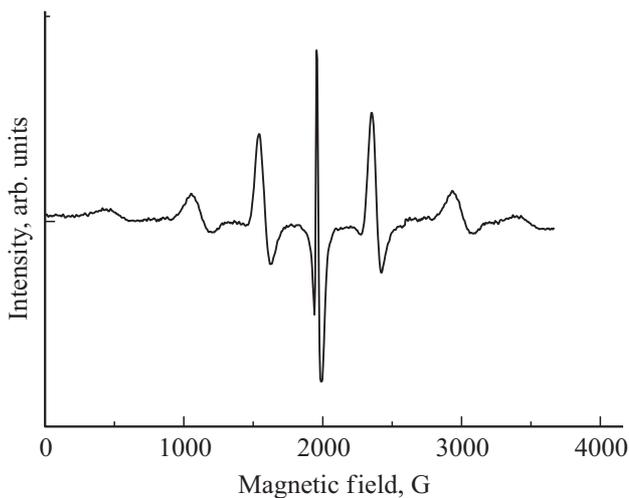


Рис. 3. Спектр ЭПР кристалла $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2:\text{Gd}^{3+}$ в X-диапазоне частот. Вращение вокруг кристаллографической оси $+b$, угол отклонения от оси $+a$ составляет 65° .

дно зоны проводимости. А это в свою очередь приводит к смещению полосы ФЛ в длинноволновую область. В то же время в отличие от литературных данных при температуре 77 К наблюдается полоса ФЛ с максимумом при 530 nm. Такое смещение низкотемпературной ФЛ в коротковолновую область, по-видимому, соответствует меньшему количеству структурных дефектов и более упорядоченному распределению катионов Na^+ и Bi^{3+} вокруг аниона $(\text{MoO}_4)^{2-}$, создающих мелкие электронные ловушки вблизи дна зоны проводимости, и может быть связано с особенностями выращивания кристаллов $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ низкоградиентным методом Чохральского.

В исследуемых кристаллах наблюдался анизотропный спектр ЭПР, состоящий из семи электронных переходов от парамагнитного центра с электронным спином $S = 7/2$ (рис. 3). Таким ионом в исследуемом кристалле является ион гадолиния Gd^{3+} . Гадолиний имеет два изотопа ^{155}Gd и ^{157}Gd с магнитным моментом $I = 3/2$ и естественной распространенностью 14.8 и 15.65% соответственно. В исследуемом спектре ЭПР наиболее узкая линия наблюдается для перехода $-1/2 - +1/2$, ширина линии ΔH для которого составляла 90 G. Для других переходов ширина линий спектра ЭПР увеличивается по мере увеличения значения квантового числа $|m|$ до 570 G. В работе [16] при исследовании угловой зависимости спектра ЭПР Gd^{3+} в кристалле $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ ширина линий спектра ЭПР ионов гадолиния составляла $\Delta H = 3$ G и это позволило разрешить светотонкую структуру (СТС) от изотопов ^{155}Gd и ^{157}Gd , величины изотропных констант СТС которых оказались равны 3.2 и 4.3 G соответственно. Разрешить СТС от изотопов гадолиния ^{155}Gd и ^{157}Gd для исследуемого случая при ширине линий больше 90 G невозможно.

Исследование угловой зависимости спектров ЭПР при вращении кристалла в плоскостях, перпендикулярных кристаллографическим осям a , b и c , и обработка спек-

тров ЭПР с помощью программы, разработанной Черневым [13], позволили рассчитать параметры спин-гамма-тонииана для иона Gd^{3+} в $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ при 300 K:

$$S = 7/2, \quad g_x = 1.9934, \quad g_y = 1.9752, \quad g_z = 1.9461,$$

$$D = 490.11 \text{ G}, \quad E = 132.40 \text{ G},$$

$$B_4^0 = -0.93 \text{ G}, \quad B_4^1 = 0.30 \text{ G}, \quad B_4^2 = 0.56 \text{ G},$$

$$B_4^3 = 4.26 \text{ G}, \quad B_4^4 = 2.15 \text{ G},$$

$$C_4^1 = -0.95 \text{ G}, \quad C_4^2 = -0.93 \text{ G}, \quad C_4^3 = 2.76 \text{ G},$$

$$C_4^4 = 3.25 \text{ G}.$$

Моделированные спектры ЭПР с этими параметрами хорошо согласуются с экспериментальными (рис. 4).

Максимальное расщепление тонкой структуры наблюдается вдоль направления оси c . Это направление соответствует направлению $\text{Mo}-\text{Bi}$. Учитывая то, что ионные радиусы Bi^{3+} ($r = 1.03 \text{ \AA}$) и Gd^{3+} ($r = 1.15 \text{ \AA}$) различаются незначительно, можно предположить, что ионы гадолиния занимают в структуре кристалла $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ положение висмута. Подтверждением этого служат данные по вхождению ионов гадолиния Gd^{3+} в шеепитоподобные структуры с близкой симметрией $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{CsLa}(\text{WO}_4)_2$ [17]. Как и в случае кристалла $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$, максимальные расщепления спектров ЭПР от Gd^{3+} для этих структур близки по величине и соответствуют направлению оси, соединяющей ион вольфрама с трехвалентным катионом (Y^{3+} , La^{3+}). Это направление $\text{Gd}-\text{Mo}$ показано на рис. 1 в структуре кристалла $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$.

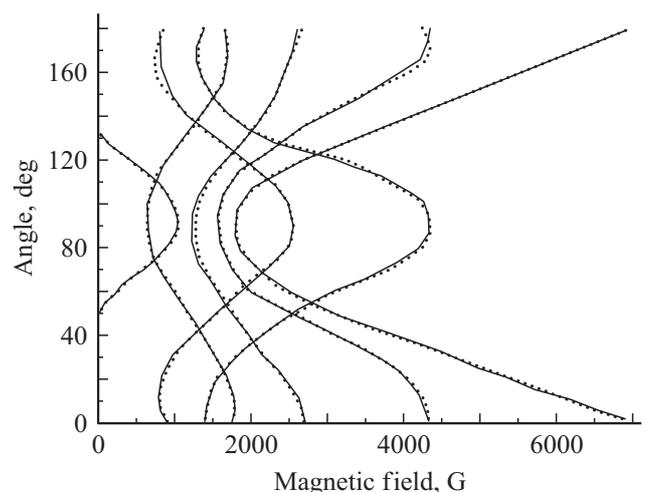


Рис. 4. Угловая зависимость спектров ЭПР Gd^{3+} в X-диапазоне частот при вращении образца $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ вокруг кристаллографической оси $+b$. Пунктиром отмечена экспериментальная угловая зависимость, сплошными линиями — моделированная угловая зависимость с использованием рассчитанных параметров спектров ЭПР.

4. Заключение

Таким образом, исследования методом ЭПР показали, что гадолиний входит в структуру $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ в зарядовом состоянии Gd^{3+} и занимает позицию висмута. Моделирование угловых зависимостей спектров ЭПР показало, что электронный спин гадолиния $S = 7/2$ и полученные параметры спин-гамильтониана хорошо описывают наблюдаемые спектры ЭПР. Введение в структуру кристаллов $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ ионов гадолиния приводит к смещению полосы ФЛ при комнатной температуре в длинноволновую область спектра, что объясняется влиянием ионов Gd^{3+} на формирование состояний аниона $(\text{MoO}_4)^{2-}$ в зоне проводимости. А смещение низкотемпературной ФЛ в коротковолновую область спектра отвечает более совершенной структуре кристалла, характерной для выращивания кристаллов низкоградиентным методом Чохральского.

Список литературы

- [1] A.A. Kaminskii, H.E. Eichler, K. Ueda, N.V. Klassen, B.S. Redkin, L.E. Li, J. Findeisen, D. Jaque, J. Garcia Sole, J. Fernandez, R. Balda. *Appl. Opt.* **38**, 4533 (1999).
- [2] J. Hanuza, A. Benzar, A. Haznar, M. Maczka, A. Pietraszko, J.H. van der Maas. *Vibrat. Spectr.* **12**, 25 (1996).
- [3] J. Hanuza, A. Harnan, M. Maczka, A. Pietraszko, A. Lemiec, J.H. van der Maas, E.T.G. Lutz. *J. Raman Spectr.* **28**, 953 (1997).
- [4] A. Waskowska, L. Gerward, J. Staun-Olsen, M. Maczka, T. Lis, A. Petraszko, W. Morgenroth. *J. Solid State Chem.* **178**, 2218 (2005).
- [5] A.A. Kaminskii. *Crystalline lasers: physical processes and operative schemes*. CRC Press, Boca Raton, FL (1996). 592 p.
- [6] N. Faure, C. Borel, M. Couchaud, G. Basset, R. Templier, C. Wyon. *Appl. Phys. B* **63**, 593 (1996).
- [7] A.A. Kaminskii, H. Nishiota, Y. Kubota, K. Ueda, H. Takuma, S.N. Bagaev, F.A. Kuznetsov, A.A. Pavlyuk. *Phys. Status Solidi A* **148**, 619 (1995).
- [8] A.A. Kaminskii, K. Ueda, H.E. Eichler, J. Findeisen, S.N. Bagaev, F.A. Kuznetsov, A.A. Pavlyuk, G. Boulon, F. Bourgeois. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 923 (1998).
- [9] V. Volkov, M. Rico, A. Mendez-Blas, C.J. Zaldo. *Phys. Chem. Solids* **63**, 95 (2002).
- [10] A. Mendez-Blas, M. Rico, V. Volkov, C. Zaldo, C. Cascales. *Mol. Phys.* **101**, 941 (2003).
- [11] Б.Н. Цыдыпова, М.М. Мазур, А.А. Павлюк. *Неорганические материалы* **48**, 1058 (2012).
- [12] Я.В. Васильев, Ю.А. Боровлев, Е.Н. Галашов, Н.В. Иванникова, Ф.А. Кузнецов, А.А. Павлюк, Ю.Г. Стенин, В.Н. Шлегель. *Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройства, применение*. ИСМА, Харьков (2011). С. 119.
- [13] Н.В. Черней, В.А. Надолинный. *Завод. лаб.* **72**, 20 (2006).
- [14] Zb. Mazurak, G. Blasse, J.J. Liebertz. *J. Solid State Chem.* **68**, 181 (1987).
- [15] M. Tyagi, S.G. Singh, A.K. Singh, A.K. Chauhan, S.C. Gadkari. *Proc. of the DAE Symp. on Nucl. Phys.* **55**, 710 (2010).
- [16] Н.В. Черней, В.А. Надолинный, А.А. Павлюк. *ЖСХ* **46**, 641 (2005).
- [17] N.V. Cherney, V.A. Nadolinsky, A.A. Pavlyuk. *Appl. Magn. Res.* **33**, 45 (2007).