

## Фоточувствительные ионы висмута в вольфрамате свинца

© В.А. Вазенин<sup>1</sup>, А.П. Потапов<sup>1</sup>, Г.Р. Асатрян<sup>2</sup>, М. Никл<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики Уральского федерального университета, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Institute of Physics AS CR, Prague, Czech Republic

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru, hike.asatryan@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 6 июля 2012 г.)

В спектре электронного парамагнитного резонанса монокристаллов  $\text{PbWO}_4$ , легированных марганцем, висмутом и оловом, после облучения ксеноновой или ртутной лампами при 100 К обнаружены ЭПР-сигналы ионов  $\text{Bi}^{2+}$ . Определены параметры зеемановского, сверхтонкого и суперсверхтонкого взаимодействий, а также локализация центров  $\text{Bi}^{2+}$ .

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ по контрактам № 14.740.11.0048 и 16.513.12.3007, а также программами РАН „Спиновые явления в твердотельных наноструктурах и спинтроника“, „Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов“.

### 1. Введение

Кристаллы вольфрамата свинца  $\text{PbWO}_4$  (PWO) известны как быстродействующие сцинтилляторы, успешно применяемые в современной физике высоких энергий (см. работы [1–4] и ссылки в них). Путем легирования трехвалентными ионами эти кристаллы были оптимизированы для калориметрических детекторов [5,6]. Большой прогресс в увеличении квантового выхода был достигнут путем двойного легирования кристаллов PWO ионами Mo и La, а также Y и Nb [7–10]. Такое легирование увеличивает квантовый выход в 2–4 раза без существенного ухудшения других сцинтилляционных характеристик.

Согласно [11], внутренняя люминесценция и сцинтилляции в  $\text{PbWO}_4$  имеют экситонную природу, полоса переноса заряда в комплексе  $(\text{WO}_4)^{2-}$  приводит к излучению в синей области спектра. Автолокализованные экситоны разрушаются уже при 150 К [12]. Вследствие этого при комнатной температуре любые уровни мелких ловушек в решетке PWO участвуют в процессах захвата и становятся очень важными. Они меняют характеристики миграции свободных носителей заряда посредством повторного захвата, при котором любые неконтролируемые примеси или дефекты могут иметь существенное значение. Для успешного применения этого кристалла в упомянутых приложениях требуется более глубокое понимание механизмов люминесценции, а следовательно, и знание структуры дефектов и неконтролируемых примесей, порождающих особенности захвата носителей заряда в структуре  $\text{PbWO}_4$ .

Одним из наиболее прямых методов исследования структуры примесных центров является электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) [13]. Метод ЭПР позволяет определить спин, зарядовое состояние примеси, локальную симметрию центра, структуру ближайшего

окружения и особенности взаимодействия с кристаллической решеткой. Результаты магниторезонансных исследований примесных центров  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и других парамагнитных дефектов в  $\text{PbWO}_4$  можно найти в работах [14–17].

Настоящая работа посвящена исследованию ЭПР новых парамагнитных центров — ионов  $\text{Bi}^{2+}$ , обнаруженных в  $\text{PbWO}_4$  впервые.

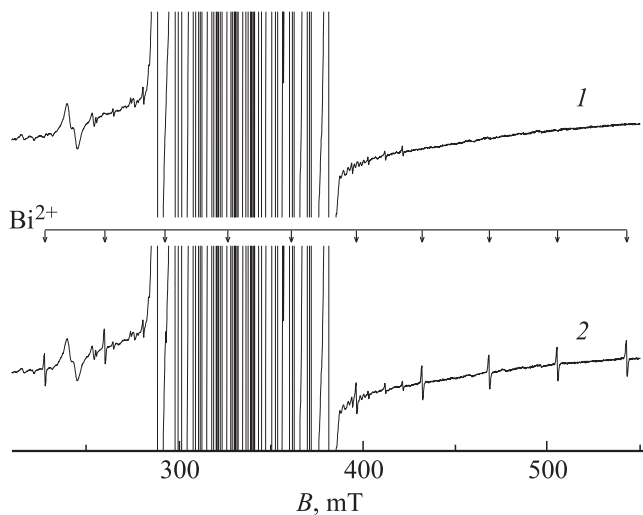
### 2. Методика эксперимента

Измерения проводились на ЭПР-спектрометре X-диапазона EMX Plus (Bruker) в интервале температур 100–170 К. Для измерений использовались кристаллы вольфрамата свинца (пространственная группа  $I4_1/a(C_{4h}^6)$ ), исследованные в работах [18,19]; кроме марганца в кристаллы при выращивании вводились небольшие добавки олова и висмута.

Облучение образцов проводилось ксеноновой лампой мощностью 35 W или ртутной лампой HPML-125 через специальное оптическое окно микроволнового резонатора спектрометра.

### 3. Результаты и обсуждение

Исследованные кристаллы в широком интервале температур (4–300 К) характеризуются интенсивным ЭПР-спектром тетрагонального центра  $\text{Mn}^{2+}$ , детально исследованным авторами [19]. Этот центр обусловлен ионом марганца, заместившим ион  $\text{Pb}^{2+}$  в позиции с локальной симметрией  $S_4$ , окруженной двумя вложенными друг в друга кислородными тетраэдрами, один из которых вытянут, а другой сжат вдоль тетрагональной оси. Кроме тетрагонального центра  $\text{Mn}^{2+}$  при  $T \approx 100$  К наблюдаются очень слабые сигналы, которые можно



**Рис. 1.** Фрагмент ЭПР-спектра  $\text{PbWO}_4:\text{Mn}$  при 110 К. В центре наблюдаются интенсивные сигналы тетрагонального центра  $\text{Mn}^{2+}$ . Отличие ориентации от  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{S}_4$  ( $\mathbf{B}$  — индукция магнитного поля) составляет менее  $0.5^\circ$ . 1 — до облучения, 2 — после облучения. Стрелками показаны положения десяти сверхтонких компонент  $\text{Bi}^{2+}$ .

отнести к переходам триклинных центров марганца и железа.

Облучение образцов  $\text{PbWO}_4:\text{Mn}$  светом ксеноновой или ртутной лампы при температуре  $\sim 100$  К приводит к появлению нового ЭПР-спектра, приведенного на рис. 1. На этом рисунке доминирует спектр тетрагонального центра  $\text{Mn}^{2+}$ , пиковая интенсивность которого более чем на три порядка превышает интенсивность нового спектра. Наблюдаемый десятикомпонентный спектр, очевидно, обусловлен сверхтонким взаимодействием парамагнитного центра с собственным ядерным спином, равным  $9/2$ . Рост интенсивности нового спектра при облучении происходит в течение 10 min. Заметное уменьшение интенсивности спектра наблюдается при нагревании образца до 170 К. Других изменений в спектре при облучении и повышении температуры не замечено.

Ориентационное поведение положений компонент сверхтонкой структуры (СТС) приведено на рис. 2. Здесь же приведены расчетные угловые зависимости, полученные на основе аксиального спинового гамильтониана (электронный спин  $S = 1/2$ , ядерный спин  $I = 9/2$ ,  $\mathbf{z} \parallel \mathbf{S}_4$ )

$$H_{\text{sp}} = g_{\parallel} \beta B_z S_z + g_{\perp} \beta (B_x S_x + B_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y), \quad (1)$$

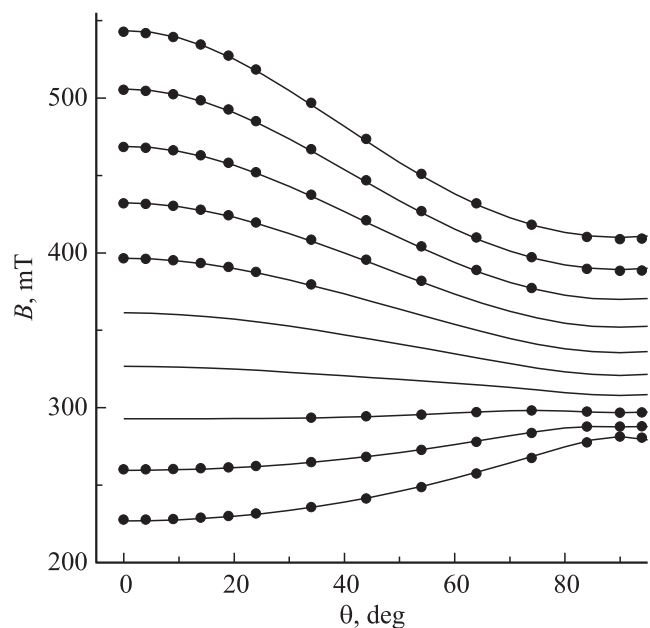
где  $g$  — электронный  $g$ -фактор,  $\beta$  — магнетон Бора,  $B_x, B_y, B_z$  — компоненты индукции магнитного поля,  $A$  — параметр сверхтонкого взаимодействия,  $S_x, S_y, S_z, I_x, I_y, I_z$  — операторы проекций электронного и ядерного спинов. Параметры спинового гамильтониана определены в процедуре минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных и экспериментальных

частот. Величины параметров при  $\mathbf{z} \parallel \mathbf{S}_4$  следующие:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 1.740(2), & |A_{\parallel}| &= 857(6) \text{ MHz (или } 35.2 \text{ mT)}, \\ g_{\perp} &= 1.923(2), & |A_{\perp}| &= 382(4) \text{ MHz (или } 14.2 \text{ mT)}. \end{aligned} \quad (2)$$

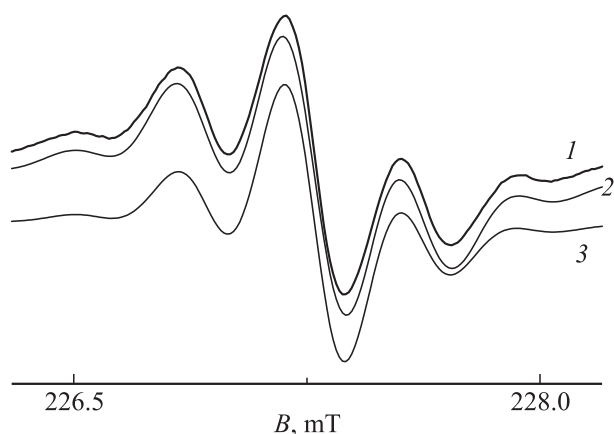
Среднеквадратичное отклонение 85 используемых экспериментальных резонансных частот составляет 15 МГц. Влияния ядерного зеемановского и квадрупольного взаимодействий на ориентационное поведение спектра не замечено.

Вводимые в кристалл ионы висмута  $\text{Bi}^{3+}$  (состояние  $6s^2$ ) имеют в восьмикратном окружении ионный радиус  $R_i = 1.17 \text{ \AA}$  и, скорее всего, замещают ионы  $\text{Pb}^{2+}$  ( $R_i = 1.29 \text{ \AA}$ ). В случае захвата ионами висмута электронов, генерируемых облучением, в кристалле могут появляться ионы  $\text{Bi}^{2+}$ . Следует отметить, что авторами [20] в кристаллах  $\text{CdWO}_4$  исследованы моноклинные центры  $^{209}\text{Bi}^{2+}$  (основное состояние  $6p^1$ ,  $I = 9/2$ , естественная распространенность 100%). Важно, что полученные ими параметры спинового гамильтониана:  $g_a = 1.380$ ,  $A_a = 31.5 \text{ mT}$ ,  $g_b = 1.543$ ,  $A_b = 35.0 \text{ mT}$ ,  $g_c = 1.623$ ,  $A_c = 28.8 \text{ mT}$  ( $a, b, c$  — кристаллографические оси  $\text{CdWO}_4$ ) — неплохо согласуются с (2). Наличие в  $\text{PbWO}_4$  парамагнитных ионов ниобия и индия, также имеющих  $I = 9/2$  и высокую распространенность, совершенно невероятно. С учетом этих фактов нами был сделан вывод о принадлежности спектра, возникающего при облучении, иону  $\text{Bi}^{2+}$  в позиции  $\text{Pb}^{2+}$ . Замещение позиции иона  $\text{W}^{6+}$  с  $R_i = 0.42 \text{ \AA}$ , тоже имеющей симметрию  $S_4$ , крайне мало вероятно.

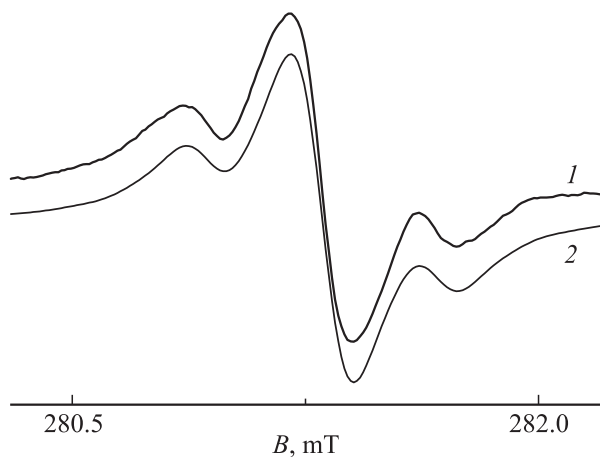


**Рис. 2.** Ориентационное поведение положений переходов спектра  $\text{Bi}^{2+}$  в плоскости  $ca$  при 110 К на частоте 9423 МГц. Точки — эксперимент, сплошные линии — расчетные угловые зависимости.

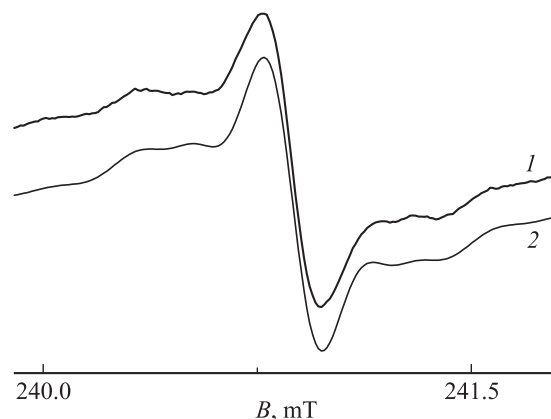
Все компоненты СТС спектра  $\text{Vi}^{2+}$  демонстрируют суперсверхтонкую структуру (ССТС) (рис. 3), слабо зависящую от величины проекции ядерного спина. Формирование этой структуры возможно за счет взаимодействия либо с ядрами  $^{207}\text{Pb}$  ( $I = 1/2$ , естественная распространенность 22.1%) из ближайшего свинцового тетраэдра ( $R = 4.055 \text{ \AA}$ , полярный угол магнитного поля в кристаллографической системе координат  $\theta = 42.2^\circ$ ), либо с ядрами  $^{183}\text{W}$  ( $I = 1/2$ , естественная распространенность 14.3%), образующими вольфрамовый квадрат с  $\theta = 90^\circ$  и  $R = 3.852 \text{ \AA}$ . Как видно (рис. 3), моделирование ССТС при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{S}_4$ , учитывающее естественную распространенность изотопов, показало существенно лучшее согласие с экспериментом в случае модели суперсверхтонкого взаимодействия с ядрами  $^{207}\text{Pb}$  (эффективный параметр взаимодействия  $\sim 0.68 \text{ мТ}$ ).



**Рис. 3.** Суперсверхтонкая структура низкополевой компоненты ЭПР-спектра иона  $\text{Vi}^{2+}$  при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{S}_4$  и 110 К. 1 — эксперимент, 2 и 3 — моделирование с учетом взаимодействия с четырьмя эквивалентными ядрами свинца и вольфрама соответственно.



**Рис. 4.** Суперсверхтонкая структура низкополевой компоненты ЭПР-спектра иона  $\text{Vi}^{2+}$  при  $\mathbf{B} \perp \mathbf{S}_4$  и 110 К. 1 — эксперимент, 2 — моделирование.



**Рис. 5.** Суперсверхтонкая структура низкополевой компоненты ЭПР-спектра иона  $\text{Vi}^{2+}$  в случае ориентации магнитного поля вдоль оси связи ( $\theta = 42^\circ$ ,  $\varphi = 0^\circ$ ) при 110 К. 1 — эксперимент, 2 — моделирование.

На рис. 4 и 5 приведен вид экспериментальной ССТС низкополевой компоненты сверхтонкой структуры  $\text{Vi}^{2+}$  при  $\theta = 42^\circ$  и  $90^\circ$ ,  $\varphi = 0^\circ$  ( $\varphi$  — азимутальный угол магнитного поля в кристаллографической системе координат); здесь же приводятся результаты моделирования этой структуры. Считая, что ось связи  $\text{Vi}^{2+}-^{207}\text{Pb}$  составляет с  $\mathbf{S}_4$  угол  $\sim 42^\circ$  и электронно-ядерное взаимодействие в локальной системе координат ( $\mathbf{z}_{\text{loc}}$  параллельна оси связи  $\text{Vi}^{2+}-^{207}\text{Pb}$ ) является аксиальным, а также пренебрегая анизотропией  $g$ -фактора [21], получаем следующие параметры суперсверхтонкого взаимодействия:

$$|a_{\parallel}| = 0.93(7) \text{ мТ}, \quad |a_{\perp}| = 0.35(5) \text{ мТ}. \quad (3)$$

При моделировании вида спектра, естественно, считалось, что при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{S}_4$  четыре ядра свинца эквивалентны ( $\theta_{\text{loc}} \approx 42^\circ$ ), при  $\theta = 90^\circ$  имеется две пары эквивалентных ядер ( $\theta_{\text{loc}} \approx 48^\circ$  и  $\approx 90^\circ$ ), при  $\theta = 42^\circ$  для одного ядра  $\theta_{\text{loc}} \approx 0^\circ$ , для второго  $\theta_{\text{loc}} \approx 84^\circ$ , для двух оставшихся  $\theta_{\text{loc}} \approx 123^\circ$ . При этом использовалась форма линии, промежуточная между гауссианом и лоренцианом, с шириной 0.2–0.25 мТ.

#### 4. Заключение

Облучение монокристаллов  $\text{PbWO}_4$  с примесью марганца, висмута и олова ксеноновой лампой мощностью 35 W или ртутной лампой HPML-125 при температуре, меньшей 170 К, приводит к появлению нового парамагнитного центра. На основании экспериментальных данных о зеемановском, сверхтонком и суперсверхтонком взаимодействиях этого центра можно однозначно утверждать, что возникший центр обусловлен ионами  $\text{Vi}^{2+}$ . Ионы висмута замещают ионы  $\text{Pb}^{2+}$  в решетке  $\text{PbWO}_4$  и при этом заметно взаимодействуют с ближайшими ядрами ионов свинца.

## Список литературы

- [1] V.G. Baryshevski, M. Korzhik, V.I. Moroz, V.B. Pavlenko, A.F. Lobko, A.A. Fedorov, V.A. Kachanov, V.L. Solovjanov, B.I. Zadneprovsky, V.A. Nefyodov, P.V. Nefyodov, B.A. Dorogovin, L.L. Nagornaja. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **322**, 231 (1992).
- [2] M. Kobayashi, M. Ishii, Y. Usuki, H. Yahagi. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **333**, 429 (1993).
- [3] M. Nikl. Phys. Status Solidi A **178**, 595 (2000).
- [4] A.A. Annenkov, M.V. Korzhik, P. Lecoq. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **490**, 30 (2002).
- [5] R.W. Novotny, D. Bremer, V. Dormenev, P. Drexler, T. Eissner, T. Kuske, M. Moritz. J. Phys.: Conf. Ser. **293**, 012 003 (2011).
- [6] S. Burachas, M. Ippolitov, V. Manko, S. Nikulin, A. Vasiliev, A. Apanasenko, A. Vasiliev, A. Uzunian, G. Tamulaitis. Rad. Meas. **45**, 83 (2010).
- [7] M. Nikl, P. Bohacek, A. Vedda, M. Martini, G.P. Pazzi, P. Fabeni, M. Kobayashi. Phys. Status Solidi A **182**, R3 (2000).
- [8] A.A. Annenkov, A.E. Borisevich, A. Hofstaetter, M.V. Korzhik, P. Lecoq, V.D. Ligun, O.V. Misevitch, R. Novotny, J.P. Peigneux. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **450**, 71 (2000).
- [9] M. Nikl, P. Bohacek, E. Mihokova, N. Solovieva, A. Vedda, M. Martini, G.P. Pazzi, P. Fabeni, M. Kobayashi. J. Appl. Phys. **91**, 2791 (2002).
- [10] M. Nikl, P. Bohacek, E. Mihokova, N. Solovieva, A. Vedda, M. Martini, G.P. Pazzi, P. Fabeni, M. Ishii. J. Appl. Phys. **91**, 5041 (2002).
- [11] M.J.J. Lammers, G. Blasse, D.S. Robertson. Phys. Status Solidi A **63**, 569 (1981).
- [12] V. Murk, M. Nikl, E. Mihokova, K. Nitsch. J. Phys.: Cond. Matter. **9**, 249 (1997).
- [13] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972). С. 121.
- [14] J. Rosa, H.R. Asatryan, M. Nikl. Phys. Status Solidi B **158**, 573 (1996).
- [15] S.V. Nistor, M. Stefan, E. Goovaerts, M. Nikl, P. Bohacek. J. Phys.: Cond. Matter **18**, 719 (2006).
- [16] H. Yeom, A.R. Lim. J. Korean Phys. Soc. **49**, S562 (2006).
- [17] V.V. Laguta, M. Martini, A. Vedda, E. Rosetta, M. Nikl, E. Mihokova, J. Rosa, Y. Usuki. Phys. Rev. B **67**, 205 102 (2003).
- [18] S.V. Nistor, M. Stefan, E. Goovaerts, M. Nikl, P. Bohacek. Rad. Meas. **38**, 655 (2004).
- [19] M. Stefan, S.V. Nistor, E. Goovaerts, M. Nikl, P. Bohacek. J. Phys.: Cond. Matter **17**, 719 (2005).
- [20] H.J. Murphy, K.T. Stevens, N.Y. Garces, M. Moldovan, N.C. Giles, L.E. Halliburton. Rad. Effects Defects Solids **149**, 273 (1999).
- [21] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). Том 1. С. 217.