ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Eu^{3+}, Cu^{2+}, Ti^{4+}

А. А. Рядун, ryadunalexey@mail.ru, М. И. Рахманова, В. А. Трифонов
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, niic.nsc.ru, Новосибирск, Россия

В статье представлены результаты исследования кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$, легированных ионами европия, меди и титана. Эти кристаллы применяют для регистрации двойного безнейтринного β-распада в экспериментах, связанных с решением проблемы определения массы нейтрино. Представлены результаты расчета времени жизни фотолюминесценции на основе регистрируемых спектров. Показано, что легирование кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ ионами европия, меди и титана приводит к увеличению интенсивности люминесценции с максимумом на длине волны около 520 нм. Для кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$:Eu регистрировался спектр фотолюминесценции, обусловленный переходами европия, и соответствующие времена жизни были рассчитаны как 0,57 и 3,4 мс. На основе анализа угловых зависимостей спектров ЭПР кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$:Cu было установлено, что ионы меди входят в структуру в состоянии Cu^{2+} и занимают положение магния с образованием кислородной вакансии, чтобы обеспечить компенсацию заряда. Рассчитаны параметры спектров ЭПР ионов меди.

Развитие современной физики твердого тела, электроники, атомной физики и многих других отраслей науки и техники немыслимо без широкого применения монокристаллических материалов. В настоящее время разработаны способы получения разнообразных монокристаллов с параметрами, удовлетворяющими научным и техническим требованиям. Тем не менее, наука и техника непрерывно требуют создания новых монокристаллических материалов с еще более высокими характеристиками или новыми сочетаниями физических и технических параметров. Изученные к настоящему времени

OPTICAL PROPERTIES OF $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ CRYSTALS ACTIVATED BY Eu^{3+}, Cu^{2+}, Ti^{4+} IONS

A. A. Ryadun, ryadunalexey@mail.ru, M. I. Rakhmanova, V. A. Trifonov
Establishment of the Russian Academy of Sciences A. V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, niic.nsc.ru, Novosibirsk, Russia

The paper presents the results of study of crystals $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$, doped with europium, copper and titanium ions. The photoluminescence spectra are recorded and the photoluminescence lifetimes are calculated. It is shown that the doping of $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ crystals with europium, copper, and titanium ions leads to an increase in the luminescence intensity with a maximum at a wavelength near 520nm. For $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$: Eu crystals, a photoluminescence spectrum due to europium transitions was recorded and the corresponding lifetimes were calculated to be 0.57 and 3.4ms. Based on the analysis of the angular dependences of the EPR spectra of $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$:Cu crystals, it was established that copper ions enter the structure in the Cu^{2+} state and occupy the position of magnesium with the formation of an oxygen vacancy to provide charge compensation. The parameters of the EPR spectra of copper ions are calculated.

The development of modern solid-state physics, electronics, atomic physics, and many other branches of science and technology is unthinkable without the widespread use of single-crystal materials. Currently, methods have been developed for producing a variety of single crystals with parameters that meet the scientific and technical requirements. Nevertheless, science and technology continuously require the creation of new single-crystal materials with even higher characteristics or new combinations of physical and technical parameters. The crystals studied to date, used as lasers and scintillators, have several disadvantages. Therefore, the search for new laser and scintillation materials that meet modern requirements is relevant. The relevance of studies of the features of the transition metal ions into the structure of oxide crystals is also

DOI: 10.22184/1993-7296.2018.12.7.672.679

кристаллы, применяемые в качестве лазеров и сцинтилляторов, имеют ряд недостатков. Поэтому по-прежнему экспериментаторы нуждаются в новых лазерных и сцинтилляционных материалах, отвечающих современным требованиям. Актуальность исследования особенностей вхождения ионов переходных металлов в структуру оксидных кристаллов также связана с разработкой оптических активных сред, основанных на новых типах оксидных кристаллов, легированных ионами переходных металлов. В последнее время активно изучается возможность использования кристаллов вольфраматов и молибдатов в качестве сцинтилляционных материалов благодаря их химической, термической и радиационной стойкости и хорошей технологичности. Особое место среди перспективных сцинтилляционных материалов эти кристаллы занимают благодаря тому, что эти соединения позволяют решить задачу регистрации двойного безнейтринного b-распада (0n2b) [1]. Значительный интерес к этой проблеме связан с определением массы нейтрино, а ^{100}Mo является одним из наиболее перспективных ядер для экспериментов по 2b-распаду из-за его высокой энергии перехода Q_{2b} = 3 035 кэВ [2].

В последнее время детально исследуются кристаллы двойного молибдата $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$ [3–7]. Авторам работы [3] удалось вырастить методом TSSG (top-seeded solution growth) кристаллы $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$ только сантиметрового размера, что в первую очередь связано с подбором условий выращивания. В работах [4–7] методом Чохральского в условиях низких градиентов температур (ΔT/Δx < 1 град/см) выращены крупные (до 100 мм) оптически однородные кристаллы $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$, как недопированные, так и допированные ионами переходных металлов. Методом ЭПР определены зарядовые состояния и структурные положения примесных 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.

Представляют интерес исследования роста и свойств других соединений, изоструктурных $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$. К этому ряду относится $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$: сингония – ромбическая, пространственная группа – Pnma; область изменения состава $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ составляет $0 \le x \le 0{,}30$. Катионы лития и магния статистически расположены в положениях M1, M2 и M3 кристаллической струк-

currently associated with the development of optical active media based on new types of oxide crystals doped with transition ions. Recently, the possibility of using tungstate and molybdate crystals as scintillation materials due to their chemical, thermal and radiation resistance and good processability has been actively studied. These crystals occupy a special place among promising scintillation materials due to the fact that these compounds allow solving the problem of double neutrinoless β-decay (0ν2β) detection [1]. Considerable interest in this problem is associated with the determination of the neutrino mass, and ^{100}Mo is one of the most promising nuclei for experiments on 2β-decay due to its high transition energy $Q_{2\beta}$ = 3035 keV [2].

Recently, double molybdate crystals $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$ have been studied in detail [3–7]. The authors of [3] succeeded in growing the $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$ crystals by the TSSG method (top-seeded solution growth) only centimeter in size, which is primarily associated with the selection of growing conditions. In [4–7], the Czochralski method under conditions of low temperature gradients (ΔT/Δx < 1 deg/cm) grown large (up to 100 mm) optically homogeneous $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$ crystals, both undoped and doped with ions of the transition metals. The charge states and structural positions of the impurity ions are determined by the EPR method, and the parameters of the spin Hamiltonian are calculated. Furthermore, it was proved that low-temperature luminescence with a maximum near 560 nm is due to cationic vacancies, which provide charge compensation for impurity ions of transition metals.

It is of interest to investigate the growth and properties of other compounds, isostructural $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$. This series includes $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$: syngony – rhombic, space group – Pnma; $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ composition change area is $0 \le x \le 0.30$. Lithium and magnesium ions are statistically located at positions M1, M2, and M3 of the crystal structure (Fig. 1) [8,9]. Melting point is 1030 °C (incongruent) [10]. The authors of [15] determined the charge state and the structural position of impurity copper ions. It was found that for a pure $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ crystal, luminescence is observed with a maximum at a wavelength of 520 nm, the intensity of which increases with decreasing temperature. It was established that doping of $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ crystals with copper ions leads to an increase in the luminescence intensity by 520 nm. It is assumed that cation vacancies are responsible for the luminescence, which provide charge compensation. Also, $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$: Eu crystals were studied from the point of

туры (рис. 1) [8,9]. Температура плавления 1030 °С (инконгруэнтное) [10]. Авторами в работе [11] определено зарядовое состояние и структурное положение примесных ионов меди. Обнаружено, что для беспримесного кристалла $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ наблюдается люминесценция с максимумом на длине волны 520 нм, интенсивность которой растет с понижением температуры. Установлено, что допирование кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ ионами меди приводит к увеличению интенсивности люминесценции на 520 нм. Предполагается, что за люминесценцию ответственны катионные вакансии, обеспечивающие зарядовую компенсацию. Также кристаллы $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$:Eu изучены с точки зрения применения в качестве сцинтилляционного болометра. Световой выход сцинтиллятора оценивается как ≈ 1,3 кэВ /МэВ. Сцинтилляционный болометр $Li_{2-2x}Mg_2(MoO_4)_3$ показал отличную дискриминацию частиц. Эти болометрические измерения показали, что $Li_{2-2x}Mg_2(MoO_4)_3$ является потенциально перспективным материалом для регистрации безнейтринного двойного бета распада, а также для поиска других редких событий [12].

В данной работе, низкоградиентным методом Чохральского выращены допированные ионами европия, титана и меди оптически однородные кристаллы $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ (рис. 2 и 3). Проведены исследования люминесцентных свойств недопированных кристаллов, выращенных ранее 13] и допированных ионами европия, меди и титана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы двойного литий-магниевого молибдата $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$, недопированного и допированного ионами Eu^{3+}, Cu^{2+}, Ti^{4+}, выращивали методом Чохральского в условиях низких градиентов температур ($\Delta T/\Delta x<1$ град/см) на затравках размерами 4×4×20мм, ориентированные по направлению [010]. Скорость вытягивания составляла приблизительно 2 мм/сутки, скорость вращения 30–40 об/мин. В качестве шихты использовалась механическая смесь реактивов Li_2CO_3 (осч), MgO (осч), MoO_3 (осч) в количествах, необходимых для получения раствора-расплава с мольным соотношением компонентов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$:$Li_2MoO_4$ равным 1:2 (для случая с ионами Eu^{3+} 2:3), соответственно. Для выращивания кристалла $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$, допированного ионами Eu^{3+}, в шихту добавляли Eu_2O_3 (осч) в количестве 10 ат.%, а допированного ионами Cu^{2+}, Ti^{4+} – в количестве 1 ат.%. Процесс выращива-

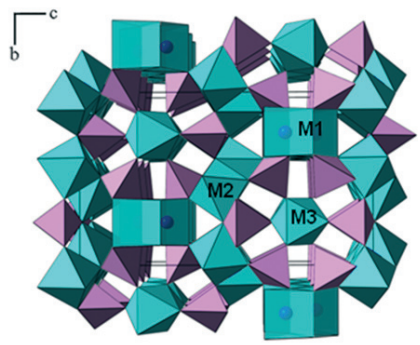

Рис. 1. *Структура соединения $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$, вид вдоль оси a, M1, M2, M3 – позиции ионов лития и магния в структуре*

Fig. 1. *Crystal structure of $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$, view along a axis, M1, M2, and M3 – lithium and magnesium ions positions located at of the crystal structure*

view of use as a scintillation bolometer. The light output of the scintillator is estimated as ≈ 1.3 keV / Me V. $Li_{2-2x}Mg_2(MoO_4)_3$ scintillation bolometer showed excellent particle discrimination. These bolometric measurements showed that $Li_{2-2x}Mg_2(MoO_4)_3$ is a potentially promising material for recording neutrinoless double β-decay, as well as for searching for other rare events [12].

In this work, the low-gradient Czochralski method has been used to grow optically homogeneous $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ crystals doped with europium, titanium and copper ions (Fig. 3, 4). Researches luminescent properties of undoped crystals grown previously [13] and europium-doped ions, copper and titanium are carried out.

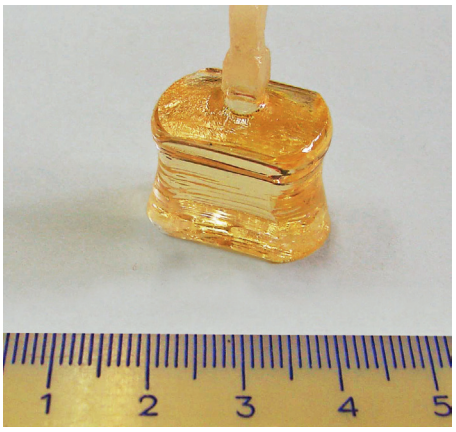

Рис. 2. *Кристалл $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$*

Fig. 2. *$Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ crystal*

ния осуществляли из платинового тигля диаметром 70 мм и высотой 120 мм на установке с весовым контролем процесса (лабораторная установка HX-620H). По окончании кристаллизации скорость охлаждения кристалла до комнатной температуры составляла 30–50 °C в час. Для исследования методами фотолюминесценции и ЭПР спектроскопии были подготовлены кубические образцы, вырезанные в виде кубиков размером 3×3×3 мм с привязкой к кристаллографическим осям, отполированные со всех сторон.

Спектры фотолюминесценции и возбуждения люминесценции, а также времена жизни фотолюминесценции были сняты на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) с охлаждаемым модулем регистрации фотонов PC177CE-010, оснащенным ФЭУ R2658. Прибор оснащен системой измерения времени жизни флуоресценции на основе технологии времякоррелированного счета единичных фотонов (TCSPC) для измерения кинетики затухания эмиссии. Для измерения времен жизни в наносекундном диапазоне прибор укомплектован набором твердотельных лазеров различных длин волн. Исследование спектров ЭПР проводилось на ЭПР спектрометр E-109 фирмы Varian в X- и Q- диапазонах частот в интервале температур 77–300K.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Беспримесные кристаллы $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$

В настоящей работе проводилось исследование спектров фотолюминесценции недопированных кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ при комнатной температуре при возбуждении λ_{ex} = 280 нм. Спектр фотолюминесценции представляет собой одиночную широкую линию с максимумом на длине волны вблизи 520 нм. Кривые затухания люминесценции описываются двухэкспоненциальным спадом со временами жизни 60 и 220 мкс соответственно (см. табл.).

$Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$

Как было отмечено в работе [14] для идентичных по структуре кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$, увеличение концентрации примесных ионов приводит к увеличению интенсивности люминесценции с максимумом на 560 нм. Допирование кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ ионами европия также приводит к увеличению интенсивности широкой полосы люминесценции с максимумом на 520 нм (рис. 4).

Рис. 3. *Кристалл $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$: Cu^{2+}*
Fig. 3. *$Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$: Cu^{2+} crystal*

EXPERIMENTAL PART

Double lithium-magnesium molybdate $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ crystals undoped and doped with Eu^{3+}, Cu^{2+}, Ti^{4+} ions were grown by Czochralski method in the conditions of low temperature gradients ($\Delta T/\Delta x$ < 1 deg/cm) on seed with dimensions of 4×4×20mm, oriented in the direction [010]. The drawing speed was approximately 2 mm/day, the rotation speed was 30–40 rpm. As a charge, a mechanical mixture of Li_2CO_3 (optical purity standard), MgO (optical purity standard), MoO_3 (optical purity standard) reagents was used in quantities necessary to obtain a solution-melt with a molar ratio of $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$: Li_2MoO_4 equal to 1:2 (for cases with Eu^{3+} ions 2:3), respectively. For growing a $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ crystal doped with Eu^{3+} ions, Eu_2O_3 (optical purity standard) was added to the charge in an amount of 10 at%, and doped with Cu^{2+} and Ti^{4+} ions in an amount of 1 at.%. The growing process was carried out from a platinum crucible with a diameter of 70 mm and a height of 120 mm on an installation with process weight control (laboratory unit HX-620H). At the end of crystallization, the cooling rate of the crystal to room temperature was 30–50 °C per hour. For the study by the methods of photoluminescence and EPR spectroscopy, cubic samples cut into cubes 3×3×3 mm in size with reference to the crystallographic axes, polished from all sides, were prepared.

The photoluminescence and luminescence excitation spectra, as well as the photoluminescence lifetime, were recorded on a Fluorolog-3 spectrofluorometer (Horiba Jobin Yvon) with a cooled PC177CE-010 photon registration module equipped with a R2658 PMT. The instrument is equipped with a fluorescence lifetime measurement system based on the technology of

Введение ионов европия в структуру кристалла $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ 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 европия, что в свою очередь приводит к росту интенсивности люминесценции.

Полученные кинетические характеристики люминесценции ионов Eu^{3+} в кристалле при импульсном возбуждении на длине волны 400 нм в состояние $^5D_1$ (при этом ионы Eu^{3+} быстро безызлучательно релаксируют в более низколежащее состояние $^5D_0$) и регистрируется основной пик люминесценции на длине волны 610–620 нм, определяющий характерное красное свечение образцов. Спектр фотолюминесценции состоит из четырех основных пиков на 593, 616, 652 и 702 нм, которые соответствуют следующим переходам $^5D_0$–^7F_n (n=1, 2, 3, 4) Eu(III) ($^5D_0$–$^7F_0$ на 580 нм, $^5D_0$–$^7F_1$ на 595 нм, $^5D_0$–$^7F_2$ на 618 нм, $^5D_0$–$^7F_3$ на 656 нм и $^5D_0$–$^7F_4$ на 706 нм (рис. 5). Так же как и для недопированных кристаллов и кристаллов, допированных ионами меди и титана, при возбуждении λ_{ex}=400 нм в спектре наблюдается широкая полоса с максимумом на длине волны вблизи 520 нм.

Кривая затухания люминесценции имеет двухэкспоненциальный характер с временами жизни Eu^{3+} 0,57 и 3,4 мс (см. табл.). Полученное время жизни 0,57 мс близко к значениям $\tau(^5D_0)$ для ионов Eu^{3+} в моноклинных кристаллах. Можно предположить, что ионы европия замещают ионы магния в двух из трех возможных структурных положениях.

Для состояний, которыми обусловлена широкая полоса с максимумом на 520 нм, спад люминесценции также представляет собой двухэкспоненциальную зависимость от времени жизни 64 и 152 мкс (см. табл.). Это говорит о том, что в кристаллах, допированных ионами европия, существует два типа центров – как в недопированных с более короткими (мкс) временами жизни и длительные (мс), характерные для переходов европия.

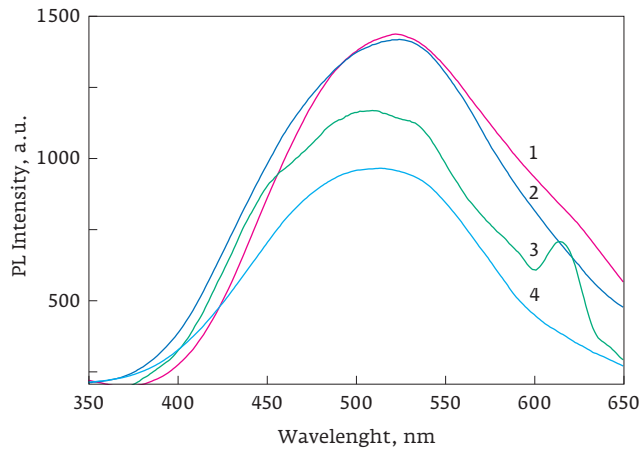

Рис. 4. *Спектры фотолюминесценции кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ при возбуждении λ_{ex}=280 нм, T=300K, 1 – Ti^{4+}, 2 – Cu^{2+}, 3 – Eu^{3+}, 4 – беспримесный*

Fig. 4. *Photoluminescence spectrum of $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ crystal with excitation λ_{ex}=280 nm, T=300K, 1 – Ti^{4+}, 2 – Cu^{2+}, 3 – Eu^{3+}, 4 – pure*

$Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3:Cu^{2+}$

Для кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$, допированных ионами Cu^{2+}, спектр фотолюминесценции при комнатной температуре 300K при возбуждении

time-correlated single photon counting (TCSPC) for measuring the emission decay kinetics. To measure the lifetimes in the nanosecond range, the device is equipped with a set of solid-state lasers of various wavelengths. The study of EPR spectra was carried out on a Varian EPR spectrometer E-109 (Varian) in the X and Q frequency ranges in the temperature range of 77–300 K.

RESEARCH RESULTS AND THEIR DISCUSSION

Pure $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ crystals

In this work, we studied the photoluminescence spectra of undoped crystals $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ at room temperature 300K with excitation λ_{ex} = 280nm. The photoluminescence spectrum is a single broad line with a maximum at a wavelength of about 520 nm. The luminescence decay curves are described by a two-exponential decay with lifetimes of 60 and 220 μs, respectively (Table).

Времена жизни
Lifetimes

$Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$	λ_{ex} = 280 нм; λ_{em} = 520 нм		λ_{ex} = 390 нм; λ_{em} = 620 нм	
Pure	220 мкс (μs)	60 мкс (μs)	-	-
Eu	152 мкс (μs)	64 мкс (μs)	3,4 мс (ms)	0,57 мс (ms)
Cu	187 мкс (μs)	33 мкс (μs)	-	-
Ti	196 мкс (μs)	32 мкс (μs)	-	-

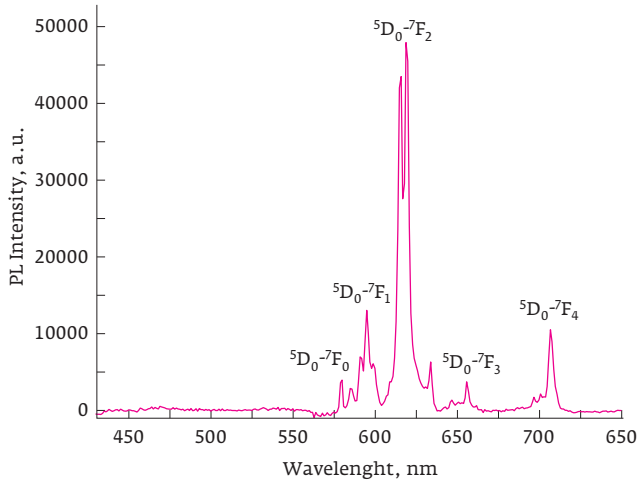

Рис. 5. *Спектр фотолюминесценции кристалла $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$: Eu^{3+} при возбуждении λ_{ex} = 400 нм при температуре 300К*

Fig. 5. *Photoluminescence spectrum of $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$: Eu^{3+} crystal with excitation λ_{ex} = 400 nm at temperature 300K*

λ_{ex}=280нм представляет собой одиночную широкую линию с максимумом вблизи 520 нм. Кривые затухания люминесценции описываются двухэкспоненциальным спадом с временами жизни в микросекундном диапазоне и равны соответственно 33 и 187 мкс (см. табл.).

Спектр ЭПР в X диапазоне частот при комнатной температуре исследуемого кристалла, допированного ионами меди, представляет собой два квартета линий с анизотропным g-фактором. Данный спектр обусловлен СТС от двух изотопов меди ^{63}Cu и ^{65}Cu с I=3/2 и естественной распространенностью 69,17 и 30,83%. Из исследования угловой зависимости видно, что в структуре имеется два магнитно-неэквивалентных положения. Моделирование угловой зависимости спектров [15], позволило рассчитать параметры спин – гамильтониана: $g_{\parallel}$=2.398, $g_{\perp}$=2.061, $A_{\parallel}$=102 Гс, $A_{\perp}$=6 Гс (рис. 6). Параметры спектра ЭПР полностью соответствуют полученным для идентичного кристалла исследованного ранее в работе [11]. Ионы меди замещают ионы магния в структурном положении – M3, для которых главные значения g-фактора $g_{\parallel}$ и тензора СТС $A_{\parallel}$ лежат в плоскости a и составляют угол 30° с осью c.

$Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$:$Ti^{4+}$

В спектрах ЭПР кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$, выращенных с титаном, нет спектров от титана. Это означает, что титан диамагнитен и входит

$Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$:$Eu^{3+}$

As noted in [14], an increase in the concentration of impurity ions leads to an increase in the luminescence intensity with a maximum of 560 nm for the structurally identical $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$ crystals. Doping of $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ crystals with europium ions also leads to an increase in the intensity of the broad luminescence band with a maximum of 520 nm (Fig. 4). The introduction of europium ions into the structure of the $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ crystal leads to an increase in the number of cationic vacancies to provide charge compensation. It is assumed that the observed luminescence with a maximum at 520 nm is due to cationic vacancies, the number of which increases when the crystal is doped with europium ions, which in turn leads to an increase in the luminescence intensity.

The obtained kinetic characteristics of the luminescence of Eu^{3+} ions in the crystal under pulsed excitation at a wavelength of 400 nm into the$^5D_1$ state (where the Eu^{3+} ions quickly relax non-radiatively to a lower-lying state$^5D_0$) and a main luminescence peak is registered at a wavelength of 610–620 nm, which determines the characteristic red glow of the samples. The photoluminescence spectrum consists of four main peaks at 593, 616, 652 and 702 nm, which correspond to the following transitions$^5D_0$–^7F_n (n = 1, 2, 3, 4) of Eu (III) ($^5D_0$–$^7F_0$ at 580nm,$^5D_0$–$^7F_1$ at 595 nm,$^5D_0$–$^7F_2$ at 618nm,$^5D_0$–$^7F_3$ at 656 nm and$^5D_0$–$^7F_4$ at 706 nm (Fig. 5). As well as for undoped crystals and crystals doped with copper and titanium ions, at excitation λex = 400nm, a wide band with a maximum in the spectrum at the wavelength near 520 nm is observed.

The luminescence decay curve has a two-exponential character with lifetimes of Eu^{3+} of0.57 and 3.4 ms (Table). The resulting lifetime of 0.57 ms is close to $\tau(^5D_0)$ values for Eu^{3+} ions in monoclinic crystals. It can be assumed that europium ions replace magnesium ions in two of the three possible structural positions.

For conditions that cause a wide band with a maximum of 520 nm, the luminescence decay also represents a two-eponential dependence with lifetimes of 64 and 152 μs (Table). This suggests that in crystals doped with europium ions there are two types of centers, as in undoped with shorter (μs) lifetimes and longer ones (ms) characteristic for the transition in europium.

$Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$:$Cu^{2+}$

For $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ crystals doped with Cu^{2+} ions, the photoluminescence spectrum at room temperature at excitation λ_{ex} = 280nm represents a single broad line

в структуру кристалла $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ в состоянии Ti^{4+}. Ввиду отсутствия спектров ЭПР очень сложно говорить о структурном положении ионов титана. Проведенные исследования люминесцентных свойств кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$, активированных ионами титана, показывают интенсивную люминесценцию с λ_{em}=520 нм. Это дает основание предположить, что, как и в случае других примесных ионов, ионы титана преимущественно входят в положение магния с образованием дополнительных катионных вакансий. Кривые затухания люминесценции имеют двухэкспоненциальный характер, как и в случаях беспримесного, допированного медью и европием кристаллов (рис. 7). Времена жизни составляют 32 и 196 мкс (см. табл.).

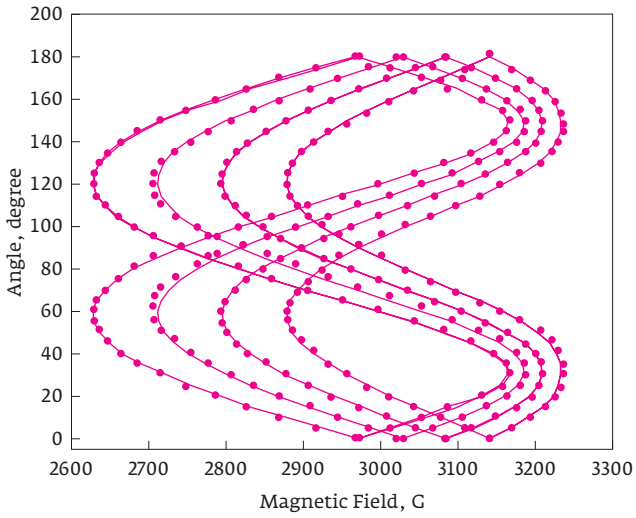

Рис. 6. *Угловая зависимость спектров ЭПР $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$: Cu^{2+} при вращении образца вокруг кристаллографической оси +c (точками обозначена экспериментальная зависимость, сплошными линиями – результаты моделирования)*

Fig. 6. *The angular dependences of the EPR spectra of $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$: Cu^{2+} while sample rotating around the crystallographic axis +c (dots denote the experimental dependence, solid lines show the simulation results)*

ВЫВОДЫ

Низкоградиентным методом Чохральского выращены крупные, беспримесные и допированные ионами меди, титана и европия кристаллы $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$. Исследования позволили определить зарядовое состояние и структурное положение примесных ионов меди и предположить струтурное положение ионов титана и европия. Обнаружено, что для беспримесного кристалла $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ наблюдается люминесценция с максимумом на длине волны 520 нм. Установлено, что допирование кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ различными ионами приводит к увеличению интенсивности люминесценции с максимумом на 520 нм. Предполагается, что за люминесценцию ответственны катионные вакансии, обеспечивающие зарядовую компенсацию. В случае допирования кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ ионами европия в спектрах люминесценции наблюдаются спектры, обусловленные переходами европия, а кинетика спада имеет двухэкспоненциальный характер с временами жизни 0,57 и 3,4 мс.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за грантовую поддержку. Исследование выполнено в рамках научного проекта № 18-32-00024 мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

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** // Applied physics letters, 2001, 79, № 10, p.1573–1575.
3. **Xue L., Wang Y., Lv P., Chen D., Lin Z., Liang J., Huang F., Xie Z.** // Cryst. Growth Design, 2009, v.9, p.914.

with a maximum near 520nm. The luminescence decay curves are described by a two-exponential decay with lifetimes in the microsecond range and are 33 and 187 μs, respectively (Table).

The EPR spectrum in the X frequency range at room temperature of the investigated crystal doped with copper ions is two quartet lines with an anisotropic g-factor. This spectrum is due to HFS from two isotopes of copper, ^{63}Cu and ^{65}Cu with I = 3/2 and a natural prevalence of 69.17 and 30.83%. From the study of the angular dependence, it is clear that the structure has two magnetically nonequivalent positions. Simulation of the angular dependence of the spectra [15] allowed us to calculate the parameters of the spin Hamiltonian: $g_{||}$ = 2.398, $g_{\wedge}$=2.061, $A_{||}$=102Hs, $A_{\wedge}$= 6Hs (Fig.6). The parameters of the EPR spectrum are fully consistent with those obtained for an identical crystal studied previously in [11]. Copper ions replace magnesium ions in the structural position – M3, for which the main values of the g-factor $g_{||}$ and HFS tensor $A_{||}$ lie in the a plane and form an angle of 30° with the c axis.

$Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$:$Ti^{4+}$

In the EPR spectra of $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ crystals grown with titanium, there are no spectra from titanium.

4. **Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Zolotova E. S., Yudanova L. I., Kardash T. Yu., Pavlyuk A. A., Nadolinny V. A.** // Journal of Solid State Chemistry, 2009, v.182, p. 1935.
5. **Надолинный В. А., Павлюк А. А., Солодовников С. Ф., Солодовникова З. А., Золотова Е. С., Небогатикова Н. А., Плюснин В. Ф., Рядун А. А.** // ЖСХ, 2011, т. 52, № 4, с.730.
   Nadolinnyj V. A., Pavlyuk A. A., Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Zolotova E. S., Nebogatikova N. A., Plyusnin V. F., Ryadun A. A. // ZHSKH, 2011, v. 52, № 4, p.730.
6. **Nadolinny 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.** // Functional materials, 2011, v.18, N3, p.368.
7. **Рядун А. А., Надолинный В. А., Павлюк А. А., Солодовников С. Ф., Богуславский Е. Г.** // ЖСХ, 2013, т. 54, № 1, с. 66.
   Ryadun A. A., Nadolinnyj V. A., Pavlyuk A. A., Solodovnikov S. F., Boguslavskij E. G. // ZHSKH, 2013, v.54, № 1, p.66.
8. **Sebastian L., Piffard Y., Shukla A. K., Taulelle F., Gopalakrishnan J.** // J. of Materials Chemistry, 2003, v.13, p.1797.
9. **Трунов В. К.** // Ж. Неорг. Хим., 1971, т. 16, № 2, с. 553.
   Trunov V. K. // ZH. Neorg. Him., 1971, v.16, № 2, p.553.
10. **Пенкова В. Г., Клевцов П. В.** // Ж. Неорг. Хим.,1977, т. 22, № 6, с.1713.
    Penkova V. G., Klevcov P. V. // ZH. Neorg. Him.,1977, v.22, № 6, p.1713.
11. **Рядун А. А., Трифонов В. А., Надолинный В. А., Павлюк А. А., Рахманова М. И.** // ЖСХ, 2016, т. 57, № 3, с. 36.
    Ryadun A. A., Trifonov V. A., Nadolinnyj V. A., Pavlyuk A. A., Rahmanova M. I. // ZHSKH, 2016, v.57, № 3, p. 36.
12. **Danevich F. A., Degodac V. Ya, Dulgerc L. L., Dumoulinb L., etc.** // Nuclear instruments & methods in physics research section a-accelerators spectrometers detectors and associated equipment, 2018, v.889, p. 89.
13. **Trifonov V. A., Pavlyuk A. A., Gorbachenya K. N., Yasyukevich A. S., Kuleshov N. V.** // Inorganic Materials, 2013, v.49, No 5, p.517.
14. **Черней Н. В., Надолинный В. А.** // Заводская лаборатория, 2006, т. 72, № 2, с.13.
    CHernej N.V., Nadolinnyj V. A. // Zavodskaya laboratoriya, 2006, v.72, № 2, p.13.
15. **Надолинный В. А., Черней Н. В., Синицын А. В., Павлюк А. А., Солодовников С. Ф.** // ЖСХ, 2008, т. 49, № 5, с.891.
    Nadolinnyj V. A., CHernej N.V., Sinicyn A. V., Pavlyuk A. A., Solodovnikov S. F. // ZHSKH, 2008, v.49, № 5, p.891.

This means that titanium is diamagnetic and enters into the structure of a $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ crystal in the Ti^{4+} state. Due to the absence of EPR spectra, it is very difficult to talk about the structural position of titanium ions. Studies of the luminescent properties of $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ crystals activated by titanium ions show intense luminescence with λ = 520nm. This suggests that, as in the case of other impurity ions, titanium ions mainly enter the position of magnesium with the formation of additional cation vacancies. The luminescence decay curves are two-exponential, as in the cases of pure, doped copper and europium crystals (Fig. 7). The lifetimes are 32 and 196 μs (Table 1).

CONCLUSIONS

A low-gradient Czochralski method was used to grow large, pure $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ crystals and those doped with copper, titanium and europium ions. Investigations made it possible to determine the charge state and the structural position of impurity copper ions and suggest the structural position of titanium and europium ions. It was found that for a pure $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ crystal, luminescence is observed with a maximum at a wavelength of 520 nm. It was established that doping of $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ crystals with different ions leads to an increase in the luminescence intensity with a maximum of 520 nm. It is assumed that cation vacancies are responsible for the luminescence, which provide charge compensation. In the case of doping of $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ crystals with europium ions, spectra due to europium transitions are observed in the luminescence spectra, and the decay kinetics has a two-exponential character with lifetimes of 0.57 and 3.4ms.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors express gratitude to the Russian Foundation for Basic Research (project № 18-32-00024 mol_a) for the financial support.