

DEFEKTY PARAMAGNETYCZNE W WOLFRAMIANIE OŁOWIOWYM (PbWO₄)

Ryszard Jabłoński

Zaprezentowano pomiary elektronowego rezonansu spinowego (ESR) nie domieszkowanych kryształów w wolframianie ołowiowym (PbWO₄) w postaci proszku polikrystalicznego oraz monokryształów. Wykryto śladowe zanieczyszczenia manganem oraz neodymem. Dla Nd³⁺ określono wartości stałej g oraz współczynniki struktury nadsubtelnej dla izotopów ¹⁴³Nd, ¹⁴⁵Nd.

1. WSTĘP

Większość wolframianów (kryształów zawierających anionowy kompleks WO₄) charakteryzuje intensywna, niebieska i zielona luminescencja zanikająca w temperaturze pokojowej w czasie rzędu mikrosekund [1]. Wolframian ołowiowy (PbWO₄), jest pod tym względem wyjątkiem. W temperaturze pokojowej jego luminescencja jest słaba, a ponadto zanika w czasie rzędu nanosekund [2]. Właściwości luminescencji łączone są z obecnością w tym kryształach jonów ołowiu [3]. Właściwość ta spowodowała duże zainteresowanie tym kryształem jako materiałem na detektory promieniowania jonizacyjnego, a dodatkową zaletą PbWO₄ są niskie koszty jego wytworzenia.

Kryształy należące do grupy wolframianów domieszkowane wieloma metalami przejściowymi były intensywnie badane metodą elektronowego rezonansu spinowego (ESR) na przełomie lat 70-tych i 80-tych, jednak niewiele badań przeprowadzono dla kryształu PbWO₄. Opisane zostały widma rezonansowe jonów Mn²⁺ [4] i Co²⁺ [5], należących do grupy żelaza oraz jonu Gd³⁺ [6] należącego do metali grupy ziem rzadkich. W kryształach PbWO₄ obserwowano także linie kompleksu MoO₄³⁻, po napromieniowaniu próbki promieniami X o energii 150 keV w temperaturze ciekłego azotu [7].

W przedstawionej pracy, nie domieszkowane kryształy PbWO_4 otrzymane w ITME oraz kryształy wyhodowane w firmie Karat we Lwowie badane były metodą ESR. Celem pracy było określenie tą metodą jakości monokryształów oraz ewentualnych zanieczyszczeń metalami przejściowymi

2. EKSPERYMENT

Pomiary wykonano na spektrometrze elektronowego rezonansu spinowego firmy Bruker typ ESR-300 w zakresie temperatur od 4 do 300 K. Próbkę miały kształt prostopadłościanu o wymiarach $3,5 \times 3,5 \times 6 \text{ mm}^3$. Mierzono także materiał sproszkowany, który do badań umieszczano w rurce kwarcowej.

Przeprowadzono pomiary ESR dla próbek wyciętych z trzech kryształów otrzymanych w ITME oraz z dwóch wytworzonych na zarodki w firmie Karat (Lwów).

3. POMIARY ESR

3.1 WIDMO JONU MANGANU (Mn^{2+})

W badanych kryształach otrzymanych w ITME, obserwowane były linie Mn^{2+} pokazane na Rys.1. Maksimum ich intensywności obserwowano w temperaturze około 40 K przy 2 mW mocy mikrofalowej. W niższych temperaturach w widmie pojawiły się linie przypisywane przejściom zabronionym manganu [8], co pokazane zostało na Rys.2 dla proszku manganu i na Rys.3 dla próbki monokrystalicznej. Poniżej 8 K linie manganu są nasycone, co prowadzi do ich zniekształcenia.

Za przyporządkowaniem obserwowanych linii domieszce Mn^{2+} przemawia obserwowana liczba 6 linii struktury nadsubtelnej oraz widoczne, w pewnym zakresie temperatur, niezwykle charakterystyczne dla manganu, linie przejść zabronionych.

Jednak Mn^{2+} poza tym, że spin jego jądra I wynosi $5/2$, posiada także spin elektronowy S równy $5/2$. Zatem jego widmo ESR powinno składać się z 5 grup linii, przy czym każda grupa powinna zawierać 6 linii struktury nadsubtelnej. Przeprowadzone w pracy obliczenia pozwoliły wyjaśnić pochodzenie obserwowanych linii rezonansowych (Rys.1).

Hamiltonian spinowy opisujący domieszkę manganu w kryształach PbWO_4 następującą postać :

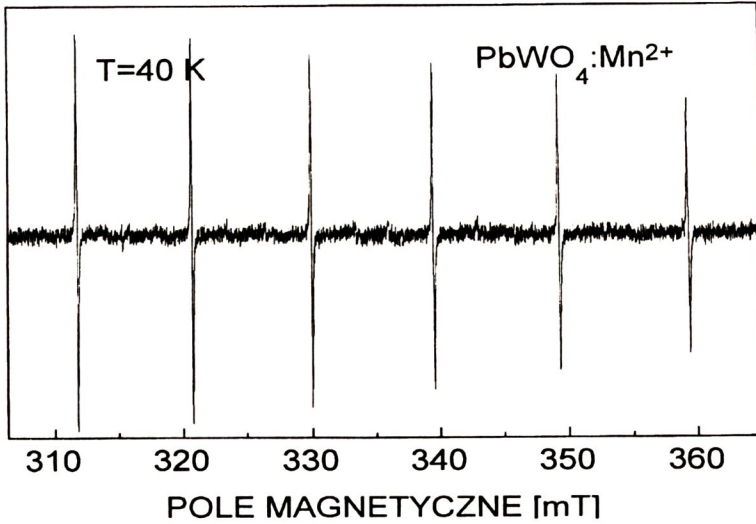
$$H = g\beta\mathbf{HS} + \mathbf{SAI}$$

$$H = g\beta\mathbf{HS} + A_{\parallel}S_zI_z + A_{\perp}(S_xI_x + S_yI_y) + B_2^0O_2^0 + B_4^0O_4^0 \quad (1)$$

$$B_2^0 = 1/3 b_2^0, \quad B_4^0 = 1/60 b_4^0$$

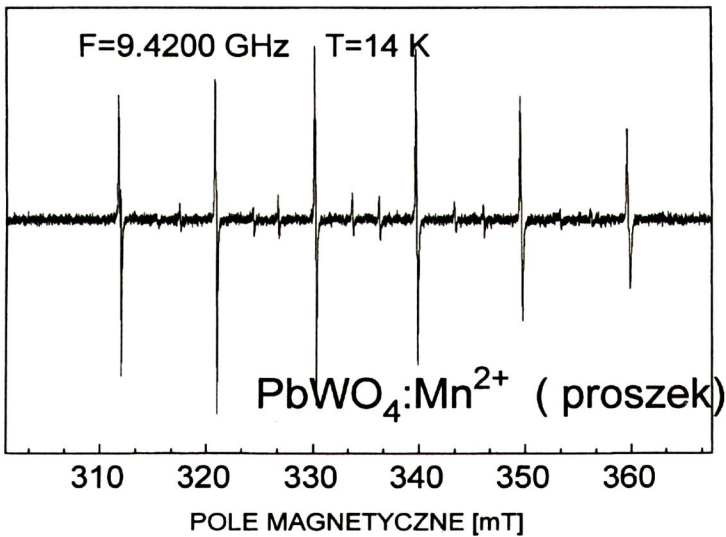
gdzie β - magneton Bohra, g - czynnik rozszczepienia spektroskopowego, który przyjmuje

wartości g_{\parallel} i g_{\perp} dla pola magnetycznego H równoległego i prostopadłego do osi c kryształu
 A - stała struktury nadsubtelnej, S - spin, I - spin jądrowy.



Rys.1. Widmo ESR Mn^{2+} w $PbWO_4$ (ITME).

Fig.1. ESR spectra of $PbWO_4:Mn^{2+}$ (ITME).



Rys.2. Widmo ESR Mn^{2+} w sproszkowanym polikrystalicznym $PbWO_4$ (ITME) obserwowane w 14 K.

Fig.2 ESR spectra of undoped $PbWO_4$ crystals in form polycrystalline powder at 14 K

Po rozwiązaniu podanego wyżej hamiltonianu otrzymamy wzory na pola rezonansowych przejść struktury subtelnej (zmiana spinu elektronu $\Delta M = \pm 1$, zmiana spinu jądra $\Delta m = 0$) dla dwóch orientacji pola magnetycznego :

$$\begin{aligned} \text{dla } H \parallel c, H_0 = v/(g_{\parallel} \beta/h) \\ \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2 \quad H_{\text{rez}} = H_0 \pm (-4)(b_2^0 + b_4^0) - H_{\text{HFS}}(5/2) \\ \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2 \quad H_{\text{rez}} = H_0 \pm (5b_1^0 - 2b_2^0) - H_{\text{HFS}}(3/2) \\ +1/2 \leftrightarrow -1/2 \quad H_{\text{rez}} = H_0 - H_{\text{HFS}}(1/2) \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{dla } H \perp c, H_0 = v/(g_{\perp} \beta/h) \\ \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2 \quad H_{\text{rez}} = H_0 \pm (2b_2^0 - 3/2b_4^0) - H_{\text{HFS}}(5/2) \\ \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2 \quad H_{\text{rez}} = H_0 \pm (b_2^0 + 15/8b_4^0) - H_{\text{HFS}}(3/2) \\ +1/2 \leftrightarrow -1/2 \quad H_{\text{rez}} = H_0 - H_{\text{HFS}}(1/2) \end{aligned} \quad (3)$$

gdzie v - częstość mikrofalowa. Występujące we wzorach H_{HFS} opisuje zmianę pola rezonansowego wynikającą z nadsubtelnego oddziaływania spinu elektronu z własnym jądrem $I = 5/2$ manganu. Opisane jest ono za pomocą zależności podanej w [9] :

$$H_{\text{HFS}}(I) = Am \left[1 + \frac{A_{\parallel} A_{\perp}^2}{2A^2 H_0} (2M - 1) \right] + \frac{A_{\perp}^2 (A_{\parallel}^2 + A^2)}{4A^2 H_0} [I(I+1) - m^2] \quad (4)$$

gdzie dla $H \parallel c$ $A = A_{\parallel}$, a dla $H \perp c$ $A = A_{\perp}$. Dla Mn^{2+} dla każdego, ustalonego M , m przyjmuje 6 kolejnych, różniących się o 1 wartości, poczynając od $m = -5/2$ do $m = +5/2$.

W Tabeli 1 podane zostały obliczone na podstawie podanych wyżej wzorów pola rezonansowe i porównane z przejściami obserwowanymi eksperymentalnie.

Tabela 1. Obliczone wartości pól rezonansowych dla Mn^{2+} w PbWO_4 dla pola $H \parallel c$ wartości pól rezonansowych podano w mT.

Table 1. Calculated values of magnetic resonance fields for Mn^{2+} in PbWO_4 crystal in case $H \parallel c$

Przejście	$m = +5/2$	$m = +3/2$	$m = +1/2$	$m = -1/2$	$m = -3/2$	$m = -5/2$
$+1/2 \leftrightarrow -1/2$	360,01	349,97	340,19	330,69	321,47	312,51
$+3/2 \leftrightarrow +1/2$	364,83	355,05	345,55	336,33	327,37	318,69
$-3/2 \leftrightarrow -1/2$	355,20	344,88	334,83	325,06	315,56	306,33
$+5/2 \leftrightarrow +3/2$	371,59	362,09	352,86	343,91	335,23	326,82
$-5/2 \leftrightarrow -3/2$	348,44	337,84	327,52	317,48	307,70	298,20

Zmierzone wartości pól rezonansowych dla Mn^{2+} w $PbWO_4$ dla pola $H \parallel c$,

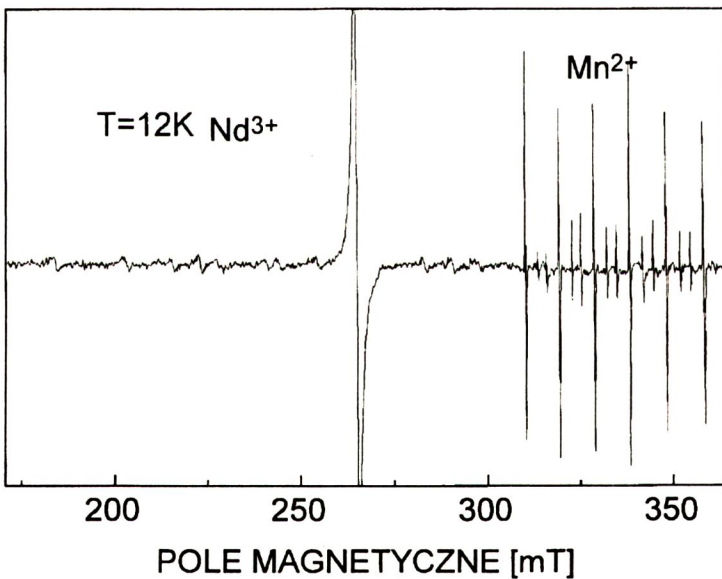
Przejście	$m = +5/2$	$m = +3/2$	$m = +1/2$	$m = -1/2$	$m = -3/2$	$m = -5/2$
$+1/2 \leftrightarrow -1/2$	360,2	350,1	340,2	330,6	321,3	312,3

w których nie obserwuje się przejść $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$.

Z podanego w Tabeli 1 zestawienia widać wyraźnie, że pola eksperymentalnie obserwowanych przejść dość dobrze zgadzają się z polami rezonansowymi obliczonymi dla przejścia $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ dla wartości m zmieniających się od $-5/2$ do $+5/2$. Pozostałe linie struktury subtelnej, przejścia $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ i $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$, nie są w widmie obserwowane.

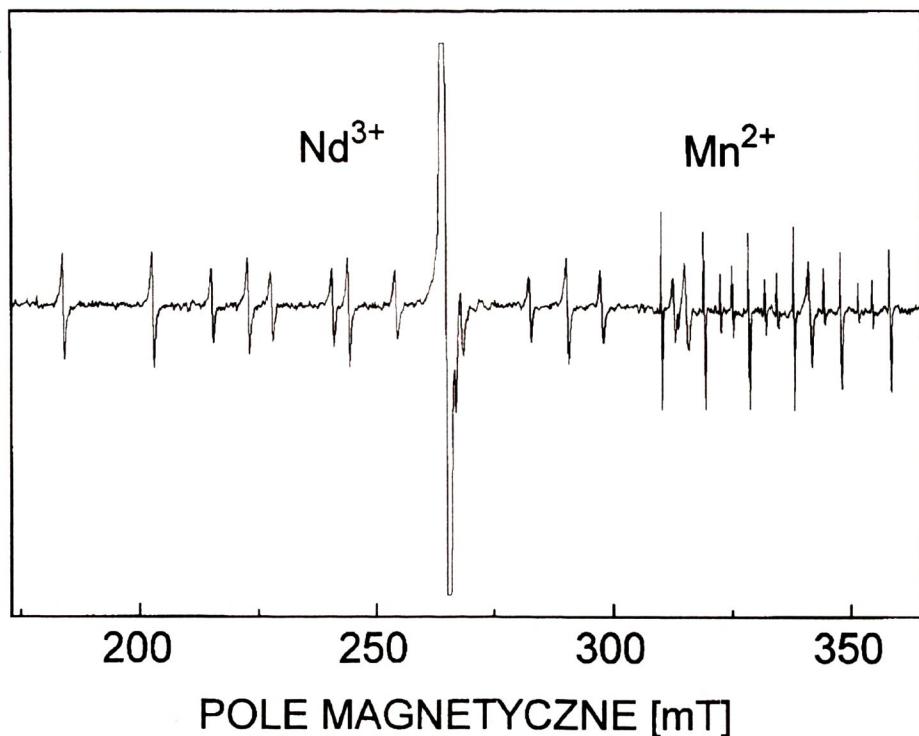
3.2. WIDMO JONU NEODYMU (Nd^{3+})

Poza liniami manganu, w widmie ESR, w jednym z kryształów otrzymanym w ITME, a także w obu kryształach firmy Karat obserwowano linie ESR, które wskazują na obecność neodymu w kryształach. Widmo to pokazane zostało na Rys.3, 4 dla kryształu otrzymanego w ITME.



Rys.3. Widmo ESR Mn^{2+} i Nd^{3+} w kryształach $PbWO_4$ (ITME) obserwowane w 12K.

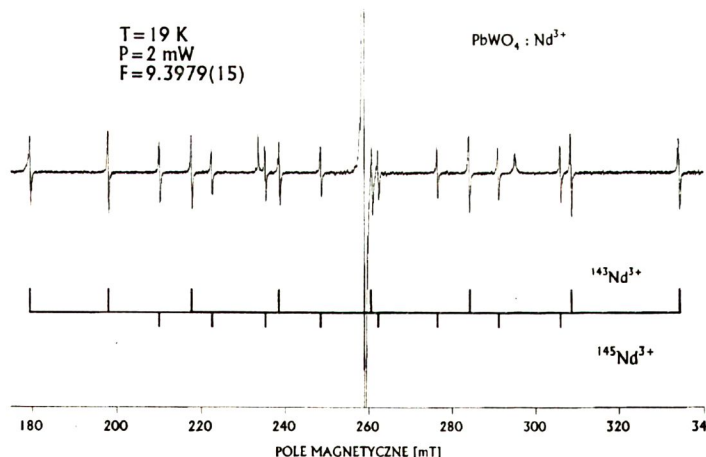
Fig.3 ESR spectra of $PbWO_4 :Mn^{2+}$, Nd^{3+} (ITME) of single crystal at 12 K.



Rys.4. Widmo ESR Nd^{3+} i Mn^{2+} w kryształe PbWO_4 (ITME) w 9K.

Fig.4. ESR spectra of PbWO_4 : Mn^{2+} , Nd^{3+} (ITME) of single crystal at 9K.

Składa się ono z silnej linii centralnej oraz z dwóch grup 8 słabych linii struktury nadsubtelnej, za które odpowiedzialne są dwa izotopy neodymu ^{143}Nd i ^{145}Nd , których występowanie w składzie naturalnym wynosi odpowiednio 12,2% i 8,3%. (Rys.5).



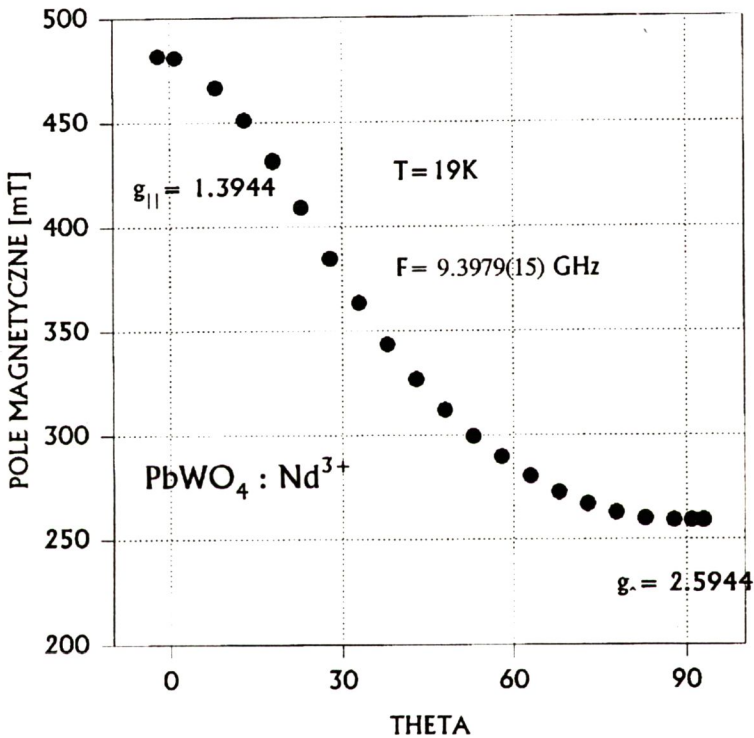
Rys.5 Widmo ESR Nd^{3+} w PbWO_4 (Karát) dla kierunku pola $H \perp c$. Poniżej widma zaznaczono, obliczone położenia linii struktury nadsubtelnej dla obu izotopów Nd o spinie $I = 7/2$.

Fig.5 ESR spectra of PbWO_4 : Nd^{3+} of single crystal for $H \perp c$ -axis at 9 (Karát).

Dla obu izotopów spin jądra $I = 7/2$. Przyjmując efektywny spin elektronu neodymu $S = 1/2$ obserwowane widmo ESR można opisać za pomocą hamiltonianu spinowego wg [9] w postaci :

$$H = g\beta HS + SA_I \quad (5)$$

Na Rys.6 pokazano zależności kątowe linii centralnej. Oddziaływanie nadsubtelne spinu elektronu ze spinem własnego jądra opisuje drugi człon w wyrażeniu (4). Stałe oddziaływania nadsubtelne spinu oznaczono A_{\parallel} i A_{\perp} odpowiednio dla kierunków pola magnetycznego równoległego i prostopadłego do osi c. Obliczone są one przy wykorzystaniu wzoru (3) i wynoszą : $g_{\parallel} = 1,3944(5)$, $g_{\perp} = 2,5944(5)$, $^{143}A_{\parallel} = 18,50(30)$ Gs, $^{143}A_{\perp} = 20,80(2)$ Gs, $^{145}A_{\parallel} = 13,33(25)$ Gs, $^{145}A_{\perp} = 13,37(1)$ Gs.

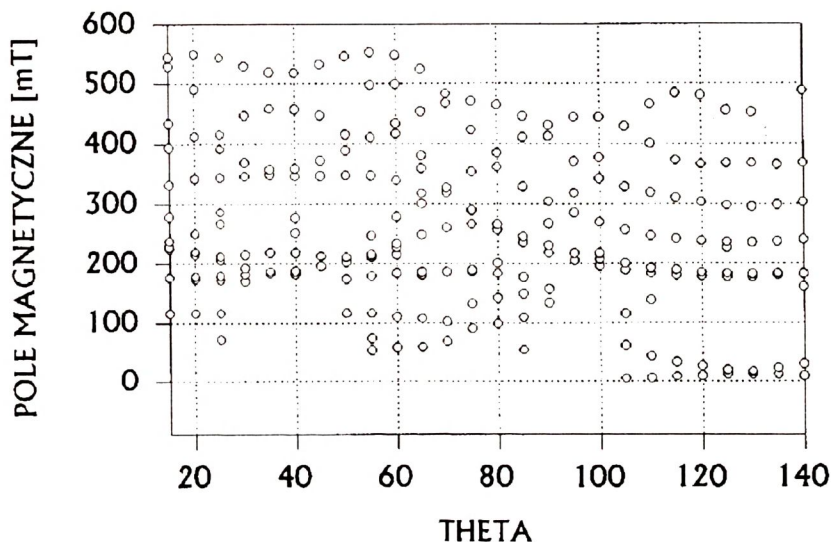


Rys.6. Zależności kątowe w płaszczyźnie a-c dla Nd^{3+} w $PbWO_4$ (Karat).

Fig.6. Angular dependence of ESR spectra $PbWO_4 : Nd^{3+}$ for a-c plane (Karat) .

3.3. NIE ZIDENTYFIKOWANE DOMIESZKI

W temperaturze pokojowej dla kryształów otrzymanych w ITME oraz w f-mie KARAT obserwowano liczne anizotropowe linie rezonansowe, których pochodzenie jest nam nieznane. Ich zmierzone zależności kątowe pokazane zostały na Rys.7, natomiast na Rys.8 przedstawiono widma dla dwóch wybranych kierunków 0° i 90° .



Rys.7. Zmierzone zależności kątowe linii obserwowanych w temperaturze pokojowej w kryształach PbWO_4 (Karat).

Fig.7. Angular dependence of ESR spectra PbWO_4 for a - c plane at 300K (Karat).

4. DYSKUSJA OTRZYMANYCH WYNIKÓW

We wszystkich badanych kryształach pomiary ESR wykazały obecność zanieczyszczeń paramagnetycznych. W jednym z badanych kryształów hodowanych w ITME obserwowano linie manganu.

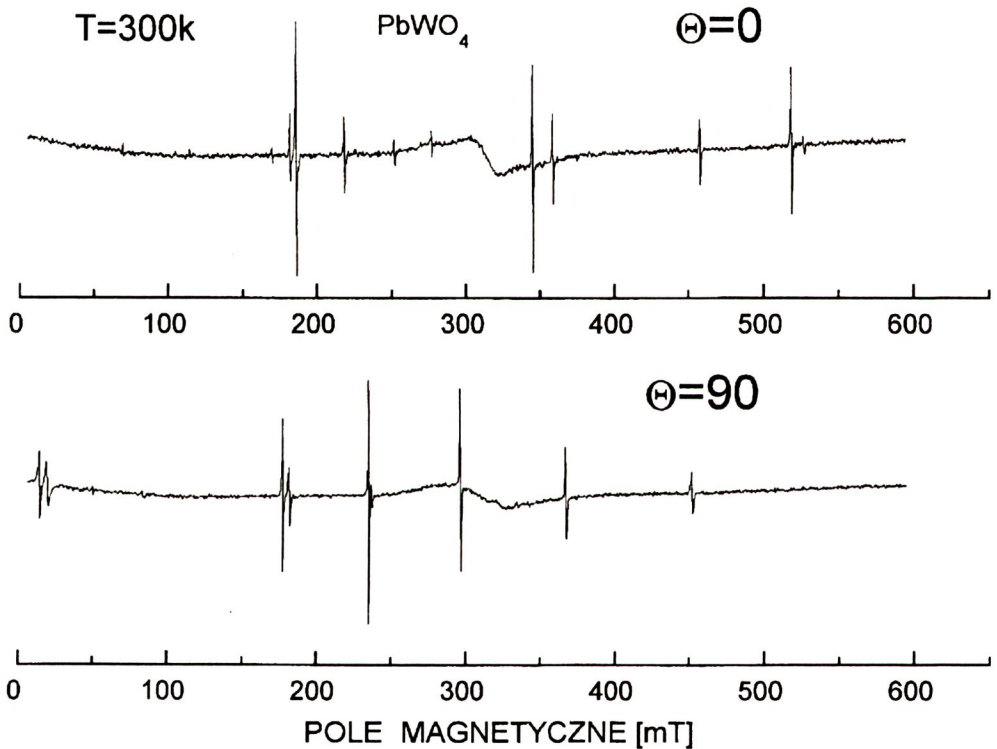
Linie te, jak wynika to z przeprowadzonych obliczeń, są częścią charakterystycznego dla tej domieszki widma ESR. Odpowiadają one przejściu ze zmianą spinu elektronu $+1/2 \leftrightarrow -1/2$. Nie są, natomiast widoczne linie związane z przejściami $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ oraz $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ (patrz Tabela 1).

Z przeprowadzonych obliczeń, których wyniki pokazane zostały w Tabeli 1, wynika, że różnice pól rezonansowych zmierzonych i obliczonych dla przejść $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ pokrywają się z dokładnością do ± 1 Gs. Obliczone pola rezonansowe pozostałych przejść elektronowych różnią się od pól dla przejść $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ o ~ 100 Gs, powinny być, także obserwowane w tym zakresie pomiarowym. Brak ich w widmie

ESR wynika z lokalnych różnic pola krystalicznego w bezpośrednim otoczeniu jonu domieszki. Powoduje to różnice w lokalnych wartościach stałych b_2^0 , b_4^0 opisujących w hamiltonianie spinowym pole krystaliczne. Stałe te nie występują we wzorach (1) i (2) opisujących pola rezonansowe jedynie dla przejść $+1/2 \leftrightarrow -1/2$, które są tym samym niewrażliwe na zdefektowanie struktury kryształu. Natomiast w pozostałych przejściach tzn. $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ oraz $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ stałe b_2^0 , b_4^0 biorą udział i tym samym przy dużych lokalnych różnicach pola krystalicznego prowadzą do poszerzenia, a w krańcowym przypadku takim jak omawiany do ich zaniku.

W kryształach hodowanych w ITME oraz w f-mie Karat widoczne były charakterystyczne linie neodymu. Przejścia elektronowe Nd^{3+} opisywane są przez hamiltonian spinowy dla efektywnego spinu $S = 1/2$, zatem są one niewrażliwe na stopień zdefektowania kryształu. Domieszka neodymu badana była w tym kryształcie jedynie metodami optycznymi [11].

Dotychczas nie udało się zidentyfikować anizotropowych linii obserwowanych w temperaturze pokojowej w kryształach f-my Karat (patrz Rys.7-8).



Rys.8. Widmo ESR linii obserwowanych w temperaturze pokojowej w kryształcie PbWO_4 (Karat) dla kątów 0° i 90° z Rys.7.

Fig.8. ESR spectra of PbWO_4 : of single crystal for H parallel to 0° and 90° , respectively, (see Fig.7) (Karat).

W pracy [10] podano w ppm typowe zanieczyszczenia nie domieszkowanych kryształów PbWO_4 : Mg - 0,9, Ca - 7,6, V \leq 10, Cr - 0,002, Mn - 0,04, Fe - 0,8, Co \leq 0,008, Ni - 0,6, Cu \leq 0,03, Mo 45, Pt \leq 0,8, Tl \leq 0,1, Bi - 2,5. Z wymienionych tu zanieczyszczeń V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu i Mo posiadają własności paramagnetyczne. wanad, kobalt i miedź mają charakterystyczne widma struktury nadsubtelnej, które nie były obserwowane w badanych kryształach. Obecność Mo jest bardzo prawdopodobna w PbWO_4 , jednak linie rezonansowe z nim związane obserwowane były [7] dopiero po napromieniowaniu kryształu promieniami X, powstający kompleks paramagnetyczny szybko rozpadał się w temperaturze pokojowej.

Żelazo które było obserwowane w CaWO_4 , krystalizującym także w strukturze szelitu, zajmowało położenie jonu W, charakteryzujące się silnym polem krystalicznym dającym duże rozszczępienie początkowe i czynnik $g = 4.3$ [12]. Dlatego też jest mało prawdopodobne żeby obserwowane nie zidentyfikowane linie w PbWO_4 pochodziły od niego.

5. WNIOSKI

Badane kryształy, pochodzące z pierwszych prób otrzymywania monokryształów PbWO_4 w ITME, zawierały jako niezamierzone domieszki mangan i neodym w ilościach śladowych. Brak linii manganu dla przejść $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ oraz $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ wskazuje na dużą niejednorodność badanych kryształów. Wniosek taki potwierdziły także nieudane próby ich zorientowania metodami rentgenowskimi.

Natomiast w kryształach f-my Karat nie stwierdzono linii rezonansowych manganu, obserwowano jednak w widmie ESR neodym, który widoczny był także w kryształach hodowanych w ITME. Przypuszcza się, że obecność neodymu w badanych monokryształach może pochodzić z tygla stosowanego wcześniej do krystalizacji materiału zawierającego ten pierwiastek.

Obserwowano także wąskie, silne linie widoczne w temperaturze pokojowej w kryształach z f-my Karat, ich skomplikowane zależności kątowe oraz silna anizotropowość amplitudy uniemożliwiła w obecnej chwili ich interpretację.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Golovkova S.I., Gurvich A.M., Kravchenko A.I., Mikhailin V.V., Vasilev A.N., Phys. Stat. Sol., A77, 1983, 375
- [2] Grenink J.A., Blasse G., J. Sol. Stat. Chem., 39, 1980, 9
- [3] Belsky A.N., Mikhailin V.V., Vasilev A.N., Dafinei I., Lecoq P., Pedrini C., Chevallier P., Dhez P., Martin P.: Fast luminescence of undoped PbWO_4 crystal, Chem. Phys. Lett., 243, 1995, 552

- [4] Biederbick R., Hofstaetter A., Scharmann A.: Zero-field splitting of Mn^{2+} ions in scheelites, *Phys. Rev.*, B21, 1980, 3833
 Biederbick R., Hofstaetter A., Scharmann A.: Temperature-dependent Mn^{2+} - 6S state splitting in scheelites, *Phys. Stat. Sol.*, B89, 1978, 449
- [5] Chen M.-C., Artman J.O.: Electron paramagnetic resonance of Co-doped $PbWO_4$, *Phys. Rev.*, 187, 1969, 723,
 Chen M.C. , Artman J.O., Sengupta D., Menning J.C.M: Site occupancy of the $PbWO_4:Co$ and $PbMoO_4:Co$ system. *Phys. Rev.*, B4, 1971, 1387
- [6] Miejlman M.L. ,*Fiz. Tv. Tela*, 3656, 1966
- [7] Hofstaetter A., Scharmann A., Schwabe D.: EPR of radiation induced MoO_{43-} centers in lead tungstate, *B.Vitt, Z.Physik* , B30, 1978, 305
- [8] Lyons D.H., Kedzie R.W.: Paramagnetic-resonance determination of a nuclear quadrupole interaction by means of forbidden hyperfine transitions— $CaWO_4:Mn^{2+}$, *Phys. Rev.*, 145, 1966, 148
- [9] Abragam A., Bleaney B.: *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, Clarendon Press Oxford 1970, 133, 175; 324
- [10] Van Loo W.: Crystal growth and electrical conduction of $PbMoO_4$ and $PbWO_4$, *J. Solid State Chem.*, 14, 1975, 359
- [11] Singh B.P., Sharma K.K., Minhas I.S.: Analysis of the optical spectra of Nd^{3+} and Pr^{3+} in $PbWO_4$ single crystal, *J.Phys.C:Sol.State Phys.*19 1986, 6655
- [12] Kedzie R.W., Lyons D.H., Kestigian M.: Paramagnetic resonance of the Fe^{3+} ion in $CaWO_4$ (strong tetragonal crystal field), *Phys. Rev.*, 138, 1965, A918

PARAMAGNETIC DEFECTS IN $PbWO_4$

In this work the ESR measurements of undoped $PbWO_4$ crystals in form polycrystalline powder and single crystals are presented. Residual amounts of manganese and neodymium has been found. For Nd^{3+} ions g - factor and hyper fine structures (hfs) coefficients for two neodymium isotopes ^{143}Nd , ^{145}Nd were calculated.