

УДК 539.2:(535.34+535.37)

ВЛИЯНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $Y_2SiO_5:Ce$

© 2019 г. М. Х. Ашууров¹, И. Нуриддинов¹*, З. У. Эсанов¹, К. Х. Саидахмедов¹

¹Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан,
Узбекистан, 100214 Ташкент, п. Улугбек, ул. Хуросон, 1

*e-mail: izzatilloh@yahoo.com

Поступила в редакцию 05.07.2018 г.

После доработки 16.02.2019 г.

Принята к публикации 26.02.2019 г.

Показано, что при термообработке кристаллов $Y_2SiO_5:Ce$ в восстановительных условиях за счет удаления кислорода из структуры кристалла люминесцентные центры Ce1 преобразуются в центры Ce2. Обсуждается механизм данного преобразования.

Ключевые слова: поглощение, фотолюминесценция, термообработка, вакансии кислорода

DOI: 10.1134/S0002337X19080025

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы оксиортосиликата иттрия Y_2SiO_5 (YSO) являются превосходным многофункциональным оптическим материалом [1], имеют моноклинную структуру с пр. гр. $C2/c (C_{2h}^6)$ [2, 3]. Ионы Y^{3+} занимают два кристаллографически независимых положения с координационными числами по кислороду 6 и 7. Ионы редкоземельных элементов могут заменить ионы Y^{3+} , занимая указанные положения [4]. Из-за того, что кристаллы $YSO:Ce^{3+}$ обладают высоким выходом люминесценции, коротким временем затухания, высокой радиационной стойкостью [5], они применяются как отличный сцинтиллятор для регистрации высокоэнергетических ядерных излучений [6, 7]. Они являются одними из лучших кандидатов для модернизации ЛНС в ЦЕРНе [8].

Свойства кристаллов сильно зависят от наличия в объеме структурных дефектов. Однако количество работ, посвященных таким исследованиям для YSO, ограничено.

В настоящей работе с помощью восстановительной термообработки исследовано создание и преобразование структурных дефектов в кристаллах YSO. Так как оптические спектры ионов Ce^{3+} обусловлены в основном электронными переходами $4f-5d$, которые очень чувствительны к их локальному окружению (т.е. наличию структурных дефектов), в исследованиях в качестве зонда структурных дефектов в YSO использованы ионы Ce^{3+} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Специально нелегированные и легированные церием кристаллы Y_2SiO_5 были выращены методом Чохральского индукционным нагревом с использованием иридиевых тиглей в инертной атмосфере. Исходными материалами для роста служили Y_2O_3 , SiO_2 и CeO_2 чистотой не хуже 99.99%, взятые в стехиометрическом соотношении. Полученные монокристаллы имели размеры ~20 мм в диаметре и 50 мм в длину. Концентрация церия в активированных кристаллах составляла примерно 0.1 мол. % по отношению к Y. Для исследования были использованы полированные до оптического качества образцы размерами $10 \times 10 \times (1-2)$ мм, вырезанные из були. Часть образцов отжигалась в восстановительной атмосфере с использованием порошкообразного графита при 700 и 800°C в течение 1–10 ч.

Люминесценция в кристаллах возбуждалась ксеноновой лампой в области длин волн 200–400 нм. Спектры возбуждения записывались с помощью монохроматора СДЛ-12, а спектры люминесценции измерялись монохроматором SPM-2 с использованием ФЭУ-100. Спектры оптического поглощения снимались на спектрофотометре “Лямбда 35” фирмы Перкин–Элмер. Все измерения проводились при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 (кривая 1) приведен спектр оптического поглощения (ОП) кристалла $Y_2SiO_5:Ce$, где

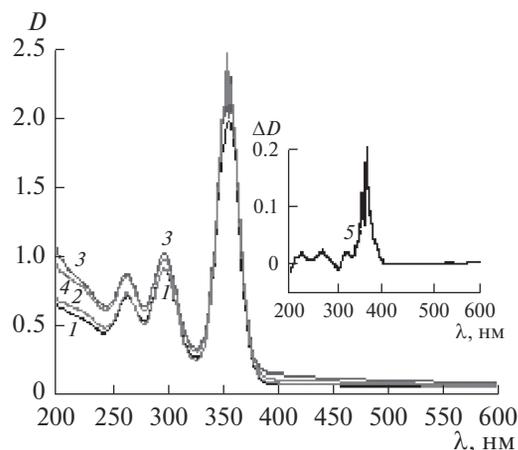


Рис. 1. Спектры ОП исходного (1), термообработанных при 700°C в течение 1 (2), 4 (3) и 7 ч (4) в восстановительной среде кристаллов $\text{YSO}:\text{Ce}^{3+}$, 5 – разность спектров 3 и 4.

наблюдаются полосы поглощения (ПП) в УФ-области с максимумами при 220, 264, 298 и 355 нм, обусловленные $4f-5d$ -переходами Ce^{3+} .

После восстановительной термообработки в спектрах ОП происходят некоторые изменения. В образцах, обработанных при 700°C 1 ч, наблюдается увеличение поглощения в области ниже 400 нм, в разностном спектре термообработанного при 700°C и исходного образцов появляются новые полосы в области 230 и 270 нм и увеличиваются интенсивности имеющихся ПП с максимумами 220, 260, 290 и 360 нм (рис. 1, кривая 2). Увеличение времени термообработки до 4 ч приводит к дальнейшему росту интенсивностей полос 230 и 270 нм, однако интенсивности полос с максимумами 220, 260, 290 и 360 нм несколько уменьшаются и появляются новые полосы в областях 320 и 375 нм (рис. 1, кривые 3, 4 и 5). С увеличением времени или температуры термической обработки наблюдаемые эффекты усиливаются.

На ПП ионов Ce^{3+} возбуждаются полосы фотолюминесценции (ФЛ) с максимумами 393 и 422 нм (рис. 2, кривая 3). Спектр возбуждения ФЛ при 422 нм содержит полосы с максимумами 220, 260, 293 и 348 нм (рис. 2, кривая 1), которые в точности совпадают с поглощением ионов Ce^{3+} . Кроме того, при возбуждении в области 380 нм (на длинноволновом хвосте ПП в области 360 нм) обнаруживается смещение максимума ФЛ к 435 нм и уширение полосы люминесценции в длинноволновую сторону (рис. 2, кривая 2). При снятии спектра возбуждения ФЛ в области хвоста – при 500 нм – наблюдаются полосы с максимумами 320 и 375 нм (рис. 3, кривая 4). Эти данные хорошо согласуются с результатами работ [6, 7].

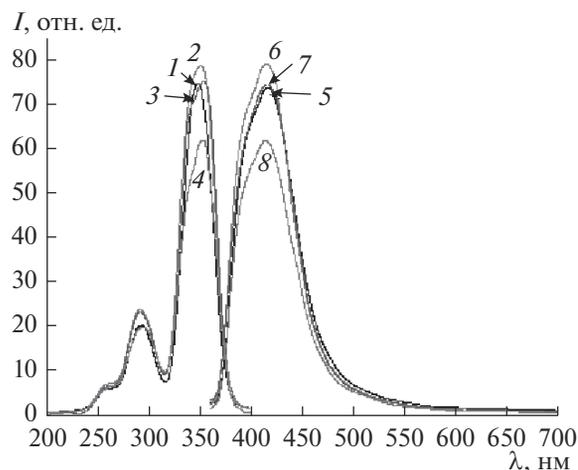


Рис. 2. Спектры возбуждения полосы ФЛ с максимумом 420 нм (1–4) и спектры ФЛ (5–8), возбужденные на полосе 350 нм исходного (1, 5) и термообработанных в восстановительных условиях при температуре 700°C в течение 1 (2, 6), 4 ч (3, 7) и 10 ч при 800°C (4, 8) образцов $\text{YSO}:\text{Ce}^{3+}$.

В образцах, термообработанных при 700°C 1 ч, когда наблюдается увеличение интенсивности имеющихся ПП с максимумами при 220, 260, 290 и 360 нм (рис. 1, кривая 2), увеличивается и интенсивность ФЛ ионов Ce^{3+} с максимумами 393 и 422 нм (рис. 2 и 3, кривые 2 и 6). При увеличении времени термообработки, когда уменьшается интенсивность ПП с максимумами 220, 260, 290 и 360 нм и появляются новые полосы в областях 320 и 375 нм, происходит общее уменьшение интенсивности люминесценции при возбуждении на

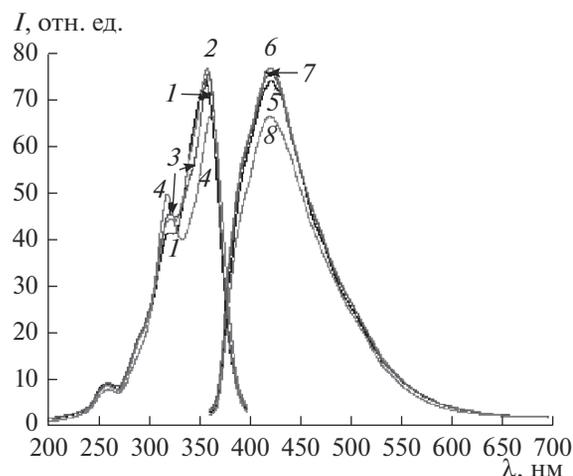
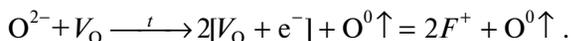
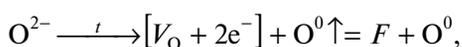


Рис. 3. Спектры возбуждения ФЛ в области 500 нм (1–4) и спектры ФЛ (5–8), возбужденные на полосе 320 нм для исходного (1, 5) и термообработанных в восстановительных условиях при температуре 700°C в течение 1 (2, 6), 4 ч (3, 7) и 10 ч при 800°C (4, 8) образцов $\text{YSO}:\text{Ce}^{3+}$.

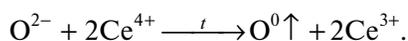
полосах 260, 290 и 360 нм (рис. 2 и 3, кривые 3, 4, 7, 8). На разностном спектре люминесценции исходных и термообработанных образцов при возбуждении на полосе 320 нм наблюдается уменьшение интенсивности свечения в области 400 нм и увеличение на полосе с максимумом 460 нм (рис. 4).

Известно, что спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции YSO:Ce обусловлены двумя типами активаторных Ce^{3+} -центров (т.н. Ce1- и Ce2-центров). Центру Ce1 приписываются полосы люминесценции с максимумами 393 и 422 нм, которые возбуждаются на полосах 260, 290 и 360 нм, в то же время полосу люминесценции с максимумом 460 нм и ее полосы возбуждения 320 и 375 нм относят к центру Ce2 [4, 9]. В работе [10] с применением спектроскопии электронного парамагнитного резонанса показано, что в кристаллах Lu_2SiO_5 , структурно очень близких к Y_2SiO_5 , около 95% ионов Ce^{3+} занимают положения Lu1, около 5% ионов Ce^{3+} – места Lu2 и что Ce1-центры окружены семью лигандами кислорода, а Ce2-центры – шестью лигандами. Недавние теоретические расчеты [11] подтвердили выводы работы [10]. Вышеприведенные экспериментальные данные свидетельствуют об уменьшении количества Ce1-центров и увеличении числа Ce2-центров при восстановительной термической обработке кристаллов $Y_2SiO_5:Ce$.

При высокотемпературном отжиге оксидных кристаллов в восстановительных условиях ионы кислорода могут диффундировать из кристалла на его поверхность, образуя в объеме кристалла анионные вакансии [12]. Для кислорода выгодно оставлять свои электроны в этих вакансиях, при этом образуются F^- или F^+ -центры:



Кроме того, в легированных активаторами переменной валентности образцах электроны могут также захватываться на активаторах, уменьшая их валентность [13]. В соответствующих условиях выщелачивания образцов $Y_2SiO_5:Ce$ часть церия может находиться в состоянии Ce^{4+} [14]. Электроны, оставленные кислородом при восстановительной термообработке, могут захватываться этими четырехвалентными ионами церия и переводить их в трехвалентное состояние:



Действительно, при восстановительной термообработке специально нелегированных и активированных церием кристаллов YSO в спектре поглощения появляются полосы в областях 230 и 270 нм (рис. 5), обусловленные вакансиями кис-

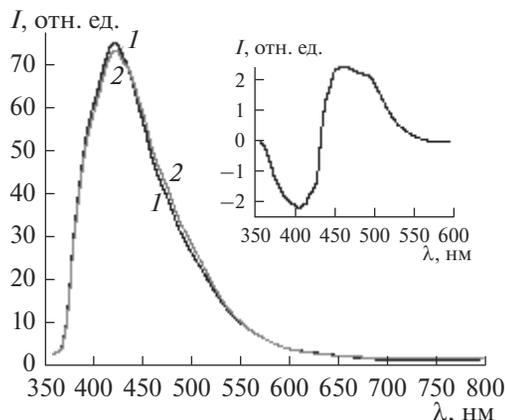


Рис. 4. Нормированные спектры ФЛ исходного (1) и термообработанного 10 ч при 800°C (2) образцов $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$; на вставке приведен разностный спектр ФЛ для термообработанного и исходного образцов.

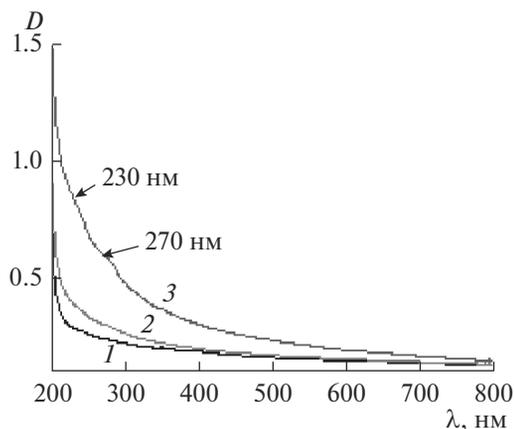


Рис. 5. Спектры поглощения исходного (1) и термообработанных при температуре 700°C 4 (2) и 10 ч (3) кристаллов YSO.

лорода [15]. С увеличением времени и/или температуры обработки количество вакансий увеличивается, при этом увеличивается интенсивность ПП 230 и 270 нм.

Интересное явление наблюдается в области поглощения ионов Ce^{3+} . В начале термообработки, при температуре 700°C примерно до 1 ч, происходит рост интенсивности поглощения в областях 260, 290 и 360 нм, что свидетельствует об увеличении количества трехвалентных ионов церия в положениях Ce1 при высокотемпературной восстановительной термообработке кристаллов за счет перехода $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ (рис. 1). При дальнейшем увеличении времени и/или температуры восстановительной термообработки, с одной стороны, наблюдается уменьшение поглощения на по-

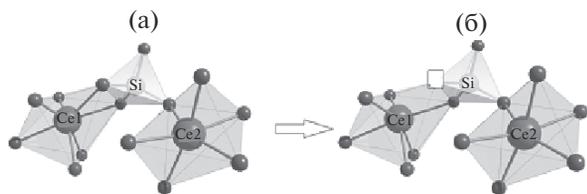


Рис. 6. Локальное изменение структуры кристалла Y_2SiO_5 при термической обработке.

лосах 220, 260 и 290 нм, с другой – сложные изменения на полосе 360 нм: уменьшение интенсивности поглощения в области 340–350 нм и увеличение поглощения 365–380 нм (рис. 1). При этом проявляются ПП с максимумами 320 и 380 нм (рис. 1, кривая 5), на которых возбуждается люминесценция Ce2-центров. Чем больше время и/или температура обработки, тем больше интенсивность полос 320 и 380 нм и тем заметнее уменьшение коротковолновой части полосы 360 нм.

Как отмечалось выше, после термообработки при $700^\circ C$ сначала происходит рост интенсивности люминесценции ионов Ce^{3+} , а с увеличением времени термообработки – уменьшение интенсивности люминесценции и перераспределение интенсивностей свечения центров Ce1 и Ce2 в пользу Ce2. Эти изменения особенно отчетливо наблюдаются на разностном спектре нормированных по интенсивности ФЛ исходного и термообработанного образцов, возбужденных на полосе 320 нм (рис. 4).

Вышеуказанные экспериментальные данные показывают, что высокотемпературная восстановительная термообработка кристаллов $Y_2SiO_5:Ce$ приводит к локальным изменениям структуры в окрестности ионов церия (иттрия). Ниже рассмотрен механизм данного явления.

В структуре Y_2SiO_5 шестикоординированные по кислороду ионы иттрия образуют иттрий-кислородные шестивершинники, которые соединяются с кремний-кислородными тетраэдрами только через общие вершины, тогда как семикоординированные по кислороду ионы иттрия образуют иттрий-кислородные семивершинники, которые с одним из кремний-кислородных тетраэдров соединяются через общие ребра [2, 3], где примесные ионы Ce^{3+} заменяют ионы Y^{3+} в этих кристаллографических состояниях (рис. 6а). Согласно третьему правилу Полинга, из-за близкого расположения катионов смежных полиэдров и сильного появления кулоновского отталкивания наличие общих ребер между координационными полиэдрами понижает устойчивость структуры кристаллов [15]. Поэтому семивершинники являются относительно неустойчивыми участками Y_2SiO_5 и при восстановительной термообра-

ботке удаляются слабосвязанные ионы кислорода именно из семивершинников, которые имеют общие ребра с кремне-кислородными тетраэдрами. При этом семивершинники превращаются в шестивершинники, исчезает неустойчивая связь через общие ребра, однако в соседнем кремнекислородном тетраэдре создаются кислородные вакансии (рис. 6б). С увеличением времени и/или температуры восстановительной обработки все больше семивершинников переходит в шестивершинники, в том числе и в тех местах, где локализованы ионы Ce^{3+} , что приводит к уменьшению поглощения и люминесценции Ce1-центров и увеличению поглощения и люминесценции Ce2-центров.

При описании взаимодействия примесного иона с окружающими ионами кристаллической решетки рассматривается локальная система с центральным ионом, которому приписываются свойства свободного иона с соответствующим учетом его электронной структуры. При этом прежде всего необходимо учитывать электростатическое взаимодействие электронов примесного иона друг с другом V_{ee} и с ядром примесного иона H_0 . Взаимодействие примесного иона с окружающими ионами кристаллической решетки $V_{кр}$ в первом приближении описывается как штарковский расщепление его уровней в некотором среднем электрическом поле лигандов (кристаллическом поле). Данная физическая модель сохраняет все свойства системы, вытекающие из ее симметрии. Кроме того, учитывается спин-орбитальное взаимодействие V_{so} . Гамильтониан для примесного иона в ионном кристалле имеет вид [16]

$$H = H_0 + V_{ee} + V_{кр} + V_{so}.$$

При помещении катиона в кристалл возникает взаимодействие электронов примесного катиона с электронами анионов, находящихся в соседних узлах кристаллической решетки. При изменении локальной симметрии примеси в кристаллической решетке H_0 , V_{ee} и V_{so} изменяются незначительно, задача об электронах в кристаллическом поле сводится к задаче о штарк-эффекте примесного иона во внутрикристаллическом электростатическом поле заданной симметрии.

Так как при восстановительной термической обработке кристаллов Y_2SiO_5 изменяется число лигандов, это приводит к изменению симметрии кристалла и силы кристаллического поля, что обуславливает сильное изменение штарковского расщепления электронных уровней, связанных $f-d$ -переходами ионов Ce^{3+} , что отражается на спектрах поглощения и люминесценции примеси в кристалле.

При уходе ионы кислорода оставляют электроны на своих вакансиях в кремний-кислородных тетраэдрах, при этом создаются F^+ - или F -центры,

которые поглощают свет в областях 230 и 270 нм соответственно. Если же электроны захватываются ионами Ce^{4+} , имеющимися в кристалле, то они переходят в состояние Ce^{3+} , при этом увеличивается интенсивность поглощения и люминесценции ионов Ce^{3+} в области 340–400 нм.

Таким образом, термической обработкой кристаллов $Y_2SiO_5:Ce$ в восстановительных условиях можно достичь улучшения выхода люминесценции. Проведенные исследования показали, что при термической обработке кристаллов при $700^\circ C$ в течении 1 ч выход свечения ионов Ce^{3+} увеличивается на ~5%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показано, что при долговременной высокотемпературной восстановительной термообработке кристаллов Y_2SiO_5 часть ионов кислорода покидает кристалл. Атомы кислорода уходят из иттрий-кислородных семивершинников из тех мест, где они соединяются с кремний-кислородными тетраэдрами через общие ребра. При этом семивершинники превращаются в шестивершинники, создаются вакансии кислорода в кремний-кислородных тетраэдрах, а в кристаллах Y_2SiO_5 уменьшаются поглощение и люминесценция Ce1-центров (семикоординированных по кислороду ионов Ce^{3+}) и увеличиваются поглощение и люминесценция Ce2-центров (шестикоординированных по кислороду ионов Ce^{3+}).

Таким образом, экспериментально доказано, что ПП с максимумами 260, 290 и 360 нм и полосы ФЛ с максимумами 393 и 422 нм в кристаллах Y_2SiO_5 относятся к ионам Ce^{3+} в семерном окружении по кислороду – Ce1-центрам, а ПП при 320 и 375 нм и полоса ФЛ с максимумом 460 нм относятся к ионам Ce^{3+} в шестерном окружении по кислороду – Ce2-центрам.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного гранта Республики Узбекистан ОТ-Ф2-23.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pang H., Zhao G., Su L., Jie M., X. He, Xu J. Effect of γ -Irradiation on Spectral Properties of Undoped Y_2SiO_5 Crystals // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41 P. 255–258.
2. Felsche J. The Crystal Chemistry of the Rare-Earth Silicates // Structure and Bonding. N.Y.: Springer-Verlag, 1973. V. 13. P. 99–197.
3. Brandle C.D., Valentino A.J., Berkstresser G.W. Czochralski Growth of Rare-Earth Orthosilicates (Ln_2SiO_5) // J. Cryst. Growth. 1986. V. 79. P. 308–315.
4. Suzuki H., Tombrello T.A., Melcher C.L., Schweitzer J.C. UV and Gamma-Ray Excited Luminescence of Cerium-Doped Rare Earth Oxyorthosilicates // Nucl. Instrum. Methods. 1992. V. 320. P. 263–272.
5. Galunov N.Z., Gerasymov I.V., Gorbacheva T.E., Grinyov B.V., Karavaeva N.L., Khabuseva S.U., Krech A.V., Levchuk E.V. Composite Scintillators Based on Single Crystal Grains $Y_2SiO_5:Ce$ (YSO) and $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (YAG) // Probl. Atomic Sci. Technol. 2017. V. 3. P. 35–39.
6. Drozdowski W., Wojtowicz A.J., Wisniewski D., Szupryczynski P., Janus S., Lefaucheur J.L., Gou Z. VUV Spectroscopy and Low Temperature Thermoluminescence of LSO:Ce and YSO:Ce // J. Alloys Compd. 2004. V. 380. P. 146–150.
7. Tsuchida N., Ikeda M., Kamae T., Kokubun M. Temperature Dependence of Gamma-Ray Excited Scintillation Time Profile and Light Yield of GSO, YSO, YAP and BGO // Nucl. Instrum. Methods. Res. 1997. V. 385. P. 290–298.
8. Auffray E., Borisevich A., Gektin A., Gerasimov I., Korjik M., Kozlov D., Kurstaev D., Mechinsky V., Sidletskiy O., Zoueski R. Radiation Damage Effects in $Y_2SiO_5:Ce$ Scintillation Crystals under Gamma-Quanta and 24 GeV Protons // Nucl. Instrum. Methods. 2015. V. 783. P. 117–120.
9. Ivanovskikh K., Babin V., Tikhonova Z., Wang D., Meijerik A. Time-Resolved VUV Spectroscopy of Ce^{3+} -Doped Yttrium and Gadolinium Oxyorthosilicates. Hamburg: DESY, 2007. P. 889–890.
10. Pídel L., Guillot-Noël O., Kahn-Harari A., Viana B., Pelenc D., Gourier D. EPR Study of Ce^{3+} Ions in Lutetium Silicate Scintillators $Lu_2Si_2O_7$ and Lu_2SiO_5 // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 643–650.
11. Ning L., Lin L., Li L., Wu Ch., Duan Ch., Zhang Y. Electronic Properties and $4f \rightarrow 5d$ Transitions in Lu_2SiO_5 : A Theoretical Investigation // Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 13723–13731.
12. Pang H., Zhao G., Su L., Jie M., He X., Hu J. Effect of Annealing and Gamma Irradiation on Undoped and Eu^{3+} -Doped Y_2SiO_5 Single Crystals // J. Cryst. Growth. 2006. V. 286. P. 126–130.
13. Vakhidov Sh.A., Nuritdinov I., Ikramov G.I. Catalytic Role of Surface in Interaction of Bulk Point Defects of Oxide Crystals with Oxygen from Gas Phase at High Temperatures // Radiation Effects in Multiphase Heterogeneous Dielectrics. Tashkent: Fan, 1988. P. 186–194.
14. Nuritdinov I., Saidakhmedov K.Kh., Esanov Z.U. Effect of Heat Treatment and γ -irradiation on Optical Properties of Gadolinium Silicate Crystals (GSO) // Uzbek J. Phys. 2014. V. 16. P. 225–230.
15. Wells A. Structural Inorganic Chemistry. V. 1. M.: Mir, 1987. P. 408.
16. Пустоваров В.А. Люминесценция твердых тел: учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. 128 с.