

УДК 539.2:(535.34+535.37)

ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЕ Nd³⁺-ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ Y₂SiO₅ ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ И ОБЛУЧЕНИИ

© 2023 г. М. Х. Ашуров¹, И. Нуритдинов¹, *, З. У. Эсанов¹, Х. М. Мажидов¹

¹Институт ядерной физики Академии наук Узбекистана,
ул. Хуросон, 1, пос. Улугбек, Ташкент, 100214 Узбекистан

*e-mail: izzatilloh@yahoo.com

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 13.02.2023 г.

Принята к публикации 14.02.2023 г.

Исследованы спектры поглощения облученных гамма-лучами и термообработанных в восстановительных условиях кристаллов Y₂SiO₅:Nd. Установлено, что при облучении или термической обработке кристаллов создание кислородных вакансий в окрестности семикоординированных по кислороду ионов Nd³⁺ (Nd1-центров) приводит к изменению их координации по кислороду до шести (Nd2-центры), т.е. к преобразованию центров Nd1 в Nd2.

Ключевые слова: облучение, гамма-лучи, термообработка в восстановительных условиях, поглощение, вакансии кислорода

DOI: 10.31857/S0002337X23050019, **EDN:** QGENTV

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия широкое развитие получили различные твердотельные лазеры, в которых в качестве источников накачки используются диодные лазеры. Развитие технологии выращивания лазерных материалов позволяет разрабатывать лазерные усиливающие среды. К таким средам относятся и кристаллы оксиортосиликата иттрия Y₂SiO₅ (YSO), активированные редкоземельными элементами [1], обладающие высокой квантовой эффективностью и отличными люминесцентными свойствами [2]. Кроме того, эти материалы используются в качестве сцинтилляторов благодаря высокой плотности, короткому времени затухания и высокому световыходу [3–5].

Кристаллы Y₂SiO₅ имеют моноклинную структуру, ионы Y³⁺ занимают два кристаллографически независимых положения с координационными числами по кислороду 6 и 7 [6, 7]. Так как ионы Nd³⁺ в кристалле YSO:Nd³⁺ замещают Y³⁺, они также занимают эти два кристаллографических положения. Спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции в основном обусловлены этими двумя типами активаторных центров Nd³⁺ (т.н. Nd1 и Nd2). В работе [8] обсуждаются спектральные характеристики некоторых групп линий ионов Nd³⁺, расположенных в различных кристаллографических положениях, на-

ходящихся в инфракрасной области спектра (табл. 1). Однако спектральные характеристики центров Nd1 и Nd2 в УФ- и видимой областях изучены слабо.

Целью настоящей работы было исследование спектральных характеристик двух центров Nd³⁺ в кристаллах Y₂SiO₅ в области 190–1100 нм путем изменения соотношения Nd1/Nd2 под действием восстановительной термообработки и облучения γ -лучами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы Y₂SiO₅:Nd³⁺ были выращены методом Чохральского с индукционным нагревом, с использованием иридиевых тиглей в инертной атмосфере. Исходными материалами для роста кристаллов служили оксиды Y₂O₃, и SiO₂ чистотой не хуже 99.99%, взятые в стехиометрическом соотношении. Концентрация неодима в кристаллах составляла примерно 3 мол. %. Для исследования были использованы полированные до оптического качества образцы с размерами 10 × 10 × 0.5 мм.

Кристаллы отжигались в восстановительной среде с использованием порошкообразного графита при 700 и 800°C в течение 1–10 ч. Образцы облучались гамма-лучами до дозы 10⁸ рад.

Таблица 1. Штарковское расщепление термов Nd³⁺ в кристаллах (Sc, Lu, Y)₂SiO₅ [8]

Терм	ν, см ⁻¹	
	тип 1	тип 2
⁴ F _{3/2}	11 500	11 500
	11 325	11 311
⁴ I _{11/2}	2288	2274
	2190	2176
	2162	2148
	2051	2055
	1988	2001
	1949	1951
⁴ I _{9/2}	472	472
	357	354
	229	216
	88	66
	0	0

Спектроскопические характеристики образцов изучали абсорбционным методом. Спектры оптического поглощения (ОП) измеряли на спектрофотометре “Лямбда 35” фирмы Перкин Элмер в диапазоне от 190 до 1100 нм. Все измерения проводились при температуре 300 К.

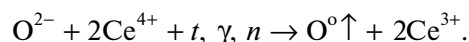
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены спектры поглощения исходного и γ-облученного дозами 10⁶ и 10⁸ рад кристаллов Y₂SiO₅:Nd³⁺. После облучения кристаллов гамма-лучами в спектрах ОП происходят некоторые изменения. В начале облучения, примерно до дозы ~10⁶ рад, происходит рост интенсивностей всех групп полос поглощения ионов Nd³⁺ (рис. 1а, кривая 2). При дальнейшем повышении дозы γ-облучения происходит перераспределение интенсивностей линий поглощения внутри определенных групп линий (рис. 1а, кривая 3). Эти перераспределения отчетливо видны на разностных спектрах поглощения кристаллов, облученных различными дозами γ-квантов (рис. 1б). С увеличением дозы облучения наблюдаемый эффект усиливается. Аналогичное явление

наблюдается и в спектрах термообработанных в восстановительных условиях образцов (рис. 2).

Известно, что при высокотемпературном отжиге в оксидных кристаллах в восстановительных условиях ионы кислорода могут диффундировать на поверхность кристалла, образуя в его объеме анионные вакансии [9]. 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 [10, 11].

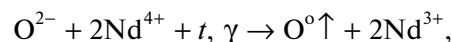
Ранее было показано [12, 13], что в процессах восстановительной термообработки (при температурах выше 600°C), облучении нейтронами и гамма-лучами в кристаллах Y₂SiO₅:Ce³⁺ и Lu₂SiO₅:Ce³⁺ (LSO:Ce³⁺) сначала происходят образование анионных вакансий в кремний-кислородных тетраэдрах и превращение ионов Ce⁴⁺ в Ce³⁺:



Повышение температуры обработки, а также дозы облучения приводит к переходу ионов Ce³⁺ из 7-координированного состояния в 6-координированное, что обуславливает изменение координационного окружения части ионов Ce³⁺, уменьшение количества Ce1-центров и увеличение Ce2-центров. Это показало, что в условиях выращивания исследованных образцов YSO:Ce³⁺ и LSO:Ce³⁺ часть активаторов церия находилась в состоянии Ce⁴⁺ [12, 13].

Авторы [14] теоретически вычислили энергию образования изолированных точечных дефектов: пяти различных кислородных вакансий, обозначенных как O₁, O₂, O₃, O₄ и O₅, расположенных в различных кристаллографических положениях в кристаллах R₂SiO₅ (R – атомы Y или других редкоземельных элементов). Расчеты показали, что для образования вакансий кислорода, находящихся в кристаллографическом положении O₃ в тетраэдрах [SiO₄], требуется наименьшая энергия. Поэтому вакансии кислорода O₃ являются наиболее стабильными в структуре кристаллов оксиортосиликатов R₂SiO₅, в т.ч. и Y₂SiO₅, что согласуется с выводами работ [12, 13].

Можно предполагать, что аналогичные условия выполняются и для кристаллов Y₂SiO₅:Nd. Увеличение интенсивности поглощения ионов Nd³⁺ при низких дозах γ-облучения или при низких температурах обработки можно объяснить следующей реакцией:



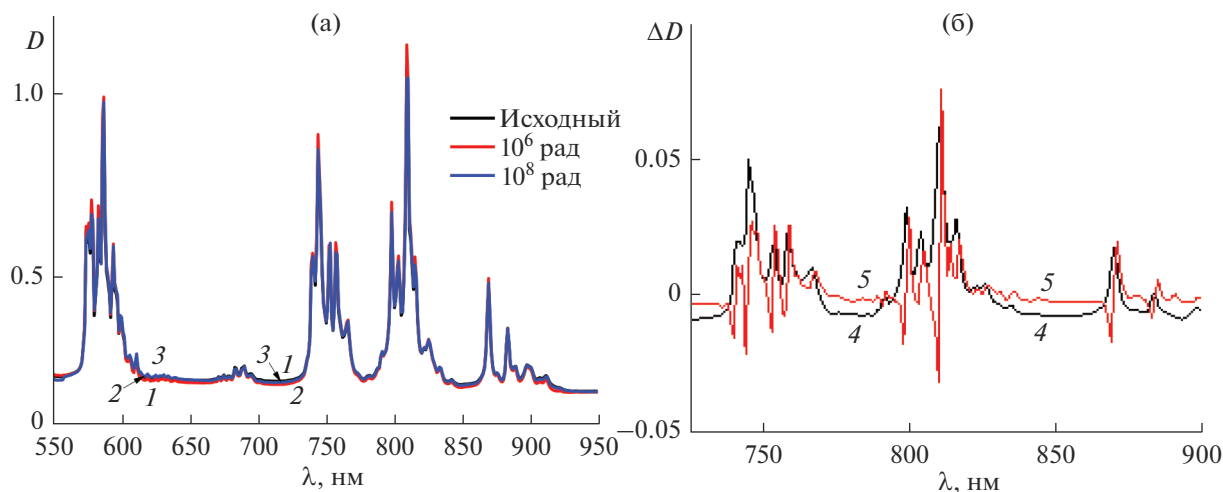


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов Y₂SiO₅:Nd – исходного (1) и гамма-облученного дозами 10⁶ (2) и 10⁸ рад (3) (а); разностные спектры поглощения гамма-облученного дозой 10⁶ рад и исходного образцов (4), гамма-облученного дозой 10⁸ рад и исходного (5) (б).

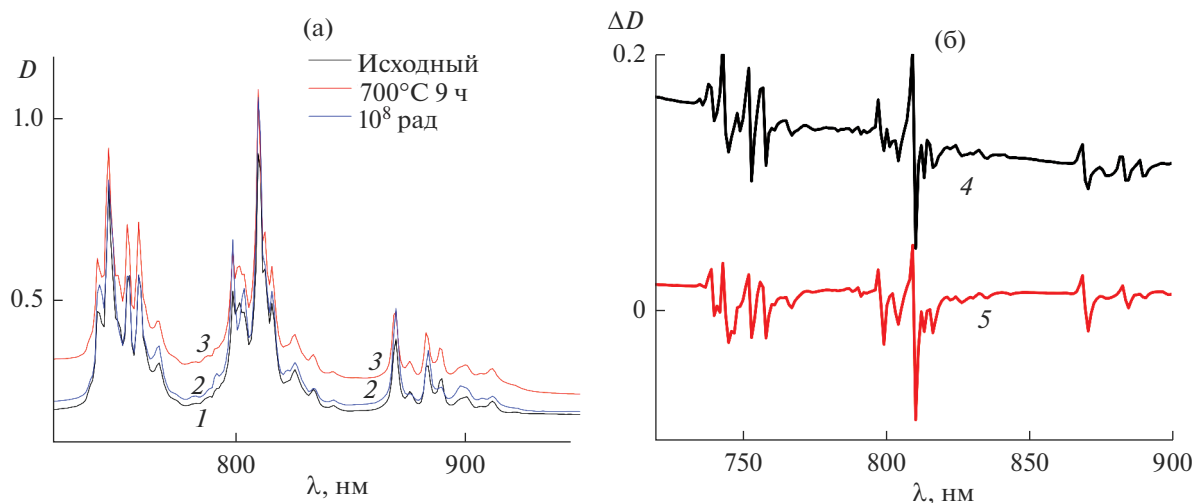


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов Y₂SiO₅:Nd – исходного (1), термообработанного при температуре 700°C 9 ч (2), гамма-облученного дозой 10⁸ рад (3) (а); разностные спектры термообработанного при температуре 700°C 9 ч и исходного образцов (4), гамма-облученного дозой 10⁸ рад и исходного (5) (б).

т.к. при соответствующих условиях выращивания образцов Y₂SiO₅:Nd часть активаторов неодима может находиться в состоянии Nd⁴⁺ [15]. При облучении кристаллов большими дозами, а также при увеличении времени или температуры обработки происходит координационный переход Nd1 → Nd2.

Исходя из того, что при термообработке и γ-облучении уменьшается количество семикоординированных ионов неодима (Nd1-центров) и

увеличивается число шестикоординированных (Nd2-центров), линии, интенсивности которых уменьшаются на рис. 2б, отнесены к Nd2-центрам, а линии с увеличивающимися интенсивностями – к Nd1 (табл. 2). Следует отметить, что определенные нами значения длин волн линий поглощения Nd1-центров, расположенных при 883 нм (11325 см⁻¹) и 869.57 нм (11500 см⁻¹), а также Nd2 центров при 884.5 нм (11311 см⁻¹), обусловленных переходами на термы ⁴F_{3/2}, хорошо согла-

Таблица 2. Штарковское расщепление термов Nd³⁺ в кристаллах Y₂SiO₅

Термы	ν, см ⁻¹		Термы	ν, см ⁻¹	
	тип 1	тип 2		тип 1	тип 2
² P _{1/2} + ² D _{5/2}	23 149.75	23 093.62	⁴ F _{9/2}	14 816.35	14 773.23
	23 037.75	22 987.44		14 748.82	—
	22 932.62	—		14 727.32	—
² G _{11/2} + ² G _{9/2} + ⁷ D _{3/2} + ² K _{15/2}	21 140.75	21 097.04		14 618.38	14 597.47
	21 053.51	—		14 576.4	14 558.58
	21 009.72	20 966.55	14 534.88	14 513.99	
	20 917.43	20 874.64	14 493.38	14 469.68	
	20 795.2	20 746.88	⁴ F _{7/2} + ² S _{3/2}	13 586.03	13 567.96
	20 709.07	—		13 531.98	—
⁴ G _{7/2} + ² G _{9/2} + ² K _{13/2}	—	19 380.22		13 513.87	13 493.27
	19 343.48	19 301.66		13 439.77	13 403.92
	19 233.72	—	13 351.13	13 333.51	
	18 977.13	18 941.54	13 281.44	13 261.54	
	18 901.44	18 866.14	13 212.3	—	
	18 831.32	18 762.07	13 192.61	13 175.4	
	18 727.29	—	13 057.89	13 021.17	
	18 692.63	18 653.58	⁴ F _{5/2} + ² H _{9/2}	12 530.38	12 502.65
	18 585.28	—		12 484.08	12 467.58
	18 556.31	18 517.48		—	12 421.89
⁴ G _{5/2} + ² G _{7/2} + ² H _{11/2}	17 388.58	17 334.32		12 346.44	12 331.52
	17 273.84	17 240.19	12 301.63	12 286.82	
	17 180.35	17 153.83	12 269.03	—	
	17 120.64	17 094.3	12 254.15	12 239.3	
	17 035.48	17 002.75	⁴ F _{3/2}	11 499.93	11 493.32
	—	16 976.77		11 428.57	—
	16 918.75	16 893.03		11 325.02	11 311.57
	16 835.58	16 803.61		11 247.58	11 234.06
	16 752.94	16 721.56		—	—
	16 690.03	—		—	—
	16 609.08	16 584.29	—	—	

суются значениями длин волн для этих переходов, определенными в работе [8] (см. табл. 1 и 2).

ваны линии поглощения, относящиеся к Nd1- и Nd2-центрам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что при низких дозах (до ~10⁶ рад) гамма-облучения, а также при малых временах восстановительной термической обработки (1 ч при температуре ~700°C) кристаллов Y₂SiO₅:Nd происходит увеличение числа ионов Nd³⁺, обусловленное переходом Nd⁴⁺ → Nd³⁺, а при высоких дозах γ-облучения, а также при высокотемпературной обработке в восстановительной среде реализуется координационное превращение Nd1 → Nd2. Идентифициро-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багдасаров Х.С., Каминский А.А., Кеворков А.М., Прохоров А.М., Саркисов С.Э., Тевосян Т.А. Лазерные свойства кристалла Y₂SiO₅-Nd³⁺ при излучении на переходах ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} and ⁴F_{3/2} → ⁴I_{13/2} // Докл. Академии наук. 1973. Т. 212. № 6. С. 1326–1327.
2. Arsenev P.A., Raiskaya L.N., Sviridovaya R.K. Spectral Properties of Neodymium Ions in the Lattice of Y₂SiO₅ Crystals // Phys. Status Solidi A. 1972. V. 13. № 1. P. K45–K47.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210130147>
3. Suzuki H., Tombrello T.A., Melcher C.L., Schweitzer J.S. UV and Gamma-ray Excited Luminescence of Cerium-Doped Rare-Earth Oxyorthosilicates // Nucl. In-

- strum. Methods Phys. Res., Sect. A. 1992. V. 320. № 1–2. P. 263–272.
[https://doi.org/10.1016/0168-9002\(92\)90784-2](https://doi.org/10.1016/0168-9002(92)90784-2)
4. Нуритдинов И., Саидахмедов К.Х., Эсанов З.У. Влияние термической обработки и облучения γ -лучами на оптические свойства кристаллов силиката гадолиния (GSO) // Узб. физ. журн. 2014. Т. 16. № 3. С. 225–230.
 5. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Саидахмедов К.Х. Влияние ионизирующего излучения на локальное окружение цериевых центров свечения в кристаллах Gd₂SiO₅:Ce // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 10. С. 1102–1106.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21100092>
 6. Felsche J. The Crystal Chemistry of the Rare-Earth Silicates // Struct. Bonding. 1973. V. 13. P. 99–197.
https://doi.org/10.1007/3-540-06125-8_3
 7. Brandle C.D., Valentino A.J., Berkstresser G.W. Czochralski Growth of Rare-Earth Orthosilicates (Ln₂SiO₅) // J. Cryst. Growth. 1986. V. 79. № 1–3. P. 308–315.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90454-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90454-9)
 8. Ткачук А.М., Пржевуцкий А.К., Морозова Л.Т. и др. Оптические центры Nd в кристаллах силикатов лютеция, иттрия и скандия, их спонтанное и вынужденное излучение // Опт. и спектр. 1986. Т. 60. № 2. С. 288–296.
 9. Pang H., Zhao G., Su L., Jie M., He X., Hu J. Effect of Annealing and Gamma Irradiation on Undoped and Eu³⁺-Doped Y₂SiO₅ Single Crystals // J. Cryst. Growth. 2006. V. 286. № 1. P. 126–130.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.09.049>
 10. Vakhidov Sh.A., Nuritdinov I., Ikramov G.I. Radiation Effects in Multiphase Heterogeneous Dielectrics. Tashkent: Fan, 1988. P. 250.
 11. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Исламов А.Х. Структурные дефекты кристаллов Y₂SiO₅, наведенные нейтронным облучением // Узб. физ. журн. 2016. Т. 18. № 4. С. 264–268.
 12. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Саидахмедов К.Х. О структуре люминесцирующих центров в кристаллах Lu₂SiO₅:Ce // Ядерная физика и инжиниринг. 2017. Т. 8. № 5. С. 419–424.
<https://doi.org/10.1134/S2079562917050116>
 13. Ашуров М.Х., Нуритдинов И., Эсанов З.У., Саидахмедов К.Х. Влияние восстановительной термообработки на спектрально-люминесцентные свойства кристаллов Y₂SiO₅:Ce // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 8. С. 865–869.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19080025>
 14. Fan Y. et al. Theoretical Investigation of Formation and Diffusion Mechanisms for Point Defects in Ytterbium and Lutetium Silicates // J. Am. Ceram. Soc. 2022. V. 105. № 1. P. 653–667.
<https://doi.org/10.1111/jace.18069>
 15. Хромушин И.В., Аксенова Т.И., Байков Ю.М. Особенности термодесорбции кислорода и воды из церата бария, допированного неодимом, самарием и гадолинием // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 6. С. 727–730.
<https://doi.org/10.7868/S0424857017060123>