

АКТИВНЫЕ СРЕДЫ

Выращивание монокристаллов $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}$ и исследование их спектрально-люминесцентных характеристик

В.Б.Цветков, В.Ю.Пройдакова, С.В.Кузнецов, К.А.Субботин,
Д.А.Лис, А.Д.Япрынцев, В.К.Иванов, П.П.Федоров

Методом Чохральского выращены монокристаллы высокотемпературной гексагональной модификации сульфата натрия, легированные иттербием. Методом энергодисперсионного анализа установлено, что кристаллизация происходит конгруэнтным образом. Монокристаллы $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}$ имеют дополнительные по отношению к ионам Yb^{3+} полосы поглощения в областях 650, 850 и 1150 нм, которые, по-видимому, связаны с центрами окраски. Спектр люминесценции монокристалла $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}$ заметно отличается от такового для $\text{YAG}:\text{Yb}$, т. к. в нем наблюдается уширение полос люминесценции в виде широкого пика без ярко выраженного максимума. Кривая затухания для порошка определяется единственной экспонентой с постоянной времени 1175 мкс, что несколько больше, чем для кристалла $\text{YAG}:\text{Yb}$. Время жизни возбужденного состояния иттербия не изменялось при хранении образцов на воздухе в течение одной недели.

Ключевые слова: сульфат натрия, гетеровалентный изоморфизм, иттербий, спектры люминесценции, рост кристаллов.

1. Введение

Для сульфата натрия Na_2SO_4 характерно наличие нескольких фазовых переходов [1–3]. От температуры выше 240°C и до температуры плавления 885°C устойчива гексагональная модификация типа $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-I}$, изоструктурная $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ (пространственная группа $\text{P6}_3/\text{mmc}$). Полиморфизм Na_2SO_4 препятствует выращиванию монокристаллов из расплава, поэтому это соединение неизвестно среди материалов фотоники. Однако известно, что введение в сульфат натрия гетеровалентных добавок, таких как сульфаты двух- и трехвалентных металлов, дает возможность стабилизировать высокотемпературную модификацию Na_2SO_4 и сделать ее устойчивой при комнатной температуре [1, 4–6]. Согласно исследованным фазовым диаграммам системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-R}_2(\text{SO}_4)_3$ [5], именно такая ситуация реализуется в системах сульфата натрия с сульфатами редкоземельных элементов. В частности, введение сульфата неодима позволило вырастить монокристалл $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Nd}$ для исследования катионной проводимости [7].

В настоящей работе описаны выращенные с целью расширения ассортимента лазерных кристаллов для ближнего ИК диапазона монокристаллы сульфата натрия, легированного сульфатом иттербия, и исследованы их спектрально-люминесцентные характеристики. Выбор иттербия в качестве активатора определяется минимальным квантовым дефектом при лазерной генерации в случае использования диодной накачки [8–10].

В.Б.Цветков, В.Ю.Пройдакова, С.В.Кузнецов, К.А.Субботин, Д.А.Лис, П.П.Федоров. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: ppfedorov@yandex.ru
А.Д.Япрынцев, В.К.Иванов. Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 31

Поступила в редакцию 14 июня 2019 г.

2. Экспериментальная часть

В качестве исходной шихты для выращивания монокристаллов $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}$ использовалась механическая смесь сульфата натрия и сульфата иттербия (3.5 мол.%), синтезированного в ИОФ РАН. Монокристаллы были выращены на воздухе методом Чохральского на установке «Кристалл-2» в платинородиевых тиглях с индукционным нагревом. Затравка проводилась на платиновой проволоке. Вытягивание на номинальной стадии роста осуществлялось со скоростью 1 мм/ч при скорости вращения 6 об./мин. После завершения процесса роста и отрыва кристалла от поверхности расплава он охлаждался до комнатной температуры со скоростью 8 К/ч во избежание термоудара. Фотография расколотого монокристалла представлена на рис.1.

Часть монокристалла была перетерта в порошок и исследована методом порошковой рентгенографии на дифрактометре Bruker D8 Advance на длине волны излучения Cu K_α (рис.2). Анализ рентгенограммы позволил отнести выращенный монокристалл к гексагональной высокотемпературной модификации типа $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-I}$ (пространственная группа $\text{P6}_3/\text{mmc}$). Рассчитанные параметры ре-

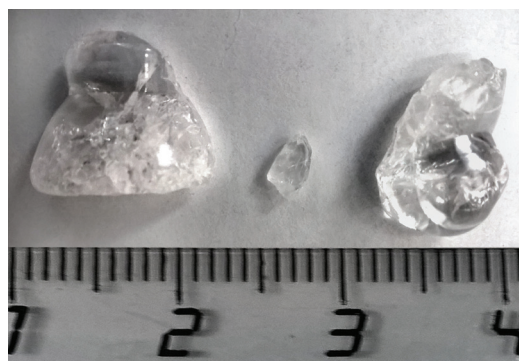
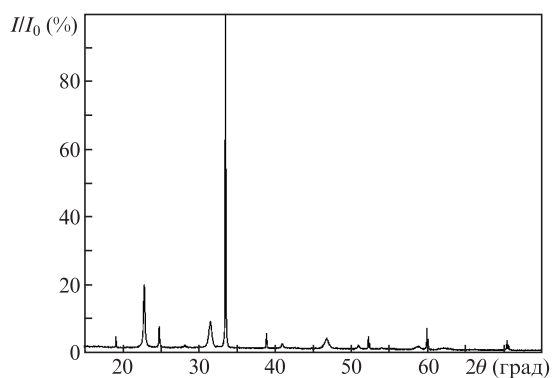


Рис.1. Внешний вид монокристалла $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}$.

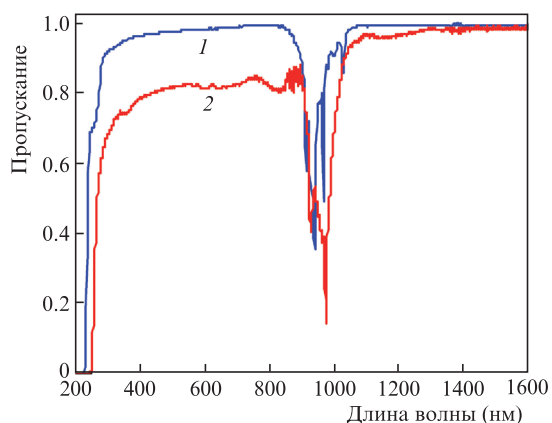
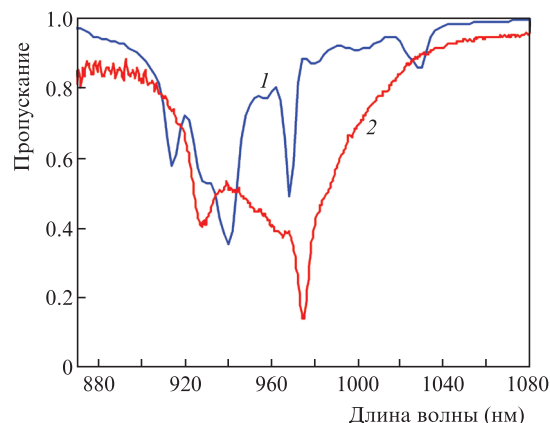
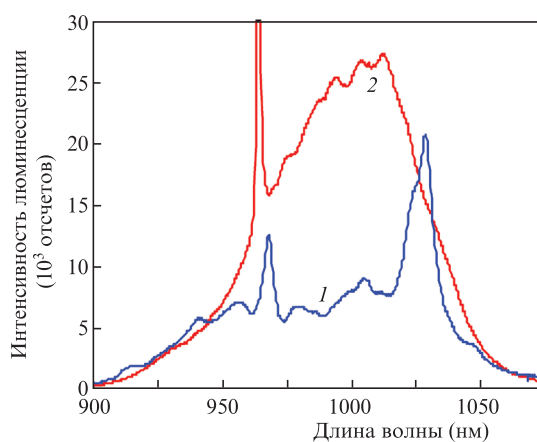
Рис.2. Рентгенограмма порошка $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}$.

шетки $a = 5.339(1) \text{ \AA}$ и $c = 7.157(4) \text{ \AA}$ меньше параметров решетки чистого сульфата натрия (JCPDS card #86-0800, $a = 5.393 \text{ \AA}$, $c = 7.246 \text{ \AA}$), что свидетельствует о вхождении иттербия в кристалл с образованием твердого раствора.

Состав кристалла был оценен методом энергодисперсионного анализа на микроскопе Carl Zeiss NVision 40 с энергодисперсионным спектрометром. Оцененный состав монокристалла $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}$ (3.8 мол.%) соответствовал его номинальному составу (3.5 мол.%) в пределах погрешности определения, что свидетельствует о конгруэнтном характере кристаллизации расплава.

Спектрально-люминесцентные характеристики исследовались в неполяризованном свете, поскольку дополнительная ориентация и полировка образцов при комнатной температуре могли привести к деградации кристалла с образованием кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Исследование спектров пропускания проводилось с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-3101PC при спектральной ширине щели 1 нм и с корректировкой потерь на отражение. Спектр пропускания кристалла $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}$ (толщина 2.6 мм) в сравнении со спектром пропускания $\text{YAG}:\text{Yb}$ (НИИ материаловедения; концентрация ионов иттербия 10 ат.%, толщина кристалла 0.92 мм) представлен на рис.3. Видно, что кристалл $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}$ имеет дополнительные (по отношению к ионам Yb^{3+}) полосы поглощения в областях 650, 850 и 1150 нм. Данные полосы, так же как и увеличенное поглощение в УФ области спектра, вероятно, связаны с центрами окраски.

Спектр пропускания монокристалла $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}$ в области поглощения ионов Yb^{3+} в сравнении со спектром пропускания кристалла $\text{YAG}:\text{Yb}$ представлен на рис.4. Видно, что ионам трехвалентного иттербия в кристалле

Рис.3. Спектры пропускания кристаллов $\text{YAG}:\text{Yb}$ (1) и $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}$ (2).Рис.4. Спектры пропускания кристаллов $\text{YAG}:\text{Yb}$ (1) и $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}$ (2) в области поглощения ионов Yb^{3+} .Рис.5. Спектры люминесценции ионов Yb^{3+} в кристаллах $\text{YAG}:\text{Yb}$ (1) и $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}$ (2).

$\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}$ присуща менее выраженная структура линий поглощения по сравнению с кристаллом алюмоиттриевого граната.

Исследование спектров люминесценции монокристаллов $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}$ и $\text{YAG}:\text{Yb}$ проводилось при комнатной температуре с помощью спектрометра InSpectrum INS-250 (Roper Scientific Acton Research Corp.) (рис.5). Узкая линия с длиной волны $\sim 963 \text{ нм}$ для образца монокристалла $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}$ формируется рассеянным излучением возбуждающего лазерного диода. Спектр люминесценции образца кристалла $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}$ заметно отличается от спектра люминесценции $\text{YAG}:\text{Yb}$. Наблюдается уширение полос люминесценции в виде широкого пика без ярко выраженного максимума.

Время жизни люминесценции монокристалла и порошка $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}$ измерялось при возбуждении импульсами лазерного диода длительностью 1 мс с регистрацией люминесценции германиевым фотодиодом ФД-7Г (рис.6). Постоянная времени системы регистрации составляла $\sim 3 \text{ мкс}$. Анализ кривых затухания люминесценции выявил, что даже в кристалле небольшого объема (кривая 1 на рис.6) наблюдается явление перепоглощения, приводящее к увеличению видимого времени затухания (до 1556 мкс) и появлению медленной компоненты сигнала с другой постоянной времени. Реальное время жизни удалось измерить для порошка, приготовленного перетиранием монокристалла. Кривая затухания для порошка определяется единственной экспонентой с постоянной

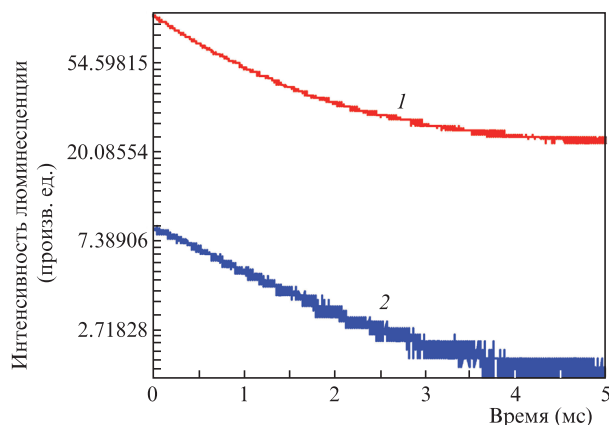


Рис.6. Кривые затухания люминесценции кристалла Na₂SO₄:Yb объемом ~1.5 мм³ (1) и порошка Na₂SO₄:Yb с размером зерна менее 0.1 мм (2).

времени 1175 мкс, что несколько больше, чем для кристалла YAG:Yb (950–1000 мкс [11, 12]).

3. Обсуждение результатов

Стабилизация высокотемпературных модификаций путем изо- и гетеровалентных замещений является известным физико-химическим приемом [13]. Он был продемонстрирован ранее для структуры типа α -YF₃, присущей незакаливаемым высокотемпературным модификациям трифторидов редкоземельных элементов иттриевой подгруппы. Данная фаза была стабилизирована добавками скандия, магния и марганца [14, 15]. Аналогичный пример – стабилизация высокотемпературной кубической модификации диоксида циркония оксидами редкоземельных элементов с образованием твердых растворов, которые дали начало семейству кристаллов фианитов [16]. Высокотемпературная гексагональная модификация фторида гадолиния может быть стабилизирована введением в решетку кристаллов фторидов кальция или стронция [17, 18], а при дополнительном легировании ионами Nd³⁺ были получены лазерные среды [19].

Безводный Na₂SO₄ устойчив при температуре выше 32.4 °С, ниже этой температуры в присутствии воды образуется кристаллогидрат Na₂SO₄·10H₂O. Синтезированные в настоящей работе легированные кристаллы достаточно устойчивы к действию атмосферного воздуха, т. к. спектры люминесценции и время жизни возбужденного состояния для порошков не изменились при хранении на воздухе в течение недели.

Наблюдаемый характер спектров поглощения и люминесценции может быть объяснен условиями вхождения ионов Yb³⁺ в кристалл Na₂SO₄. Ионные радиусы Yb³⁺ и Na⁺ различаются менее чем на 10% [20], поэтому замещение иона Na⁺ на ион Yb³⁺ вполне вероятно. Однако, поскольку валентности катионов различаются, должна осуществляться зарядовая компенсация. Для твердых растворов на основе высокотемпературной модификации Na₂SO₄ характерно гетеровалентное замещение с образованием вакансий в катионной подрешетке [1]. Соответственно вхождение иона иттербия осуществляется в синтезированном кристалле по схеме $3\text{Na}^+ \rightarrow \text{Yb}^{3+} + 2V_{\text{Na}}$. Это приводит к неоднозначности в ближайшем окруже-

нии ионов Yb³⁺, что и обуславливает неоднородное уширение линий поглощения и люминесценции.

4. Заключение

Методом Чохральского выращены монокристаллы высокотемпературной гексагональной модификации сульфата натрия, легированные иттербием, и показано, что кристаллизация происходит конгруэнтным образом. Монокристаллы Na₂SO₄:Yb имеют дополнительные (по отношению к ионам Yb³⁺) полосы поглощения в областях 650, 850 и 1150 нм, которые, по-видимому, связаны с центрами окраски. В спектре люминесценции монокристалла Na₂SO₄:Yb наблюдается уширение полос люминесценции в виде широкого пика без ярко выраженного максимума. Изменение спектров поглощения и люминесценции объясняется условием вхождения иттербия в кристаллографическую позицию натрия, при котором образуются две вакансии натрия. Кривая затухания люминесценции порошка Na₂SO₄:Yb определяется единственной экспонентой с постоянной времени 1175 мкс, неизменной при хранении образцов на воздухе в течение недели.

Авторы признательны В.В.Воронову за проведение рентгенофазового анализа.

Исследования выполнялись на оборудовании Центров коллективного пользования ИОФ РАН и ИОНХ РАН.

- Eysel W., Höfer H.N., Keester K.L., Hahn Th. *Acta Crystallogr.*, **B41**, 5 (1985).
- Rasmussen S.E., Jorgensen J.-E., Lundtoft B. *J. Appl. Crystallogr.*, **29**, 42 (1996).
- Naruse H., Tanaka K., Morikawa H., Marumo F., Mehrotra V.N. *Acta Crystallogr.*, **B43**, 143 (1987).
- Большаков К.А., Федоров П.И., Ильина Н.И. *Журн. неорганической химии*, **9**, 381 (1964) [*Zh. Neorg. Khim.*, **9**, 381 (1964)].
- Покровский А.Н. Докт. дис. (М., МГУ, 1981).
- Федоров П.П., Пройдакова В.Ю., Кузнецов С.В., Воронов В.В. *Журн. неорганической химии*, **62** (11), 1513 (2017) [*Russ. J. Inorg. Chem.*, **62**, 1508 (2017)].
- Федоров П.П., Полховская Т.М., Соболев Б.П., Иванов-Шниц А.К., Сорокин Н.И. *Кристаллография*, **28** (3), 598 (1983) [*Sov. Phys. Crystallogr.*, **28** (3), 353 (1983)].
- Druon F., Ricaud S., Papadopoulos D.N., et al. *Opt. Mater. Express*, **1**, 489 (2011).
- Siebold M., Bock S., Schramm U., Xu B., Doualan J.L., Camy P., Moncorgé R. *Appl. Phys. B*, **97**, 327 (2009).
- Akchurin M.Sh., Basiev T.T., Demidenko A.A., et al. *Opt. Mater.*, **35**, 444 (2013).
- Sumida D.S., Fan T.Y. *OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers*, **20**, 100 (1994).
- Miiller V., Peters V., Neumann E., Henke M., Petermann K., Huber G. *Tech. Dig. Advanced Solid-State Lasers (ASSL)* (Quebec City, Canada, 2002, MD4).
- Fedorov P.P. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **45** (Suppl. 3), S268 (2000).
- Соболев Б.П., Федоров П.П. *Кристаллография*, **18** (3), 624 (1973) [*Sov. Phys. Crystallogr.*, **18** (3), 392 (1973)].
- Федоров П.П., Сорокин Н.И. *Неорганические материалы*, **53** (12), 1337 (2017) [*Inorg. Mater.*, **53** (12), 1307 (2017)].
- Кузьминов Ю.С., Ломонова Е.Е., Осико В.В. *Тугоплавкие материалы из холодного тигля* (М.: Наука, 2004).
- Fedorov P.P., Sizganov Ju.G., Sobolev B.P., Shvantner M. *J. Therm. Anal.*, **8** (3), 239 (1975).
- Соболев Б.П., Александров В.Б., Федоров П.П., Сейранян К.Б., Ткаченко Н.Л. *Кристаллография*, **21** (1), 96 (1976) [*Sov. Phys. Crystallogr.*, **21** (1), 49 (1976)].
- Kaminskii A.A., Agamalyan N.R., Denisenko G.A., et al. *Phys. Status Solidi A*, **70**, 397 (1982).
- Shannon R.D. *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751 (1976).