

УДК 539.2:(535.34+535.37)

## ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЕ Nd<sup>3+</sup>-ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ И ОБЛУЧЕНИИ

© 2023 г. М. Х. Ашуров<sup>1</sup>, И. Нуритдинов<sup>1</sup>, \*, З. У. Эсанов<sup>1</sup>, Х. М. Мажидов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт 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 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Nd. Установлено, что при облучении или термической обработке кристаллов создание кислородных вакансий в окрестности семикоординированных по кислороду ионов Nd<sup>3+</sup> (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 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (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 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> имеют моноклинную структуру, ионы Y<sup>3+</sup> занимают два кристаллографически независимых положения с координационными числами по кислороду 6 и 7 [6, 7]. Так как ионы Nd<sup>3+</sup> в кристалле YSO:Nd<sup>3+</sup> замещают Y<sup>3+</sup>, они также занимают эти два кристаллографических положения. Спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции в основном обусловлены этими двумя типами активаторных центров Nd<sup>3+</sup> (т.н. Nd1 и Nd2). В работе [8] обсуждаются спектральные характеристики некоторых групп линий ионов Nd<sup>3+</sup>, 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 Nd<sup>3+</sup> в кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> в области 190–1100 нм путем изменения соотношения Nd1/Nd2 под действием восстановительной термообработки и облучения γ-лучами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Nd<sup>3+</sup> были выращены методом Чохральского с индукционным нагревом, с использованием иридиевых тиглей в инертной атмосфере. Исходными материалами для роста кристаллов служили оксиды Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и SiO<sub>2</sub> 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 10<sup>8</sup> рад.

**Таблица 1.** Штарковское расщепление термов Nd<sup>3+</sup> в кристаллах (Sc, Lu, Y)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> [8]

Терм	ν, см <sup>-1</sup>	
	тип 1	тип 2
<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	11 500	11 500
	11 325	11 311
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	2288	2274
	2190	2176
	2162	2148
	2051	2055
	1988	2001
	1949	1951
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	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.

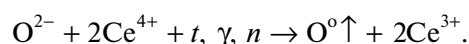
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены спектры поглощения исходного и γ-облученного дозами 10<sup>6</sup> и 10<sup>8</sup> рад кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Nd<sup>3+</sup>. После облучения кристаллов гамма-лучами в спектрах ОП происходят некоторые изменения. В начале облучения, примерно до дозы ~10<sup>6</sup> рад, происходит рост интенсивностей всех групп полос поглощения ионов Nd<sup>3+</sup> (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<sup>+</sup>-центры. Кроме того, в легированных активаторами переменной валентности образцах электроны могут также захватываться на активаторах, уменьшая их валентность [10, 11].

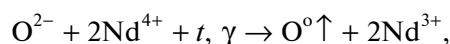
Ранее было показано [12, 13], что в процессах восстановительной термообработки (при температурах выше 600°C), облучении нейтронами и гамма-лучами в кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup> и Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup> (LSO:Ce<sup>3+</sup>) сначала происходят образование анионных вакансий в кремний-кислородных тетраэдрах и превращение ионов Ce<sup>4+</sup> в Ce<sup>3+</sup>:

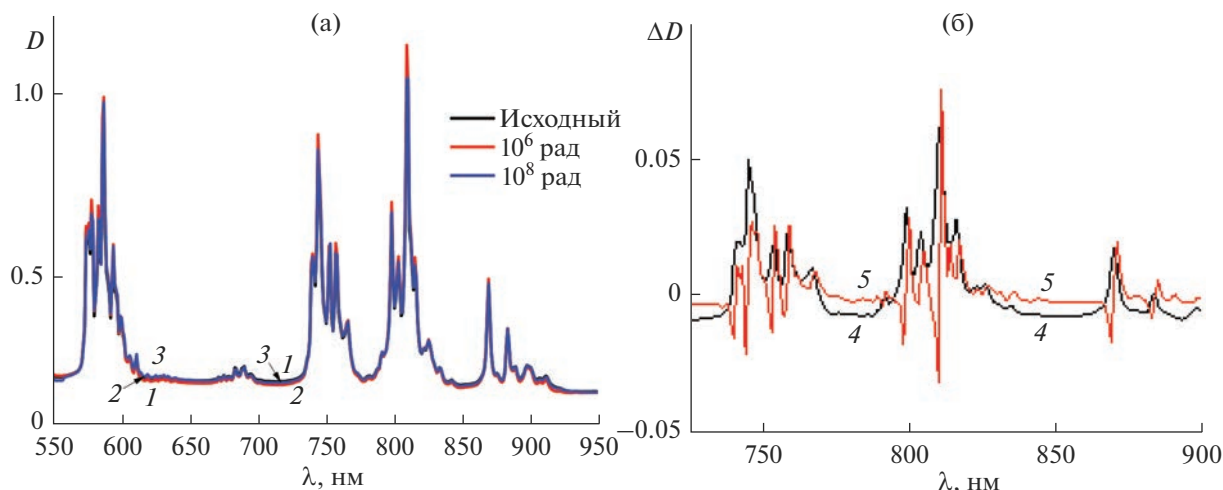


Повышение температуры обработки, а также дозы облучения приводит к переходу ионов Ce<sup>3+</sup> из 7-координированного состояния в 6-координированное, что обуславливает изменение координационного окружения части ионов Ce<sup>3+</sup>, уменьшение количества Ce1-центров и увеличение Ce2-центров. Это показало, что в условиях выращивания исследованных образцов YSO:Ce<sup>3+</sup> и LSO:Ce<sup>3+</sup> часть активаторов церия находилась в состоянии Ce<sup>4+</sup> [12, 13].

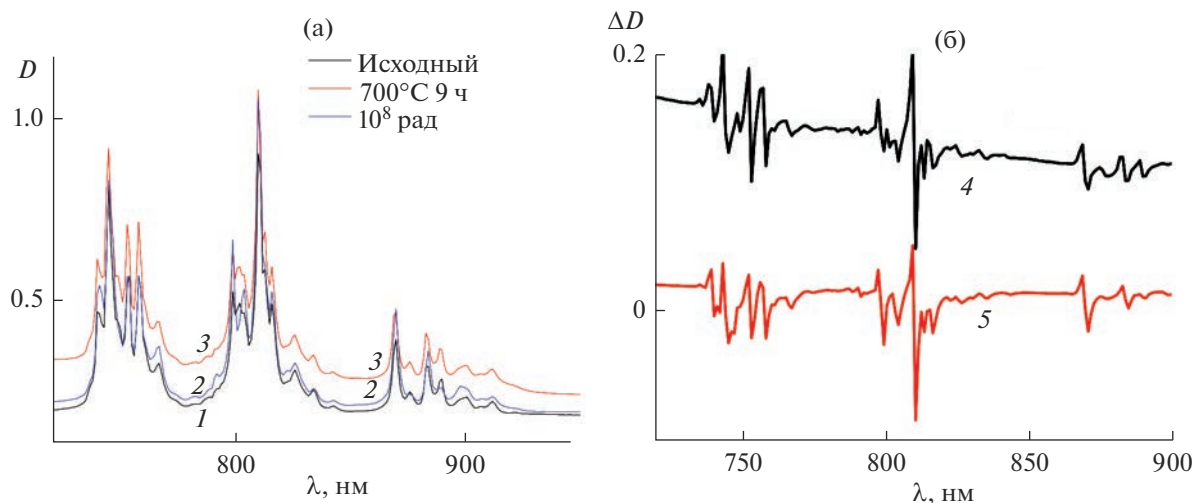
Авторы [14] теоретически вычислили энергию образования изолированных точечных дефектов: пяти различных кислородных вакансий, обозначенных как O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, O<sub>4</sub> и O<sub>5</sub>, расположенных в различных кристаллографических положениях в кристаллах R<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (R – атомы Y или других редкоземельных элементов). Расчеты показали, что для образования вакансий кислорода, находящихся в кристаллографическом положении O<sub>3</sub> в тетраэдрах [SiO<sub>4</sub>], требуется наименьшая энергия. Поэтому вакансии кислорода O<sub>3</sub> являются наиболее стабильными в структуре кристаллов оксиортосиликатов R<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, в т.ч. и Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, что согласуется с выводами работ [12, 13].

Можно предполагать, что аналогичные условия выполняются и для кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Nd. Увеличение интенсивности поглощения ионов Nd<sup>3+</sup> при низких дозах γ-облучения или при низких температурах обработки можно объяснить следующей реакцией:





**Рис. 1.** Спектры поглощения кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Nd – исходного (1) и гамма-облученного дозами 10<sup>6</sup> (2) и 10<sup>8</sup> рад (3) (а); разностные спектры поглощения гамма-облученного дозой 10<sup>6</sup> рад и исходного образцов (4), гамма-облученного дозой 10<sup>8</sup> рад и исходного (5) (б).



**Рис. 2.** Спектры поглощения кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Nd – исходного (1), термообработанного при температуре 700°C 9 ч (2), гамма-облученного дозой 10<sup>8</sup> рад (3) (а); разностные спектры термообработанного при температуре 700°C 9 ч и исходного образцов (4), гамма-облученного дозой 10<sup>8</sup> рад и исходного (5) (б).

т.к. при соответствующих условиях выращивания образцов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Nd часть активаторов неодима может находиться в состоянии Nd<sup>4+</sup> [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<sup>-1</sup>) и 869.57 нм (11500 см<sup>-1</sup>), а также Nd2 центров при 884.5 нм (11311 см<sup>-1</sup>), обусловленных переходами на термы <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>, хорошо согла-

**Таблица 2.** Штарковское расщепление термов  $Nd^{3+}$  в кристаллах  $Y_2SiO_5$ 

Термы	$\nu, \text{см}^{-1}$		Термы	$\nu, \text{см}^{-1}$	
	тип 1	тип 2		тип 1	тип 2
${}^2P_{1/2} + {}^2D_{5/2}$	23149.75	23093.62	${}^4F_{9/2}$	14816.35	14773.23
	23037.75	22987.44		14748.82	—
	22932.62	—		14727.32	—
${}^2G_{11/2} + {}^2G_{9/2} + {}^7D_{3/2} + {}^2K_{15/2}$	21140.75	21097.04		14618.38	14597.47
	21053.51	—		14576.4	14558.58
	21009.72	20966.55	14534.88	14513.99	
	20917.43	20874.64	14493.38	14469.68	
	20795.2	20746.88	${}^4F_{7/2} + {}^2S_{3/2}$	13586.03	13567.96
	20709.07	—		13531.98	—
${}^4G_{7/2} + {}^2G_{9/2} + {}^2K_{13/2}$	—	19380.22		13513.87	13493.27
	19343.48	19301.66		13439.77	13403.92
	19233.72	—		13351.13	13333.51
	18977.13	18941.54		13281.44	13261.54
	18901.44	18866.14	13212.3	—	
	18831.32	18762.07	13192.61	13175.4	
	18727.29	—	13057.89	13021.17	
	18692.63	18653.58	${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	12530.38	12502.65
	18585.28	—		12484.08	12467.58
	18556.31	18517.48		—	12421.89
${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2} + {}^2H_{11/2}$	17388.58	17334.32		12346.44	12331.52
	17273.84	17240.19	12301.63	12286.82	
	17180.35	17153.83	12269.03	—	
	17120.64	17094.3	12254.15	12239.3	
	17035.48	17002.75	${}^4F_{3/2}$	11499.93	11493.32
	—	16976.77		11428.57	—
	16918.75	16893.03		11325.02	11311.57
	16835.58	16803.61		11247.58	11234.06
	16752.94	16721.56		—	—
	16690.03	—		—	—
	16609.08	16584.29	—	—	

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  $\sim 10^6$  рад) гамма-облучения, а также при малых временах восстановительной термической обработки (1 ч при температуре  $\sim 700^\circ\text{C}$ ) кристаллов  $Y_2SiO_5:Nd$  происходит увеличение числа ионов  $Nd^{3+}$ , обусловленное переходом  $Nd^{4+} \rightarrow Nd^{3+}$ , а при высоких дозах  $\gamma$ -облучения, а также при высокотемпературной обработке в восстановительной среде реализуется координационное превращение Nd1  $\rightarrow$  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  $Y_2SiO_5-Nd^{3+}$  при излучении на переходах  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  and  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  // 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  $Y_2SiO_5$  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., Сайдахмедов К.Х., Эсанов З.У. Влияние термической обработки и облучения  $\gamma$ -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 Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: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](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 (Ln<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) // 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 Eu<sup>3+</sup>-Doped Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 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 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, 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 Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: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 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: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>