

## 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  $\text{Yb}^{3+}$  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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  характерно наличие нескольких фазовых переходов [1–3]. От температуры выше  $240^\circ\text{C}$  и до температуры плавления  $885^\circ\text{C}$  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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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  $\text{Cu K}_\alpha$  (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-

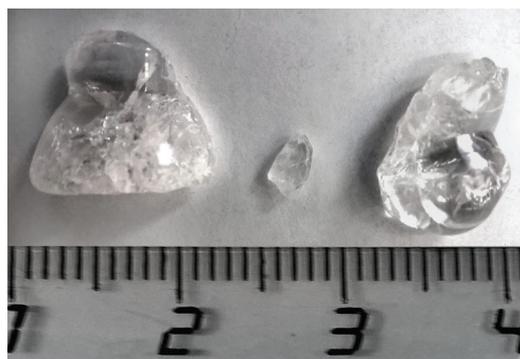
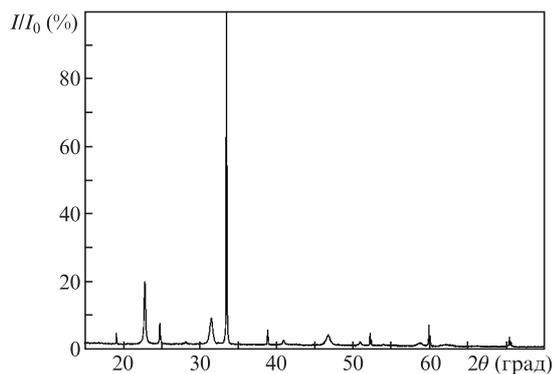


Рис.1. Внешний вид монокристалла  $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}$ .

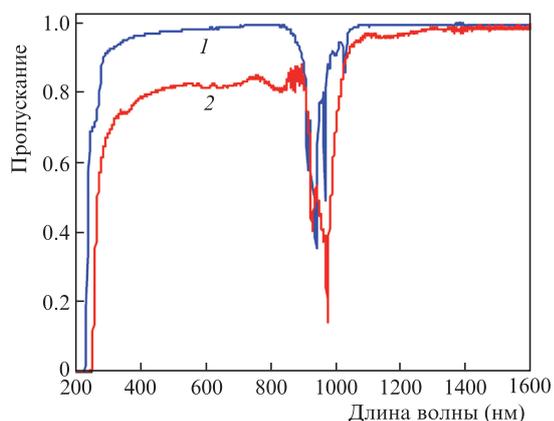
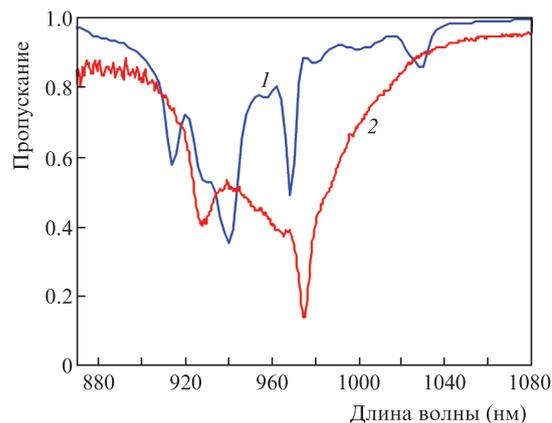
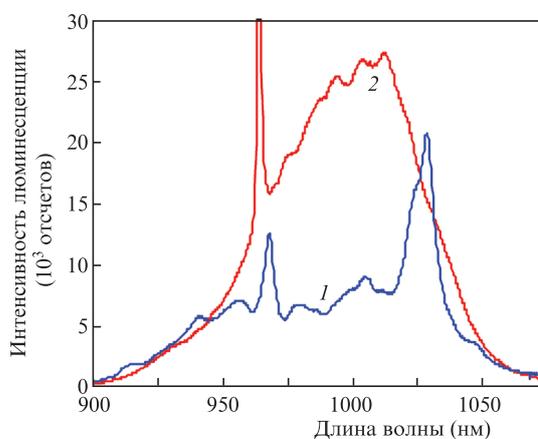
Рис.2. Рентгенограмма порошка  $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}$ .

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  $\text{Yb}^{3+}$ ) 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  $\text{Yb}^{3+}$  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  $\text{Yb}^{3+}$ .Рис.5. Спектры люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  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

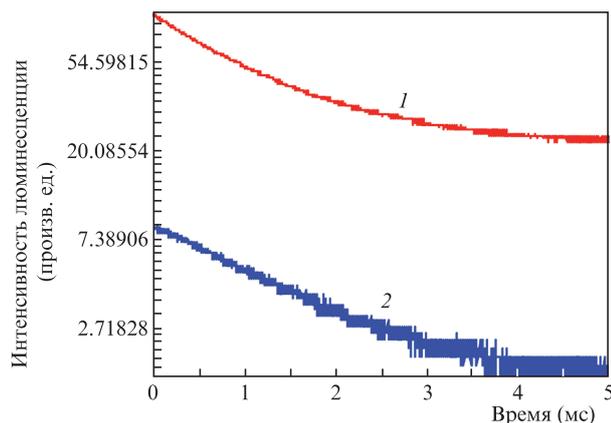


Рис.6. Кривые затухания люминесценции кристалла Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:Yb объемом ~1.5 мм<sup>3</sup> (1) и порошка Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:Yb с размером зерна менее 0.1 мм (2).

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  $\alpha$ -YF<sub>3</sub>, 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 Nd<sup>3+</sup> были получены лазерные среды [19].

Безводный Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> устойчив при температуре выше 32.4 °С, ниже этой температуры в присутствии воды образуется кристаллогидрат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O. 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 Yb<sup>3+</sup> в кристалл Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ионные радиусы Yb<sup>3+</sup> и Na<sup>+</sup> различаются менее чем на 10% [20], поэтому замещение иона Na<sup>+</sup> на ион Yb<sup>3+</sup> вполне вероятно. Однако, поскольку валентности катионов различаются, должна осуществляться зарядовая компенсация. Для твердых растворов на основе высокотемпературной модификации Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 Yb<sup>3+</sup>, 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:Yb имеют дополнительные (по отношению к ионам Yb<sup>3+</sup>) полосы поглощения в областях 650, 850 и 1150 нм, которые, по-видимому, связаны с центрами окраски. В спектре люминесценции монокристалла Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: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).
- Müller 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).