

Спектроскопия иттриевого скандата, легированного ионами тулия

© Е.А. Добрецова, О.К. Алимов, С.Я. Русанов, В.В. Кашин, В.В. Воронов, Д.А. Гурьев,
С.А. Кутовой, В.И. Власов, В.Б. Цветков

Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия

E-mail: elenadobretsova89@gmail.com

Поступила в Редакцию 8 июля 2021 г.

В окончательной редакции 13 июля 2021 г.

Принята к публикации 16 июля 2021 г.

Методом минипьедестала с лазерным нагревом выращено кристаллическое волокно иттриевого скандата, легированного ионами тулия. Полученный кристалл относится к структурному типу биксбиита, имеет кубическую структуру и кристаллизуется в пространственной группе $Ia\bar{3}$. Методом рентгенофазового анализа найдены параметры элементарной ячейки $a = 10.224(1)$ Å. Спектрально-кинетические исследования кристаллического волокна позволили обнаружить два независимых по симметрии оптических центра ионов Tm^{3+} .

Ключевые слова: биксбиит, оптический центр, редкоземельный ион, метод мини-пьедестала с лазерным нагревом.

DOI: 10.21883/FTT.2021.12.51657.22s

1. Введение

Оксиды скандия и иттрия со структурным типом биксбиита характеризуются высокой теплопроводностью (в два раза больше, чем у иттрий-алюминиевого граната (ИАГ)) [1] и широким окном прозрачности от 0.25 до $9.6 \mu m$ [2]. Такие свойства особенно ценятся при создании твердотельных лазеров [3–7], поэтому Y_2O_3 и Sc_2O_3 , легированные редкоземельными ионами, могут стать достойной альтернативой кристаллам ИАГ. Оксидные материалы считаются перспективными для различных применений, среди которых: твердотельные светоизлучательные устройства [8,9], высокоэффективные люминесцентные материалы [10,11], редкоземельные магниты [12,13], материалы для магнитооптической записи [14] и т.д.

Иттриевый скандат — полиморфное соединение. При этом его высокотемпературная модификация, так же как оксиды иттрия [15] и скандия [16], принадлежит к структурному типу биксбиита с пространственной группой $Ia\bar{3}$ [17]. В кристаллической структуре выделяют одну позицию кислорода с локальной симметрией C_1 (позиция Вайкоффа 48e) и две независимые по симметрии позиции катионов: с локальной симметрией C_{3i} (позиция Вайкоффа 8b) и локальной симметрией C_2 (позиция Вайкоффа 24d) (рис. 1). Ранее проведенные исследования легированного Nd^{3+} кристалла $YScO_3$ со структурным типом биксбиита показали, что Y^{3+} и Sc^{3+} статистически распределены между двумя позициями в соотношении примерно 1:1 в каждой [18]. При этом Nd^{3+} свободно замещает основные катионы. Более того, большие октаэдрические пустоты, образующиеся между основными структурными полиэдрами, теоретически могут служить в качестве дополнительных

позиций для примесных редкоземельных ионов. Чтобы изучить влияние величины радиуса легирующего иона на структурные и спектроскопические характеристики $YScO_3$, в настоящей работе были синтезированы и охарактеризованы кристаллические волокна иттриевого скандата, легированного Tm^{3+} .

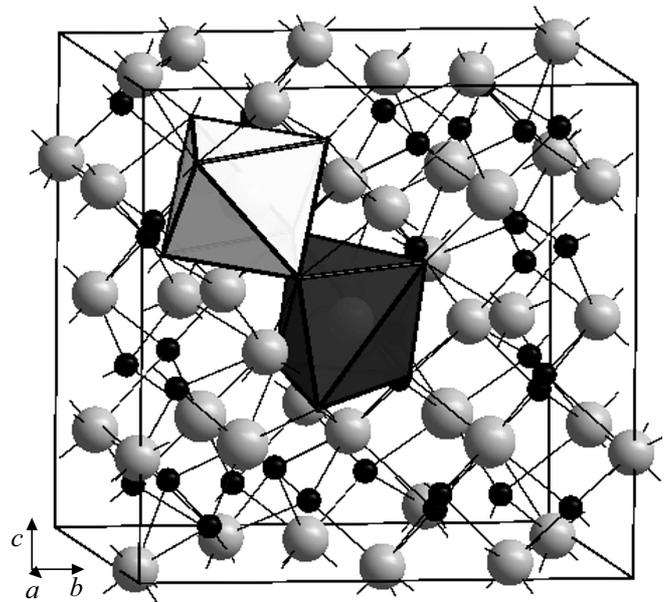


Рис. 1. Кристаллическая структура иттриевого скандата с пространственной группой $Ia\bar{3}$. Серым обозначены ионы Y^{3+} и Sc^{3+} , статистически распределенные между двумя независимыми по симметрии позициями; черным — ионы кислорода, белым и темно-серым — координационные полиэдры с локальной симметрией C_{3i} и C_2 соответственно.

2. Экспериментальная часть

Для выращивания кристалла $\text{Tm}^{3+}:\text{YScO}_3$ применялся метод минипьедестала с лазерным нагревом [19,20]. Данная техника позволяет синтезировать кристаллы в форме волокна и хорошо подходит для получения тугоплавких материалов и соединений с разупорядоченной кристаллической структурой, поскольку сопровождается высокотемпературным нагревом и последующим быстрым охлаждением.

Часть полученного кристаллического волокна была перетерта в агатовой ступке и охарактеризована с помощью рентгенофазового анализа. Запись дифрактограммы проводилась на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover A25 DaVinci Design с интервалом сканирования $2\theta = 15-80^\circ$, шагом сканирования 0.02° , экспозицией в шаге 1.0 s. В качестве источника излучения использовали керамическую рентгеновскую трубку Siemens KFL с излучением CuK_α ($U = 40 \text{ kV}$, $I = 40 \text{ mA}$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$). Спектр был обработан с помощью программы EVA версия 2.1 и расшифрован с использованием базы данных PDF-2 версии 2011 года. Индексирование спектров и определение параметров элементарной ячейки проводилось с помощью программы TOPAS версия 4.2.

Спектры комбинационного рассеяния были зарегистрированы с помощью рамановского портативного экспресс-анализатора EnSpectr R532 (длина волны лазерного излучения 532 nm), оснащенного микроскопом Olympus. Измерения проводились при сорокократном увеличении, фокусировка производилась примерно в сердцевину волокна. Каждый спектр представляет собой разность между спектром, снятым при работающем лазере, и темновым спектром. Вычитание одного спектра из другого осуществлялось программой EnSpectr Pro автоматически.

Спектрально-кинетические характеристики кристаллического волокна $\text{Tm}^{3+}:\text{YScO}_3$ были получены с использованием методов селективной лазерной спектроскопии. Спектры люминесценции зарегистрированы на монохроматоре МДР-23. В качестве фотоприемников использовались фотоумножители Hamamatsu R5108 и PbS детектор Thorlabs PDA30G-EC с усилением. В качестве источника возбуждения использовали перестраиваемый лазерный комплекс LQ529B-LP 604 (Соларис ЛС).

3. Результаты и обсуждение

Для выращивания кристаллов высокочистые порошки ($> 99.999\%$) оксидов скандия, иттрия и тулия (0.1 mol.%) были смешаны и перетерты в агатовой ступке до гомогенного состояния. Затем смесь поместили в платиновый тигель и прокаливали при температуре 1100°C в течение 48 h. Под давлением 20 МПа был получен стержень, соответствующий составу порошковой смеси 0.1 mol.% $\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$, длиной около 50 mm и диаметром 1 mm.

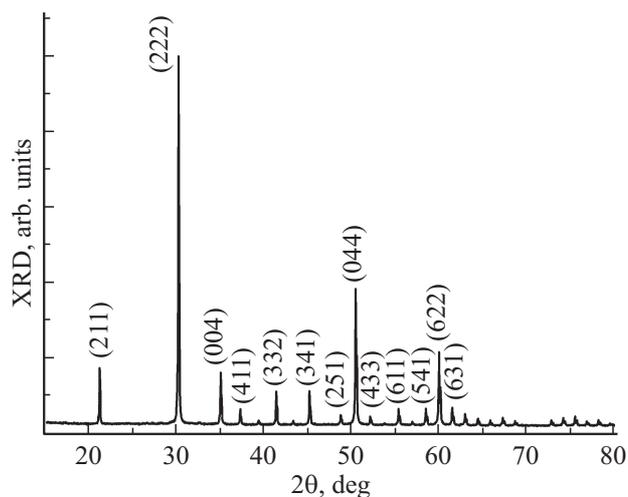


Рис. 2. Порошковая рентгенограмма $\text{Tm}^{3+}:\text{YScO}_3$. Наиболее интенсивные пики проиндексированы.

Торец заранее подготовленной цилиндрической заготовки (стержень состава 0.1 mol.% $\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$), расположенной вертикально, нагревался под действием излучения CO_2 лазера. В результате этого на пьедестале (торце заготовки) образовывалась капля расплава. В данную область был подведен затравочный кристалл. В качестве затравки использовали диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия. При соприкосновении затравки с расплавом и последующем вытягивании кристалла со скоростью 80 mm/h, на конце затравки образовалось кристаллическое волокно в форме, близкой к цилиндрической. Одновременно с вытягиванием растущего кристалла, в зону нагрева подавалась заготовка для компенсации расхода материала, уносимого из зоны расплава выращенным волокном. В результате синтеза было получено кристаллическое волокно диаметром 0.6 mm и длиной 50 mm.

Структурные характеристики кристаллического волокна, часть которого была перетерта в порошок, были получены методом рентгенофазового анализа. Рентгенограмма $\text{Tm}^{3+}:\text{YScO}_3$ содержит хорошо выраженные узкие пики (рис. 2), что указывает на высокую степень кристаллическости. Согласно рентгенодифракционным данным, соединение $\text{Tm}^{3+}:\text{YScO}_3$ гомогенно и принадлежит к структурному типу биксбиита (пространственная группа $Ia\bar{3}$), параметры элементарной ячейки определены как $a = 10.224(1) \text{ \AA}$. Индексация пиков приведена в табл. 1. [18]. Наиболее интенсивные пики обозначены на рис. 2.

Спектры комбинационного рассеяния были получены для исходных материалов (порошки Y_2O_3 и Sc_2O_3) и кристаллического волокна $\text{Tm}^{3+}:\text{YScO}_3$ (рис. 3).

Примитивная ячейка иттриевого скандата содержит 40 атомов (8 формульных единиц). Таким образом, теоретико-групповой анализ приводит нас к следующему распределению 120 фононных мод в $\Gamma = 0$ точке зоны

Таблица 1. Индексация пиков рентгенограммы $Tm^{3+}:YScO_3$. hkl — индексы отражения, d — межплоскостное расстояние, 2θ — угол дифракции, I — интенсивность пиков отражений, m — кратность отражений.

№	h	k	l	m	d	d [18]	2θ	2θ [18]	I [18]
1	0	0	2	6	5.1083	5.1083	17.346	17.346	0.36
2	2	1	1	24	4.1756	4.1709	21.261	21.285	13.54
3	0	2	2	12	3.6162	3.6121	24.598	24.626	0.04
4	2	2	2	8	2.9526	2.9493	30.246	30.28	100.00
5	3	2	1	24	2.7336	2.7305	32.734	32.772	0.07
6	2	3	1	24	2.7336	2.7305	32.734	32.772	0.03
7	0	0	4	6	2.5570	2.5542	35.065	35.106	18.45
8	4	1	1	24	2.4108	2.4081	37.268	37.312	4.62
9	0	4	2	12	2.2871	2.2845	39.365	39.411	0.48
10	4	0	2	12	2.2871	2.2845	39.365	39.411	0.73
11	3	3	2	24	2.1806	2.1782	41.372	41.421	8.36
12	4	2	2	24	2.0878	2.0855	43.302	43.353	1.03
13	3	4	1	24	2.0059	2.0036	45.166	45.219	5.15
14	4	3	1	24	2.0059	2.0036	45.166	45.219	3.96
15	2	5	1	24	1.8674	1.8653	48.724	48.782	1.79
16	5	2	1	24	1.8674	1.8653	48.724	48.782	1.48
17	0	4	4	12	1.8081	1.8061	50.432	50.492	47.56
18	4	3	3	24	1.7541	1.7521	52.098	52.161	2.14
19	0	0	6	6	1.7047	1.7028	53.728	53.793	0.40
20	4	4	2	24	1.7047	1.7028	53.728	53.793	0.07
21	6	1	1	24	1.6592	1.6574	55.324	55.392	3.47
22	3	5	2	24	1.6592	1.6574	55.324	55.392	0.96
23	5	3	2	24	1.6592	1.6574	55.324	55.392	1.15
24	0	6	2	12	1.6172	1.6154	56.890	56.96	0.78
25	6	0	2	12	1.6172	1.6154	56.890	56.96	0.42
26	5	4	1	24	1.5782	1.5765	58.429	58.501	2.68
27	4	5	1	24	1.5782	1.5765	58.429	58.501	1.86
28	6	2	2	24	1.5419	1.5402	59.942	60.017	27.23
29	6	3	1	24	1.5081	1.5064	61.433	61.51	3.43
30	3	6	1	24	1.5081	1.5064	61.433	61.51	3.13
31	4	4	4	8	1.4763	1.4746	62.903	62.982	3.66
32	4	5	3	24	1.4465	1.4448	64.354	64.435	0.60
33	5	4	3	24	1.4465	1.4448	64.354	64.435	1.27
34	0	6	4	12	1.4184	1.4168	65.788	65.871	1.13
35	6	0	4	12	1.4184	1.4168	65.788	65.871	0.22
36	7	2	1	24	1.3919	1.3903	67.205	67.291	1.09
37	2	7	1	24	1.3919	1.3903	67.205	67.291	1.99
38	6	3	3	24	1.3919	1.3903	67.205	67.291	0.77
39	5	5	2	24	1.3919	1.3903	67.205	67.291	0.01
40	6	4	2	24	1.3668	1.3653	68.608	68.696	0.23
41	4	6	2	24	1.3668	1.3653	68.608	68.696	1.28
42	7	3	2	24	1.2990	1.2975	72.741	72.836	0.08
43	5	6	1	24	1.2990	1.2975	72.741	72.836	0.00
44	3	7	2	24	1.2990	1.2975	72.741	72.836	0.97
45	6	5	1	24	1.2990	1.2975	72.741	72.836	0.80
46	0	0	8	6	1.2785	1.2771	74.098	74.195	4.70
47	8	1	1	24	1.2590	1.2576	75.445	75.545	1.74
48	4	7	1	24	1.2590	1.2576	75.445	75.545	0.76
49	7	4	1	24	1.2590	1.2576	75.445	75.545	0.58
50	5	5	4	24	1.2590	1.2576	75.445	75.545	0.54
51	0	8	2	12	1.2403	1.2389	76.784	76.886	0.54
52	8	0	2	12	1.2403	1.2389	76.784	76.886	0.92
53	6	4	4	24	1.2403	1.2389	76.784	76.886	0.46
54	6	5	3	24	1.2225	1.2211	78.116	78.221	1.04
55	5	6	3	24	1.2225	1.2211	78.116	78.221	1.07
56	0	6	6	12	1.2054	1.204	79.441	79.548	1.34
57	8	2	2	24	1.2054	1.204	79.441	79.548	0.03

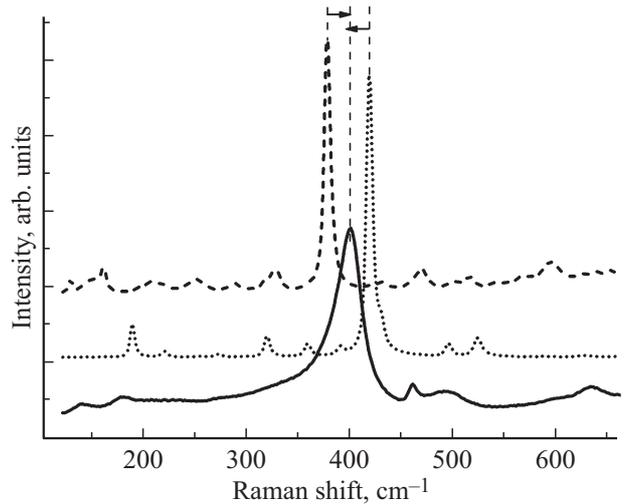


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния Y_2O_3 (штриховая линия) и Sc_2O_3 (пунктирная линия) и кристаллического волокна $Tm^{3+}:YScO_3$ (сплошная линия).

Бриллюэна [21,22]:

$$\Gamma = (3A_g + 3A_u + 3E_g + 3E_u + 9F_g + 9F_u) \quad (\text{локальная симметрия } C_1)$$

$$+ (A_g + A_u + E_g + E_u + 5F_g + 5F_u) \quad (\text{локальная симметрия } C_2)$$

$$+ (A_u + E_u + 3F_u) \quad (\text{локальная симметрия } C_{3i}(S_6)).$$

После вычитания $1F_u$ акустических мод остается $16F_u$ ИК-активных, $(A_g + 4E_g + 14F_g)$ КРС-активных и $(5A_u + 5E_u)$ оптически неактивных фононных мод.

В ряду $Sc_2O_3 \rightarrow YScO_3 \rightarrow Y_2O_3$ наблюдается „эффект масс“, при котором колебательные моды смещаются в более низкочастотную область при увеличении массы катиона. Спектральные линии иттриевого скандата уширены, вероятно, из-за присутствия обоих ионов Y^{3+} и Sc^{3+} , статистически распределенных между двумя позициями в кристаллической структуре биксбиита. Из-за частичного перекрытия число линий в экспериментальном спектре кристалла скандата гораздо ниже числа линий, предсказанных теоретико-групповым анализом. В табл. 2 приведена идентификация КР-активных колебаний [23].

Спектры возбуждения люминесценции Tm^{3+} на переходе $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ при селективной регистрации спектров на 1945 nm (переход $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$) были получены при температуре 77 K (рис. 4). В спектрах наблюдаются два наиболее интенсивных пика на 1202.4 и 1209.4 nm. Соотношение интенсивностей этих спектральных линий меняется в зависимости от временной задержки регистрации относительно момента лазерного возбуждения, что позволяет говорить о присутствии в кристалле $YScO_3$ двух типов оптических центров тулия с различными временами жизни. Известно [24], что электродипольные переходы запрещены для редкоземельных

Таблица 2. КРС-активные колебания в Y_2O_3 , Sc_2O_3 и $Tm^{3+}:YScO_3$; exp. — экспериментальные, calc. — расчетные

Assignments [23]	Sc_2O_3 , exp. [23]	Sc_2O_3 , calc. [23]	Sc_2O_3	$YScO_3$	Y_2O_3 , exp. [23]	Y_2O_3 , calc. [23]	Y_2O_3
Ag	221	220	220	180	162	162	161
	391	351	358	—	—	306	318
	495	498	494	—	431	460	467
	623	593	—	590	—	553	542
E_g	273	273	273	—	194	198	194
	359	332	—	—	325	290	288
	430	416	429	400	—	366	358
	626	590	—	—	—	555	567
F_g	189	192	189	140	129	132	129
	202	199	—	180	138	138	152
	252	250	253	—	182	181	207
	319	306	—	—	235	234	217
	329	311	319	—	—	244	250
	359	341	358	—	325	288	288
	—	368	—	—	—	299	—
	391	386	390	—	—	338	327
	419	412	418	400	377	368	377
	—	472	—	460	—	416	429
	—	491	494	—	—	442	467
	523	536	522	495	469	495	499
	587	605	624	590	—	545	514
	669	646	670	630	592	581	592

ионов, расположенных в centrosymmetric позициях, в частности, в позиции C_{3i} в структуре биксбиита, и люминесценция от таких центров не должна наблюдаться. Присутствие второго оптического центра обусловлено локальным разупорядочением [25] в позиции с симметрией C_{3i} при вхождении иона Tm^{3+} в данную матрицу, в результате чего симметрия понижается и позиция становится неcentrosymmetric. Подобная картина наблюдалась в кристалле иттриевого скандата, легированного Nd^{3+} [18]. Следовательно, мы можем сделать вывод, что характер вхождения редкоземельной примеси

в кристаллическую структуру данного соединения не зависит от величины радиуса примесного иона.

4. Заключение

Кристаллическое волокно $Tm^{3+}:YScO_3$ со структурным типом биксбиита получено методом минипьедестала с лазерным нагревом. Рентгенодифракционные данные указывают на гомогенность образца и высокую степень кристалличности. Результаты анализа спектров комбинационного рассеяния света свидетельствуют о статистическом распределении основных катионов Y^{3+} , Sc^{3+} между двумя катионными позициями с симметрией C_{3i} (centrosymmetric) и C_2 (неcentrosymmetric) в структуре биксбиита. Методами селективной лазерной спектроскопии выявлено два типа оптических центров ионов Tm^{3+} , находящихся в неcentrosymmetric позициях. Природа возникновения второго оптического центра связана с частичным локальным разупорядочением в позиции с симметрией C_{3i} при вхождении примесного иона Tm^{3+} в кристаллическую структуру. Сравнение двух кристаллов $YScO_3$, легированных Nd^{3+} и Tm^{3+} , показало, что спектральное поведение редкоземельных примесей в кристалле не зависит от величины их ионного радиуса.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 22-00968.

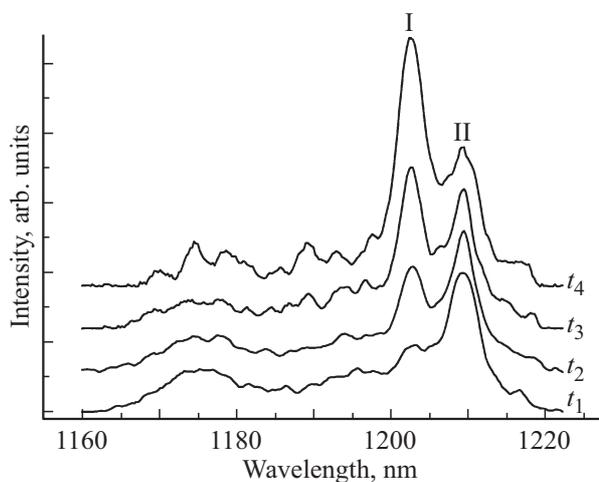


Рис. 4. Спектр возбуждения люминесценции $Tm^{3+}:YScO_3$ (временные задержки $t_1 = 0.6$ ms, $t_2 = 6$ ms, $t_3 = 10$ ms, $t_4 = 12$ ms).

Благодарности

Рентгенодифракционные измерения проводились на оборудовании ЦКП ИОФ РАН.

- [24] А.А. Каминский. Лазерные кристаллы. Наука, М.(1975).
 [25] О.К. Алимов, Т.Т. Басиев, С.Б. Мирон. Тр. ИОФАН, **9**, 6 (1987).

Редактор К.В. Емцев

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P.H. Klein, W.J. Croft. *J. Appl. Phys.* **38**, 4, 1603 (1967).
 [2] Y. Nigara. *Jpn J. Appl. Phys.* **7**, 4, 404 (1968).
 [3] K. Petermann. In: *Handbook of Solid-State Lasers*. Elsevier (2013). P. 3-27.
 [4] L. Fornasiero, E. Mix, V. Peters, K. Petermann, G. Huber. *Cryst. Res. Technol.: J. Exp. Industrial Cryst.* **34**, 2, 255 (1999).
 [5] Z. Zhou, X. Guan, X. Huang, B. Xu, H. Xu, Z. Cai, X. Xu, P. Liu, D. Li, J. Zhang, J. Xu. *Opt. Lett.* **42**, 19, 3781 (2017).
 [6] W. Liu, D. Lu, R. Guo, K. Wu, S. Pan, Y. Hang, D. Sun, H. Yu, H. Zhang. *J. Wang. Cryst. Growth Des.* **20**, 7, 4678 (2020).
 [7] S. Li, L. Zhang, X. Tan, W. Deng, M. He, G. Chen, M. Xu, Y. Yang, S. Zhang, P. Zhang, Z. Chen, Y. Hang. *Opt.Mater.* **96**, 109277 (2019).
 [8] M.M. Antoinette, S. Israel, A.J. Amali, J.L. Berchmans, B.S. Kumar, G. Manoj, U.M. Usmaniya. *Nano-Struct. Nano-Objects* **13**, 51 (2018).
 [9] K.R. Devi, S.D. Singh, T.D. Singh. *Indian J. Phys.* **92**, 6, 725 (2018).
 [10] E.W. Barrera, C. Cascales, M.C. Pujol, K.H. Park, S.B. Choi, F. Rotermond, J.J. Carvajal, X. Mateos, M. Aguiló, F. Díaz. *Phys. Proc.* **8**, 142 (2010).
 [11] A. Kumar, S. Tiwari, K. Kumar, V. Rai. *Spectrochim. A* **167**, 134 (2016).
 [12] K.P. Tseng, Q. Yang, S.J. McCormack, W.M. Kriven. *J. Am. Ceram. Soc.* **103**, 1, 569 (2020).
 [13] K.E. El-Kelany, C. Ravoux, J. Desmarais, P. Cortona, Y. Pan, J. Tse, A. Erba. *Phys. Rev. B* **97**, 24, 245118 (2018).
 [14] S. Balabanov, S. Filofeev, M. Ivanov, E. Kalinina, D. Kuznetsov, D. Permin, E. Rostokina. *Heliyon* **5**, 4, e01519 (2019).
 [15] F. Hanic, M. Hartmanová, G. Knab, A. Urusovskaya, K.S. Bagdasarov. *Acta Crystallographica B* **40**, 2, 76 (1984).
 [16] S. Geller, P. Romo, J. Remeika. *Z. Kristallograph. Cryst. Mater.* **124**, 1–6, 136 (1967).
 [17] J. Clark, P. Richter, L. Du Toit. *J. Solid State Chem.* **23**, 1–2, 129 (1978).
 [18] O. Alimov, E. Dobretsova, D. Guryev, V. Kashin, G. Kiriukhina, S. Kutovoi, S. Rusanov, S. Simonov, V. Tsvetkov, V. Vlasov, V. Voronov, O. Yakubovich. *Cryst. Growth Des.* **20**, 7, 4593 (2020).
 [19] G.A. Bufetova, V.V. Kashin, D.A. Nikolaev, S.Y. Rusanov, V.F. Seregin, V.B. Tsvetkov, I.A. Shcherbakov, A.A. Yakovlev. *Quantum Electron.* **36**, 7, 616 (2006).
 [20] R.S. Feigelson. *J. Cryst. Growth* **79**, 1–3, 669 (1986).
 [21] W.B. White, V.G. Keramidas. *Spectrochim. Acta A* **28**, 3, 501 (1972).
 [22] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S. Porto. *J. Raman Spectroscopy* **10**, 1, 253 (1981).
 [23] M.V. Abrashev, N.D. Todorov, J. Geshev. *J. Appl. Phys.* **116**, 10, 103508 (2014).