

08,09

## Влияние неконтролируемых примесей на спектр поглощения лазерного кристалла $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$

© М.П. Зыкова<sup>1</sup>, К.А. Субботин<sup>1,2</sup>, С.К. Павлов<sup>1</sup>, Д.А. Лис<sup>2</sup>, Е. Чернова<sup>1</sup>,  
Е.В. Жариков<sup>2</sup>, И.Х. Аветисов<sup>1,¶</sup>

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
Москва, Россия

¶ E-mail: igor\_avetisov@mail.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Методом Чохральского выращены три монокристалла  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  с использованием шихты с различной химической чистотой. Выполнен анализ примесного состава выращенных кристаллов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Измерены спектры оптического поглощения кристаллов и проанализировано влияние неконтролируемых примесей на оптические свойства кристаллов и их окраску. Показано, что зеленая окраска, которая иногда встречается в кристаллах  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  обусловлена наличием неконтролируемых примесей *d*-элементов, из которых наиболее значимо влияет примесь хрома.

**Ключевые слова:** примесная чистота, вольфрамат цинка, иттербий, монокристаллы, центры окраски, оптическое поглощение.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48606.61ks

### 1. Введение

Монокристалл вольфрамата натрия-гадолиния  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  (NGW) является одной из перспективных лазерных матриц для легирования редкоземельными ионами (РЗИ). Лазеры на кристаллах NGW, легированных различными РЗИ, эффективно работают как в режиме синхронизации мод, так и в режиме плавной перестройки длины волны излучения в достаточно широких диапазонах [1–4]. Структура данного кристалла является производной от структуры шеелита  $\text{CaWO}_4$  и состоит из  $[\text{WO}_4]^{2-}$  — тетраэдров, при этом катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Gd}^{3+}$ , замещающие  $\text{Ca}^{2+}$ , находятся внутри сильно искаженного восьмикратного кислородного окружения. Кристаллы NGW, легированные РЗИ, имеют пространственные группы  $I4_1/a$ ,  $I/4$ ,  $I4/m$  или  $I4$ , с параметрами элементарной ячейки  $a \sim 5.22 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 11.35 \text{ \AA}$ , в зависимости от конкретной легирующей примеси и ее концентрации [3,5–9]. Данные кристаллы могут быть легко получены методом Чохральского, при этом все РЗИ обладают хорошей твердофазной растворимостью в кристалле [1,3,4,6,7,9].

Будучи структурно разупорядоченными, кристаллы NGW обеспечивают широкие оптические полосы поглощения и люминесценции РЗИ. Более того, сильные искажения локального окружения легирующей примеси приводят к существенному смягчению запрета Лапорта на электродипольные  $f-f$ -переходы в РЗИ [10]. Это приводит к достаточно высоким вероятностям и удельным интенсивностям излучения на спектральных переходах РЗИ [3,4,7,10–12].

Одной из проблем этих кристаллов, впервые обсуждавшейся в работе [6], является время от времени возникающая дополнительная (не связанная с РЗИ-легированием) зеленая окраска кристаллов. Эта окраска не исчезает в процессе отжига кристаллов. Более того, предполагается, что интенсивность зеленой окраски кристаллов NGW не зависит от „внешних“ условий роста (атмосферы роста, материала тигеля, скорости вытягивания и т.п.). Между тем, эта дополнительная окраска существенно ухудшает генерационные характеристики кристаллов, вплоть до полного ее подавления. В настоящей работе мы попытались выяснить причину зеленой окраски кристаллов NGW путем анализа влияния неконтролируемых примесей на оптические свойства кристаллов.

### 2. Экспериментальная часть

Кристаллы NGW были выращены методом Чохральского на ростовой установке „Кристалл-2“ из платинородиевого тигля на воздухе. В качестве затравки использовали монокристаллический брусок NGW, вырезанный перпендикулярно главной кристаллографической оси 4-го порядка. Скорость вытягивания составляла 1 mm/h, скорость вращения составляла 6 rpm. После роста кристаллы охлаждали до комнатной температуры со скоростью 10 K/h, чтобы избежать растрескивания.

Для подготовки шихты был использован оксид вольфрама (VI) из двух разных партий производства ООО „Ланкхит“, Россия. Партия № 1- $\text{WO}_3$  имела заявлен-

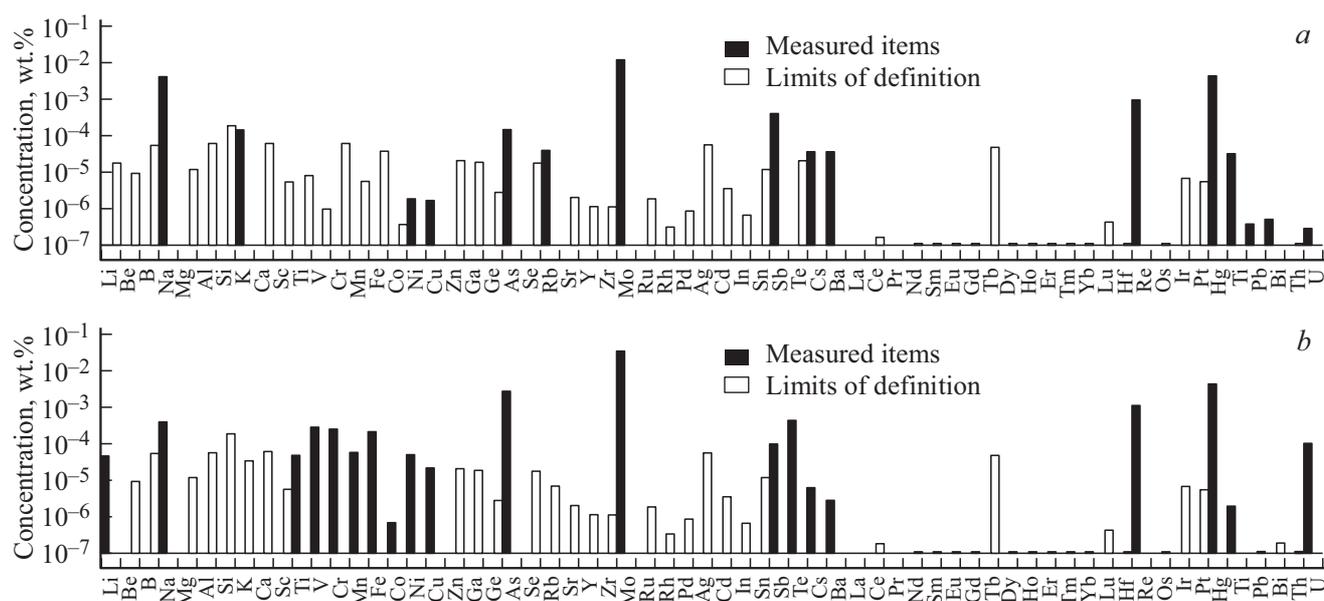


Рис. 1. Концентрации примесей в используемых партиях  $\text{WO}_3$ : партия № 1- $\text{WO}_3$  (вверху), партия № 2- $\text{WO}_3$  (внизу).

ную производителем чистоту 5N по металлическим примесям; партия № 2- $\text{WO}_3$ —4N. Другими исходными веществами были:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Х.Ч.) и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (GdO-G, ОСТ 48-200-81, ОС.Ч.). Исходные реактивы были взвешены на аналитических весах Sartorius, тщательно перемешаны, и полученные смеси перед загрузкой в ротовую тигель прокаливались при температуре  $700^\circ\text{C}$  в течение 4 h в муфельной печи для протекания твердофазного синтеза.

Примесные составы как  $\text{WO}_3$  (обеих партий), так и выращенных кристаллов определяли с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS, NexION 300D, Perkin-Elmer, США). Кроме того, состав кристаллов измеряли с помощью искровой масс-спектрометрии (SMS) на масс-спектрометре JMS-01-BM2 (JEOL, Япония). Спектры оптического поглощения измеряли на спектрофотометре Cary 5000 (Varian, Франция) в диапазоне длин волн 300–2000 nm.

### 3. Результаты и обсуждение

Анализ примесной чистоты двух партий оксида вольфрама (VI) представлен на рис. 1 (здесь и далее выявленные элементы с концентрациями, превышающими пределы определения с помощью ICP MS, представлены сплошными черными прямоугольниками; в случае остальных элементов, концентрации которых в образцах ниже пределов определения, представлены их пределы определения в виде пустых прямоугольников). Согласно результатам анализа основным отличием между используемыми партиями  $\text{WO}_3$  является наличие 3d-элементов во второй партии (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu) в концентрациях на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  wt%. Известно, что ионы 3d-элементов, обычно характеризующиеся электронно-

колебательными спектральными переходами, могут давать широкие интенсивные полосы в спектрах поглощения конденсированных сред, в которых они локализованы. Партия № 1- $\text{WO}_3$  была гораздо чище по этим примесям, за исключение Ni и Cu.

Что касается других элементов в партиях  $\text{WO}_3$  (щелочные ионы, Mo, As, Re, Hg, Tl и др.), то их концентрации оказались относительно большими и сопоставимыми для обеих партий. Однако, известно, что эти примеси не участвуют в образовании дополнительного оптического поглощения в кристаллах, по крайней мере, при концентрациях  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  wt%.

Партия № 1  $\text{WO}_3$  была использована для выращивания монокристаллов № 1-NGW и № 2-NGW. Кристалл

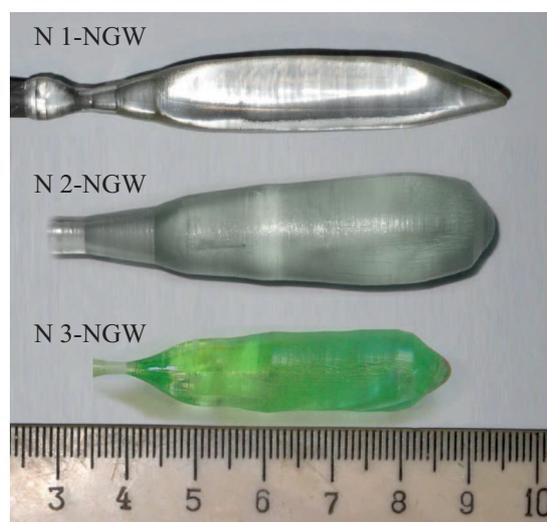


Рис. 2. Фотографии выращенных кристаллов  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  № 1-NGW, № 2-NGW, № 3-NGW.

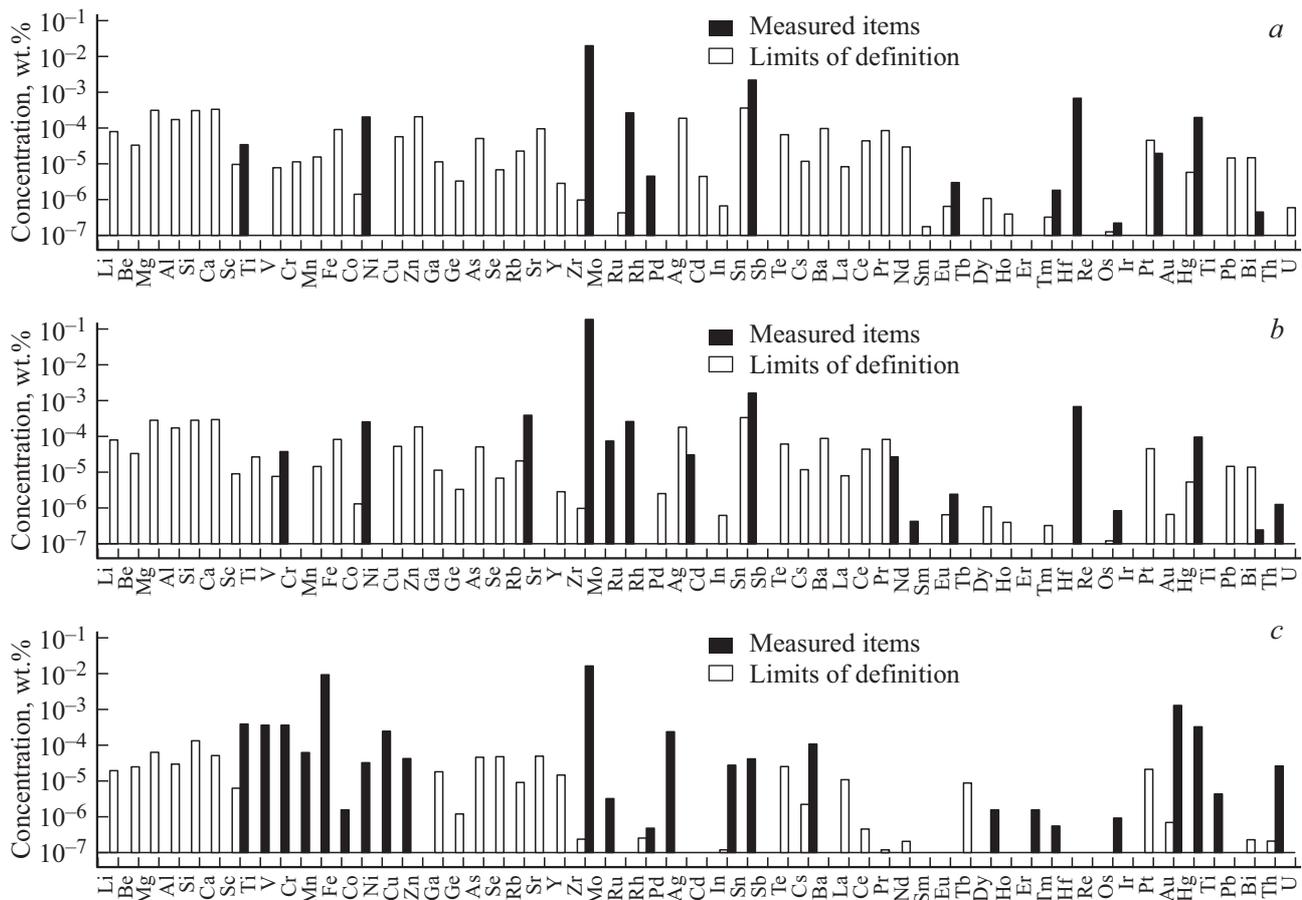


Рис. 3. Концентрации примесей в выращенных кристаллах  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ : кристалл № 1-NGW (a); кристалл № 2-NGW (b); кристалл № 3-NGW (c).

№ 1-NGW оказался бесцветным, без видимой окраски. Кристалл № 2-NGW имел бледно-зеленую окраску. Кристалл № 3-NGW был выращен с использованием партии № 2- $\text{WO}_3$  и имел ярко-зеленую окраску (рис. 2).

Примесные составы кристаллов № 1-NGW и № 2-NGW очень похожи (рис. 3). Источником ряда примесей (Mo, Re, Tl и др.), является, по-видимому,  $\text{WO}_3$ . Источником некоторые других примесей (прежде всего, РЗИ), очевидно, является  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , тогда как родий, по-видимому, был захвачен расплавом из тигля. Основным и очевидным отличием примесных составов кристаллов № 1-NGW № 2-NGW является наличие хрома во втором из них в концентрациях, превышающих пределы определения. Основное и принципиальное отличие примесного состава кристалла № 3-NGW от такового в кристаллах № 1-NGW и № 2-NGW заключается в наличии всех 3d-ионов (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu), которые содержатся в партии № 3- $\text{WO}_3$ . Единственным очевидным исключением является железо: оно присутствует в кристалле № 3-NGW в концентрации  $10^{-2}$  wt%. Аналогичный результат был получен с помощью SMS анализа. Такое большое количество железа не могло попасть в кристаллическую фазу из исходных  $\text{WO}_3$  или  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , и весьма сомнительно, что

оно могло попасть в кристалл из технологического оборудования во время получения кристалла. Вероятно, основная часть железа попала в кристалл из  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , который был не таким чистым, как нам хотелось бы.

Из анализа полученных нами результатов и литературных данных следует, что примесь железа, по-видимому, не является наиболее важным окрашивающим агентом в исследованных кристаллах NGW.

Действительно, самой сильной полосой оптического поглощения в кристаллах, вызывающей зеленую окраску, является полоса в диапазоне 600–800 nm (рис. 4). Интенсивность этой полосы составляет около  $0.07 \text{ cm}^{-1}$  в кристалле № 2-NGW и около  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ , т.е. в 5 раз больше — в кристалле № 3-NGW. Разница же в концентрации железа между кристаллами № 2-NGW и № 3-NGW, обнаруженная как с помощью ICP-MS, так и с помощью SMS-анализа, составляет, по меньшей мере, два порядка. Кроме того, полоса поглощения в диапазоне 600–800 nm — не самая типичная для железа. Известно, что самая сильная полоса поглощения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в оксидных кристаллах находится в районе  $1 \mu\text{m}$  [13,14], тогда как ионы  $\text{Fe}^{3+}$  имеют полосу поглощения с максимумом в ультрафиолетовой области с очень широким длинноволновым склоном, простираю-

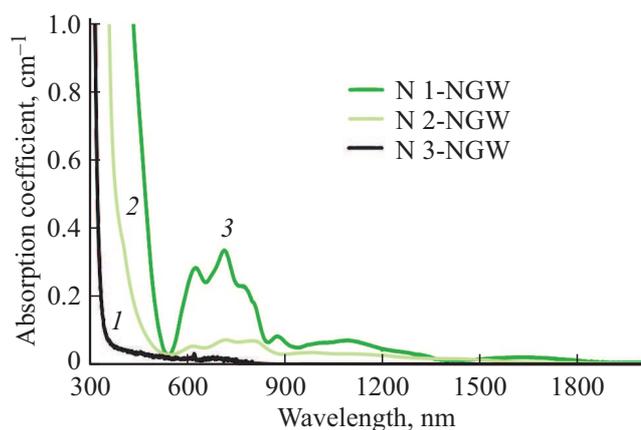


Рис. 4. Спектры неполяризованного оптического поглощения монокристаллов NGW при 300 К.

щимся до 700–800 nm [14]. Возможно, небольшой пик в районе 900 nm, наблюдаемый в спектре поглощения кристалла № 3-NGW, является поглощением иона  $\text{Fe}^{2+}$ .

Мы полагаем, что наиболее важной поглощающей примесью в исследованных кристаллах, обуславливающей данную окраску, является хром в разных степенях окисления. Действительно, содержание хрома в кристаллах № 2-NGW и № 3-NGW составляет  $3.8 \cdot 10^{-5}$  и  $3.3 \cdot 10^{-4}$  wt% соответственно. Тогда как содержание этой примеси в кристалле № 1-NGW ниже предела определения ( $1.1 \cdot 10^{-5}$  wt%). Эти соотношения концентраций хрома близки к соотношениям интенсивностей полосы оптического поглощения в районе 600–800 nm в исследованных кристаллах.

Хром в кристаллах NGW может находиться в различных степенях окисления: ионы  $\text{Cr}^{4+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$  могут замещать ионы  $\text{W}^{6+}$  в тетраэдрических позициях, а ион  $\text{Cr}^{2+}$ , может занимать кальциевые позиции шеелитовой структуры (замещать ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ). Тетраэдрически координированный четырехвалентный хром имеет две основные широкие полосы поглощения: в районе 600–800 nm (в зависимости от силы кристаллического поля), обусловленную электронно-колебательным переходом  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$ , и в районе 900–1100 nm (опять же, в зависимости от конкретной силы кристаллического поля), обусловленную электронно-колебательным переходом  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$  [13]. Первая полоса на порядок интенсивнее второй, и она, как правило, расщеплена на три орбитальных компонента низкосимметричным кристаллическим полем.

Для шестивалентного хрома характерна одна чрезвычайно интенсивная широкая оптическая полоса поглощения в области 350–370 nm (в зависимости от силы кристаллического поля конкретной матрицы), обусловленная переходом с переносом заряда [15]. Двухвалентный хром имеет две наиболее сильные широкие полосы поглощения в районе 800 nm и около 1700–2000 nm. Первая полоса связана с переходом  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$  [13], другая — по мнению [13] связана с переходом между

различными ян-теллеровскими компонентами уровня  ${}^5E$ , а в работе [16] эту полосу связывают с переходом  ${}^5E \rightarrow {}^3T_1$ . Все указанные полосы можно наблюдать на спектрах поглощения исследованных кристаллов.

Присутствие иона  $\text{Cr}^{3+}$ , имеющего характерные широкие полосы поглощения с максимумами в районе 400–500 nm и при 600–700 nm (в зависимости от силы кристаллического поля конкретной матрицы) [13], также нельзя исключить.

## 4. Заключение

Правомерность сделанного в статье вывода о том, что формирование зеленой окраски в кристаллах  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  обуславливается наличием ионов хрома в различных степенях окисления, может быть подтверждена исследованиями люминесцентных характеристик, включая измерения кинетики затухания люминесценции, а также измерениями ЭПР. Эти исследования будут выполнены на данных кристаллах в ближайшее время. Все остальные примеси, обнаруженные в кристаллах, играют, вероятно, незначительную роль в спектрах поглощения исследованных кристаллов NGW.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России по проекту RFMEFI57418X0186.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] E.V. Zharikov, D.A. Lis, A.V. Popov, K.A. Subbotin, S.N. Ushakov, A.V. Shestakov. I. Razdobreev. *Quantum Electron.* **36**, 515 (2006).
- [2] J.M. Cano-Torres, M.D. Serrano, C. Zaldo, M. Rico, X. Mateos, Junhai Liu, U. Griebner, V. Petrov. *J. Opt. Soc. Am. B* **23**, 2494 (2006).
- [3] J.M. Cano-Torres, M. Rico, X. Han, M.D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo, V. Petrov, U. Griebner, X. Mateos, P. Koopmann, C. Krankel. *Phys. Rev. B* **84**, 174207 (2011).
- [4] E.V. Zharikov, C. Zaldo. F. Diaz. *MRS BULLETIN* **34**, 271 (2009).
- [5] Е.В. Жариков, Г.М. Кузьмичева, Д.А. Лис, Ю.М. Папин, В.Б. Рыбаков, В.А. Смирнов, К.А. Субботин. *Неорган. материалы* **39**, 200 (2003).
- [6] G.M. Kuz'micheva, D.A. Lis, K.A. Subbotin, V.B. Rybakov, E.V. Zharikov. *J. Cryst. Growth* **275**, e1835 (2005).
- [7] F.A. Bolschikov, G.M. Kuz'micheva, D.A. Lis, Yu.M. Papin, A.V. Popov, P.A. Ryabochkina, V.B. Rybakov, V.G. Senin, V.A. Smirnov, K.A. Subbotin, Yu.K. Voron'ko, V.V. Voronov, E.V. Zharikov. *J. Cryst. Growth* **311**, 4171 (2009).

- [8] Г.М. Кузьмичева, В.Б. Рыбаков, В.Л. Панютин, Е.В. Жариков, К.А. Субботин. Журн. неорганической химии **55**, 1534 (2010).
- [9] J. Fan, H. Zhang, J. Wang, Z. Ling, H. Xia, X. Chen, Y. Yu, Q. Lu, M. Jiang. J. Phys. D **39**, 1034 (2006).
- [10] P.A. Ryabochkina, S.A. Antoshkina, S.A. Klimin, D.A. Lis, K.A. Subbotin, S.N. Ushakov, E.V. Zharikov. J. Lumin. **138**, 32 (2013).
- [11] Ю.К. Воронько, Е.В. Жариков, Д.А. Лис, А.А. Соболев, К.А. Субботин, С.Н. Ушаков, В.Е. Шукшин, С. Дрёге. Неорганические материалы **39**, 1509 (2003).
- [12] A. Garcia-Cortes, C. Zaldo, C. Cascales. Opt. Mater. **31**, 1096 (2009).
- [13] S. Kück. Appl. Phys. B **72**, 515 (2001).
- [14] M.N. Taran, K. Langer. Phys. Chem. Miner. **28**, 199 (2001).
- [15] С. Коерке, К. Висньевски, М. Гринберг. J. Alloys Comp. **341**, 19 (2002).
- [16] Y. Yamaguchi, K. Yamagishi, Y. Nobe. J. Cryst. Growth **128**, 996 (1993).

*Редактор Д.В. Жуманов*