

# Характеристики лазерных керамик на основе оксида иттрия с добавками

В.В.Осипов, В.И.Соломонов, А.Н.Орлов, В.А.Шитов, Р.Н.Максимов, А.В.Спирина

*Исследованы лазерные керамики, активированные ионами неодима или иттербия, с разупорядоченной структурой кристаллического поля, создаваемой введением изо- и гетеровалентных элементов в оксид иттрия. Показано, что эти добавки уширяют спектральную полосу лазерных переходов, что позволяет использовать керамику в качестве активных сред лазеров, генерирующих УКИ. В нескольких образцах этой керамики получена генерация излучения. В то же время показано, что добавки циркония и гафния стимулируют ферстеровское тушение верхних лазерных уровней и уровней, на которые осуществляется накачка.*

**Ключевые слова:** керамика, лазерная генерация, оксид иттрия, цирконий, гафний, ферстеровское тушение.

## 1. Введение

Впервые возможность создания высокопрозрачной керамики на основе  $Y_2O_3$  за счет введения в нее уплотняющей добавки  $ThO_2$  была продемонстрирована фирмой General Electric Company (США) [1]. Этот материал, получивший название Yttralox, содержит 10 мол. %  $ThO_2$  и 90 мол. %  $Y_2O_3$  и по светопропусканию в видимой области приближается к стеклу. В [1] указывается также на возможность использования в качестве добавок  $ZrO_2$  или  $HfO_2$ . Авторы [2] считают, что действие диоксида тория приводит к образованию в приграничной области кристаллитов твердого раствора тория в оксиде иттрия, который уменьшает поверхностную энергию и подвижность границ, что приводит к уменьшению содержания пор.

В работах [3–5] сообщается о создании технологии получения высокопрозрачной керамики из  $Y_2O_3$  с добавлением 10 мол. %  $ThO_2$  и 1 мол. %  $Nd_2O_3$ . Наилучшее оптическое качество этой керамики, обеспечивающее получение лазерной генерации, было достигнуто при ее быстром охлаждении после спекания. Такая процедура тормозила образование субмикронных центров рассеяния, что приводило к уменьшению оптических потерь.

Авторами [6–11] разработана технология получения высокопрозрачных керамик из  $Y_2O_3$  с добавками  $ZrO_2$  и  $HfO_2$ . В отличие от  $ThO_2$  эти добавки не являются радиационно-опасными, но также обеспечивают достижение высокой прозрачности керамики. Так, на длине волны 6 мкм была достигнута прозрачность 86 % при добавке в оксид иттрия 10 мол. %  $HfO_2$  и 82 % – при добавке 10 мол. %  $ZrO_2$ . Введение этих добавок с концентрацией более 15 мол. % способствует появлению межкристаллит-

ной пористости и снижению плотности керамики, что вызывает ухудшение ее оптических свойств. Те же авторы показали также, что введение в оксид иттрия 15–30 мол. %  $Sc_2O_3$  приводит к деформации кристаллической решетки и к возникновению вакансий обоих знаков, в результате чего значительно ускоряются процессы спекания керамики. В дальнейшем эти исследования были продолжены с целью создания лазерных керамик [12–15]. В таких керамиках содержание добавок  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  существенно ниже. В частности, в [13, 14] было убедительно показано, что оптимальное содержание  $ZrO_2$  составляет ~3 мол. %, что, возможно, связано с различием в порошках или в способах введения в них этих добавок.

Следует отметить, что во всех перечисленных работах  $ThO_2$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  вводили в качестве спекающих добавок, улучшающих качество керамики за счет повышения ее плотности и прозрачности.

Впервые введение добавок для разупорядочения кристаллической структуры зерен керамики с целью уширения полосы усиления ионов-активаторов исследовалось в [16]. В этой работе была синтезирована керамика  $Nd^{3+}: Y_3ScAl_4O_{12}$ , в которой ширина полосы усиления иона  $Nd^{3+}$  достигла 5.5 нм, что позволило получить лазерный импульс длительностью 10 пс. В керамике  $Yb^{3+}: Y_3(Sc_{0.5}Al_{0.5})_5O_{12}$  [17] полоса усиления иона иттербия составила 12.5 нм, а длительность лазерного излучения удалось уменьшить до 580 фс. Для иона неодима наибольшая ширина полосы усиления (30 нм) была достигнута в разупорядоченной керамике  $Nd^{3+}: Ba(Zr, Mg, Ta)O_3$ , в которой генерировались импульсы излучения длительностью 1.4 пс [18]. Наименьшая длительность импульса (112 фс) была получена в керамике  $Yb^{3+}: (Y, Gd)_2Sc_2(GdAl_2)O_{12}$  [19] при ширине полосы усиления 14.4 нм. Следует отметить, что пока наименьшая длительность лазерных импульсов (53 фс) достигнута в комбинированной керамике  $Yb^{3+}: Sc_2O_3-Yb^{3+}: Y_2O_3$  при общей ширине полосы усиления 27.8 нм [20]. Эксперименты по увеличению спектральной ширины полосы усиления в керамике  $Nd^{3+}: Y_2O_3$  были продолжены в [21]. В этой работе показано, что введение 12 мол. %  $ZrO_2$  и 24 мол. %  $Lu_2O_3$  или  $Sc_2O_3$  позволяет увеличить ширину полосы лазерного перехода до 40 нм.

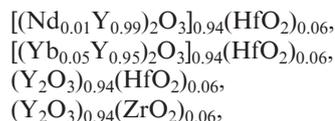
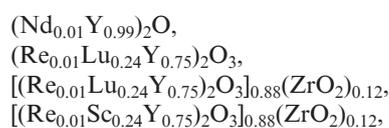
В.В.Осипов, В.И.Соломонов, А.Н.Орлов, В.А.Шитов, Р.Н.Максимов, А.В.Спирина. Институт электрофизики УрО РАН, Россия, 620016 Екатеринбург, ул. Амурдсена, 106; e-mail: plasma@iep.uran.ru

Поступила в редакцию 24 октября 2012 г., после доработки – 25 января 2013 г.

В настоящей работе приведены результаты синтеза и исследования характеристик оптических керамик на основе «чистого» оксида иттрия и оксида иттрия, в который вводились изовалентные ( $\text{Lu}^{3+}$  или  $\text{Sc}^{3+}$ ) и гетеровалентные ( $\text{Zr}^{4+}$  или  $\text{Hf}^{4+}$ ) примесные ионы. В качестве ионов-активаторов использовались ионы  $\text{Yb}^{3+}$  или  $\text{Nd}^{3+}$  с содержанием  $\sim 1$  ат.% от содержания трехвалентных катионов.

## 2. Объекты исследования

Исходным материалом для получения высокопрозрачных керамик являются нанопорошки. Они изготавливались методом лазерного синтеза, подробно описанным в [22]. Были синтезированы нанопорошки, представляющие собой твердые растворы на основе моноклинного оксида иттрия, следующих составов:



где  $\text{Re} = \text{Yb}^{3+}$  или  $\text{Nd}^{3+}$ . Содержание в них неконтролируемых примесей не превышало 0.001%.

Одноосным статическим прессом под давлением 133–200 МПа эти нанопорошки компактировались в диски диаметром 15 мм с толщиной 3–4 мм и плотностью 0.48–0.51 от рентгеновской плотности. Затем диски прокаливались на воздухе при температуре 800–1100 °С для выжигания органики и перевода твердого раствора из моноклинной в кубическую фазу. После этого проводилось спекание компактов в вакуумной печи GERO НТК-8W/22-1G-NV с вольфрамовыми нагревателями при температурах 1700 и 1950 °С в течение 20 и 10 ч соответственно. Далее полученные образцы подвергались просветляющему обжигу при температуре 1350 °С в течение 5 ч. Рентгенофазовый анализ, проведенный на дифрактометре D8 Discover, показал, что все образцы керамики представляли собой твердые растворы соответствующих добавок в оксиде иттрия кубической фазы.

## 3. Результаты и их обсуждение

На рис.1 представлены фотографии лучших образцов синтезированных керамик после прокаливания и полировки. Микроструктура полученных керамик подробно изучалась в работах [23–27], где размеры кристаллитов после полировки и термического травления образцов определялись с помощью оптического микроскопа Olympus BX51TRF. При этом было обнаружено, что средние размеры кристаллитов уменьшаются с понижением температуры спекания керамики и зависят от примесного состава. Так, при температуре спекания 1700 °С наибольшие средние размеры кристаллитов (8 мкм) обнаружены в «беспримесной» керамике  $(\text{Nd}_{0,01}\text{Y}_{0,99})_2\text{O}_3$ . Введение 24 мол.%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и 12 мол.%  $\text{ZrO}_2$  способствовало уменьшению размеров кристаллитов до 5 мкм, а замена скандия лютецием привела к уменьшению этих размеров до 1 мкм.

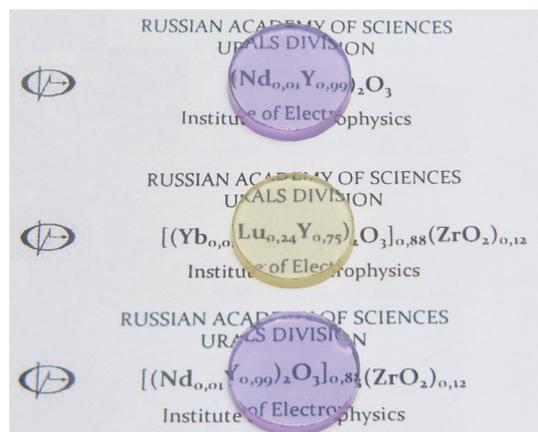


Рис.1. Фотографии лучших образцов синтезированных керамик.

При температуре спекания 1950 °С средние размеры кристаллитов увеличивались до 60 мкм в «беспримесной» керамике  $(\text{Nd}_{0,01}\text{Y}_{0,99})_2\text{O}_3$  и до 20–25 мкм в керамике с добавками  $\text{ZrO}_2$ .

Во всех образцах поры имели средние размеры 1–3 мкм и локализовались в основном на межкристаллитных границах. Их содержание уменьшалось с ростом температуры спекания и с вводом циркония. Так, при температуре спекания 1700 °С содержание пор в «беспримесном» образце  $(\text{Nd}_{0,01}\text{Y}_{0,99})_2\text{O}_3$  достигло 200 ppm, а в образцах с добавками оно составило 90–130 ppm. В то же время при температуре 1950 °С в образцах  $(\text{Nd}_{0,01}\text{Y}_{0,99})_2\text{O}_3$  содержание пор снижалось до 13–22 ppm, а в образцах с добавкой  $\text{ZrO}_2$  поры отсутствовали.

Были измерены оптические характеристики керамик – светопропускание, спектр люминесценции, в том числе в области лазерного перехода, и время жизни верхнего лазерного уровня. Как и в работах [24–27], светопропускание керамики исследовалось с помощью двухлучевого спектрофотометра Shimadzu UV-1700. Спектр пропускания не отличался от представленного в [24–27]. Для образцов, активированных ионами неодима, во всем регистрируемом диапазоне длин волн спектра пропускания наблюдаются сильные линии поглощения иона  $\text{Nd}^{3+}$ , а для образцов, активированных ионами иттербия, в ИК области (880–1010 нм) имеется полоса поглощения иона  $\text{Yb}^{3+}$ . Добавки  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  не вносят изменений в спектр пропускания образцов. В области лазерной генерации (1.03–1.07 мкм) прозрачность керамики  $[(\text{Nd}_{0,01}\text{Y}_{0,99})_2\text{O}_3]_{0,88}(\text{ZrO}_2)_{0,12}$  (81.4%) оказалась примерно такой же, как и у «беспримесной» керамики  $(\text{Nd}_{0,01}\text{Y}_{0,99})_2\text{O}_3$  (81.3%), а для образца  $[(\text{Yb}_{0,01}\text{Lu}_{0,24}\text{Y}_{0,75})_2\text{O}_3]_{0,88}(\text{ZrO}_2)_{0,12}$  этот параметр составлял 80.6%.

Измерение спектра ИК люминесценции и времен жизни верхнего лазерного уровня иона-активатора проводилось при возбуждении керамики излучением лазерного светодиода мощностью 3 Вт на длине волны  $\lambda = 808 \pm 3$  нм для иона  $\text{Nd}^{3+}$  и на  $\lambda = 977 \pm 3$  нм для иона  $\text{Yb}^{3+}$ . Для керамики, активированной ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , спектр излучения на оптическом переходе содержит несколько линий (рис.2), обусловленных переходами между штарковскими компонентами уровней  $^4F_{3/2}$  и  $^4I_{11/2}$ . При введении добавок  $\text{Sc}^{3+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$  эти линии перекрываются и образуют единую широкую полосу излучения. Для образцов  $(\text{Nd}_{0,01}\text{Y}_{0,99})_2\text{O}_3$ ,  $[(\text{Nd}_{0,01}\text{Y}_{0,99})_2\text{O}_3]_{0,88}(\text{ZrO}_2)_{0,12}$  и  $[(\text{Nd}_{0,01}\text{Sc}_{0,24}\text{Y}_{0,75})_2\text{O}_3]_{0,88}(\text{ZrO}_2)_{0,12}$  ширина спектральной полосы излучения на переходе по

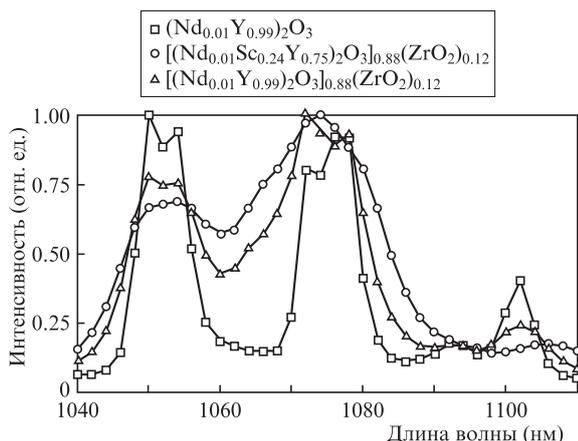


Рис.2. Спектры ИК люминесценции образцов керамик, активированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$ .

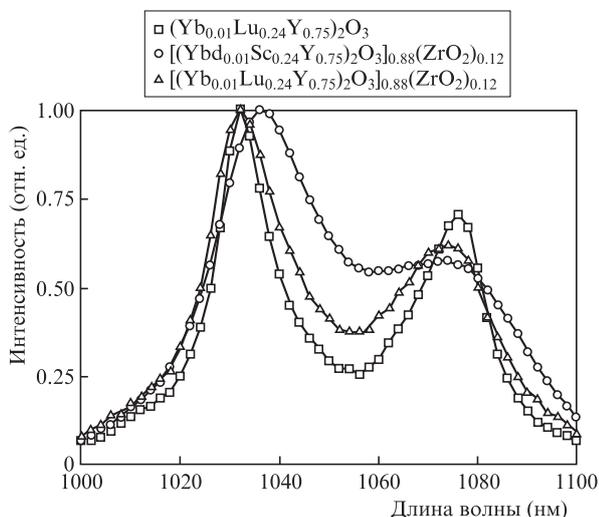


Рис.3. Спектры ИК люминесценции образцов керамик, активированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$ .

уровню 0.4 от максимальной интенсивности составляет соответственно 11.4, 36 и 40 нм.

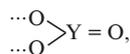
В спектре ИК люминесценции керамики, активированной ионами  $\text{Yb}^{3+}$ , наблюдаются две полосы (рис.3). Их максимумы соответствуют оптическим переходам с нижнего штарковского подуровня состояния  ${}^2\text{F}_{5/2}$  на третий ( $\lambda \approx 1030$  нм) и четвертый ( $\lambda \approx 1075$  нм) штарковские уровни основного состояния  ${}^2\text{F}_{7/2}$  иона  $\text{Yb}^{3+}$ . Следует отметить, что положения максимумов этих полос в спектрах для керамик с разными добавками заметно различаются, что связано с разной симметрией кристаллического поля. Однако эти полосы для керамик разного состава перекрываются при интенсивностях 0.25–0.55 от максимальной и образуют одну полосу, достигающую ширины 85–100 нм по уровню 0.1.

Генерационные свойства полученных керамик исследовались в Институте лазерной физики СО РАН (Новосибирск). Из керамик, приведенных на рис.1, ранее была получена генерация излучения на  $\lambda = 1079$  нм в керамике  $(\text{Nd}_{0.01}\text{Y}_{0.99})_2\text{O}_3$  с дифференциальной (15%) и оптической (10%) эффективностями [25, 26], а также в керамике  $[(\text{Yb}_{0.01}\text{Lu}_{0.24}\text{Y}_{0.75})_2\text{O}_3]_{0.88}(\text{ZrO}_2)_{0.12}$  на  $\lambda = 1034$  нм с дифференциальной (29%) и оптической (9.4%) эффективностями [27]. Попытки получения генерации в беспористой ке-

рамике  $[(\text{Nd}_{0.01}\text{Y}_{0.99})_2\text{O}_3]_{0.88}(\text{ZrO}_2)_{0.12}$  с самым высоким оптическим пропусканием (81.4%) оказались безуспешными.

Для выяснения причин относительно низкой эффективности лазерной генерации, а также ее отсутствия в керамике  $[(\text{Nd}_{0.01}\text{Y}_{0.99})_2\text{O}_3]_{0.88}(\text{ZrO}_2)_{0.12}$  были проведены кинетические исследования ИК люминесценции на оптических переходах с верхних лазерных уровней ионов неодима и иттербия. Кинетика фотолюминесценции регистрировалась фотодиодом ФД-24К и осциллографом Tektronix TDS520. Возбуждение верхних лазерных уровней осуществлялось теми же лазерными светодиодами, что и при регистрации спектра фотолюминесценции.

Ранее было показано [24, 27], что после выключения импульса накачки длительностью более 1000 мкс в керамиках  $(\text{Nd}_{0.01}\text{Y}_{0.99})_2\text{O}_3$  и  $[(\text{Nd}_{0.01}\text{Y}_{0.99})_2\text{O}_3]_{0.88}(\text{ZrO}_2)_{0.12}$  уменьшение интенсивности ИК люминесценции иона неодима на переходах с уровня  ${}^4\text{F}_{3/2}$  описывается близким к экспоненциальному закону с эффективными временами  $\tau_{\text{eff}} = 190$  и 180 мкс соответственно (время  $\tau_{\text{eff}}$  отвечает уменьшению интенсивности в  $e$  раз). Измеренное время жизни верхнего лазерного уровня ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в «беспримесной» керамике  $(\text{Nd}_{0.01}\text{Y}_{0.99})_2\text{O}_3$ , равное 190 мкс, заметно меньше измеренных ранее в одноименном монокристалле (255 мкс) [28] и в подобной керамике [29]. В данном случае в качестве собственных акцепторов в исследуемых образцах керамики могут выступать: связанные радикалы



ионы  $\text{Nd}^{3+}$ , расположенные в искаженных позициях решетки, поверхностные дефекты, а также разрывы сплошности (дислокации). Дополнительные исследования кинетики ИК люминесценции показали, что для этих керамик время  $\tau_{\text{eff}}$  сильно уменьшается с уменьшением длительности импульса накачки  $t_{\text{ex}}$  (рис.4). При этом в керамике  $[(\text{Nd}_{0.01}\text{Y}_{0.99})_2\text{O}_3]_{0.88}(\text{ZrO}_2)_{0.12}$  эффективное время  $\tau_{\text{eff}}$  примерно на 5%–6% меньше, чем в керамике  $(\text{Nd}_{0.01}\text{Y}_{0.99})_2\text{O}_3$  при всех длительностях возбуждения.

Такое поведение  $\tau_{\text{eff}}$  указывает на то, что измеренные эффективные времена не являются излучательными временами жизни  $\tau_r$  уровня  ${}^4\text{F}_{3/2}$  иона  $\text{Nd}^{3+}$ , поскольку последние не должны столь сильно изменяться в кристаллических полях с кубической симметрией исследованных

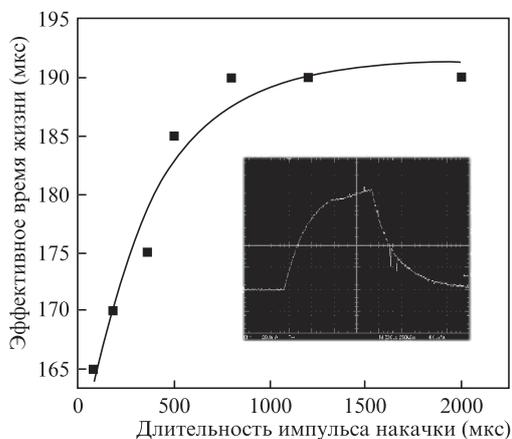


Рис.4. Зависимость эффективного времени жизни  $\tau_{\text{eff}}$  верхнего лазерного уровня от длительности возбуждающего импульса в керамике  $(\text{Nd}_{0.01}\text{Y}_{0.99})_2\text{O}_3$ . На вставке – осциллограмма импульса ИК люминесценции при  $t_{\text{ex}} = 800$  мкс; развертка 200 мкс.

керамик. Так, по данным [28] в матрицах  $Y_2O_3$  (кубическая симметрия  $T_h^7$ ) и  $Y_3Al_5O_{12}$  (кубическая симметрия  $O_h^{10}$ ) излучательные времена имеют близкие значения:  $\tau_r = 260$  и  $255$  мкс соответственно. При компьютерной аппроксимации спада интенсивности ИК люминесценции в этих керамиках обнаружено, что с коэффициентом корреляции более 0.99 спад описывается экспонентой с показателем, равным алгебраической сумме линейного и корневого по времени членов:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_r} - \sqrt{\frac{t}{\tau_F}}\right). \quad (1)$$

Здесь  $I_0$  – начальная интенсивность в момент выключения возбуждения. Формула (1) совпадает с классической формулой для ферстеровского затухания люминесценции при  $\tau_r$ , соответствующем радиационному времени жизни верхнего лазерного уровня иона неодима, и  $\tau_F$ , соответствующем характерному времени тушения этого уровня за счет передачи энергии акцепторам. Однако мы обнаружили, что с уменьшением длительности импульса накачки  $t_{ex}$  от 1000 до 80 мкс при примерно одинаковом излучательном времени  $\tau_r \approx 254$  мкс время  $\tau_F$  уменьшается от 2110 до 1020 мкс в керамике  $[(Nd_{0.01}Y_{0.99})_2O_3]_{0.88}(ZrO_2)_{0.12}$  и от 3000 до 1300 мкс в керамике  $(Nd_{0.01}Y_{0.99})_2O_3$ . В рамках статической ферстеровской модели, где  $\tau_F = (\tau_r/\pi)(C_0/C_a)^2$  ( $C_a$  – концентрация акцепторов, а  $C_0$  – концентрация донора), при которой вероятность передачи энергии от донора к акцептору равна  $\pi/\tau_r$ , обнаруженная зависимость от  $t_{ex}$  может быть связана с изменением концентрации акцепторов  $C_a$  к концу импульса накачки. В частности, такая ситуация возникает, когда импульс накачки возбуждает не только ионы-активаторы, но и центры, играющие роль акцепторов. При этом возбужденные центры теряют акцепторные свойства. В данном случае концентрация акцепторов  $C_a$  к концу импульса накачки при возрастании его длительности стремится к минимальному значению.

Ферстеровское тушение происходит за счет диполь-дипольного взаимодействия иона-излучателя (донора) с акцептором. При этом взаимодействие носит резонансный характер, обусловленный перекрытием полосы люминесценции донора с полосой поглощения акцептора. Это означает, что акцептор должен иметь энергетические уровни, резонансные с верхним лазерным уровнем  ${}^4F_{3/2}$  или с уровнем накачки  ${}^4F_{5/2}$  иона  $Nd^{3+}$ . Полосы поглощения и излучения акцепторов маскируются полосами иона-активатора, и поэтому их трудно обнаружить в спектрах активированной керамики.

В спектрах пропускания неактивированной керамики из «чистого» оксида иттрия, а также керамики с добавками циркония и гафния обнаружены две слабые полосы поглощения с максимумами на  $\lambda = 821$  и  $852$  нм, перекрывающиеся с полосами поглощения иона  $Nd^{3+}$  на переходах  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2,3/2}$ . По-видимому, именно центры с этими полосами поглощения выступают в роли акцепторов в «беспримесной» керамике  $(Nd_{0.01}Y_{0.99})_2O_3$ , обеспечивающих тушение верхних рабочих уровней иона неодима.

Те же центры поглощения обеспечивают также тушение верхних рабочих уровней иона неодима в активированных керамиках с добавками циркония и гафния. Однако в этих керамиках  $\tau_F$  меньше, чем в «беспримесной» керамике  $(Nd_{0.01}Y_{0.99})_2O_3$ . Это означает, что в керамиках с добавками циркония и гафния присутствуют дополнительные акцепторы. В их роли могут выступать ионы до-

бавочных элементов. Ионы  $Zr^{4+}$  и  $Hf^{4+}$  с замкнутыми электронными оболочками не могут быть акцепторами, но трехвалентные ионы  $Zr^{3+}$  и  $Hf^{3+}$  с электронными конфигурациями основных состояний  $3d^{10}4d^1$  и  $4f^{14}5d^1$  вполне подходят на роль акцепторов. В кристалле эти электронные конфигурации образуют энергетические уровни – орбитальные дублет (E) и триплет ( $T_2$ ), отстоящие друг от друга на величину  $10Dq$  (сила кристаллического поля).

Очевидно, что обнаружить в спектрах пропускания и люминесценции керамик с добавками циркония и гафния полосы ионов  $Zr^{3+}$  и  $Hf^{3+}$  затруднительно из-за наложения на них сильных полос поглощения и излучения иона неодима. Для иллюстрации на рис.5,а приведен спектр импульсной катодолуминесценции (ИКЛ) керамики  $[(Nd_{0.01}Y_{0.99})_2O_3]_{0.88}(ZrO_2)_{0.12}$ , состоящий, по существу, из двух полос излучения иона неодима на переходах с уровней  ${}^4F_{3/2}$ ,  ${}^4F_{5/2}$  в основное состояние. Такой же спектр ИКЛ наблюдается и для керамики  $[(Nd_{0.01}Y_{0.99})_2O_3]_{0.94}(HfO_2)_{0.06}$ .

Однако для тех же керамик, но активированных иттербием, в спектре ИКЛ (рис.5,б) кроме известной собственной полосы люминесценции  $Y_2O_3$ , излучаемой связанным радикалом [30]

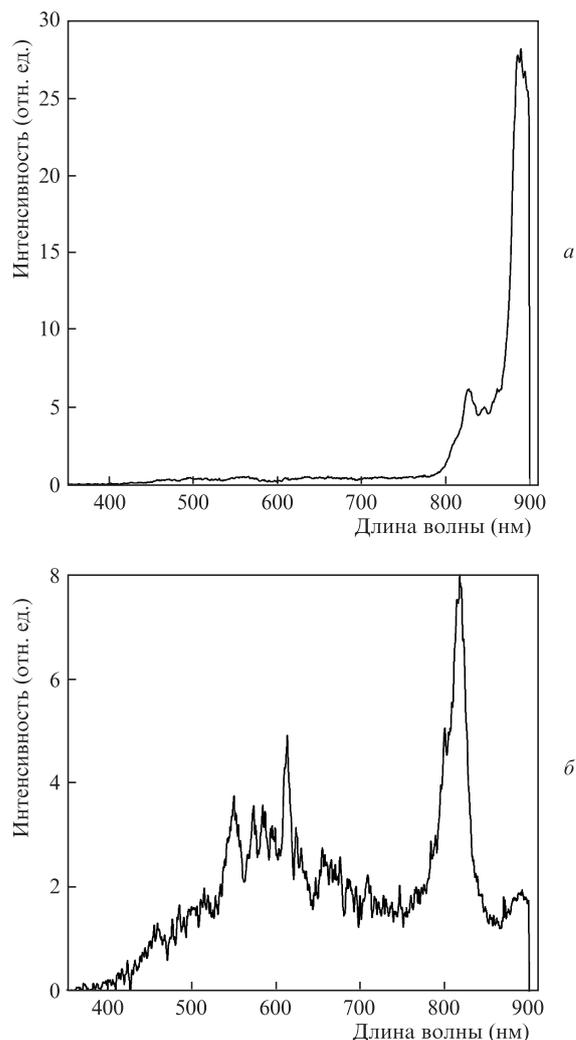
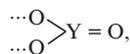


Рис.5. Зарегистрированные спектры ИКЛ активированных керамик  $[(Nd_{0.01}Y_{0.99})_2O_3]_{0.88}(ZrO_2)_{0.12}$  (а) и  $[(Yb_{0.05}Y_{0.95})_2O_3]_{0.94}(HfO_2)_{0.06}$  (б).

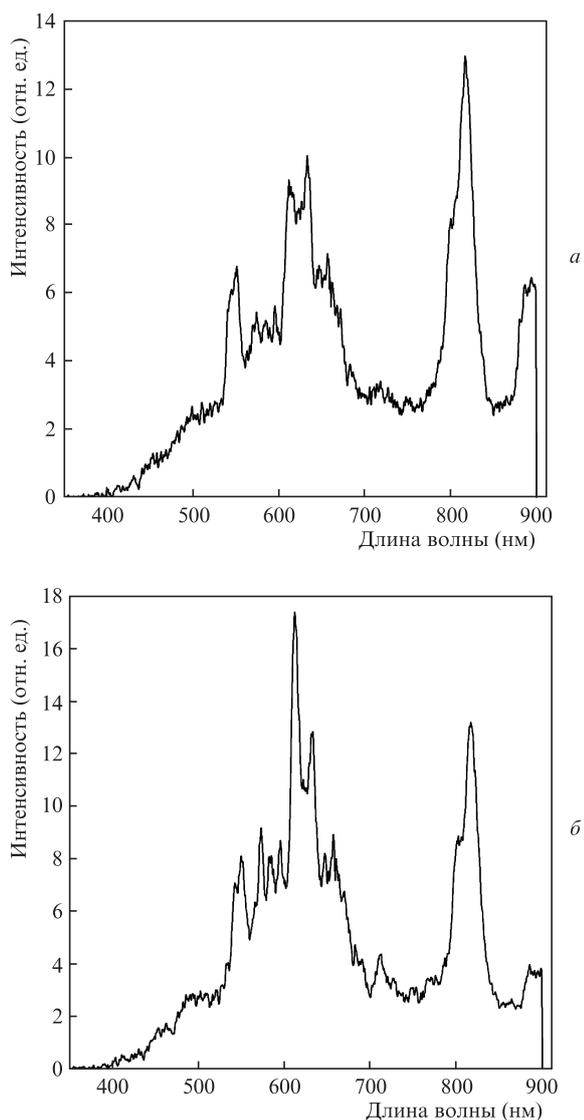


Рис.6. Спектры ИКЛ неактивированных керамик  $(Y_2O_3)_{0.94}(ZrO_2)_{0.06}$  (а) и  $(Y_2O_3)_{0.94}(HfO_2)_{0.06}$  (б).

присутствует сильная полоса излучения с центром на  $\lambda \approx 818$  нм и полоса в области  $\lambda = 900$  нм на границе спектрального диапазона фотоприемника. Эти полосы характерны для неактивированных керамик с добавками циркония и гафния (рис.6), но отсутствуют в спектре ИКЛ  $Y_2O_3$  [30]. Обнаруженные новые полосы люминесценции с максимумами на  $\lambda \approx 818$  и 900 нм можно интерпретировать как полосы излучения ионов  $Zr^{3+}$  ( $Hf^{3+}$ ), расположенных в позициях с симметрией, близкой к тетраэдрической, в которых сила кристаллического поля составляет  $11000\text{--}13000\text{ см}^{-1}$ . Такие позиции вполне могут образовываться в кубической решетке оксида иттрия при замещении основного катиона  $Y^{3+}$  четырехвалентным ионом  $Zr^{4+}$  ( $Hf^{4+}$ ).

Действительно, в кубической решетке оксида иттрия ион иттрия располагается в центре элементарного куба  $YO_6$ , причем в  $1/3$  этих кубов естественные кислородные вакансии находятся на вершинах куба вдоль диагонали грани, а в  $2/3$  – вдоль пространственной диагонали [31]. При замещении ионов иттрия ионами циркония (гафния) в четырехвалентном состоянии для компенсации их электрического заряда элементарные кубы могут достроиться до полного куба  $Zr(Hf)O_8$  за счет смещения ионов кисло-

рода из соседних элементарных кубов. В результате часть соседних кубов превращается в искаженные тетраэдры. Именно в них могут размещаться ионы  $Zr^{3+}$  ( $Hf^{3+}$ ). В тетраэдрических позициях нижним уровнем этих ионов является орбитальный дублет E, а верхним – триплет  $T_2$  с энергией, равной силе кристаллического поля  $10Dq$ . Присутствие двух полос люминесценции объясняется наличием двух типов тетраэдров, например с разной степенью искажения. При этом в одном из них с учетом длин волн полос излучения энергия орбитального триплетта равна примерно  $12225\text{ см}^{-1}$ , а в другом – около  $11100\text{ см}^{-1}$ . Эти энергии близки к энергиям уровней  ${}^4F_{5/2}$  ( $12138\text{--}12436\text{ см}^{-1}$ ) и  ${}^4F_{3/2}$  ( $11208\text{--}11404\text{ см}^{-1}$ ) иона  $Nd^{3+}$  [28], поэтому примесные ионы  $Zr^{3+}$  ( $Hf^{3+}$ ) с такими энергиями являются хорошими акцепторами для ионов неодима.

Для верхнего уровня  ${}^2F_{5/2}$  иона  $Yb^{3+}$  с энергией  $10300\text{--}10700\text{ см}^{-1}$  [28] диполь-дипольное взаимодействие возможно только с центром, излучающим на длине волны в области  $\lambda \approx 900$  нм. Поэтому для иона  $Yb^{3+}$  также должно проявляться ферстеровское тушение. На это указывает заметное снижение квантового выхода люминесценции иона  $Yb^{3+}$  при вводе добавок гафния и циркония. Однако, как показано в [24, 27], эффективное время затухания люминесценции иона  $Yb^{3+}$  в пределах погрешности измерений, равной  $\pm 50$  мкс, остается постоянным и совпадает с радиационным временем жизни верхнего лазерного уровня  ${}^2F_{5/2}$  иона  $Yb^{3+}$ :  $\tau_{\text{eff}} \approx \tau_r \approx 1200$  мкс, независимо от наличия добавок циркония или гафния. Однако это не означает, что в исследуемых керамиках отсутствует ферстеровское тушение. Действительно, из (1) следует, что при  $\tau_r > 4\tau_F$  измеряемое эффективное время  $\tau_{\text{eff}}$  практически совпадает с радиационным временем  $\tau_r$ . В таком случае ферстеровское время тушения  $\tau_F$  необходимо определять путем прямой аппроксимации кривой затухания люминесценции формулой (1).

#### 4. Заключение

Разработана методика получения высокопрозрачных керамик с разупорядоченной структурой кристаллического поля на основе твердых растворов изо- и гетеровалентных элементов в оксиде иттрия. Такие добавки уширяют спектральную полосу излучения на лазерных переходах активирующих ионов неодима и иттербия. Наиболее эффективно это происходит при введении гетеровалентных добавок. Для нескольких образцов керамики получена генерация излучения.

Нам представляется, что важной причиной относительно низкой эффективности лазерной генерации и отсутствия ее в самом прозрачном образце керамики  $[(Nd_{0.01}Y_{0.99})_2O_3]_{0.88}(ZrO_2)_{0.12}$  является ферстеровское тушение верхних лазерных уровней и уровней, на которые осуществляется накачка. Установлено, что характерное время ферстеровского тушения при введении гетеровалентных добавок уменьшается. Предполагается, что в этом случае, кроме известного механизма тушения на собственных дефектах-акцепторах, существуют механизмы тушения, в которых роль акцепторов выполняют примесные дефекты, представляющие собой ионы  $Zr^{3+}$  ( $Hf^{3+}$ ), расположенные в искаженных тетраэдрах. Следует отметить, что вопрос о природе акцепторов пока нельзя считать полностью закрытым. Необходимо провести исследования по оптимизации содержания гетеровалентных добавок.

Синтезированная керамика на основе твердого раствора является перспективным материалом для активных сред лазеров, генерирующих УКИ.

Авторы благодарны Ю.В.Орловскому (ИОФ РАН) за полезные обсуждения данной проблемы.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН № 12-П-2-1011 «Экстремальные световые поля и их приложения», программ Президиума УрО РАН № 12-2-002-ЯЦ и 12-2-003-ЯЦ, а также гранта РФФИ № 11-08-0005а.

1. Anderson R.C. US Patent № 3545987 (1970).
2. Jorgensen P.J., Anderson R.C. *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 553 (1967).
3. Greskovich C., Woods R.N. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **52**, 473 (1973).
4. Greskovich C., Chernoch J.P. *J. Appl. Phys.*, **44**, 4599 (1973).
5. Greskovich C., Chernoch J.P. *J. Appl. Phys.*, **45**, 4495 (1974).
6. Боровкова Л.Б., Лукин Е.С., Полубояринов Д.Н. *Труды Моск. хим.-тех. ин-та им. Д.И.Менделеева*, **68**, 85 (1971).
7. Лукин Е.С., Глазычев В.С. *Стекло и керамика*, **1**, 16 (1980).
8. Глазычев В.С., Лукин Е.С., Боровкова Л.Б. *Огнеупоры*, **3**, 44 (1978).
9. Глазычев В.С., Лукин Е.С., Балашов В.А., Боровкова Л.Б. *Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы*, **13**, 1814 (1977).
10. Авт. свид. СССР № 6063056, МКИ<sup>3</sup> С04В 35/64.
11. Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С., Шаяхметов У.Ш. *Оксидная керамика: спекание и ползучесть* (М.: изд-е РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2007).
12. Ikesue A., Kamata K., Yoshida K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 359 (1997).
13. Hou X., Zhou S., Li Y., Li W. *Opt. Mater.*, **32**, 920 (2010).
14. Li W., Zhou S., Lin H., Teng H., Liu N., Li Y., Hou X., Jia T. *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 3819 (2010).
15. Hou X., Zhou S., Jia T., Lin H., Teng H. *J. Lumin.*, **131**, 1953 (2011).
16. Sato Y., Saikawa J., Taira T., Ikesue A. *Opt. Mater.*, **29**, 1277 (2007).
17. Saikawa J., Sato Y., Taira T., Ikesue A. *Opt. Mater.*, **29**, 1283 (2007).
18. Kurokawa H., Shirakawa A., Tokurakawa M., Ueda K., Kuretake S., Tanaka N., Kintaka Y., Kageyama K., Takagi H., Kaminskii A.A. *Opt. Mater.*, **33**, 667 (2011).
19. Tokurakawa M., Shirakawa A., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A.A. *Techn. Dig. Conf. on Lasers and Electro-Optics/International Quantum Electronics* (Baltimore, Maryland, Optical Society of America, 2009, paper CFO3).
20. Tokurakawa M., Shirakawa A., Ueda K., Yagi H., Noriyuki M., Yanagitani T., Kaminskii A.A. *Opt. Express*, **17**, 3353 (2009).
21. Осипов В.В., Хасанов О.Л., Соломонов В.И., Шитов В.А., Орлов А.Н., Платонов В.В., Спирина А.В., Лукьяшин К.Е., Двилис Э.С. *Изв. вузов. Сер. Физика*, **53**, 48 (2010).
22. Osipov V.V., Kotov Yu.A., Ivanov M.G., Samatov O.M., Lisenkov V.V., Platonov V.V., Murzakaev A.M., Medvedev A.I., Azarkevich E.I. *Laser Phys.*, **16**, 116 (2006).
23. Khasanov O., Osipov V., Dvilis E., Kachaev A., Khasanov A., Shitov V. *J. Alloys Compd.*, **509**, S338 (2011).
24. Осипов В.В., Соломонов В.И., Шитов В.А. Максимов Р.Н. и др. *Оптика атмосферы и океана*, **25**, 207 (2012).
25. Багаев С.Н., Осипов В.В., Иванов М.Г., Соломонов В.И., Платонов В.В., Орлов А.Н., Расулева А.В., Иванов В.В., Кайгородов А.С., Хрустов В.Р., Ватник С.М., Ведин И.А., Майоров А.П., Пестряков Е.В., Шестаков А.В., Салков А.В. *Квантовая электроника*, **38**, 840 (2008).
26. Bagayev S.N., Osipov V.V., Ivanov M.G., Solomonov V.I., Platonov V.V., Orlov A.N., Rasuleva A.V., Vatnik S.M. *Opt. Mater.*, **31**, 740 (2009).
27. Bagayev S.N., Osipov V.V., Shitov V.A., Pestryakov E.V., Kijko V.S., Maksimov R.N., Lukyashin K.E., Orlov A.N., Polyakov K.V., Petrov V.V. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 4257 (2012).
28. Каминский А.А. *Лазерные кристаллы* (М.: Наука, 1975).
29. Kumar G.A., Lu J., Kaminskii A.A., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T. *IEEE J. Quantum Electron.*, **42**, 643 (2006).
30. Осипов В.В., Расулева А.В., Соломонов В.И. *Оптика и спектроскопия*, **105**, 591 (2008).
31. Schaack G., Koningstein J.A. *J. Opt. Soc. Am. A*, **60**, 1110 (1970).