

ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 

© 2008 г. В. В. Осипов, доктор физ.-мат. наук; В. И. Соломонов, доктор физ.-мат. наук;  
А. В. Расулева; М. Г. Иванов, канд. техн. наук

Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург

E-mail: plasma@ier.uran.ru

В диапазоне 350–850 нм исследовалась импульсная катодолюминесценция  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -керамики, синтезированной из нанопорошков, полученных методом лазерного испарения твердой мишени. Образцы спекались в вакуумных печах при температурах 1550–2050 °С, но с разными скоростями нагрева: 5 К/мин (первая группа) и 0,75 К/мин (вторая группа). В образцах второй группы проявляются сильные полосы люминесценции иона  $\text{Nd}^{3+}$  при  $\lambda \approx 425$  и 457 нм. В образцах первой группы доминирует широкая полоса излучения при  $\lambda \approx 485$  нм собственного центра, а полосы люминесценции неодима ослабляются по мере роста температуры спекания образцов. Показано, что появление полос при  $\lambda \approx 425$  и 457 нм связано с наличием в керамике примесной, скорее всего, моноклинной  $\gamma\text{-Y}_2\text{O}_3$ -фазы, сосредоточенной в областях микронного размера вдоль ребер и в точках стыка кристаллитов.

Коды OCIS: 160.4670, 300.6280, 320.2250.

Поступила в редакцию 10.01.2008.

### Введение

В последнее время повысился интерес к синтезу  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -керамики из нанопорошков оксидов иттрия и неодима. Этот интерес в первую очередь обусловлен возможностью создания керамических активных элементов лазеров. В решении этой задачи наибольшие успехи достигнуты японскими исследовательскими группами [1–3]. В их работах использовались нанопорошки оксида иттрия и оксида неодима, полученные химическими методами. В данной работе приводятся результаты люминесцентных исследований  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -керамики, синтезированной из нанопорошков, полученных методом лазерного испарения твердой мишени [4, 5]. Эти нанопорошки имели моноклинную структуру  $\gamma\text{-Y}_2\text{O}_3$ -фазы [5].

Исследования проводились с целью выявления связи люминесцентных параметров с наличием в керамике примесных структур, ухудшающих ее оптические свойства. Основным методом исследования являлся анализ спектра импульсной катодолюминесценции (ИКЛ). Для интерпретации полученных результатов привлекались рентгеноструктурные, термолюминесцентные и микроскопические измерения.

### Образцы и методы исследования

Для получения нанопорошков использовалась шихта из микроразмерного порошка  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ -фазы чистотой 99,99% с содержанием  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ( $C_{\text{Nd}}$ ), равным 1 и 3 моль.%. После испарения шихты излу-

чением  $\text{CO}_2$ -лазера при конденсации паров в воздухе формировались нанопорошки в моноклинной  $\gamma\text{-Y}_2\text{O}_3$ -фазе со средним размером 10 нм [5]. После отжига на воздухе более 90 масс.% нанопорошка переходило в кубическую  $\alpha\text{-Y}_2\text{O}_3$ -фазу. Отожженные нанопорошки компактировались методом магнитно-импульсного прессования [6], а компакты спекались в вакуумных печах при разных температурах  $T_s$  в течение времени  $t_s$ . Во время спекания остаточное давление газа в печах поддерживалось на уровне  $10^{-3}$  Па. Во всех случаях охлаждение спеченной керамики проводилось со скоростью 5 К/мин. Образцы керамики представляли собой пластины диаметром 15 и 32 мм толщиной 1,5–2,5 мм. Непосредственно после спекания они были слабо прозрачными, но просветлялись после отжига на воздухе, шлифовки и полировки. Были синтезированы две группы образцов керамики, в которых прозрачные образцы имели голубой цвет со слабыми оттенками других цветов (см. таблицу).

Образцы первой группы с  $C_{\text{Nd}} \approx 1$  моль.% были получены при нагреве компактов до конечной температуры спекания  $T_s$  с постоянной скоростью  $V_s = 5$  К/мин. В каждой партии было от двух до шести образцов. Все образцы керамики этой группы были прозрачными. Исключением являлись образцы партии 1а, спеченные при самой низкой для этой группы образцов температуре 1750 °С, которые даже после полировки оставались почти непрозрачными.

Образцы второй группы были получены при скорости усадки компактов, близкой к постоянной. Дилатометрические измерения, ограниченные интервалом температур 20–1550 °С, показали, что

# Тепловые режимы спекания керамики

| Партия | Конечная температура спекания, $T_s$ , °C | Время выдержки при конечном спекании, $t_s$ , ч | Цвет               |
|--------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------|
| 1а     | 1750                                      | 0,6–1                                           | серый              |
| 1б     | 1900                                      | 5                                               | голубовато-серый   |
| 1в     | 1850                                      | 20                                              | голубой            |
| 1г     | 1900                                      | 10                                              | зеленовато-голубой |
| 1д     | 1950                                      | 10                                              | зеленовато-голубой |
| 1е     | 2050                                      | 15                                              | слабо голубой      |
| 2а     | 1550                                      | 30                                              | серо-голубой       |
| 2б     | 1900                                      | 30                                              | голубой            |
| 2в     | 1900                                      | 5                                               | голубой            |

близкая к линейной усадка компактов реализуется в температурном интервале 1000–1500 °C при скорости нагрева  $V_s \approx 0,75$  К/мин. Поэтому с такой скоростью нагрев компактов осуществлялся только в температурном интервале 1000–1550 °C, а до 1000 °C и после 1550 °C подъем температуры проводился со скоростью нагрева компактов первой группы 5 К/мин. Образцы партии 2в дополнительно выдерживались при температуре 1550 °C в течение 25 ч. В партиях 2а и 2б было по 6 образцов с  $C_{Nd} \approx 3$  моль.%, а в партии 2в было 4 образца с  $C_{Nd} \approx 3$  моль.% и 2 образца с  $C_{Nd} \approx 1$  моль.%.

Оказалось [7], что при одной и той же конечной температуре спекания в образцах второй группы объемное содержание пор приблизительно на два порядка ниже, чем в образцах первой группы. Разная концентрация неодима в образцах партии 2в не приводит к заметному изменению содержания пор, которое снижается с ростом конечной температуры и времени спекания образцов обеих групп. В частности, содержание пор в образцах партии 2б составляло приблизительно  $10^{-4}$  объем.% [7].

В качестве эталонов сравнения использовались керамический образец с кристаллитами кубической  $\alpha$ - $Y_2O_3$ -фазы, спеченный японскими исследователями [2] из номинально чистого нанопорошка, и полученный нами нанопорошок моноклинной  $\gamma$ - $Y_2O_3$ -фазы, активированный 1 моль.% неодима.

Возбуждение и исследование импульсной катодолюминесценции проводились на разработанной и созданной в Институте электрофизики УрО РАН установке КЛАВИ [8]. Перед исследованием образцы не подвергались специальной обработке. Облучение проводилось на воздухе при комнатной температуре электронным пучком длительностью  $t_e = 1,5$  нс при плотности тока  $j_e = 60$  А/см<sup>2</sup> и средней энергии электронов  $E_0 = 130$ –150 кэВ. При этом толщина люминесцирующего слоя керамики состав-

ляла около 1,5 мм. Интегральный по времени свечения спектр в диапазоне 350–850 нм регистрировался многоканальным фотоприемником в одном кадре и усреднялся по 64 кадрам.

Для интерпретации результатов люминесценции использовались данные термолюминесцентных, рентгеноструктурных, микроскопических и других измерений.

## Результаты исследования

В спектре ИКЛ эталонного номинально чистого керамического образца кубической структуры (рис. 1, кривая 1) проявляется широкая голубая полоса при  $\lambda \approx 485$  нм. Она присутствует в спектрах ИКЛ всех образцов первой группы (рис. 1), в которых помимо нее наблюдается сильная резонансная полоса излучения иона неодима ( $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ) при  $\lambda \approx 811$ –840 нм, интенсивность которой  $I_r$  сравнима с интенсивностью широкой голубой полосы  $I_b$ , но для каждой партии образцов их соотношения различаются. В частности,  $I_b > I_r$  в образцах партии 1е,  $I_b \approx I_r$  в образцах партии 1в и, наконец, в образцах партий 1б, 1г и 1д интенсивность резонансной полосы больше интенсивности голубой полосы примерно в 3–5 раз.

В спектре ИКЛ нанопорошка моноклинной фазы (рис. 2, кривая 1) широкая полоса при  $\lambda \approx 485$  нм проявляется в виде подложки. В сильно ослабленном виде она присутствует в спектрах всех образ-

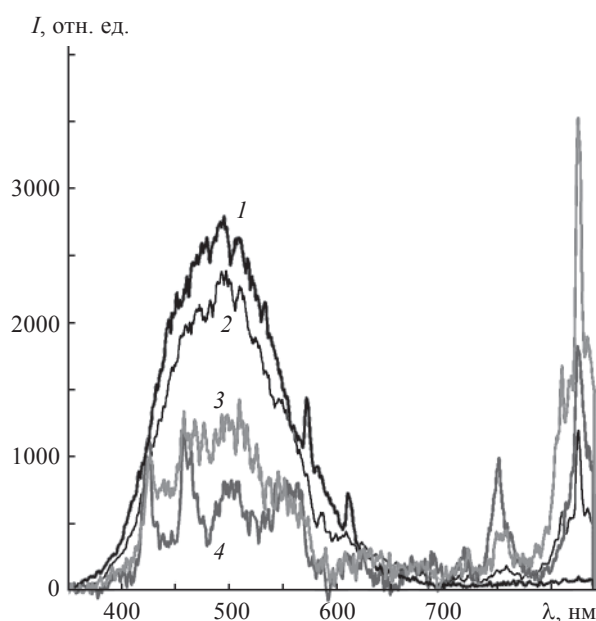


Рис. 1. Спектры ИКЛ  $Y_2O_3$ -керамики (1) и керамики  $Nd^{3+}:Y_2O_3$  первой группы образцов: 2 – партия 1е, 3 – партия 1б, 4 – партия 1а.

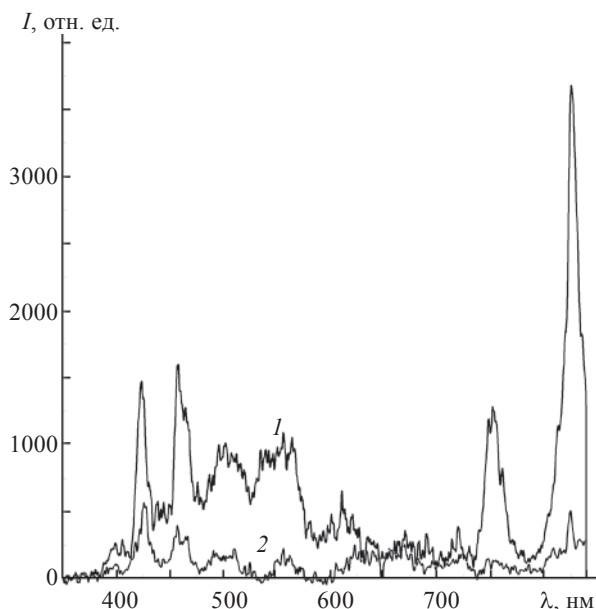


Рис. 2. Спектры ИКЛ моноклинного нанопорошка (1) и керамики  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  партии 2в второй группы (2).

цов керамики второй группы (рис. 2, кривая 2). Спектры этих образцов, несмотря на разное содержание неодима, оказались подобными. В них, как и в спектре нанопорошка, доминируют полосы излучения иона неодима. Среди них выделяются две сильные полосы приблизительно одинаковой интенсивности при  $\lambda \approx 425$  и  $457$  нм, которые, наиболее вероятно, представляют собой суперпозицию линий, излучаемых на переходах  ${}^2I_{11/2} + D_{3/2, 5/2}$ ,  ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2, 13/2}$  иона  $\text{Nd}^{3+}$ . Интенсивности этих полос слабо возрастают с ростом содержания неодима в образцах и гораздо сильнее возрастают с ростом конечной температуры спекания образцов второй группы.

Эти же, но, как правило, более слабые полосы проявляются в спектрах ИКЛ образцов первой группы (рис. 1). Однако их интенсивности в этих образцах наоборот уменьшаются с ростом конечной температуры спекания образцов. В частности, эти полосы практически отсутствуют в образцах партии 1е, но аномально сильны в образцах партии 1а (рис. 1, кривая 4).

В образцах партии 1а наблюдается сильная нестабильность ИКЛ, которая проявляется в хаотическом изменении интенсивности ИКЛ при сохранении формы ее спектра. Причем только в этих образцах люминесценция не возникает в первых импульсах возбуждения. В остальных образцах первой группы и во всех образцах второй группы ИКЛ возбуждается в каждом импульсе со стабильностью интенсивности, достигающей 96–98%.

## Обсуждение результатов

Неэлементарная широкая полоса при  $\lambda \approx 470$ – $480$  нм ранее наблюдалась О.М. Бордуном [9, 10] в спектре люминесценции номинально чистых керамических образцов  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , спеченных из микро-размерных порошков. Люминесценция возбуждалась излучением азотного лазера с  $\lambda = 337,1$  нм. В [9, 10] эта полоса была идентифицирована как рекомбинационное излучение возбужденных “ассоциированных донорно-акцепторных пар типа  $\text{Y}^{3+}-\text{O}^{2-}$ ”, в которых расстояние между ионами изменяется в пределах кластерной единицы  $\text{YO}_6$ .

Эта полоса при  $\lambda \approx 485$  нм присутствует в спектрах ИКЛ образцов первой группы и нанопорошка моноклинной фазы. Однако она сильно ослаблена в спектрах образцов второй группы, что может быть обусловлено двумя причинами: или самопоглощением этой полосы, или отсутствием в этих образцах указанных выше донорно-акцепторных пар. Обе причины просто объясняются присутствием в керамике второй фазы, сосредоточенной преимущественно в областях локализации донорно-акцепторных пар. К сожалению, в [9, 10] не указываются области локализации этих пар в кристаллитах. В то же время на наличие второй фазы в образцах второй группы и образцах первой группы, спеченных при температуре ниже  $1900^\circ\text{C}$ , указывает усиление полос излучения ионов неодима в видимой области. Оно может быть связано с тем, что часть ионов неодима располагается в позициях с более низкой, чем в кубической позиции, симметрией кристаллического поля. Понижение симметрии приводит, как правило, к возрастанию вероятностей  $f$ - $f$ -переходов [11].

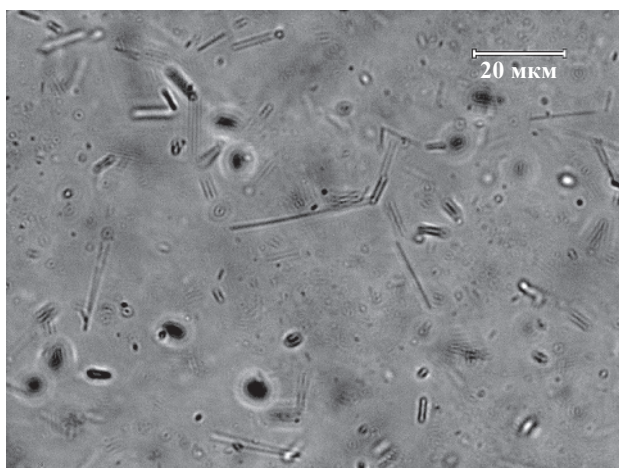
Обращает на себя внимание схожесть формы спектра ИКЛ нанопорошка моноклинной фазы (рис. 2, кривая 1) со спектром образцов партии 1а (рис. 1, кривая 4). Эта схожесть указывает на то, что в этих образцах дополнительной является моноклинная  $\gamma$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -фаза, характерными люминесцентными признаками которой следует считать сильные полосы иона неодима при  $\lambda \approx 425$  и  $457$  нм, а также ИК полосу при  $\lambda \approx 750$  нм.

Для образцов партии 1а характерна сильная нестабильность люминесценции. Поскольку импульсная катодолюминесценция возбуждается вторичными электронами [12], то ее нестабильность может быть обусловлена только наличием в веществе ловушек электронов, причем в том случае, когда скорость захвата ими вторичных электронов больше скорости возбуждения центров люминесценции. В кубической решетке  $\alpha$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -фазы имеются естественные кислородные вакансии [13, 14], которые

могут быть ловушками электронов. Однако эти вакансии присутствуют во всех образцах керамики, а нестабильность ИКЛ проявляется только в керамике партии 1а. Поэтому следует предположить, что нестабильность ИКЛ обусловлена другими ловушками электронов, локализованными именно в дополнительной моноклинной, к тому же дефектной фазе.

Сильные полосы излучения при  $\lambda \approx 425$  и  $457$  нм присутствуют и в спектрах ИКЛ всех образцов второй группы (рис. 2, кривая 2) и образцов первой группы, спеченных при температуре  $1900^\circ\text{C}$  и ниже (рис. 1, кривые 3, 4). Это указывает на присутствие и в этих образцах второй, скорее всего, моноклинной фазы, но меньшего по сравнению с образцами партии 1а содержания.

Для обнаружения в керамике дополнительной фазы были проведены рентгенофазовые исследования на дифрактометре ДРОН-4М. Во всех образцах партии 1а были обнаружены следы дополнительной моноклинной  $\gamma\text{-Y}_2\text{O}_3$ -фазы содержанием порядка 1–3 объем.%. Причем она имеет сложную текстуру, указывающую на неупорядоченную ориентацию ее кристаллических плоскостей. Это вполне объясняется тем, что эта фаза сосредоточена в виде отдельных областей, например, вдоль ребер кристаллитов. В остальных образцах в пределах чувствительности дифрактометра ДРОН-4М дополнительных фаз не обнаружено. Однако их наличие подтверждается фотографиями образцов, полученных с помощью оптического микроскопа в проходящем свете от точечного источника.



**Рис. 3.** Фотография образца партии 2в с содержанием неодима 1 моль.%, полученная на оптическом микроскопе в проходящем свете от точечного источника.

Для иллюстрации на рис. 3 приведена фотография образца партии 2в. На ней видны локальные области неоднородностей с отличающимся от окружающей среды показателем преломления. Эти области проявляются в виде пятен, геометрическое расположение которых соответствует стыкам кристаллитов, и в виде линейных образований, вытянутых вдоль ребер кристаллитов. Верхняя оценка размера пятна составляет  $\bar{l} \approx 1$  мкм. Причем в образцах второй группы с одинаковым содержанием неодима при увеличении температуры спекания возрастает доля линейных образований, но общее объемное содержание неоднородностей остается в пределах  $C_v \leq (5\text{--}10) \times 10^{-2}$  объем.%. С увеличением концентрации неодима проявляется тенденция возрастания содержания неоднородностей. Оба этих факта отражаются в спектрах ИКЛ в виде возрастания интенсивностей полос при  $\lambda \approx 425$  и  $457$  нм с ростом температуры спекания и содержания неодима в образцах второй группы.

В образцах первой группы такой тип неоднородностей представлен преимущественно в виде пятен, сосредоточенных на небольшой (около 200 мкм) глубине от поверхности образца. В остальном объеме содержание таких образований не превышает  $C_v \leq 10^{-3}$  объем.%. С повышением температуры спекания образцов объемное содержание неоднородностей уменьшается. В спектрах ИКЛ это уменьшение отражается в виде увеличения отношения интенсивностей  $I_b/I_r$  широкой голубой полосы при  $\lambda \approx 485$  нм собственного центра и резонансной полосы неодима при  $\lambda \approx 811\text{--}840$  нм (рис. 1) с возрастанием температуры спекания.

Нам не удалось однозначно идентифицировать кристаллическую фазу этих образований аттестованными методами, поскольку содержание неоднородностей значительно ниже предела обнаружения рентгенофазовым методом. Тем не менее, даже это малое содержание дополнительной фазы оказывает сильное влияние на спектр люминесценции.

Подобные представленным на рис. 3 структуры ранее наблюдались С. Greskovich с соавторами [15, 16] в  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -керамике, активированной торием и неодимом. В [15] они были названы второй фазой, которая не была идентифицирована, но выяснено, что в ее состав входит сера – примесный элемент, остающийся в керамике после сульфации исходных порошков. В нашей технологии такой процесс не используется. Более того, проведенный нами энергодисперсионный рентгеновский микроанализ с пространственным разрешением не хуже 1 мкм в этих областях не обнаружил аномального поведения примесных ионов, в том числе и неодима. Однако вторая фаза присутствует и она, согласно лю-



минесцентным данным, скорее всего, является дефектной моноклинной  $\gamma$ - $Y_2O_3$ -фазой.

Область существования  $\gamma$ - $Y_2O_3$ -фазы однозначно не определена, но ее называют фазой высокого давления [17, 18] потому, что переход  $\alpha$ - $Y_2O_3 \rightarrow \gamma$ - $Y_2O_3$  впервые был зафиксирован при внешнем давлении 2,5 ГПа и температуре 1000 °С [18]. В этой связи сосредоточение  $\gamma$ - $Y_2O_3$ -фазы на ребрах и в точках стыка кристаллитов вполне закономерно, так как именно в этих областях во время роста кристаллитов возникают механические напряжения.

### Выводы

Импульсная катодолюминесценция является очень чувствительной к наличию в  $Nd_{3+}:Y_2O_3$ -керамике собственных дефектов, примесных ионов и дополнительных кристаллических фаз. Установлено, что на ребрах и в областях стыка кристаллитов образуется вторая фаза, находясь в которой ионы неодима излучают в видимой области наиболее характерные полосы при  $\lambda \approx 425$  и 457 нм.

В прозрачных образцах керамики содержание второй фазы значительно ниже порога обнаружения рентгенофазовым методом, но оно повышается с понижением скорости нагрева компактов до температуры спекания. Предполагается, что вторая фаза является моноклинной  $\gamma$ - $Y_2O_3$ -фазой.

Характерными признаками наличия в керамике второй фазы служат поведение интенсивности голубой полосы при  $\lambda \approx 485$  нм собственного центра и полос излучения ионов неодима при  $\lambda \approx 425$  и 457 нм. Эти признаки позволяют оценить оптическое качество керамики люминесцентным методом без предварительной полировки их поверхности.

Авторы благодарят В.В. Иванова и А.С. Кайгородова за компактирование нанопорошков, Ю.А. Котова, А.М. Мурзакаева, А.И. Медведева и А.К. Штольца за проведение рентгеноструктурных исследований; В.Я. Шура, Д.К. Кузнецова и И.В. Вьюхину за проведение оптической микроскопии образцов керамики.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН и УрО РАН “Фемтосекундная оптика и новые материалы” и проектов РФФИ № 05-08-01410а и № 06-02-08179 офи.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K., Yoshida K. // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. № 4. P. 1033–1037.
2. Lu Jianren, Ueda Ken-Ichi, Yagi Hideki, Yanagitany Takagimi, Akiyama Yasuhiro, Kaminskii A.A. // Journal of Alloys and Compounds. 2002. V. 341. P. 220–225.
3. Ikesue A., Aung Y.L. // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. № 6. P. 1936–1944.
4. Ivanov M., Osipov V., Kotov Yu., Lisenkov V., Platonov V., Solomonov V. // Advances in Science and Technology. 2006. V. 45. P. 291–296.
5. Kaygorodov A.S., Ivanov V.V., Khrustov V.R., Kotov Yu.A., Medvedev A.I., Osipov V.V., Ivanov M.G., Orlov A.N., Murzakaev A.M. // Journal of the European Ceramic Society. 2007. V. 27. P. 1165–1169.
6. Ivanov V., Pararin S., Nozdrin A. // Key Engineering Materials. 1997. V. 132–136. P. 400–403.
7. Багаев С., Осипов В., Иванов М. и др. // Фотоника. 2007. № 5. С. 24–29.
8. Solomonov V.I., Michailov S.G., Lipchak A.I. et al. // Laser Physics. 2006. V. 16. № 1. P. 126–129.
9. Бордун О.М., Бордун И.М. // Укр. физ. журнал. 1998. Т. 43. № 3. С. 275–278.
10. Bordun O.M. // J. of Appl. Spectroscopy. 2001. V. 68. № 2. P. 304–307.
11. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 266 с.
12. Соломонов В.И., Михайлов С.Г. Импульсная катодолюминесценция и ее применение для анализа конденсированных сред. Екатеринбург: изд. УрО РАН, 2003. 183 с.
13. Нарай-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт: изд. Академии наук Венгрии, 1969. 504 с.
14. Schaack G., Koningstein J.A. // JOSA. 1970. V. 60. № 8. P. 1110–1115.
15. Greskovich C., Woods K.N. // Am. Ceram. Society Bull. 1973. V. 52. № 5. P. 473–478.
16. Greskovich C., Chernoch J.P. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. № 10. P. 4599–4606.
17. Skandan G., Foster C.M., Frase H. et al. // Nanostructured Materials. 1992. V. 1. P. 313–322.
18. Hoekstra H.R., Gingerich K.A. // Science. 1964. V. 146. № 3648. P. 1163–1164.