

## Изменение состояния поляризации в керамиках с разупорядоченной кристаллической структурой

В.В. Осипов<sup>1</sup>, В.В. Лисенков<sup>1,2</sup>, Р.Н. Максимов<sup>1,2</sup>,  
Б.В. Шульгин<sup>2</sup>, А.В. Ищенко<sup>2</sup>, В.А. Шитов<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Институт электрофизики УрО РАН  
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

Поступила в редакцию 11.12.2015 г.

Показано, что при допировании керамик на основе полупроводниковых оксидов (например,  $Y_2O_3$ ) гетеровалентными ионами происходит изменение поляризации, что ведет к изменению показателя преломления, искажению волнового фронта за счет наличия областей с повышенным содержанием гетеровалентных ионов, наблюдавшихся в экспериментах. Это объясняет регистрируемое снижение светопропускания и повышение рассеяния света в образцах керамик на основе  $Y_2O_3$ , допированных  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  или  $CeO_2$ .

**Ключевые слова:** нанопорошок, оптическая керамика, допирование, поляризация, рассеяние; nanopowder, optical ceramics, doping, polarization, scattering.

### Введение

После сообщения [1] о синтезе высокопрозрачной Nd:YAG-керамики и получении высокоэффективной генерации в ней прошло уже более 20 лет. За это время в области создания лазерных керамик выделилось несколько направлений, целью которых является получение керамик большого размера, композитных керамик и керамик с разупорядоченной кристаллической структурой. Именно при исследовании последнего типа керамик встречаются наибольшие трудности в понимании процессов, ограничивающих получение генерации.

Разупорядочение кристаллической структуры достигается введением в керамику примесных ионов. Такие ионы могут выполнять роль спекающих добавок, повышающих плотность и прозрачность керамик, а также увеличивать спектральную ширину генерационного перехода, что важно для уменьшения длительности ультракоротких импульсов излучения [2–5].

Спекающие добавки для увеличения прозрачности керамик применяются давно. Для этих целей предложено использовать изовалентные  $La_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$  [6, 7] и гетеровалентные  $ThO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  (TEOS), LiF [1, 7–9] добавки в матрицах из  $Y_2O_3$  и  $Y_3Al_5O_{12}$ . Эти примеси вводили в основном для повышения плотности и прозрачности керамик.

При этом показано, что наибольшее увеличение ширины полосы усиления лазерного перехода достигается при введении гетеровалентных добавок [7]. Однако именно такие добавки ведут к потере генерации [7] или снижению ее эффективности [10]. Причины этого связывают с образованием «апельсиновой корки». Впервые в высокопрозрачной керамике из Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ThO<sub>2</sub> этот пространственный дефект наблюдался в работе [9], т.е. более 40 лет назад.

Несмотря на значительное время, прошедшее после его обнаружения, по-прежнему отсутствуют знание его структуры, а также понимание причин, ограничивающих получение генерации в таких керамиках. «Апельсиновая корка» формируется при введении в полупроводниковые оксиды (например,  $Y_2O_3$ ) гетеровалентных ионов Th [9], Zr [6, 7], Hf [6, 11], Ce [12].

При приготовлении керамик из смесей оксидов методом твердофазного синтеза появление «апельсиновой корки» связывают с повышенным содержанием гетеровалентных ионов вблизи межкуристаллических границ вследствие их низкой растворимости в кристаллитах матрицы и образованием второй фазы на их основе [9, 13]. В то же время при использовании нанопорошков, синтезированных методом лазерной абляции [14], этот дефект зарегистрировать с помощью рентгенофазового, энергодисперсионного и рентгеноструктурного анализов не удалось [12]. При детальном рассмотрении керамик под определенным углом он хорошо наблюдается в виде перелива отраженного света.

По нашему мнению, присутствие локальных дефектов должно привести к такому же изменению поляризации и, как следствие, к изменению

\* Владимир Васильевич Осипов (osipov@ier.uran.ru); Василий Викторович Лисенков (lisenkov@ier.uran.ru); Роман Николаевич Максимов (romanmaksimov@e1.ru); Борис Владимирович Шульгин (pss\_epd@mail.ru); Алексей Владимирович Ищенко (a-v-i@mail.ru); Владислав Александрович Шитов (vlad@ier.uran.ru).

коэффициента преломления, увеличению рассеяния и снижению прозрачности керамики.

В связи с этим целью настоящей работы является исследование прозрачности и изменения поляризации в керамиках, содержащих «апельсиновую корку».

## 1. Экспериментальная часть

Для приготовления керамик использовались порошки, полученные двумя способами. Первым способом синтезировали нанопорошки простых оксидов  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{CeO}_2$ , а для получения керамик требуемого состава они смешивались в нужном соотношении. Смешивание производили в барабанном смесителе с наклонной осью вращения с керамическими шарами в спиртовом растворе в течение 48 ч. Выпаривание спирта осуществляли в вакуумном ротационном испарителе. Достоинство этого способа, встречающегося в большинстве публикаций, — простота регулирования отдельных компонентов в составе керамики.

Использование этого подхода было обусловлено стремлением проверить гипотезу о неполном растворении гетеровалентных ионов и образовании второй фазы вблизи межкристаллитных границ [9, 13].

Второй способ является оригинальным и состоит в том, что необходимые компоненты смешиваются при приготовлении мишени, а синтез нанопорошков заданного состава происходит в процессе испарения-конденсации вещества этой мишени. В этом случае проводили сухое смешивание грубых коммерческих порошков в течение 24 ч и из этой смеси готовили мишени для лазерного испарения. Преимущество данного способа заключается в том, что синтез наночастиц протекает при высокой температуре и очень быстром охлаждении за время менее 100 мкс, тем самым обеспечивается высокая растворимость исходных компонентов в моноклинном оксиде иттрия. Для краткости нанопорошки, приготовленные первым способом, назовем «смесевые», а вторым способом — «лазерные». Из этих нанопорошков одноосным статическим прессованием под давлением 200 МПа формировались диски диаметром 15 мм, толщиной 3–4 мм и плотностью 0,48–0,51 от рентгеновской плотности вещества. Диски прокаливали на воздухе при температуре 800 °С для выжигания органики и перевода нанопорошков в кубическую фазу. После этого проводили спекание компактов в вакуумной печи типа НТК-8W/22-1G-NV фирмы GERO (Германия) с вольфрамовыми нагревателями при температуре 1780–1900 °С в течение 20 ч.

## 2. Результаты и обсуждение

### *Ослабление лазерного излучения в $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ -керамиках, легированных гетеровалентными ионами*

Ранее нами было показано [12], что введение гетеровалентных ионов в керамику на основе  $\text{Y}_2\text{O}_3$

не приводит к образованию второй фазы как в нанопорошках, приготовленных методом лазерной абляции, так и в керамиках из них. Однако это может не достигаться при использовании «смесевых» порошков, т.е. при реализации подхода, применяемого всеми другими авторами, в том числе авторами, указавшими на неполную растворимость гетеровалентных ионов при приготовлении  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -керамик. Однако следует учесть, что в принципе такая растворимость должна достигаться [15]. Для объяснения полученных в [13] результатов можно предположить, что кинетика диффузионных процессов такова, что не обеспечивает выравнивание концентрации гетеровалентных ионов в кристаллитах. В этом случае концентрация гетеровалентных ионов будет уменьшаться от межкристаллитной границы к центру кристаллита, что должно вызвать повышенное рассеяние излучения в образце.

Для проверки этого предположенияготавливались образцы керамик из «лазерного» и «смесевых» порошков состава  $88(\text{Yb}_{0,05}\text{Lu}_{0,25}\text{Y}_{0,70})_2\text{O}_3 + 12\text{ZrO}_2$ , поскольку использование  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  обеспечивало ранее [7] достижение высокой прозрачности. Их спектры пропускания (рис. 1) указывают на наличие значительного ослабления излучения в образце, приготовленном из смесевых порошков.

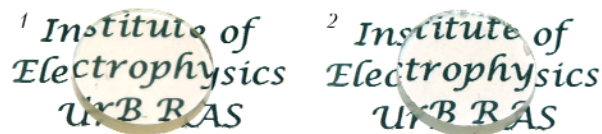
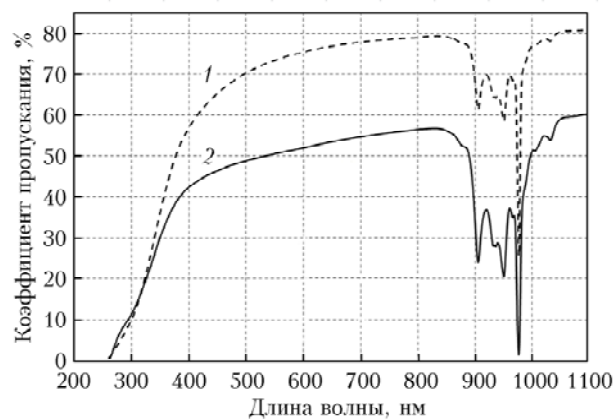


Рис. 1. Спектры пропускания и фотография керамик состава  $88(\text{Yb}_{0,05}\text{Lu}_{0,25}\text{Y}_{0,70})_2\text{O}_3 + 12\text{ZrO}_2$ , синтезированных из «лазерных» (1) и «смесевых» (2) порошков

На рис. 2 (цв. вкладка) показано излучение полупроводникового лазера ( $\lambda = 633 \text{ нм}$ ) на экране. Видно, что керамика, синтезированная из «смесевых» порошков, обладает существенно большим светорассеянием. Таким образом, подтвердились предположения о повышенном содержании гетеровалентных ионов вблизи межкристаллитных границ как следствие недостаточной скорости диффузии, недостаточности времени выравнивания концентрации гетеровалентных ионов и образования второй фазы в кристаллите. Использование «лазерных»

порошков позволило существенно снизить рассеяние и повысить прозрачность керамик (см. рис. 1 и 2).

Однако это не позволяет устранить «апельсиновую корку». Размеры ее неоднородностей удалось наблюдать на границе света и тени вследствие в основном рассеяния на них, что хорошо видно на рис. 3.

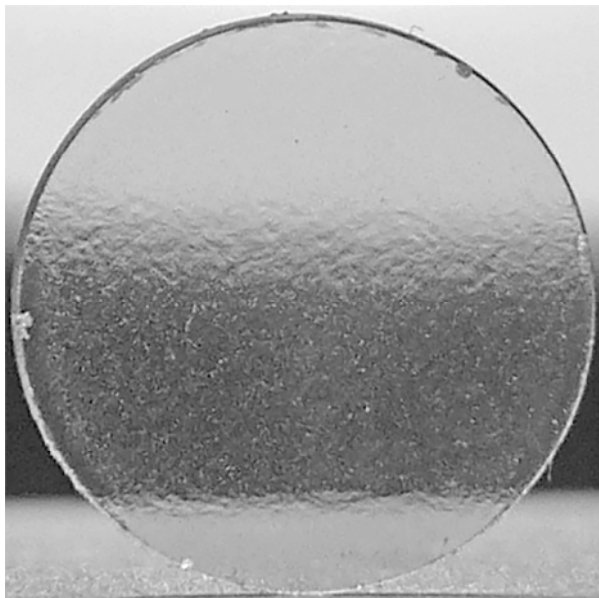


Рис. 3. Образец керамики с «апельсиновой коркой» на черно-белом фоне

Анализ этих данных показал, что характерный размер неоднородностей составляет сотни микрометров. Их проявление обусловлено рассеянием излучения на них, а это значит, что коэффициент преломления неоднородностей отличается от коэффициента преломления матрицы. Если это так, то такие неоднородности должны наблюдаться с помощью поляризационного микроскопа.

### **Изменение поляризации в керамиках с «апельсиновой коркой»**

Действительно, в силу связи  $n$  с поляризацией среды:

$$n = \sqrt{\varepsilon\mu} = \sqrt{\mu(1 + 4\pi\alpha N)}, \quad (1)$$

поляризационный микроскоп должен фиксировать эти изменения. Здесь  $\varepsilon$  и  $\mu$  — диэлектрическая и магнитная постоянные керамики соответственно;  $N$  — число атомов в единице объема;  $\alpha$  — поляризуемость среды.

Исследование поляризационных характеристик образцов проводилось с использованием оптического микроскопа Zeiss Axio40MAT в режиме поляризационного контраста в отраженном свете. Для обеспечения данного режима работы на одну сторону прозрачного образца устанавливался металлический полированный отражатель. Изображение регистрировалось с использованием встроенной цифровой камеры AxioCam в программном пакете AxioVision.

Образцы, освещенные поляризованным излучением, прошедшим анализатор, приведены на рис. 4 (цв. вкладка). Здесь в качестве эталона представлен монокристалл Nd:YAG (рис. 4, а), в котором «апельсиновая корка» отсутствует. Присутствующие неоднородности обусловлены неоднородностями поверхности металлического отражателя, установленного вплотную за образцом. Наименьшее изменение поляризации, практически не наблюдающееся в оригинальном кадре в виде розового оттенка на голубом фоне, реализуется в Yb:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, допированном Zr<sup>4+</sup> (рис. 4, б).

Более значительное изменение цвета наблюдается в Yb:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-образце, допированном Hf<sup>4+</sup> (рис. 4, в). На оригинальном кадре видно, что на фоне слабого изменения цвета от голубого к розовому присутствуют области, где розовый цвет является доминирующим. Неоднородный цвет образца, по нашему мнению, обусловлен неоднородным распределением Hf<sup>4+</sup>, хотя это несколько противоречит результатам, полученным нами ранее [12], и требует проверки.

Наибольшее изменение поляризации наблюдается при прохождении излучения через Yb:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-образец, допированный Ce<sup>4+</sup> (рис. 4, г). Здесь фактически повсеместно наблюдается изменение цветовой картины образца, а значит, реализуется существенное изменение поляризации излучения. Характерные размеры неоднородностей составляли сотни микрометров, что неплохо согласуется с вышеизложенными результатами.

Распределение гетеровалентных ионов в образцах неизвестно, поэтому приведем грубую оценку изменения показателя преломления вследствие допирования. Для этого воспользуемся формулой Клаузиуса–Моссотти

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i, \quad (2)$$

где  $\alpha_i$  — поляризуемость;  $N_i$  — число атомов  $i$ -го сорта в единице объема. Значения поляризуемостей, полученные исходя из известных значений показателей преломления, а также с помощью квантово-механических расчетов, систематизированы в работе [16]. Кроме того, было также учтено изменение значения  $N$ , зафиксированное нами ранее [12], по изменению параметра решетки с увеличением концентрации добавки Hf в Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В результате получилось, что показатель преломления оксида иттрия, допированного 10 ат.% Hf, оказался равным 1,925 для  $\lambda = 1060$  нм, что на 0,025 больше, чем для чистого оксида иттрия. Очевидно, что такая малая разница в показателях преломления кристаллических решеток Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZrO<sub>2</sub> не может объяснить наблюдаемое увеличение размеров лазерного пучка после прохождения образца. В то же время даже такие изменения в  $n$  могут самым существенным образом сказаться на волновом фронте излучения. Действительно, при прохождении излучения Nd-лазера ( $\lambda = 1060$  нм) через кристаллит размером 10 мкм указанная выше разница в показателях преломления даст разность хода

лучей, равную 132 нм. Эта разница может оказаться достаточной для существенного искажения волнового фронта. Предлагаемый нами механизм этого искажения представлен на рис. 5.

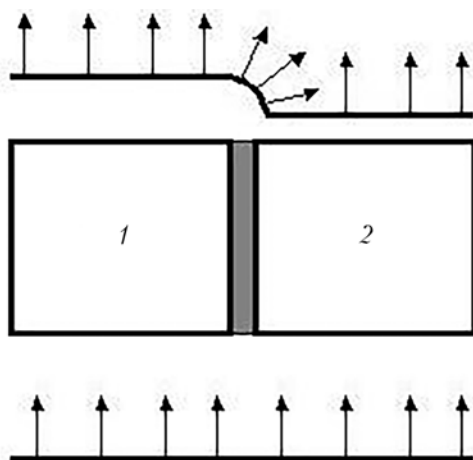


Рис. 5. Механизм искажения волнового фронта лазерного излучения в керамическом образце: 1 и 2 – кристаллиты с различающимися показателями преломления

Рассмотрим следующую модельную ситуацию. Идеально направленное излучение с плоским волновым фронтом проходит через два соседних кристаллита с различным содержанием допирующего иона, в кристаллите 1 оно меньше, чем в кристаллите 2. Вследствие разницы в показателях преломления излучение пройдет кристаллит 1 немного раньше, чем кристаллит 2, и на границе этих кристаллитов волновой фронт может существенно исказиться. Это означает, как известно, отклонение излучения от первоначального направления. Степень такого отклонения зависит от соотношения между разностью хода лучей, прошедших через соседние кристаллиты, и ширины межкристаллитной границы. Данная величина лежит в диапазоне единиц–десятков нанометров, тогда как предельные значения разности хода лучей, полученные нами выше, составляют более сотни нанометров. Поэтому даже небольшие различия в концентрациях активирующего иона в кристаллитах могут являться причиной существенного отклонения луча.

Очевидно, что предложенный механизм качественно объясняет причину резкого снижения эффективности генерации [9] в керамиках, содержащих «апельсиновую корку». В то же время для расчета распределения интенсивности излучения после прохождения такого образца требуются, с одной стороны, знание распределения концентрации гетеровалентных ионов в нем, а с другой – учет влияния не только электронной, но и ионной поляризации на показатель преломления. Эти эксперименты и расчеты предполагается выполнить в ближайшее время.

### Заключение

В ходе экспериментов показано, что допирование полупроводниковых оксидов гетеровалентными ионами ведет к образованию в объеме керамики дефектов,

проявляющихся в виде неоднородностей, по форме напоминающих «апельсиновую корку». Показано, что эти неоднородности имеют размеры несколько сотен микрометров. Установлено, что при их наличии происходят изменение поляризации и, как следствие, изменение показателя преломления. Эти факторы обусловили увеличение пятна лазерного излучения, прошедшего через образец, содержащий «апельсиновую корку».

Впервые предположен механизм, объясняющий такое уширение за счет изменения показателя преломления  $n$  кристаллической решетки, содержащей гетеровалентные ионы, по сравнению с  $n$  матрицы и искажения за счет этого волнового фронта излучения.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0389-2014-003, а также при частичной поддержке гранта РФФИ № 14-08-00181 А и проекта Президиума УрО РАН № 15-17-2-19.

1. *Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K., Yoshida K.* Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1995. V. 78, N 4. P. 1033–1040.
2. *Sato Y., Taira T., Ikesue A.* Spectral Parameters of  $\text{Nd}^{3+}$ -ion in the polycrystalline solid-solution composed of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$  // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2003. V. 42, N 8. P. 5071–5074.
3. *Saikawa J., Sato Y., Taira T., Ikesue A.* Femtosecond  $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_3(\text{Sc}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2\text{O}_{12}$  ceramic laser // *Opt. Mater.* 2007. V. 29, N 10. P. 1283–1288.
4. *Tokurakawa M., Shirakawa A., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A.A.* Continuous-wave and mode-locked laser operations based on  $\text{Yb}^{3+}:(\text{YGD}_2)\text{Sc}_2(\text{GaAl}_2)\text{O}_{12}$  disordered ceramic // *Conference on Lasers and Electro-Optics / International Quantum Electronics Conference, OSA Technical Digest (CD) (Optical Society of America, 2009)*, paper CFO3.
5. *Kurokawa H., Shirakawa A., Tokurakawa M., Ueda K., Kuretake S., Tanaka N., Kintaka Y., Kageyama K., Takagi H., Kaminskii A.A.* Broadband-gain  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$  ceramic lasers for ultrashort pulse generation // *Opt. Mater.* 2011. V. 33, N 5. P. 667–669.
6. *Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С., Шахметов У.Ш.* Оксидная керамика: спекание и получность. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 584 с.
7. *Осипов В.В., Хасанов О.Л., Соломонов В.И., Шитов В.А., Орлов А.Н., Платонов В.В., Спирина А.В., Лукьяшин К.Е., Девилс Э.С.* Высокопрозрачные керамики с разупорядоченной кристаллической структурой // *Изв. вузов. Физ.* 2010. Т. 53, № 3. С. 48–53.
8. *Transparent yttria-based ceramics and method for producing same: Pat. 3545987 A.* USA, Anderson R.C.; 1970.
9. *Greskovich C., Woods K.N.* Fabrication of transparent  $\text{ThO}_2$ -doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  // *Ceram. Bull.* 1973. V. 52, N 5. P. 473–478.
10. *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.* Fabrication and optical properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -based ceramics with broad emission bandwidth // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. V. 32, N 16. P. 4257–4262.
11. *Osipov V.V., Orlov A.N., Maksimov R.N., Lisenkov V.V., Platonov V.V.* The influence of  $\text{HfO}_2$  additives on the optical properties of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramics // *Phys. Status Solidi. C.* 2013. V. 10, N 6. P. 914–917.

12. *Osipov V.V., Solomonov V.I., Shitov V.A., Maksimov P.H., Orlov A.H., Murzakaev A.M.* Оптические керамики на основе оксида иттрия, допированные четырехвалентными ионами // Изв. вузов. Физ. 2015. Т. 58, № 1. С. 96–104.
13. *Hou X., Zhou S., Li W., Li Y.* Study on the effect and mechanism of zirconia on the sinterability of yttria transparent ceramic // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. V. 30, N 15. P. 3125–3129.
14. *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 synthesis of nanopowders // Laser. Phys. 2006. V. 16, N 1. P. 116–125.
15. *Duwez P., Brown F.H., Odell F.* The zirconia-yttria system // J. Electrochem. Soc. 1951. V. 98, N 9. P. 356–362.
16. *Куммель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 791 с.

*V.V. Osipov, V.V. Lisenkov, R.N. Maksimov, B.V. Shulgin, A.V. Ishchenko, V.A. Shitov.* **Variation of polarization state in ceramics with disordered crystal structure.**

In this work, we showed that doping of sesquioxide based ceramics (for instance,  $Y_2O_3$ ) by heterovalent ions leads to altering of polarizations. It results in variation of refractive index and wave-front distortion due to presence of volumes with increased content of heterovalent ions. It also contributes to lowering of transmittance and increasing of scattering in  $ZrO_2$ -,  $HfO_2$ -, or  $CeO_2$ -doped  $Y_2O_3$  ceramic samples.

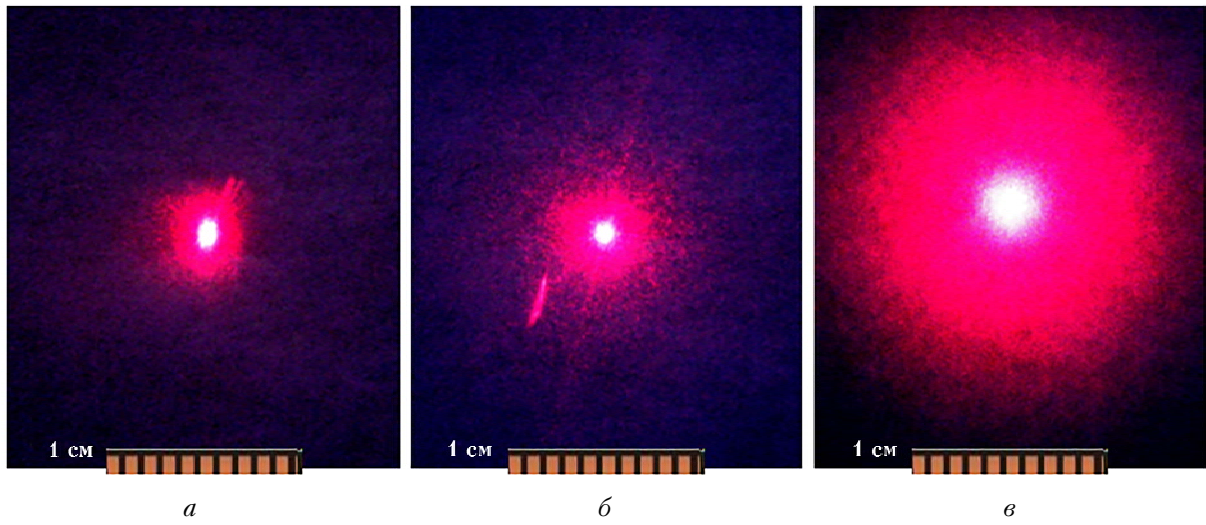


Рис. 2. Рассеяние излучения полупроводникового лазера ( $\lambda = 633 \text{ нм}$ ), прошедшего через образец из «лазерного» (б) и «смесового» (в) порошков, а также в отсутствие образцов (а)

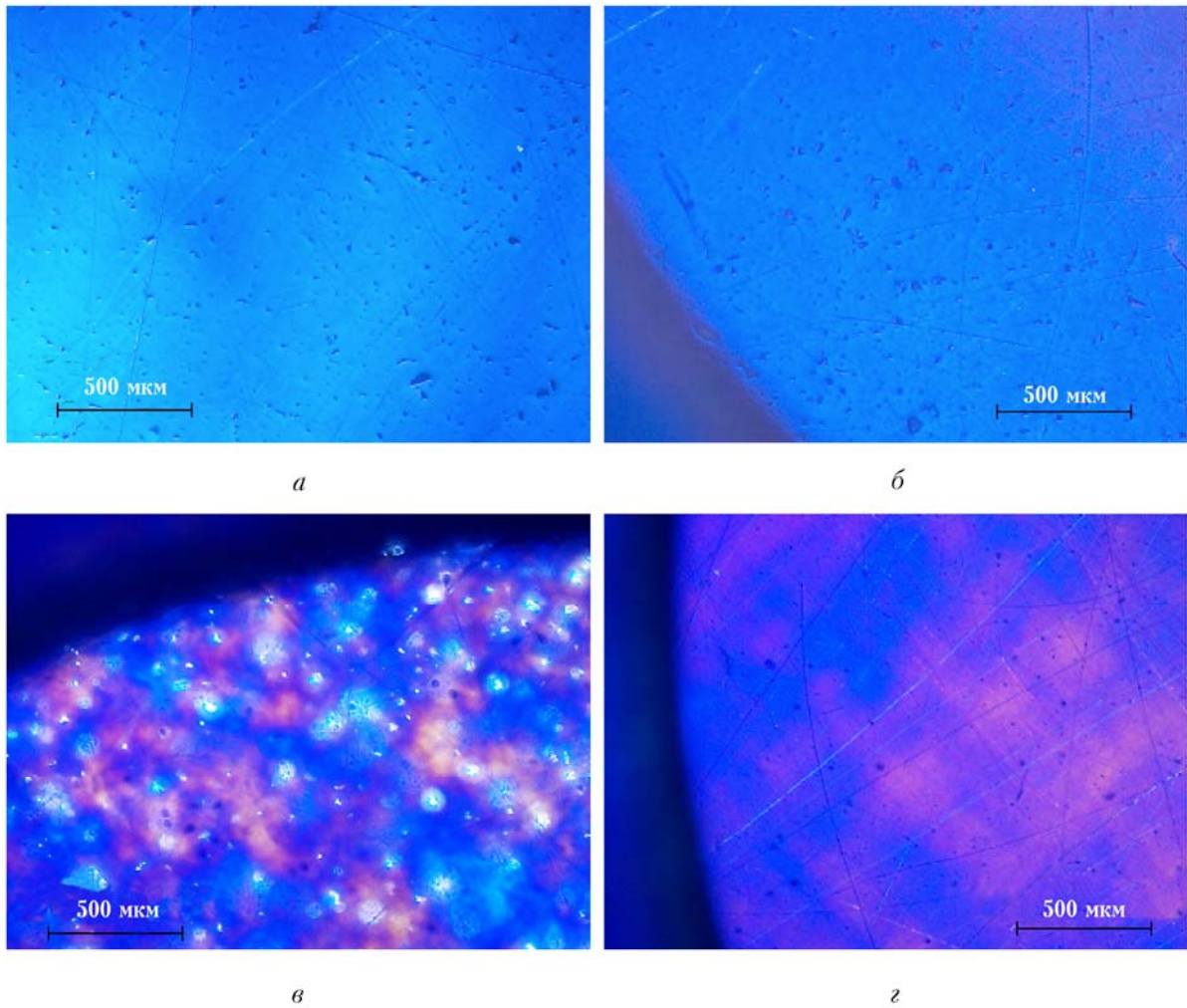


Рис. 4. Характерные снимки, полученные с помощью поляризационного микроскопа: а – монокристалл Nd:YAG; б – керамика  $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3 + 5\text{ZrO}_2$ ; в – керамика  $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3 + 5\text{CeO}_2$ ; з – керамика  $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3 + 5\text{HfO}_2$