

05:06

Трехвалентные ионы циркония и гафния в прозрачной керамике на основе оксида иттрия

© В.В. Осипов, В.И. Соломонов, С.Ф. Конев, С.О. Чолах

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург
Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
E-mail: plasma@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 5 декабря 2012 г.

Методом электронного парамагнитного резонанса в спектре прозрачных керамик из оксида иттрия с добавками циркония и гафния обнаружены близкие по параметрам сигналы парамагнитных ионов Zr^{3+} и Hf^{3+} , имеющих подобную электронную конфигурацию основных состояний: $[Kr]4d^1$ и $[Xe]5d^1$ соответственно.

При синтезе керамики на основе Y_2O_3 в качестве спекающих добавок используют диоксиды четырехвалентных ионов ThO_2 , ZrO_2 и HfO_2 , которые одновременно способствуют повышению прозрачности керамики. Так, фирмой General Electric Company (США) создан керамический материал „Yttralox“, содержащий 90 mol.% Y_2O_3 и 10 mol.% ThO_2 , приближающийся к стеклу по светопропусканию в видимой области [1]. Авторами [2,3] разработана технология получения керамик из Y_2O_3 с добавками 10 mol.% ZrO_2 или HfO_2 с прозрачностью 86 и 82% на длине волны $6 \mu m$. Эти керамики используются для колб ламп высокого давления повышенной яркости.

Такие керамики, активированные редкоземельными ионами, можно использовать в качестве активных элементов твердотельных лазеров. Так, в работе [4] сообщается о получении высокопрозрачной керамики из Y_2O_3 с добавками 10 mol.% ThO_2 и 1 mol.% Nd_2O_3 , на которой впервые получена лазерная генерация [5], но с низкой эффективностью. В дальнейшем эти работы были продолжены с целью создания более эффективных лазерных керамик. Авторы [6–8] в керамиках на основе оксида иттрия использовали добавки ZrO_2 или HfO_2 . Причем в работе [7]

показано, что с точки зрения получения высокой эффективности лазерной генерации оптимальное содержание ZrO_2 составляет около 3 mol.%. Во всех случаях априори считается, что ионы добавочных металлов Th, Zr и Hf находятся в кристаллической решетке в четырехвалентных состояниях, не образующих центров люминесценции и поглощения.

В последнее время добавки ZrO_2 и HfO_2 в оксид иттрия, активированный ионами редкоземельных элементов, используются для разупорядочения кристаллической структуры кристаллитов керамики с целью уширения полосы усиления ионов-активаторов. Такие керамики являются перспективным материалом для активных сред лазеров, генерирующих сверхкороткие импульсы излучения. Так, в работах [8,9] показано, что введение в оксид иттрия, активированный неодимом, 12 mol.% ZrO_2 совместно с 24 mol.% Lu_2O_3 привело к уширению полосы лазерного перехода иона Nd^{3+} до 40 nm. При этом прозрачность керамики достигала 81.6% в области лазерной генерации ($\lambda \equiv 1.03-1.07 \mu m$). Однако попытки получения лазерной генерации в керамике состава $[Nd_{0.01}Y_{0.99}]_2O_3]_{0.88}(ZrO_2)_{0.12}$ оказались безуспешными. В керамике состава $[(Yb_{0.01}Y_{0.99})_2O_3]_{0.88}(ZrO_2)_{0.12}$ была получена лазерная генерация на $\lambda = 1.034 \mu m$ [9], но с оптической эффективностью более низкой, чем в керамике $(Yb_{0.01}Y_{0.99})_2O_3$ без добавки циркония [10]. Одной из причин этих фактов может быть образование в керамике с добавками циркония трехвалентных ионов Zr^{3+} , образующих дополнительные каналы тушения лазерных уровней, например за счет диполь-дипольного взаимодействия. В пользу этого предположения указывает факт снижения эффективного времени жизни верхнего лазерного уровня иона Nd^{3+} в керамике состава $[(Nd_{0.01}Y_{0.99})_2O_3]_{0.88}(ZrO_2)_{0.12}$ по сравнению с керамикой без добавки циркония [9]. Однако в литературе нет сведений о возможности присутствия трехвалентных ионов циркония и гафния в оксиде иттрия с добавками этих химических элементов.

Целью данной работы является определение методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) наличия трехвалентных ионов циркония и гафния в высокопрозрачных керамиках на основе оксида иттрия.

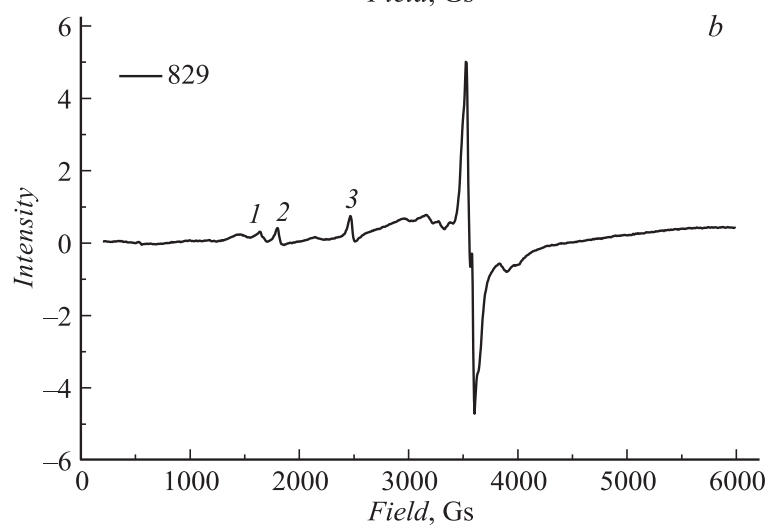
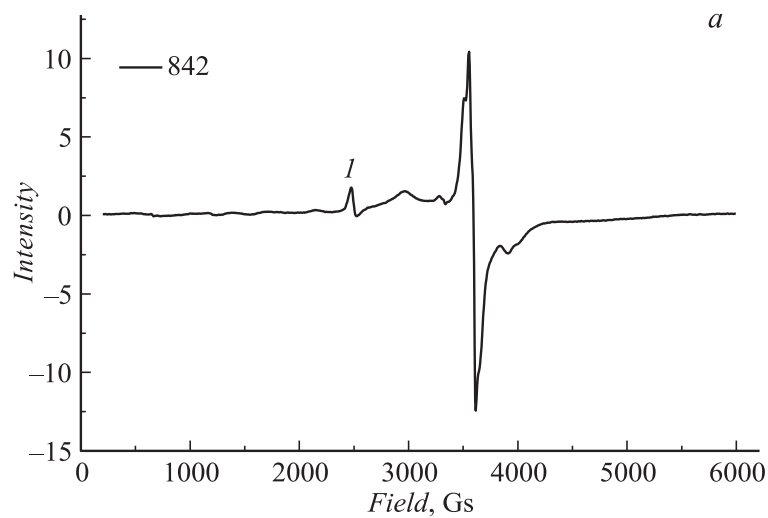
Исследовались образцы керамики следующих составов: $(Y_2O_3)_{0.94}(HfO_2)_{0.06}$ (№ 1), $(Y_2O_3)_{0.94}(ZrO_2)_{0.06}$ (№ 2), $[(Y_2O_3)_{0.94}(ZrO_2)_{0.06}]_{0.94}(HfO_2)_{0.06}$ (№ 3) и Y_2O_3 (№ 4). Образцы не активировались редкоземельными ионами для получения неискаженного этими парамагнитными активаторами спектра ЭПР искомых ионов. Исходным материалом для получения керамик являлись нанопорошки,

Параметры спектров ЭПР образцов керамики

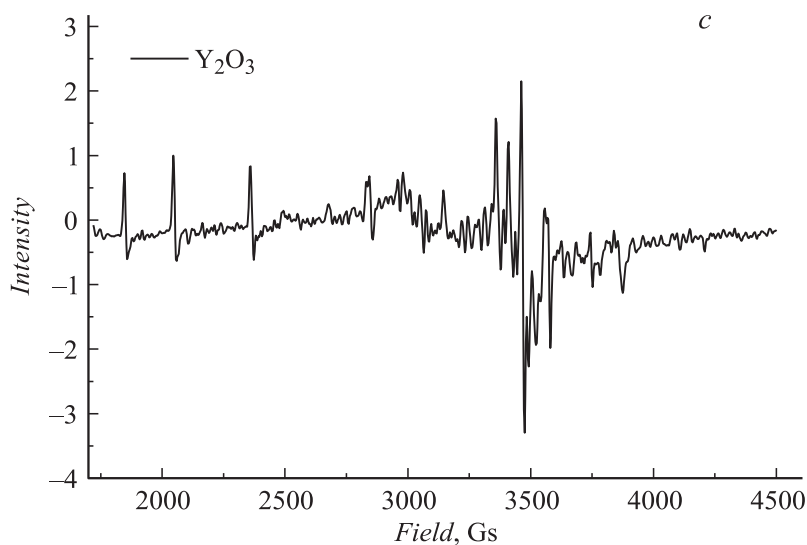
| № образца | g -фактор | Ширина линии, ΔB , Gs | Интенсивность |
|--------------|-------------|-------------------------------|---------------|
| 1 (Hf) | 2.83856 | 45.1 | 1.83 |
| | 1.9909 | 32.0 | 3.00 |
| | 1.98886 | 118.0 | 6.00 |
| | 1.97219 | 21.0 | 6.00 |
| 2 (Zr) | 4.2066 | 63.3 | 0.27 |
| | 3.86555 | 55.5 | 0.46 |
| | 2.8345 | 41.6 | 0.70 |
| | 1.9979 | 35.0 | 2.00 |
| | 1.9916 | 98.0 | 2.20 |
| | 1.9713 | 15.0 | 1.50 |
| 3 (Zr+Hf) | 4.20504 | 66.7 | 0.59 |
| | 2.82777 | 68.0 | 0.19 |
| | 1.98577 | 90.0 | 1.40 |
| | 1.9827 | | 0.40 |
| | 1.9712 | | 0.40 |

которые изготавливались в Институте электрофизики УрО РАН методом лазерного синтеза [11]. Содержание в них неконтролируемых примесей не превышало 0.001%. В этом же институте были синтезированы образцы исследованных прозрачных керамик. Они спекались в вакуумной печи с вольфрамовыми нагревателями при температуре 1950°C в течение 10 h. Рентгенофазовый анализ, проведенный на дифрактометре D8 Discovery, показал, что все образцы керамики представляли собой твердые растворы добавок в оксиде иттрия кубической фазы. ЭПР-анализ проводился на приборе фирмы Bruker ELEXSYS-580 с резонансной частотой $\nu_r = 9.27$ GHz в интервале изменения индукции постоянного магнитного поля от 200 до 6000 Gs.

Приведенные на рисунке, a, b сигналы ЭПР от образцов керамики с добавками циркония и гафния в области магнитных полей $B = 2400-3700$ Gs оказались во многом подобными. В таблице сведены параметры спектров ЭПР исследованных образцов с добавками гафния и циркония. Они сильно отличаются от спектра ЭПР свежесколотого образца керамики из „чистого“ оксида иттрия (см. рисунок, c), в котором наблюдаются слабоинтенсивные сигналы парамагнитных центров, возникших в результате механического скола керамики.



Спектры ЭПР керамик $(Y_2O_3)_{0.94}(HfO_2)_{0.06}$ (a), $(Y_2O_3)_{0.94}(ZrO_2)_{0.06}$ (b) и „чистого“ оксида иттрия (образец № 4) (c).



Продолжение рисунка.

Ионы Y^{3+} , O^{2-} , Zr^{4+} и Hf^{4+} имеют замкнутые внешние электронные оболочки и не могут проявляться в спектре ЭПР. Поэтому обнаруженный в области $B = 2400\text{--}3700$ Gs спектр ЭПР в образцах с цирконием и гафнием следует соотнести с парамагнитными трехвалентными ионами Zr^{3+} и Hf^{3+} . Эти ионы имеют подобные электронные конфигурации основных состояний $[Kr]4d^1$ (Zr^{3+}) и $[Xe]5d^1$ (Hf^{3+}). В кристаллах эти электронные конфигурации образуют орбитальные дублет (E) и триплет (T_2), отстоящие друг от друга на величину, равную силе кристаллического поля $10Dq$. Поэтому в одинаковых кристаллических полях ионы Zr^{3+} и Hf^{3+} имеют почти одинаковую структуру энергетических уровней и приблизительно одинаковое зеемановское расщепление в магнитном поле. Для обоих ионов наблюдается сверхтонкая структура в спектре ЭПР, что указывает на взаимодействие спина неспаренного электрона с магнитным моментом ядра. (В природном цирконии 77% изотопов имеют спин ядра $I = 0$, а 23% — $I = 5/2$. В природном гафнии около 68% изотопов имеют $I = 0$, а 18% — $I = 7/2$ и 14% — $I = 9/2$).

Вхождение в оксид иттрия ионов циркония и гафния в трехвалентных состояниях вполне возможно. Действительно, в кубической решетке оксида иттрия четырехвалентные ионы Zr^{4+} (Hf^{4+}) замещают основные катионы Y^{3+} , которые располагаются в центре элементарного куба YO_6 . Причем в 1/3 этих кубов естественные кислородные вакансии находятся на вершинах вдоль диагонали грани, а в 2/3 — вдоль пространственной диагонали [12]. При вхождении ионов циркония (гафния) в четырехвалентном состоянии для компенсации их электрического заряда элементарные кубы могут достроиться до $Zr(Hf)O_8$ за счет смещения ионов кислорода из соседних элементарных кубов. В результате часть этих соседних кубов превращается в искаженные тетраэдры. Именно в них могут размещаться ионы Zr^{3+} (Hf^{3+}). Причем искажение кристаллического поля может вызвать слабое расщепление нижних уровней (E) этих ионов, которое приводит к появлению в спектрах ЭПР компонентов с g -факторами больше двух. Сами же ионы Zr^{3+} (Hf^{3+}) могут выступать в роли акцепторов для ионов-активаторов Nd^{3+} и Yb^{3+} в лазерных керамиках, приводя к дополнительному тушению верхних лазерных уровней.

Таким образом, показано, что в твердом растворе на основе оксида иттрия часть примесных ионов циркония и гафния находится в трехвалентном состоянии.

Работа выполнена в рамках проекта № 12-П-2-1011 президиума РАН, проекта № 12-2-003-ЯЦ президиума УрО РАН и проекта РФФИ № 13-08-00159.

Список литературы

- [1] Патент № 3545987 США МКИ $CO4B33/00$. Transparent yttria — based ceramics and method for producing the same.
- [2] Глазычев В.С., Лукин Е.С., Балашов В.А., Боровкова Л.Б. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1977. Т. 13. № 10. С. 1814–1816.
- [3] А.с. СССР № 6063056 МКИ³ $CJ4B 35/64$. Способ изготовления изделий из прозрачной керамики „Глубор“.
- [4] Greskovich C., Woods R.N. // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1973. V. 52. N 5. P. 473–478.
- [5] Greskovich C., Chernoch J.P. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. N 10. P. 4495–4502.
- [6] Ikesue A., Kamato K., Yashida K. // J. Amer. Ceram. Soc. 1997. V. 79. N 2. P. 359–364.

- [7] *Hou X., Zhou S., Li Y., Li W.* // Opt. Mater. 2010. V. 32. P. 920–923.
- [8] *Осипов В.В., Хасанов О.Л., Соломонов В.И.* и др. // Изв. вузов. Физика. 2010. Т. 53. № 3. С. 48–53.
- [9] *Bagayev S.N., Osipov V.V., Shitov V.A.* et al. // J. European Ceramic Society. 2012. V. 32. P. 4257–4262.
- [10] *Tokurakawa M., Takaichi K., Shirakawa A.* et al. // Opt. Express. 2006. V. 14. P. 12 832–12 838.
- [11] *Osipov V.V., Kotov Yu.A., Ivanov M.G.* et al. // Laser Phys. 2006. V. 16. N 1. P. 116–125.
- [12] *Schaack G., Koningstein J.A.* // J. Opt. Soc. of America. 1970. V. 60. N 8. P. 1110–1115.