

Канд. хім. наук О. М. Вовк, М. А. Чайка,  
канд. фіз.-мат. наук О. В. Лопін, канд. техн. наук А. Г. Дорошенко,  
канд. техн. наук С. В. Пархоменко, Д. Ю. Косьянов  
(Інститут монокристалів НАН України, м. Харків, Україна)

## Зміна валентного стану активних іонів ітербію в кераміках гранату $Y_3Al_5O_{12}:Yb$

### Вступ

Лазери високої потужності на основі ітрій-алюмінієвого гранату, легованого іонами  $Yb^{3+}$ ,  $Y_3Al_5O_{12}:Yb^{3+}$  (YAG:Yb) є одним із головних напрямків розвитку лазерної техніки [1; 2]. Цей матеріал є одним із перспективних в якості використання для активного середовища лазера з високопотужною діодною накачкою через великий час життя верхнього лазерного рівня, широку полосу поглинання на довжині хвилі діодного випромінювання, широку смугу випромінювання та відсутність концентраційного гасіння люмінесценції [3]. Більше того, YAG:Yb має високе значення коефіцієнта теплопровідності та міцності [4]. Перевага YAG:Yb також в тому, що іони  $Yb^{3+}$  мають просту схему енергетичних рівнів, вони мають тільки два мультиплетних рівня  ${}^2F_{7/2}$  основного рівня та  ${}^2F_{5/2}$  збудженого рівня, котрі розділені величиною енергії 1,2 еВ [5].

Іон ітербію в гранаті існує в двох зарядових станах:  $2^+$  та  $3^+$ . Наявність двовалентного іона ітербію в гранаті зменшує час життя верхнього лазерного рівня та, як наслідок, знижує лазерні властивості матеріалу [6]. Іон  $Yb^{2+}$  може бути повністю окислений за температур вище  $1400^\circ C$ , але знання механізмів переходу іонів  $Yb^{2+}$  в  $Yb^{3+}$  сьогодні неповні.

Дослідження зміни валентного стану іонів ітербію в монокристалі ітербій-алюмінієвому гранаті (YbAG) [7] показали, що кінетика окислення  $Yb^{2+}$  описується лінійно-параболічним законом і лімітована процесами дифузійної природи.

Кінетику перезарядки Yb іона в Yb допованих  $Y_3Al_5O_{12}$  епітаксійних плівках було досліджено за допомогою *in-situ* оптичної спектроскопії в температурному інтервалі від  $900$  до  $1100^\circ C$  в окислювальній та відновленій атмосфері [8]. В результаті було встановлено, що кінетика  $Yb^{2+}$  іонів в епітаксійних плівках не слідує моделі, описаній в праці [7], та не підпорядковується

лінійно-параболічному закону як в монокристалах YbAG. Такі відмінності були пояснені наявністю більш досконалої поверхні в плівках порівняно з монокристалом.

Сьогодні кераміка ітрій-алюмінієвого гранату, допована іонами Yb<sup>3+</sup>, викликає значний інтерес в якості застосування для високопотужних лазерів з діодною накачкою і має перевагу в порівнянні з монокристалами, наприклад при розробці композитного лазерного елемента [9]. Процеси зміни валентного стану іонів Yb під час окислення/відновлення в кераміці Yb:YAG не були досліджені аж до сьогодні. Зерна в кераміці схожі за структурою на монокристал, але поверхня зерен схожа на епітаксійну плівку. Тому кінетика окислення Yb<sup>2+</sup> в кераміці Yb:YAG не є однозначно передбачуваною. Ми вважаємо, що процеси окислення в кераміці відрізняються як від процесів, що проходять в монокристалах, так і від процесів, що проходять в епітаксійних плівках, та потребують іншої моделі для їхнього опису.

У даній роботі ми вивчали процес зміни валентного стану іонів ітербію в кераміці під час окислювального відпалу і встановили фізичну модель, що описує даний процес.

### Експериментальна частина

Кераміка Yb<sub>0,3</sub>Y<sub>2,7</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG:Yb 10 ат. %) була синтезована методом реакційного спікання з використанням високочистих порошків Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (> 99,99 %, Baikowski, Франція; *d* = 200÷300 нм), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (> 99,99 % Alfa Aesar; *d* = 5 мкм) та Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (> 99,99 %, Alfa Aesar; *d* = 5 мкм). Як домішку, що активізує процеси ущільнення, було використано оксид кремнію SiO<sub>2</sub> у вигляді тетраетилортооксиду TEOS (> 99,99 %, Alfa Aesar) у кількості 0,9 мол. %. Зразки керамік YAG:Yb 10 ат. % отримані спіканням у вакуумній печі за температури 1750 °C протягом 10 год у вакуумі 10<sup>-3</sup> Па. Більш докладно синтез кераміки складу гранату YAG описаний у роботах [10—11]. Для оптичних досліджень кераміка піддавалась механічній обробці шляхом полірування алмазним абразивом з поступовим зменшенням поліруючого зерна від 30 до 7 мікрон. Після полірування зразки мали форму таблетки діаметром 8 та товщиною 1,2 мм. Структурно-фазовий стан та оптичні властивості зразків кераміки досліджувалася за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3, скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) JEOL JSM-6390LV та оптичного спектрометра (Perkin Elmer Lambda 35). Окислення було

виконано в спеціальній вакуумній печі, котра дозволяє швидко знижувати тиск у камері до 4 Па.

## Результати

### Структурно-фазовий стан та оптичні властивості кераміки

Рентгеноструктурний аналіз (XRD) підтвердив монофазність кераміки, окрім фази гранату інших фаз не було виявлено.

Морфологію кераміки YAG:Yb досліджено за допомогою СЕМ з попереднім термічним відпалом для виявлення міжзеренної границі (рис. 1). Кераміка складалася з зерен розміром 3—40 мкм.

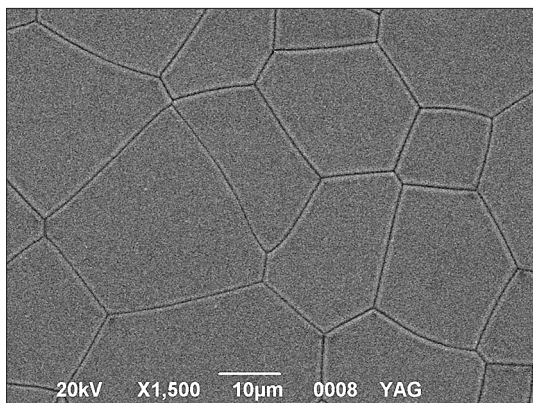


Рис. 1. Мікроструктура кераміки YAG:Yb після термічного відпалу

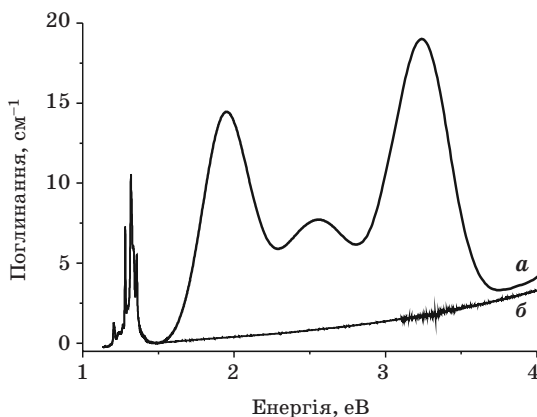


Рис. 2. Спектр поглинання кераміки YAG:Yb:  
а — після вакуумного спікання;  
б — після окислювального відпалу

Після вакуумного спікання спектр поглинання кераміки YAG:Yb складається з двох груп піків: поблизу 1,32 еВ та широких полос поглинання на 1,94; 2,55 та 3,28 еВ (рис. 2, а). Поглинанню при 1,32 еВ відповідає  $4f-4f$  електронний перехід  $Yb^{3+}$ , лінії поглинання 1,94 та 3,26 еВ можна приписати поглинанню  $Yb^{2+}$  іона [6—7], полоса поглинання на 2,55 еВ може бути приписана  $F^+$ -центру [12]. Після відпалу на повітрі за 1300 °С протягом 15 год полос поглинання на 1,94; 2,59 та 3,26 еВ не спостерігається, в той час як поглинання іона  $Yb^{3+}$  не змінилося (рис. 2, б).

### Кінетика окислення іонів $\text{Yb}^{2+}$

Вивчення кінетики окислення іона  $\text{Yb}$  проводилося в спеціальній печі за трьох різних температур: 860, 890, 920 °С. Експеримент було виконано відповідно до наступних кроків. Зразок помістили у вакуумну піч та відкачали до тиску менш ніж 4 Па. Нагрівання та охолодження зразка проводилося за тиску в камері 4 Па. За даного тиску процеси перезарядки іонів  $\text{Yb}$  в кераміці майже припиняються.

Для підтвердження даного факту було проведено серію досліджень. Дані досліди показали, що величина концентрації іонів  $\text{Yb}^{2+}$  при нагріванні та охолодженні за тиску 4 Па змінюється лише в тисячних частках.

При досягненні потрібної температури процес окислення забезпечується шляхом заповнення камери атмосферою повітря. Через заданий проміжок часу камера відкачується до тиску 4 Па і зразок охолоджується. Для отримання наступної кінетичної точки зразок відпалювали за такої самої температури, але протягом іншого часу відповідно до процедури, описаної вище.

Було отримано набір спектрів поглинання зразків кераміки  $\text{YAG:Yb}$  після окислювального відпалу за трьох температур: 860, 890, 920 °С протягом різного часу. На рис. 3 показано спектри поглинання в діапазоні енергій від 1,5 до 4,0 еВ зразків кераміки  $\text{YAG:Yb}$ , які були відпалені за температури 890 °С протягом 10, 40, 160 та 760 хв.

Спектри були розкладені за допомогою програми FITYK 0.9.8 на Гаусіани.

Контроль за концентрацією іонів  $\text{Yb}^{2+}$  було здійснено через виміри параметру полоси поглинання, центр котрої знаходиться на 1,94 еВ (640 нм) [7]. Концентрація іонів  $\text{Yb}^{2+}$  розраховувалася за допомогою формули Смакули—Декстера (1) [13]:

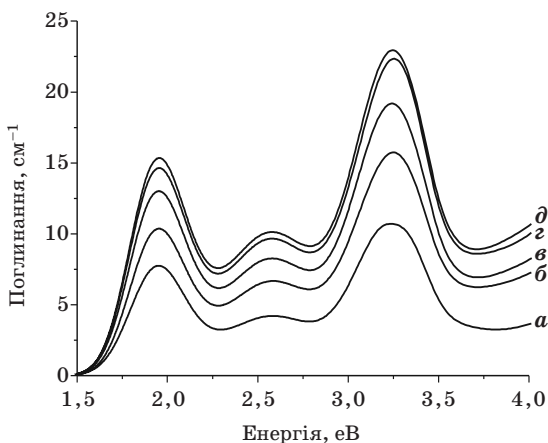


Рис. 3. Спектр поглинання кераміки  $\text{YAG:Yb}$  після окислювального відпалу за температури 890 °С без витримки (а), та протягом 10 (б), 40 (в), 160 (г), 760 хв (д)

$$n = 0,87 \cdot 10^{17} \frac{a_0}{(a_0^2 + 2)^2} \cdot \frac{\Delta E}{f} k_0, \quad (1)$$

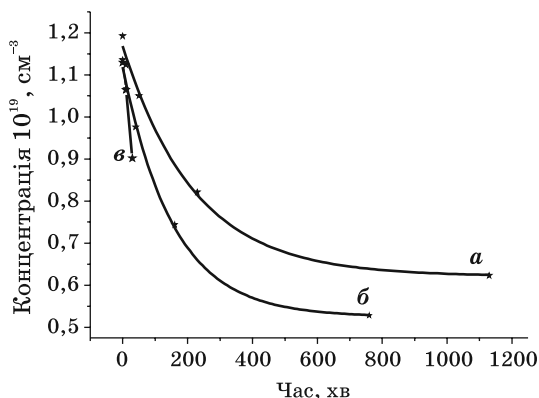


Рис. 4. Залежність концентрації іонів  $\text{Yb}^{2+}$  від часу окислювального відпалу за 860 (а), 890 (б) та 920 °С (в)

де  $n$  — концентрація поглинаючих центрів;  $a_0$  — коефіцієнт заломлення на максимумі полоси поглинання;  $a_0 - 1,82$ ,  $f$  — сила осцилятора;  $E$  — напівширина полоси поглинання;  $k_0$  — коефіцієнт поглинання в максимумі.

На рис. 4 зображено залежність концентрації іонів  $\text{Yb}^{2+}$  від часу відпалу за трьох температур: 860, 890, 920 °С.

## Обговорення результатів

Вакуумне спікання проводиться у відновлювальній атмосфері. Це призводить до формування двовалентних іонів  $\text{Yb}$ . Під час синтезу кисень випаровується з кераміки у молекулярному вигляді  $\text{O}_2$ . Це призводить до формування вакансій кисню ( $V''_O$ ) та двох електронів ( $e^-$ ). Ці електрони можуть захоплюватися вакансіями, формуючи  $F^+$ -центри, або відновлюють  $\text{Yb}^{3+}$ -іони до двовалентного стану:  $\text{Yb}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ .

У праці [7] для описання кінетики окислення іонів  $\text{Yb}^{2+}$  в монокристалах  $\text{YbAG}$  була використана лінійно-параболічна модель. Відповідно до даної моделі монокристал  $\text{YbAG}$  можна розділити на дві зони — окислена та відновлена. Концентрація  $\text{Yb}^{2+}$ -іонів в окисленому шарі близька до нуля, у відновленій області концентрація  $\text{Yb}^{2+}$  еквівалентна концентрації іонів у повністю відновленому зразку.

Процес окислення проходить у три стадії. На першій стадії йде процес поглинання кисню поверхнею та генерація дефектів, таких як дірки ( $h \bullet$ ). Наступна стадія включає дифузію кисневих дефектів через окислений шар кристалу до границі поділу окислений/відновлений шар. На третій стадії відбувається окислення іонів  $\text{Yb}^{2+}$ . Разом з окисленням іонів  $\text{Yb}^{2+}$  границя поділу

окислений/відновлений шар переміщується до центру кристалу. Швидкість процесу лімітується найменш повільною стадією. Дана модель не може бути використана для описання процесів окислення в полікристалічних матеріалах, адже згідно з нею границя поділу окислений/відновлений шар має плоску форму, у випадку з полікристалічними матеріалами — іншу (за рахунок малого розміру зерен). Проте стадії проходження процесу окислення для кераміки схожі з такими для монокристалів. На першій стадії окислення кисень з атмосфери проникає в кераміку через міжзеренну границю, а потім — в об'єм зерна. Інші стадії окислення мають однакову з монокристаллами природу взаємодії. Але поглинання кисню з границі зерна відрізняється через нижчий парціальний тиск кисню та більш гладку поверхню, котра близька до стану поверхні в епітаксійних плівках.

Поглинання кисню поверхнею кераміки призводить до генерації дірок ( $h\bullet$ ). Біля поверхні кераміки створюється їх надлишкова концентрація, що призводить до появи градієнту концентрації та, як наслідок, дифузії дірок з поверхні до об'єму кераміки. Дифузія дірок до об'єму супроводжується зворотною дифузією кисневих вакансій до поверхні. Дані дірки дифундують в об'єм зерна та окислюють іони  $Yb^{2+}$ , котрі змінюють свій стан з двовалентного на тривалентний [7]. Таким чином проходить реакція зміни зарядового стану іонів ітербію.

Дана реакція подібна до реакцій у твердій фазі, що описуються геометричною моделлю Яндера [14]. Цю модель було розроблено для визначення кінетики твердофазової реакції між двома частинками, які утворюють структуру ядро/оболонка і вступають у реакцію з утворенням шару продукту, який відокремлює вихідні частинки. У більшості випадків дифузійний масоперенос та хімічна взаємодія грають визначальну роль у кінетиці подібних реакцій. Для даного типу реакцій (у твердій фазі) концентрація речовин є константою, змінюється тільки кількість речовини, тому швидкість реакції є залежністю від часу константи  $a$  (т. з. «ступінь перетворення»):

$$a = \frac{V_0 - V_t}{V_0}, \quad (2)$$

де  $V_0$  — початкова та  $V_t$  — величина речовини при  $t$ .

Модель Яндера складається з двох типів рівнянь. Перше рівняння описує реакції, лімітовані процесами дифузійної природи (3); інше рівняння — для опису реакцій, лімітованих процесами кінетичної природи (4) [14]:

$$\left[ 1 - (1 - a)^{1/3} \right]^2 = \frac{2D}{r_0^2} t = k_y t, \quad (3)$$

$$\left[ 1 - (1 - a)^{1/3} \right] = \frac{k}{r_0} t, \quad (4)$$

де  $D$  — коефіцієнт дифузії;  $r_0$  — радіус частинки в початковий момент часу  $t_0$ ;  $k_y$  — константа Яндера.

Рівняння (3) та (4) були використані для розрахунку константи Яндера для окислювальних процесів у зразках кераміки

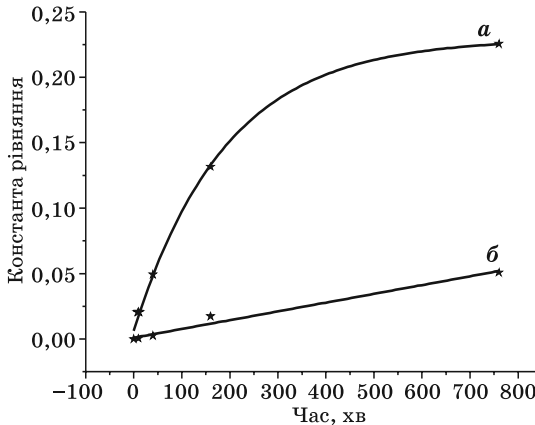


Рис. 5. Залежність зниження ступеня перетворення  $[1 - (1 - \alpha^{1/3})]$  (а) і  $[1 - (1 - \alpha^{1/3})]^2$  (б) від часу окислювального відпалу за температури 890 °C

YAG:Yb для реакцій, що підпорядковуються процесам кінетичної (рис. 5, а) та дифузійної (рис. 5, б) природи. Із даного графіка чітко видно, що процес зміни валентного стану іонів  $Yb^{2+}$  в кераміках YAG:Yb лімітовано процесами дифузійної природи, а саме — дифузією кисневих вакансій.

Для розрахунку енергії активації процесу перезарядки іонів  $Yb^{2+}$  в кераміках YAG:Yb було визначено константу Яндера для трьох температур: 860, 890, 920 °C. Її було визначено із нахилу кривої залежності концентрації іонів  $Yb^{2+}$  від часу. Побудовано залежність логарифму константи Яндера від температури. З даного графіка була визначена енергія активації. Дана величина склала  $(1,54 \pm 0,46)$  еВ. Ця величина лише трохи більша за аналогічне значення енергії активації, обчисленої для монокристалу (1,43 еВ) [7]. Однозначної відповіді на питання, чому існує така відмінність, сьогодні ми дати не можемо. Тому планується проведення порівняльних досліджень перезарядки іонів ітербію в монокристалі та кераміці в рамках одного експерименту.

Для розрахунку енергії активації

Ми вважаємо, що головною причиною такої відмінності є відмінності у внутрішній будові кераміки та монокристалу, а саме, у відмінності у значенні парціального тиску біля поверхні монокристалу та біля зерна кераміки.



## Висновки

Кераміку YAG:Yb було синтезовано методом реакційного спікання у вакуумі за високих температур. У кераміці були виявлені три полоси поглинання, котрі зникають під час окислювального відпалу, відповідають за Yb<sup>2+</sup>-іони та F<sup>+</sup>-центри, в той час як смуга поглинання Yb<sup>3+</sup> залишається незмінною під час такого відпалу. Було визначено залежність зміни концентрації іонів Yb<sup>2+</sup> з часом для трьох температур: 860, 890 та 920 °C. Кінетика перезарядження іонів Yb в кераміці YAG описується за допомогою геометричної моделі Яндера та лімітується дифузиею кисню через зразок. Значення величини енергії активації процесу окислення іонів Yb — 1,54 еВ, що дещо вище, ніж у монокристалах. Причина відмінності у швидкості протікання реакції окислення іонів Yb<sup>2+</sup> для монокристала та кераміки може полягати у відмінності їхньої внутрішньої будови, що призводить до різниці в показниках парціального тиску кисню біля поверхні монокристалу та біля зерна у кераміці.

## Подяка

Дана робота виконана за підтримки гранту УНТЦ №5966 та проекту № 0113U003231 програми фундаментальних досліджень «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» НАН України.

## Бібліографічний список

1. Laser demonstration of Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YbAG) and materials properties of highly doped Yb:YAG / F. D. Patel, E. C. Honea, J. Speth [etc.] // *Quantum Electronics*. — 2001. — Vol. 37, № 1. — P. 135—144.
2. High-average-power 1-μm performance and frequency conversion of a diode-end-pumped Yb:YAG laser / C. Bibeau, R. J. Beach, S. C. Mitchell [etc.] // *Quantum Electronics*. — 1998. — Vol. 34, № 10. — P. 2010—2019.
3. Scalable concept for diode-pumped high-power solid-state lasers / A. Giesen, H. Hügel, A. Voss [etc.] // *Applied Physics B*. — 1994. — Vol. 58, № 5. — P. 365—372.
4. Fan T. Y. Heat generation in Nd:YAG and Yb:YAG / T. Y. Fan // *Quantum Electronics*. — 1993. — Vol. 29, № 6. — P. 1457—1459.
5. Wood D. L. Energy levels of Yb<sup>3+</sup> in garnets / D. L. Wood // *The Journal of Chemical Physics*. — 1963. — Vol. 39, № 7. — P. 1671—1673.
6. Yang P. Concentration quenching in Yb:YAG / P. Yang, P. Deng, Z. Yin // *Journal of Luminescence*. — 2002. — Vol. 97, № 1. — P. 51—54.
7. Kreye M. An optical in-situ study of the re-oxidation kinetics of mixed valent Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> / M. Kreye, K. D. Becker // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2003. — Iss. 5, № 11. — P. 2283—2290.



8. Процеси перезарядження йонів  $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{2+}$  в епітаксійних плівках  $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  під час високотемпературних відпалів / [Н. В. Мартинюк, О. А. Бурий, С. Б. Убізський, І. І. Сиворотка] // Вісник Нац. ун-ту «Львівська політехніка», серія «Електроніка». — 2013. — № 764. — С. 119—128.

9. Multilayer YAG/Yb:YAG composite ceramic laser / K. Yang, X. Ba, J. Li [etc.] // Selected Topics in Quantum Electronics. — 2015. — Vol. 21, № 1. — P. 168—172.

10. Phase formation and densification peculiarities of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$  during reactive sintering / R. P. Yavetskiy, V. N. Baumer, D. Yu. Kosyanov [etc.] // Journal of Crystal Growth. — 2014. — Vol. 401. — P. 839—843.

11. Fabrication and characterization of 1—4 at. %  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  laser ceramics by solid-state reactive sintering / V. N. Baumer, A. G. Doroshenko, D. Yu. Kosyanov [etc.] // Proc. Int. Conf. Oxide Materials for Electronic Engineering — Fabrication, Properties and Applications (OMEE-2014). — 26—30 May 2014: Book of Conference Proceedings. — Lviv, Ukraine. — P. 129—130.

12. Ab initio study of a charged vacancy in yttrium aluminum garnet ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) / J. Chen, T. C. Lu, Y. Xu [etc.] // Physica B (Condensed Matter) — 2008. — Vol. 20, iss. 32. — Article id. 325212, 6 pp.

13. *Dexter D. L.* Absorption of light by atoms in solids / D. L. Dexter // Phys. Rev. — 1956. — Vol. 101, Iss. 1. — P. 48—55.

14. *Carter R. E.* Kinetic Model for Solid-State Reactions / R. E. Carter // J. Chem. Phys. — 1961. — Vol. 34. — P. 2010—2015.

*Рецензент канд. техн. наук Варганов В. В.*