

00

Особенности импульсной катодолюминесценции керамик на основе иттрий-алюминиевого граната и оксида иттрия, активированных иттербием

© А.С. Макарова¹, В.И. Соломонов¹, В.А. Пустоваров², В.В. Осипов¹

¹ Институт электрофизики УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

e-mail: anniebubnova@mail.ru, e-mail: plasma@iep.uran.ru

Поступила в редакцию 22.05.2026 г.

В окончательной редакции 15.06.2026 г.

Принята к публикации 30.06.2026 г.

Исследована кинетика импульсной катодолюминесценции синтезированных из нанопорошков керамических образцов иттрий-алюминиевого граната и оксида иттрия, активированных иттербием (Yb:YAG и Yb:Y₂O₃). Для керамик на основе оксида иттрия исследовано влияние просветляющих методов горячего изостатического прессования (образцы Yb:Y₂O₃-ГИП) и введения спекающей добавки оксида циркония (образцы Yb:Y₂O₃-Zr) на спектральные и кинетические характеристики. Описана природа линий люминесценции. В керамиках Yb:YAG и Yb:Y₂O₃-Zr зарегистрирована фосфоресценция на полосе излучения ионов Yb³⁺ в минутном диапазоне. Показаны возможные пути миграции энергии, обуславливающие проявление длительного ИК-высвечивания керамических образцов.

Ключевые слова: импульсная катодолюминесценция, кинетика затухания, Yb³⁺, собственные дефекты, фосфоресценция.

DOI: 10.61011/OS.2026.10.63932.32-26

Введение

В последнее время большое внимание уделяется высокопрозрачным активированным керамкам, являющимся перспективной заменой лазерным монокристаллам. При синтезе керамик требуются более низкие температуры обработки и спекания по сравнению с температурой плавления материала монокристаллов. Кроме того, благодаря более контролируемому процессу легирования ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), возможно достижение более однородного распределения примеси в матрице основного вещества и введение более высоких их концентраций [1,2]. Однако производство керамик является многостадийным процессом. Это, наряду с использованием исходного сырья неидеальной чистоты, может привести к образованию примесных и собственных дефектов кристаллической решетки, в частности центров окраски. Все это стимулирует развитие каналов оптических потерь в керамических элементах, что негативно сказывается на генерационных характеристиках кристаллов. Для обнаружения таких дефектов и выяснения их природы широко используются спектральные методы анализа наряду с кинетическими измерениями, обладающие высокой степенью информативности [3–5].

Настоящая работа посвящена исследованию люминесцентных свойств керамик активированных иттербием иттрий-алюминиевого граната (Yb:YAG или Yb:Y₃Al₅O₁₂) и оксида иттрия (Yb:Y₂O₃), синтези-

рованных из порошков с наноразмерными частицами (нанопорошков). Ионы Yb³⁺ имеют простую энергетическую структуру, состоящую из двух энергетических уровней ²F_{5/2} (верхний) и ²F_{7/2} (нижний), и демонстрируют сложноструктурированную полосу люминесценции в области 900–1150 nm. Простота структуры энергетических уровней, сильное штарковское расщепление 4f-уровней, широкая полоса поглощения и миллисекундное время жизни иона Yb³⁺ в возбужденном состоянии [6,7] делает активированные им кристаллы эффективными для использования в качестве активных элементов мощных ИК-лазеров с оптической накачкой.

Однако при облучении ионизирующим излучением помимо ИК-полосы иона Yb³⁺ наблюдаются дополнительные полосы более коротковолновой люминесценции. В частности, при облучении электронными пучками, синхротронным и рентгеновским излучением кристаллы Yb:YAG и Yb:Y₂O₃ демонстрируют широкополосное излучение с максимумами в области 250–580 nm с временем затухания порядка десятков наносекунд. Наблюдаемые полосы относят к люминесценции с переносом заряда (ЛПЗ) с состояния, образованного при переходе дырки с ионов Yb³⁺ на кислород [8–14], внутрицентровым 5d–4f переходам иона Yb²⁺ [9], свечению F-центров [15] и рекомбинационному излучению Yb²⁺–F⁺-комплексов [16,17] и экситонов, локализованных на собственных дефектах кристаллической решетки [15,18,19]. Стоит отметить, что при оптической

накачке керамик [20] и монокристаллов [21] Yb:YAG , синтезированных в восстановительной среде, фотолюминесценция образцов на $5d-4f$ -переходах иона Yb^{2+} отсутствовала, что объяснялось расположением самого низкого излучательного $5d$ -уровня иона Yb^{2+} выше дна зоны проводимости, т.е. возбуждение в полосы $f-d$ -перехода приводит к ионизации этого иона.

При облучении керамик Yb:YAG наносекундными пучками электронов с энергией 180 keV [15,17,22] и при облучении пучками ионов H^+ с энергией 2 MeV недопированных монокристаллов YAG с малым содержанием неконтролируемой примеси ионов иттербия [23] были зарегистрированы спектры излучения, демонстрирующие серии узких линий в видимой области спектра, предположительно связанные с излучением иона Yb^{2+} на $5d-6s$ переходе. В керамических образцах $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$ также наблюдалась серия узких полос в видимой области спектра, которая была приписана излучению радикала $\text{Y}=\text{O}$ [15].

Стоит отметить, что присутствие комплексов $\text{Yb}^{2+}-\text{F}^+$ приводит к появлению в спектрах поглощения Yb:YAG полос с тремя максимумами при 269–280, 365–383 и 630–654 nm и, как следствие, окрашиванию кристаллов в зеленый цвет [2,22,24]. Насколько нам известно, в видимой области у кристаллов $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$ поглощение не зарегистрировано и окрашивание после облучения источниками разного типа не наблюдалось.

Таким образом, видно, что в иттербий-содержащих твердотельных материалах, в частности в керамиках, возникают различные оптические центры, способные влиять на эффективность работы лазерных кристаллов на их основе. Поэтому целью данной работы является определение оптических свойств синтезируемых из нанопорошков керамик Yb:YAG и $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$ и возможных каналов передачи энергии между центрами в них с помощью спектральных и кинетических исследований, проявляющихся при облучении материалов электронным пучком наносекундной длительности. Кроме того в работе исследуется влияние методов обработки керамики $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$, а именно горячего изостатического прессования (ГИП) и введения спекающей добавки ZrO_2 , на спектральные и кинетические характеристики материала. Такие методы обработки используются с целью повышения коэффициента пропускания керамик.

Образцы и экспериментальная аппаратура

Образцы и условия их синтеза

В качестве объектов исследования использовались прозрачные керамические образцы составов $\text{Yb}_{0.15}\text{Y}_{2.85}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Yb:YAG), $\text{Yb}_{0.1}\text{Y}_{1.9}\text{O}_3$ ($\text{Yb:Y}_2\text{O}_3\text{-X}$ и $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3\text{-ГИП}$) и $\text{Yb}_{0.1}\text{Y}_{1.9}\text{O}_3 + 5 \text{ mol.}\% \text{ ZrO}_2$ ($\text{Yb:Y}_2\text{O}_3\text{-Zr}$) с содержанием оксида иттербия 5 mol.%. В скобках указаны краткие обозначения

названий образцов, используемые далее в тексте. Керамики были изготовлены из нанопорошков в ИЭФ УрО РАН по методике, описанной в [25,26]. После предварительного обжига при температуре 800–900 °C в течение 3 h компакта, спрессованного из нанопорошка в одноосном прессе при давлении 200 МПа, образцы керамики Yb:YAG спекались в вакуумной печи при температуре 1780 °C в течение 20 h, а образцы керамики $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$ спекались при разных условиях для изучения влияния дефектной структуры на спектры и кинетику люминесценции. Одна группа образцов оксида ($\text{Yb:Y}_2\text{O}_3\text{-X}$) спекалась в вакуумной печи при температуре 1780 °C в течение 20 h, а другая группа образцов ($\text{Yb:Y}_2\text{O}_3\text{-ГИП}$) была приготовлена с использованием ГИП при температуре 1500 °C в течение 2 h после предварительного спекания в вакууме при температуре 1400 °C в течение 1 h. Группа образцов $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3\text{-Zr}$ синтезировалась с добавлением оксида циркония содержанием 5 mol.% в качестве спекающей добавки, ингибирующей рост кристаллитов и повышающей плотность керамик [27]. Данная керамика спекалась в вакуумной печи при температуре 1750 °C в течение 5 h. После спекания все образцы керамики подвергались просветляющему отжигу на воздухе при температуре 1200–1400 °C в течение 2–10 h.

По данным рентгенофазового анализа, проведенного на дифрактометре D8 Discover, керамические образцы представляли собой твердые растворы иттербия в иттрий-алюминиевом гранате и в кубическом оксиде иттрия, а образцы $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3\text{-Zr}$ — твердый раствор иттербия и циркония в оксиде иттрия кубической фазы. Для сравнения люминесцентных параметров по той же методике были изготовлены не активированные иттербием керамические образцы иттрий-алюминиевого граната (YAG) и оксида иттрия кубической сингонии: без (Y_2O_3) и с добавкой оксида циркония ($\text{Y}_2\text{O}_3 + 5 \text{ mol.}\% \text{ ZrO}_2$). Для большей наглядности условия температурной обработки всех исследуемых образцов представлены в табл. 1.

Также в табл. 1 приведены значения коэффициента пропускания образцов, измеренные при 700 nm. Спектры пропускания керамик зарегистрированы на спектрофотометре Shimadzu UV-1700 в диапазоне 200–1100 nm при шаге дискретизации 1 nm. Из таблицы видно, что обработка керамик $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$ и Y_2O_3 методами ГИП и введения спекающей добавки почти в равной степени привела к увеличению коэффициента пропускания образцов.

Экспериментальная аппаратура для регистрации импульсной катодолюминесценции

Импульсную катодолюминесценцию (ИКЛ) возбуждали и исследовали на установке КЛАВИ [28]. Перед исследованием образцы не подвергали специальной обработке и облучали в воздухе электронным пучком

Таблица 1. Условия термической обработки переделов нанопорошков, необходимых для синтеза оптических керамик

№	Образец	Химический состав	Обжиг компакта в воздухе	Спекание в вакууме	ГИП в аргоне	Просветляющий обжиг керамики в воздухе	Коэффициент пропускания при 700 nm, %
1	Yb:YAG	Yb _{0.15} Y _{2.85} Al ₅ O ₁₂	800 °C 3 h	1780 °C 20 h	—	1300 °C 10 h	73.9
2	Yb:Y ₂ O ₃ -X	Yb _{0.1} Y _{1.9} O ₃	800 °C 3 h	1780 °C 20 h	—	1300 °C 5 h	12.4
3	Yb:Y ₂ O ₃ -ГИП	Yb _{0.1} Y _{1.9} O ₃	800 °C 3 h	1400 °C 1 h	1500 °C 2 h	1200 °C 10 h	75.9
4	Yb:Y ₂ O ₃ -Zr	Yb _{0.1} Y _{1.9} O ₃ +5 mol.%ZrO ₂	900 °C 3 h	1750 °C 5 h	—	1400 °C 2 h	76.9
5	YAG	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	800 °C 3 h	1780 °C 20 h	—	1300 °C 5 h	72.8
6	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	800 °C 3 h	1780 °C 20 h	—	1400 °C 2 h	44.8
7	Y ₂ O ₃ -Zr	Y ₂ O ₃ +5 mol.% ZrO ₂	800 °C 3 h	1780 °C 20 h	—	1400 °C 2 h	75.6

длительностью 2 ns при плотности тока 130 A/cm², средней энергии электронов 170 keV и флюенсе частиц 1.6 · 10¹² см⁻². Обзорный интегральный по времени спектр свечения в диапазоне 350–1050 nm регистрировался двумя многоканальными фотоприемниками при экспозиции 50 ms в спектральных диапазонах 350–870 и 870–1050 nm. Спектральная информация усреднялась по 40 импульсам. При этом стабильность амплитудных параметров спектра ИКЛ керамики составляла не менее 90 %. Погрешность измерения длины волны не превышала ±0.5 nm.

Для изучения кинетики полос люминесценции поток излучения от образца посредством многожильного световода выводился на спектрометрический комплекс производства ООО „ОКБ СПЕКТР“ (Санкт-Петербург) на базе монохроматора МДР-41 и фотоумножителей ФЭУ-100 (рабочий диапазон 200–800 nm) и ФЭУ-62 (рабочий диапазон 400–1200 nm). Абсолютная погрешность выставления длины волны была не хуже 0.3 nm, при этом ширина аппаратной функции системы составляла 4 nm для области 400–700 nm и 5 nm для области 700–1200 nm. Сигнал с ФЭУ передавался на осциллограф Keysight DSOX2014A. Все измерения проводились в воздухе при комнатной температуре образцов.

Методика измерения кинетических кривых

Кинетика полос ИКЛ регистрировалась при использовании токового режима ФЭУ без согласования с нагрузкой, подробно описанного в [29]. При этом регистрировался сигнал U_R , поступающий с ФЭУ посредством коаксиального кабеля на входное сопротивление

$R = 1 \text{ M}\Omega$ цифрового осциллографа

$$U_R = R \frac{\exp(-t/\tau_a)}{\tau_a} \int_0^t I_p(t') \exp(t'/\tau_a) dt'. \quad (1)$$

По существу этот сигнал представляет собой свертку фототока ФЭУ (I_p) с аппаратной функцией измерительной цепи с характерным временем $\tau_a = RC$, где C — электрическая емкость измерительной цепи ФЭУ, включающая емкость кабеля и паразитную емкость цепи. Далее проводилась численная деконволюция этого сигнала

$$I_p = \frac{\tau_a}{R} \left(\frac{dU_R}{dt} + \frac{U_R}{\tau_a} \right), \quad (2)$$

а также аппроксимация полученных кривых деконволюции экспоненциальными и гиперболическими функциями. При этих операциях использовались осциллограммы, временной интервал дискретизации которых был меньше значений полученных характерных времен. В качестве погрешности измерения характерного времени принимался статистический разброс его величины при регистрации кинетики полосы люминесценции одного и того же образца при 3 измерениях.

Результаты и их обсуждение

Спектры импульсной катодолюминесценции

Характерные спектры импульсной катодолюминесценции исследуемых образцов Yb:YAG и Yb:Y₂O₃-X, зарегистрированные в интегральном по времени режиме, приведены на рис. 1. Данные спектры получены путем соединения двух диапазонов регистрации по шкале длин

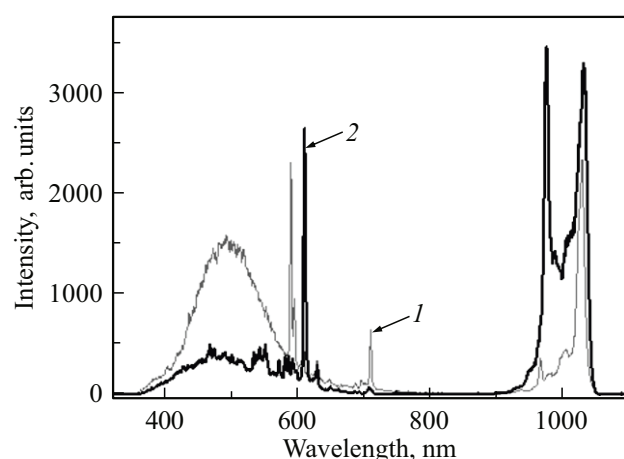


Рис. 1. Обзорные спектры импульсной катодолюминесценции керамических образцов Yb:YAG (1) и Yb:Y₂O₃-X (2).

волн при ее значении 870 nm. Корреляции интенсивности полос между диапазонами не проводилось.

В керамике Yb:YAG в ближнем инфракрасном диапазоне спектра люминесценции (рис. 1, кривая 1) присутствуют спектральные линии при 968.3 и 1029.3 nm, соответствующие энергетической структуре трехвалентного иона иттербия [6], но так же, как в [17,22,30], проявляются линии при 979.0 и 1005.0 nm, не вписывающиеся в структуру излучения трехвалентного иона иттербия [6]. В видимой области проявляется широкая полоса с центром при ~495 nm и серия узких спектральных линий при 591.0, 596.2, 609.4, 630.7, 649.2, 689.0, 696.4 и 710.0 nm, природа которых в керамиках Yb:YAG однозначно не установлена.

В спектрах керамических образцов Yb:Y₂O₃-X в инфракрасной области наблюдается сильное излучение при 976.6 и 1031.2 nm, соответствующее энергетической структуре трехзарядного иона иттербия в оксиде иттрия [22]. В спектре дополнительно проявляются широкая полоса с максимумом около 480 nm и сложно-структурированные полосы, состоящие из узких линий, из которых в явном виде выделяются линии при 543.3, 551.1, 572.5, 581.8, 586.8, 592.5, 611.0, 630.1, 649.8, 707.9 и 712.7 nm.

Измеренные в видимом диапазоне характерные спектры импульсной катодолюминесценции исследуемых образцов оксида иттрия и иттрий-алюминиевого граната, допированных и синтезированных без добавок, представлены на рис. 2. Среди керамик на основе оксида иттрия наиболее интенсивное свечение наблюдается у нелегированного образца Y₂O₃-X, состоящее из широкой полосы с максимумом в синей области (~480 nm) и наиболее интенсивной узкой линии при 572.5 nm (рис. 2, а, кривая 3). Добавка оксида иттербия привела к уменьшению интенсивности и уширению синей широкой полосы, ингибированию линии при 572.5 nm и проявлению люминесценции на группах линий с наиболее интенсивными из них при 551.1 и 611.0 nm (рис. 2, а,

кривая 1). При этом обработка керамик Yb:Y₂O₃ методом ГИП привела к увеличению интенсивности люминесценции без качественных изменений в структуре полос ИКЛ (рис. 2, а, кривая 2). Введение спекающей добавки оксида циркония привело к исчезновению узких линий и смещению максимума широкой полосы в область при 500 nm (рис. 2, б, кривые 4 и 5).

Ранее в работе [31] было обнаружено, что в керамиках Y₂O₃ + ZrO₂ и Yb:Y₂O₃ + ZrO₂ после облучения пучками электронов проявилась дополнительная полоса поглощения с максимумом около 487 nm, тогда как в керамиках Yb:Y₂O₃ без добавления спекающей добавки такой эффект от облучения отсутствовал. Наряду с появлением дополнительной полосы поглощения, керамики с добавкой оксида циркония после облучения приобретали окраску, насыщенность цвета которой спадала с течением времени до полного восстановления изначальной прозрачности. Полоса поглощения при 487 nm однозначно связана с присутствием в керамиках ионов циркония и, возможно, кислородных вакансий и межузельных атомов кислорода, которые образуются для компенсации заряда вокруг гетеровалентных катионов [32].

В работе [33] после облучения керамик состава (Y_{0.94}Yb_{0.05}Zr_{0.01})₂O₃ лазерным излучением с $\lambda=940$ nm также наблюдали широкую полосу поглощения 400–700 nm с максимумом около 480 nm. Авторы работы приписали ее поглощению иона Zr³⁺, сформированного в результате захвата электрона ионом Zr⁴⁺, окруженного семью ионами кислорода. Кроме того, в результате облучения возможно формирование центров окраски F-типа, когда вакансии кислорода захватывают 1 или 2 электрона. В оксиде алюминия полоса поглощения при 490 nm приписывается F₂²⁺-центру [34]. Такие центры могут возникать и в кристаллической решетке Y₂O₃ кубической фазы, содержащей цирконий. Возможно, в нашем случае цирконий и вакансии кислорода могут являться ловушками для вторичных электронов, тем самым временно изменяя спектр поглощения керамик Y₂O₃-Zr и Yb:Y₂O₃-Zr.

Для керамики Yb:Y₂O₃-Zr изменения в форме широкой полосы ИКЛ, в частности сдвиг положения максимума в длинноволновую область (рис. 2, б, кривая 4), и наблюдаемое уменьшение ее интенсивности (интенсивность люминесценции керамик Yb:Y₂O₃-X примерно на порядок больше, чем для керамик Yb:Y₂O₃-Zr), может являться результатом перепоглощения излучения на широкой полосе 487 nm.

Для керамик на основе иттрий-алюминиевого граната в видимой области спектра ИКЛ характерно наличие широкой полосы, причем для не активированного иттербием образца YAG максимум полосы (460 nm) смещен относительно максимума полосы ИКЛ образцов с добавкой иттербия (495 nm). Замечено, что после облучения электронами в образце YAG наблюдается длительное синее послесвечение. Полоса послесвечения, зарегистрированная через 5 s после облучения электронами при интегральном режиме фотоприемника и усреднении

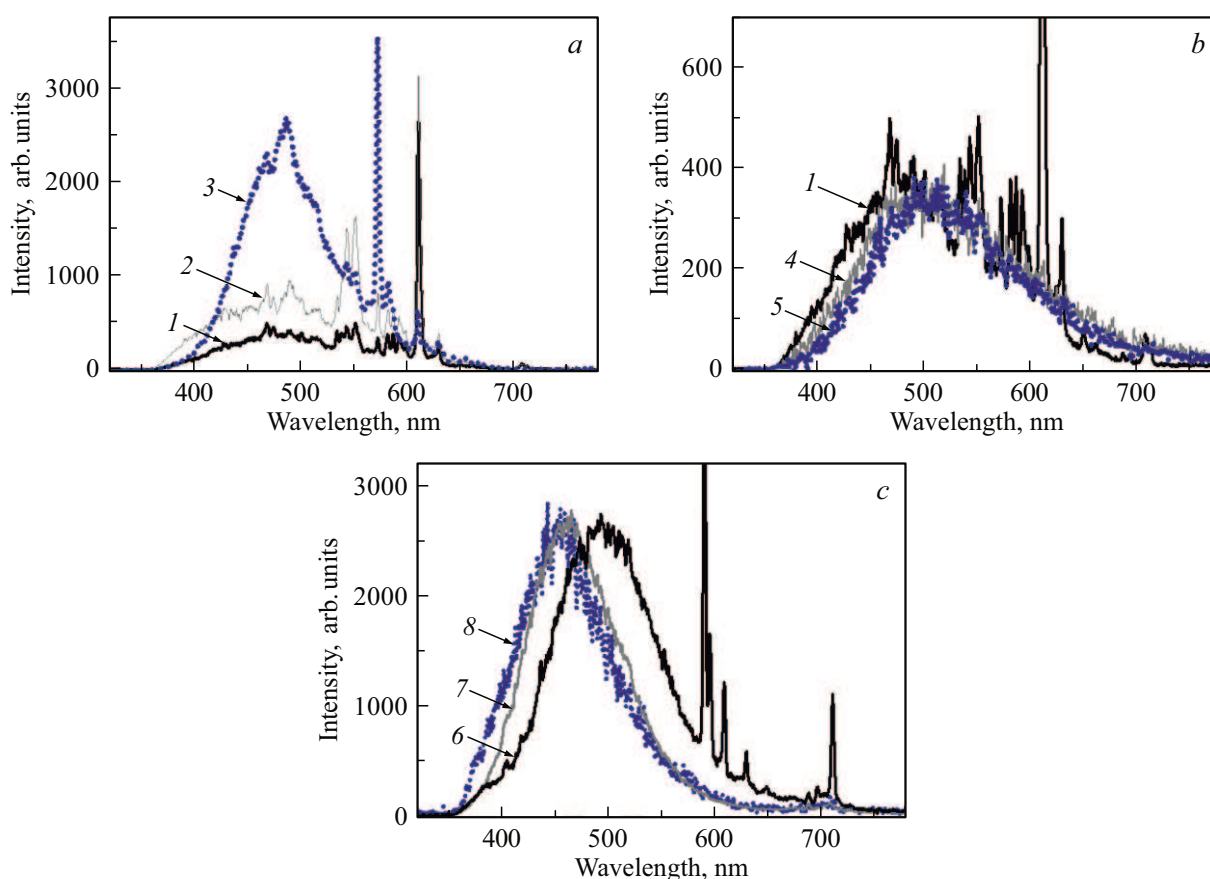


Рис. 2. Обзорные спектры ИКЛ керамических образцов активированного иттербием и „чистого“ оксида иттрия и иттрий-алюминиевого граната в видимой области спектра: *a* — образцы без добавления ZrO_2 : $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-X}$ (кривая 1), $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ГИП}$ (кривая 2) и Y_2O_3 (кривая 3); *b* — образцы с добавлением ZrO_2 : $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Zr}$ (кривая 4) и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Zr}$ (кривая 5), а также $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-X}$ (кривая 1) для сравнения; *c* — образцы $\text{Yb}:\text{YAG}$ (кривая 6) и YAG (кривая 7 — спектр, зарегистрированный во время облучения; кривая 8 — спектр фосфоресценции, зарегистрированный через 5 s после облучения). Спектры на рисунке *b* и *c* нормированы по максимуму широкой полосы.

сигнала по 10 импульсам, представлена на рис. 2, *c*, кривая 8. Значение длины волны в максимуме полосы послесвечения составило 450 nm. Из этого можно заключить, что в керамиках YAG есть как минимум два излучательных центра, один из которых способен длительное время находиться в возбужденном состоянии.

Также в спектрах ИКЛ-керамики YAG зарегистрирована полоса излучения примесных ионов Cr^{3+} с узкой линией при 688.5 nm, представляющей суперпозицию двух R -линий хрома при 687.7 и 688.7 nm [35].

Стоит отметить, что в спектрах пропускания образцов $\text{Yb}:\text{YAG}$ и YAG после их облучения дополнительных полос поглощения не обнаружено.

Кинетика импульсной катодолюминесценции

В силу отличительных особенностей спектров ИКЛ-образцов для кинетических исследований были отобраны полосы и линии с целью идентификации ответственных за них центров люминесценции. У керамик $\text{Yb}:\text{YAG}$ кинетические кривые измерялись при 460 nm,

на коротковолновом плече широкой полосы 495 nm, и в максимумах узких линий при 591.0, 596.2, 609.4, 630.7, 689.0, 696.4 и 710.0 nm. Линия 649.2 nm не исследовалась из-за своей низкой интенсивности. У керамик $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ с добавлением и без оксида циркония кинетические кривые измерялись при 425 nm, на коротковолновом плече широкой полосы с максимумом при 480–500 nm, и на узких линиях 551.1, 572.5, 611.0 nm. Измерение кинетики широкой полосы не в ее максимуме проводилось с целью избегания наложения кинетики люминесценции в узких линиях.

Рассмотрим поведение интенсивностей полос ИКЛ, выбранных для анализа и зарегистрированных в исследуемых иттербийсодержащих керамиках. Характерные кривые поведения фототоков (2) полос ИКЛ для $\text{Yb}:\text{YAG}$ приведены на рис. 3, *a*, а для $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-X}$ и $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Zr}$ — на рис. 3, *b*. Кинетика полос ИКЛ-образцов $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ГИП}$ идентична измеренной в керамиках $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-X}$, поэтому не приведена на рисунке.

Видимый диапазон. Кинетические кривые, измеренные на коротковолновых плечах широких полос ИКЛ у

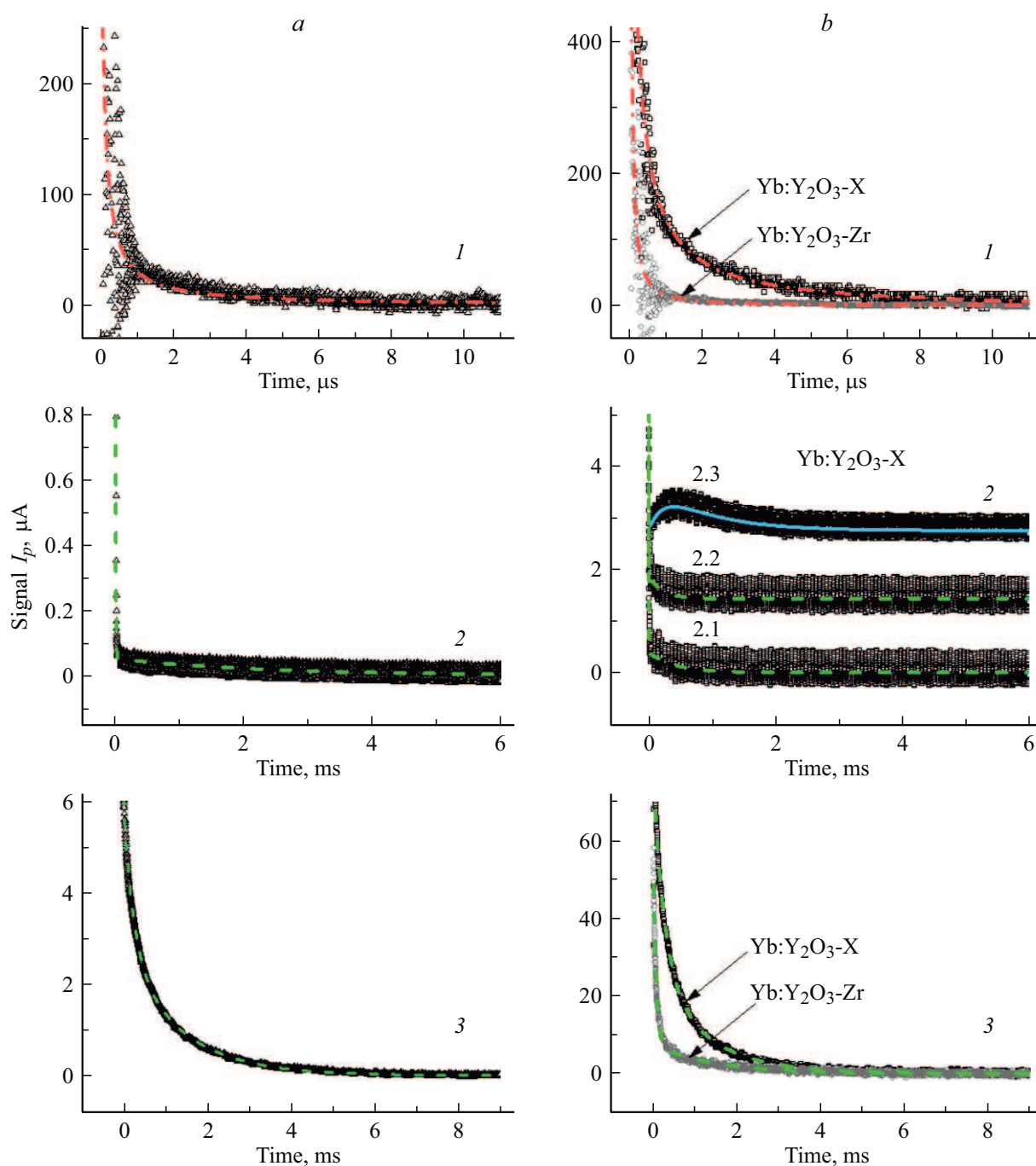


Рис. 3. Характерная кинетика люминесценции на спектральных полосах образцов (a) Yb:YAG (*I* — измерение при 460 nm на коротковолновом плече полосы при 495 nm, 2 — линия при 591.0 nm и 3 — линия при 1029.3 nm) и (b) Yb:Y₂O₃-X и Yb:Y₂O₃-Zr (*I* — измерение при 425 nm на коротковолновом плече широкой полосы, 2 — спектральные линии центров при 551.1 (кривая 2.1), 572.5 (кривые 2.2) и 611.0 nm (кривая 2.3), 3 — полоса при 1031.2 nm). Цветными линиями показан результат аппроксимации экспериментальных кривых: штрих-пунктирной розовой — функцией (3), штриховой зеленой — функцией (4) и сплошной синей — функцией (5).

образцов, в первом приближении описываются гиперболической функцией

$$I_p = I_0(1 + t/\tau)^{-n}, \quad (3)$$

где I_0 — интенсивность люминесценции в момент прекращения возбуждения, τ — характерное время

затухания люминесценции, обусловленной рекомбинацией электронных и дырочных центров, генерируемых в веществе электронным пучком; $1 \leq n \leq 2$ — показатель степени, зависящий от типа ловушек носителей заряда, количества этих типов и их концентрации. Широкая полоса ИКЛ с максимумом при 480–500 nm с гипербо-

лическим законом спада наблюдается во всех образцах иттербийсодержащей керамики YAG и Y_2O_3 . Так для керамик Yb:YAG, Yb:Y $_2$ O $_3$ -X и Yb:Y $_2$ O $_3$ -Zr параметры τ и n , соответственно, составили 50 ns и 1, 60 ns и 1, 12 ns и 1.3. После облучения пучками электронов номинально чистых керамических образцов YAG в течение нескольких минут наблюдается их фосфоресценция синего цвета. Ее спад описывается гиперболическим законом затухания (3) с характерным временем около 1 ms и показателем степени 1. В керамиках Y $_2$ O $_3$ в кинетической кривой, измеренной на широкой полосе люминесценции при 425 nm, в диапазоне 1–70 μ s доминирует моноэкспоненциальный спад с характерным временем 6.6 μ s.

Видно, что влияние примесей сводится к ослаблению широкой полосы и уменьшению ее характерного времени спада за счет перекачки энергии возбуждения на дефекты, сформированные в присутствии добавок. При этом вследствие гиперболического характера затухания наблюдаемая люминесценция относится к рекомбинационному типу. В иттербийсодержащих керамиках в этой области может осуществляться рекомбинация электронно-дырочных пар, представляющих Yb $^{2+}$ –F $^{+}$ -комплексы [16,17], или ЛПЗ с участием образованного электронным пучком Yb $^{2+}$ [8,9,14], что тоже представляет собой рекомбинационный процесс. Вследствие присутствия таких излучательных центров наблюдается уширение полосы ИКЛ-керамик Yb:Y $_2$ O $_3$ по сравнению с полосой неактивированной керамики Y $_2$ O $_3$ и существенное несоответствие длин волн максимумов полос в образцах Yb:YAG и YAG.

В керамике Yb:YAG характерная кинетическая кривая ИКЛ узких линий 591.0, 596.2, 609.4, 630.7, 689.0, 696.4 и 710.0 nm представлена на рис. 3, а (кривая 2), и их затухание описывается суммой двух экспоненциальных функций

$$I_p = I_1 \exp(-t/\tau_{d1}) + I_2 \exp(-t/\tau_{d2}). \quad (4)$$

Для линий при 591.0, 596.2, 609.4, 630.7 и 710.0 nm характерные времена спада $\tau_{d1} = 3.7 \pm 1.5 \mu$ s и $\tau_{d2} = 2.26 \pm 0.11$ ms совпадают в указанном диапазоне погрешностей измерений. Это указывает на то, что они излучаются на переходах с одного и того же верхнего уровня. Спад кинетических кривых линий при 689.0 и 696.4 nm происходит с другими характерными временами: $\tau_{d1} = 6.0 \pm 2.8 \mu$ s и $\tau_{d2} = 1.3 \pm 0.1$ ms для 689.0 nm и $\tau_{d1} = 6.0 \pm 2.8 \mu$ s и $\tau_{d2} = 1.7 \pm 0.4$ ms для 696.4 nm. Присутствие двух различающихся на три порядка характерных времени τ_{d1} и τ_{d2} всех линий объясняется наличием двух каналов девозбуждения излучательного уровня. Присутствие τ_{d1} порядка единиц микросекунд также может быть связано с наложением кинетической кривой широкой полосы излучения на регистрируемую область. Увеличение данного времени относительно τ широкой полосы возникло ввиду обработки экспоненциальными функциями сигналов

фототока, являющимися результатами деконволюции осциллограмм с миллисекундной разверткой, что не позволяет достоверно оценить времена затухания наносекундного порядка.

Кинетика люминесценции, измеренная на линиях ИКЛ при 551.1, 572.5 и 611.0 nm в образцах Yb:Y $_2$ O $_3$ -X представлена на рис. 3, б, кривые 2. Поведение интенсивностей первых двух линий описывается функцией (4) с временами $\tau_{d1} = 3.5 \pm 0.4 \mu$ s и $\tau_{d2} = 0.40 \pm 0.03$ ms для 551.1 nm и $\tau_{d1} = 5.2 \pm 2.9 \mu$ s, и $\tau_{d2} = 0.23 \pm 0.03$ ms для 572.5 nm. Здесь появление τ_{d1} обусловлено наложением кинетики широкой полосы люминесценции.

Кривая фототока линии при 611.0 nm носит отличный характер и в диапазоне 40 μ s–10 ms описывается функцией

$$I_p = I_0(\exp(-t/\tau_d) - \exp(-t/\tau_r)), \quad (5)$$

где $\tau_d = 0.85 \pm 0.02$ ms — характерное время затухания свечения центра люминесценции, $\tau_r = 235 \pm 11 \mu$ s — время разгорания люминесценции или постоянная времени переноса энергии на излучающий центр люминесценции. Таким образом, на центр, ответственный за линию люминесценции при 611.0 nm, происходит перенос энергии от другого центра, время жизни возбужденного уровня которого составляет около 235 μ s.

Обработка методом ГИП привела к увеличению характерных времен τ_{d2} , тогда как форма кинетических кривых качественно не изменилась. Так в керамиках Yb:Y $_2$ O $_3$ -ГИП характерные времена для узких полос ИКЛ составляют: $\tau_{d1} = 4.3 \pm 3.1 \mu$ s и $\tau_{d2} = 0.56 \pm 0.03$ ms для 551.1 nm; $\tau_{d1} = 3.6 \pm 0.4 \mu$ s и $\tau_{d2} = 0.24 \pm 0.04$ ms для 572.5 nm; $\tau_r = 217 \pm 29 \mu$ s и $\tau_d = 1.66 \pm 0.14$ ms для 611.0 nm. Увеличение характерного времени затухания люминесценции свидетельствует об уменьшении в результате обработки ГИП-концентрации собственных дефектов, тушащих люминесценцию ответственных за эти линии оптических центров.

Эти узкие линии могут излучаться как собственными центрами, например радикалами типа Y = O [15,36], комплексами двухвалентных ионов иттербия с радикалами разложившейся органики [26], так и ионами неконтролируемых примесей, присутствующими в исходном сырье или попадающими в керамику из печей в процессах ее термической обработки.

Синтез керамик производился при использовании промышленных микропорошков Yb $_2$ O $_3$ и Y $_2$ O $_3$ с суммарным содержанием редкоземельных элементов на уровне 10–100 ppm и Al $_2$ O $_3$ с приблизительно таким же содержанием 3d-элементов. Метод ИКЛ является чувствительным к содержанию ряда примесных и собственных дефектов, а нижний порог чувствительности по оценкам составляет 10^{-7} at.% [5]. Поэтому в спектрах ИКЛ керамик Yb:Y $_2$ O $_3$ и Yb:YAG могут присутствовать полосы излучения неконтролируемых примесей редкоземельных и 3d-элементов, если их содержание выше этого порога

регистрации. По своему спектральному положению и характерному времени $\tau_{d2} = 2.26 \pm 0.11$ ms серия узких линий ИКЛ при 591.0, 596.2, 609.4, 630.7 и 710.0 nm в Yb:YAG (рис. 1) может принадлежать иону Eu^{3+} на оптических переходах ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1, 2, 4$) [6,37–39]. Линии при 689.0 и 696.4 nm с характерными временами $\tau_{d2} = 1.3 \pm 0.1$ ms для 689.0 nm и $\tau_{d2} = 1.7 \pm 0.4$ ms для 696.4 nm также могут принадлежать иону Eu^{3+} , но кинетические параметры которых искажены в результате присутствия в этой области люминесценции примесных ионов Cr^{3+} [35]. Дополнительно нами было измерено поведение интенсивности R-линии ионов Cr^{3+} при 688.5 nm в образцах керамики номинально чистого YAG. Оно имело моноэкспоненциальный спад с характерным временем 1.36 ms. Сопоставимость измеренного времени и значения τ_{d2} для линий при 689.0 и 696.4 nm подтверждает влияние Cr^{3+} на измеренную кинетику.

В керамике Yb:Y₂O₃ линия при 611.0 nm также соответствует сверхчувствительному электронно-дипольному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ иона европия [40]. Линии при 551.1 и 572.5 nm предположительно могут быть связаны с излучением ионов Tb³⁺ на энергетическом переходе ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ и ионов Dy³⁺ на сверхчувствительном электронно-дипольном переходе ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ соответственно [41]. Тогда времена затухания τ_{d2} для этих полос являются временами жизни излучательных уровней ионов РЗЭ в окружении различных тушащих дефектов. Приведенные линии в пределах погрешности измерения наблюдаются в спектрах ИКЛ керамик Yb:Y₂O₃-X и Yb:Y₂O₃-ГИП, а наиболее интенсивные из них проявляются в спектрах керамик Y₂O₃ без добавки иттербия. Однако предположению принадлежности узких линий ионам неконтролируемых примесей противоречит факт их отсутствия в керамиках Yb:Y₂O₃-Zr и Y₂O₃-Zr. Добавка оксида циркония в 5 mol.% вряд ли уменьшила концентрацию ионов редкоземельных элементов до значения ниже порога обнаружения регистрирующей аппаратуры. В то же время эта спекающая добавка приводит к совершенствованию структуры кристаллитов керамики, что сопровождается уменьшением концентрации люминесцирующих собственных дефектов, образованных на границах кристаллитов. Однако данное противоречие снимается, если предположить, что при добавке ZrO₂ в самой кристаллической решетке образуются дополнительные дефекты, являющиеся акцепторами энергии с возбужденных уровней приведенных примесных ионов. В работе [42] авторы пишут, что в случае твердого раствора внедрения спекающей добавки ZrO₂ или HfO₂ в основном веществе Y₂O₃ происходит образование дополнительных точечных дефектов, а именно вакансий кислорода и ионов кислорода в междоузлиях, присутствие которых ускоряет процесс спекания керамик. Таким образом, как было приведено ранее при описании результатов работы [33], реабсорбентом излучения ионов РЗЭ в керамиках Yb:Y₂O₃-Zr и Y₂O₃-Zr может являться ион Zr³⁺, окруженный кислородными вакансиями и междоузельным кислородом. Такой оптический

центр демонстрирует широкую полосу поглощения в диапазоне около 330–750 nm с максимумом при 487 nm.

ИК-область. Затухание интенсивности импульсной катодолюминесценции иттербий-содержащих образцов в разных спектральных интервалах ИК-полосы, измеренное во временном диапазоне 0–19 ms, однотипно, и кривые фототока (рис. 3, кривые 3) описываются суммой двух экспоненциальных функций (4) с несколько отличающимися для отдельных оптических переходов характерными временами τ_{d1} и τ_{d2} . Значение времени τ_{d2} в общем случае совпадает с характерным временем жизни ${}^2F_{5/2}$ уровня иона Yb³⁺ в фотолюминесценции [6,43,44]. С характерным временем τ_{d1} в [31] связывают девозбуждение излучательного уровня ${}^2F_{5/2}$ путем захвата электрона и образования двухвалентного иона Yb²⁺. Измеренные характерные времена затухания τ_{d1} и τ_{d2} ИК-линий приведены в табл. 2.

Разброс во временах затухания τ_{d1} и τ_{d2} (табл. 2) на отдельных ИК-линиях ИКЛ керамик Yb:YAG меньше, чем у керамик Yb:Y₂O₃. Вероятно, это связано с тем, что решетка кубического оксида иттрия более плотно упакована по сравнению с решеткой YAG. Поэтому в YAG перенос энергии между ионами иттербия в разных позициях или между ионами иттербия и другими центрами менее вероятно, чем в оксиде иттрия, что уменьшает влияние акцепторных и донорных дефектов на время жизни люминесценции ионов Yb³⁺ в гранате [45].

Применение метода ГИП при обработке керамических образцов Yb:Y₂O₃ приводит к увеличению характерного времени затухания τ_{d2} иона Yb³⁺ и сохранению значения времени τ_{d1} в пределах погрешности измерения. Добавление спекающей добавки в виде оксида циркония при синтезе керамик приводит к увеличению τ_{d2} в большей степени одновременно с уменьшением времени τ_{d1} приблизительно в 3 раза.

Появление второй временной компоненты τ_{d1} может быть обусловлено существованием безызлучательно связанного с возбужденным уровнем Yb³⁺ метастабильного состояния другого центра или самого иттербия, но в другом кристаллическом окружении с другим временем затухания. Последний случай кажется наиболее вероятным, так как в керамиках, вследствие особенностей технологии синтеза, эффективно протекает образование различного рода собственных дефектов. Тогда присутствие характерного времени τ_{d1} может определяться затуханием излучения ионов иттербия, занимающих дефектные позиции, искаженные присутствием органических радикалов, анионных вакансий и атомов примесных элементов. Добавка оксида циркония приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки, размеров кристаллитов и объема, занимаемому порами в керамиках [42]. Одновременно с этим появляются дополнительные локальные дефекты в кристаллической решетке, приводящие к формированию новых искаженных позиций катионов с измененной силой кристаллического поля. Увеличение силы кристаллического поля вокруг

Таблица 2. Времена затухания люминесценции τ_{d1} и τ_{d2} ИК-линий ИКЛ образцов $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Yb}:\text{YAG}$, полученные при аппроксимации сигналов фототока I_p двухэкспоненциальной функцией (4)

λ , nm	$\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-X}$	$\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ГИП}$	$\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Zr}$	Энергетический переход	λ , nm	$\text{Yb}:\text{YAG}$
	τ_{d1} , μs ; τ_{d2} , μs	τ_{d1} , μs ; τ_{d2} , μs	τ_{d1} , μs ; τ_{d2} , μs			τ_{d1} , μs ; τ_{d2} , μs
936.9	220 ± 17 1110 ± 40	275 ± 24 1520 ± 50	98 ± 8 1470 ± 40	$F_{5/2}(\nu_2) \rightarrow F_{7/2}(\nu_0)$	936.4	193 ± 2 1150 ± 30
950.9	188 ± 5 820 ± 40	203 ± 23 910 ± 40	62 ± 12 960 ± 130	$F_{5/2}(\nu_1) \rightarrow F_{7/2}(\nu_0)$	941.3	193 ± 22 1130 ± 60
966.2	187 ± 22 890 ± 40	213 ± 16 1040 ± 10	72 ± 5 1350 ± 60	$F_{5/2}(\nu_2) \rightarrow F_{7/2}(\nu_1)$		
976.6	158 ± 6 700 ± 20	190 ± 28 800 ± 30	55 ± 8 620 ± 20	$F_{5/2}(\nu_0) \rightarrow F_{7/2}(\nu_0)$	968.3	187 ± 5 1140 ± 10
987.2	191 ± 10 960 ± 20	220 ± 35 990 ± 40	71 ± 8 1550 ± 140	$F_{5/2}(\nu_2) \rightarrow F_{7/2}(\nu_2)$		
					979.0	177 ± 4 1220 ± 10
					1005.0	209 ± 16 1280 ± 20
1008.3	204 ± 21 980 ± 40	238 ± 20 1160 ± 30	73 ± 4 1580 ± 30	$F_{5/2}(\nu_0) \rightarrow F_{7/2}(\nu_1)$	1024.4	182 ± 7 1210 ± 30
1031.2	206 ± 5 1070 ± 10	249 ± 15 1200 ± 20	70 ± 3 1700 ± 100	$F_{5/2}(\nu_0) \rightarrow F_{7/2}(\nu_2)$	1029.3	180 ± 9 1230 ± 10
1074.5	199 ± 15 1090 ± 50	216 ± 35 1290 ± 60	72 ± 3 1580 ± 80	$F_{5/2}(\nu_0) \rightarrow F_{7/2}(\nu_3)$	1048.0	190 ± 4 1270 ± 10

излучательного центра приводит к уширению и сдвигу максимумов спектральных полос, а также увеличению вероятности оптических переходов, и как следствие к уменьшению характерного времени затухания такого центра, демонстрирующего характерное время τ_{d1} .

Из сказанного выше можно сделать вывод, что в результате введения ZrO_2 была уменьшена концентрация дефектов, которые являются центрами девозбуждения ионов-активаторов, замещающих иттрий в несимметричных позициях C_2 [46] и обладающих временем жизни τ_{d2} в возбужденном состоянии. Кроме того в результате уплотнения кристаллической решетки и формирования в ней дополнительных локальных дефектов увеличилась вероятность взаимодействия между примесными ионами, что привело к уменьшению времени τ_{d1} и увеличению τ_{d2} .

На рис. 4 показана корреляционная связь характерного времени затухания τ_{d2} отдельных ИК-линий ИКЛ ионов Yb^{3+} с уровнями оптического перехода. Откуда видно уменьшение τ_{d2} на переходах с участием нижней штатковской компоненты основного состояния. Это связано с возрастанием реабсорбции излучения на этих линиях за счет нарастания заселенности этой штатковской компоненты в релаксационных процессах. Поэтому по

кинетике интенсивности этих линий нельзя определять время жизни излучательного уровня. Характерные времена τ_{d2} для линий переходов на верхние штатковские уровни основного состояния в пределах погрешности измерений одинаковы для каждого образца керамики. Для них измеренное время τ_{d2} является временем жизни излучательного уровня. Причем это время зависит от дефектной структуры образцов.

Кинетические измерения не позволили определить природу полос излучения 979.0 и 1005.0 nm в керамиках $\text{Yb}:\text{YAG}$, однако их характерные времена затухания находятся в пределах погрешности измерения времен, полученных для оптических переходов Yb^{3+} (табл. 2).

Длительное послесвечение

Ранее [31] для образцов $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ после облучения электронным пучком с такими же энергетическими параметрами было обнаружено длительное послесвечение в области 890–1200 nm с временем полного затухания ~ 20 min, однако форма спектральной кривой излучения не была установлена. В данной работе послесвечение в минутном диапазоне было обнаружено и в керамиках $\text{Yb}:\text{YAG}$. Регистрация спектра послесве-

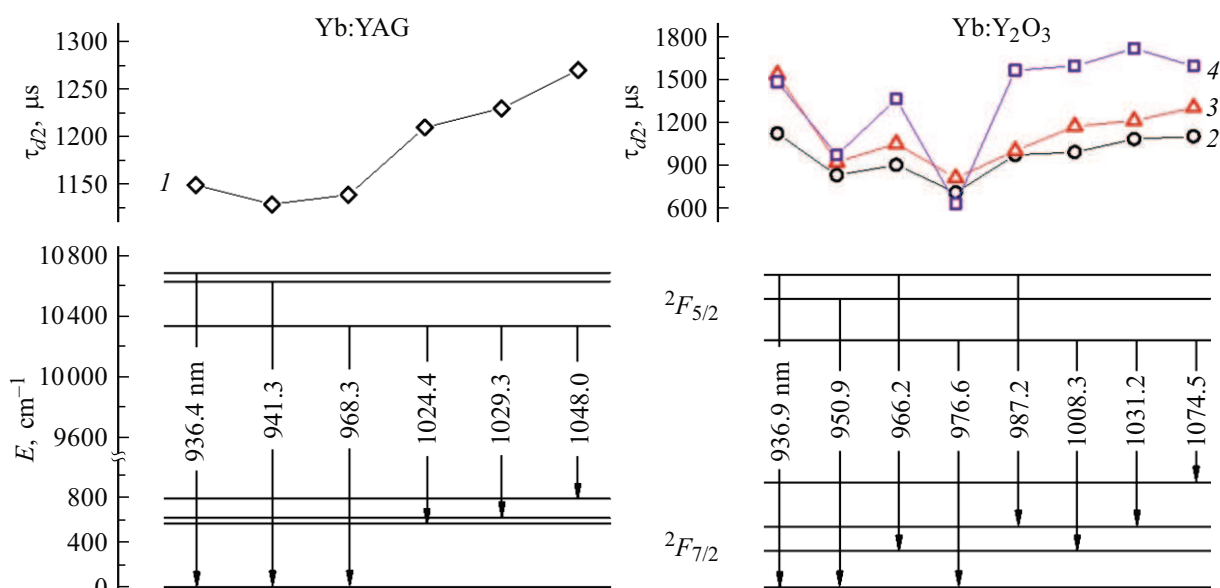


Рис. 4. Оптические переходы иона Yb^{3+} в решетке иттрий-алюминиевого граната и кубического оксида иттрия и характерные времена затухания τ_{d2} , измеренные на соответствующих им длинах волн в керамиках Yb:YAG (1), $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3\text{-X}$ (2), $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3\text{-ГИП}$ (3) и $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3\text{-Zr}$ (4).

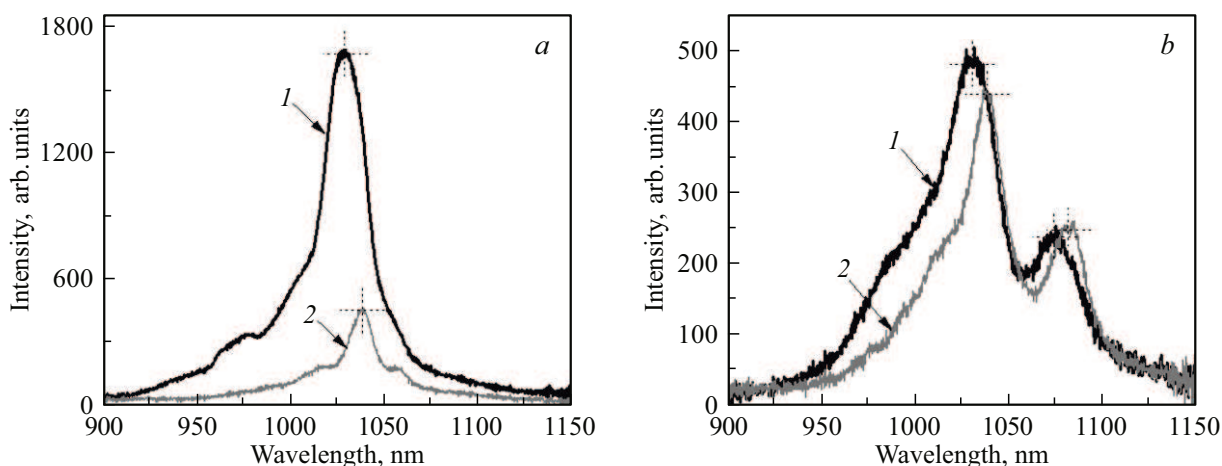


Рис. 5. Спектры люминесценции керамики Yb:YAG (a) и $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3\text{-Zr}$ (b), зарегистрированные непосредственно после облучения электронами (1) и спустя 1 min (2).

чения проводилась при использовании монохроматора SOL Instruments MS3504i с дифракционной решеткой 300 mm^{-1} и цифровой камеры SOL Instruments HLS 190IR. Спектральное разрешение при записи спектров составляло 18 nm . В спектрах послесвечения облученных образцов Yb:YAG и $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3\text{-Zr}$ групп, зарегистрированных сразу и через 1 min после прекращения облучения электронами, обнаружена полоса фосфоресценции в диапазоне $900\text{--}1150\text{ nm}$ (рис. 5). При этом в ней с течением времени после облучения исчезают линии излучения в области $900\text{--}990\text{ nm}$ и наблюдается длинноволновый сдвиг линий: 1028.8 nm до 1038.2 nm в керамике Yb:YAG , и 1030.25 nm и 1074.3 nm до 1038.0 nm и 1081.8 nm в керамике $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3\text{-Zr}$. Спад интенсив-

ностей полос фосфоресценции протекает быстрее в керамике Yb:YAG , тогда как в керамиках $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3\text{-Zr}$ интенсивность в течение одной минуты изменилась незначительно. Среди остальных образцов фосфоресценция наблюдалась только у неактивированного образца YAG, и эта фосфоресценция протекала в видимой области спектра. У других образцов после облучения длительное послесвечение в видимом ИК-диапазонах не было зарегистрировано.

Вероятной причиной изменяющегося во времени спектрального состава ИК-полосы и длительного ее высвечивания является эффект перепоглощения (или пленения) излучения [13,47]. Совпадение полосы фосфоресценции с диапазоном излучения иона Yb^{3+} позволяет пред-

положить, что в иттербийсодержащих керамиках осуществляется перепоглощение излучения возбужденных ионов Yb^{3+} невозбужденными ионами Yb^{3+} , которые расположены в разных позициях, в том числе искаженных примесными радикалами, атомами и анионными вакансиями. Вероятно, именно перепоглощение излучения невозбужденными ионами Yb^{3+} приводит к уменьшению характерного времени τ_{d2} оптических переходов с участием $^2F_{7/2}(\nu_0)$ состояния (рис. 4). Кроме того в работе показано [27], что гетеро- и изовалентное замещение катионов основной матрицы приводит к уширению полос излучения ионов-активаторов вследствие изменения кристаллического поля матрицы. Возможно, это приводит к увеличению вероятности самопоглощения ионов иттербия, и как следствие в керамиках $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Zr}$ данный процесс наиболее эффективен.

Следует отметить, что в результате электронного облучения возможно формирование дефектов — ловушек носителей заряда, заселение которых напрямую или через промежуточные центры на излучательные уровни Yb^{3+} приводит к увеличению времени высвечивания иттербийсодержащих материалов в ИК-области [48]. Факт того, что добавка оксида циркония при синтезе керамик $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ приводит к проявлению фосфоресценции минутной длительности, является подтверждением возможности такого процесса. В образцах $\text{Yb}:\text{YAG}$ возникновение фосфоресценции Yb^{3+} в полосе излучения иттербия также может быть обусловлено переносом к ним энергии от ловушек, делокализация носителей заряда с которых в неактивированной керамике YAG сопровождается рекомбинационной люминесценцией с полосой излучения 450 nm. Однако идентификация природы таких дефектов и положение их энергетических уровней требует отдельных исследований.

Тем не менее, данные, полученные в ходе проведения текущей работы, позволяют сделать ряд следующих выводов о возможных механизмах миграции энергии к ионам Yb^{3+} , приводящих к фосфоресценции минутной длительности.

В иттербийсодержащих керамиках у ионов Yb^{3+} наблюдается перепоглощение излучения, что проявляется в уменьшении времени высвечивания τ_{d1} и τ_{d2} на полосах с участием состояния $^2F_{7/2}(\nu_0)$. Такой эффект наиболее ярко проявляется в керамиках $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$, тогда как в керамиках $\text{Yb}:\text{YAG}$ время τ_{d2} снижается малозначительно, что объясняется меньшей степенью упаковки иттрий-алюминиевого граната, большим расстоянием между соседними ионами Yb^{3+} и как следствие меньшей вероятностью осуществления взаимодействия между ионами иттербия.

Кроме того, в керамиках $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Zr}$ и $\text{Yb}:\text{YAG}$ в процессе их синтеза формируются собственные дефекты, имеющие свою структуру энергетических уровней или способные являться ловушками для носителей заряда. При воздействии на материал электронным пучком такой дефект в первом случае способен перейти в возбужденное состояние с большим временем жизни,

а во втором случае захватить вторичные электроны (или дырки) и участвовать в последующих процессах с переносом заряда.

В керамиках $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Zr}$ долгоживущий центр, с которого осуществляется безызлучательный перенос энергии на ионы иттербия, вероятно, демонстрирует полосу поглощения при 487 nm. Другое предположение заключается в том, что добавка ZrO_2 привела к формированию иного дефекта, участвующего в расселении собственных ловушек на иттербий. В керамиках неактивированного YAG долгоживущий центр демонстрирует полосу излучения при 450 nm с гиперболическим спадом с характерным временем около 1 ms. Есть основания полагать, что в керамиках $\text{Yb}:\text{YAG}$ такой центр тоже присутствует, и добавка иттербия приводит к альтернативному каналу девозбуждения этого центра. Таким образом, время фосфоресценции обусловлено либо временем жизни метастабильного состояния собственного дефекта, с которого осуществляется перенос энергии на ионы Yb^{3+} , либо временем, затрачиваемым на рекомбинацию с участием таких дефектов.

Заключение

Широкие полосы ИКЛ с максимумами в синей области являются результатом рекомбинации электронных и дырочных центров, генерируемых в кристаллитах керамики электронным пучком. Узкие полосы ИКЛ при 551.1, 572.5 и 611.0 nm в керамике $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ без циркония, а также при 591.0, 596.2, 609.4, 630.7, 689.0, 696.4 и 710.0 nm в $\text{Yb}:\text{YAG}$ излучаются примесными дефектами, введенными в керамики вместе с исходным сырьем.

Добавка циркония приводит к ослаблению или полному исчезновению полос в видимом диапазоне свечения керамик на основе оксида иттрия за счет перепоглощения излучения наведенным электронным пучком центром, демонстрирующим полосу поглощения при 487 nm.

Кинетика затухания импульсной катодолуминесценции на ИК-линиях иона Yb^{3+} во всех образцах керамики характеризуется двумя характерными временами спада, меньшее из которых связано с присутствием иттербия в других кристаллических позициях, в том числе искаженных присутствием органических радикалов, анионных вакансий и междоузельных атомов.

В керамических образцах активированных иттербием оксида иттрия с добавкой циркония и иттрий-алюминиевого граната обнаружено длительное послесвечение, спектр которого похож на полосу излучения ионов Yb^{3+} в данных матрицах. Вероятными причинами наблюдаемого явления могут быть эффект самопоглощения излучения ионами Yb^{3+} и перенос энергии на ионы иттербия от возбужденных метастабильных дефектов или перенос заряда из долгоживущих ловушек. Кроме того эффект самопоглощения проявляется

в уменьшении времени затухания линий оптических переходов Yb^{3+} с участием $^2F_{7/2}(v_0)$ состояния.

Оптическое качество синтезированных керамических образцов из-за наличия в них структурных дефектов пока не позволяет использовать их в качестве полноценной замены монокристаллических активных элементов лазеров.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-20074, <https://rscf.ru/project/24-19-20074/>, при финансовой поддержке со стороны Правительства Свердловской области.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.V. Osipov, V.V. Platonov, V.A. Shitov, R.N. Maksimov. *Photonics Russia*, **67** (7), 52 (2017). DOI: 10.22184/1993-7296.2017.67.7.52.70
- [2] F. Tang, Y. Cao, J. Huang, H. Liu, W. Guo, W. Wang. *J. Am. Ceram. Soc.*, **95** (1) 56 (2012). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04956.x
- [3] *Экспериментальные методы химической кинетики: Учебное пособие*, под ред. Н. Эмануэля и М. Кузьмина (Изд-во Московского университета, М., 1985).
- [4] В.А. Пустоваров. *Люминесценция и релаксационные процессы в диэлектриках: учебное пособие* (УГТУ-УПИ, Екатеринбург, 2015).
- [5] В.И. Соломонов, А.В. Спирина, С.О. Чолах. *Оптическая спектроскопия атомов, молекул и твердых тел: учебное пособие* (Издательство Уральского университета, Екатеринбург, 2021).
- [6] А.А. Каминский. *Лазерные кристаллы* (Наука, М., 1975).
- [7] *Справочник по лазерам*, под ред. А.М. Прохорова (М., 1978), с. 315–316.
- [8] Д.Н. Красиков, Н.В. Герасимова, И.А. Каменских, В.В. Михайлин, С.Н. Щербинин. *Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия*, **1**, 53 (2006).
- [9] Ya.M. Zakharko, A.P. Luchechko, I.M. Syvorotka, I.I. Syvorotka, S.B. Ubizskii. *Funct. Mater.*, **12** (2) 274 (2005).
- [10] F. Yang, K. Zhang, M. Pan, Y. Li, R. Wang, X. Yan, C. Peng, Z. Shi, H. Han, Z. Song, H. Qi. *J. Lumin.*, **252**, 119274 (2022). DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.119274
- [11] Н.В. Герасимова. *Люминесценция иттербий содержащих гранатов при возбуждении ВУФ синхротронным и рентгеновским излучением*. Автореф. канд. дис. (МГУ им. М.В. Ломоносова, М., 2002).
- [12] N. Guerassimova, N. Garnier, C. Dujardin, A.G. Petrosyan, C. Peédri. *J. Lumin.*, **94–95**, 11 (2001). DOI: 10.1016/S0022-2313(01)00404-5
- [13] X. Wang, X. Xu, X. Zeng, Z. Zhao, B. Jiang, X. He, J. Xu. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **63** (1), 49 (2006). DOI: 10.1016/j.saa.2005.04.014
- [14] D.N. Krasikov, A.V. Scherbinin, A.N. Vasil'ev, I.A. Kamenskikh, V.V. Mikhailin. *J. Lumin.*, **128** (11), 1748 (2008). DOI: 10.1016/j.jlumin.2008.04.001
- [15] В.И. Соломонов, В.В. Осипов, В.А. Шитов, К.Е. Лукьяшин, А.С. Бубнова. *Опт. и спектр.*, **128** (1), 5 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.01.48831.117-19 [V.I. Solomonov, V.V. Osipov, V.A. Shitov, K.E. Luk'yashin, A.S. Bubnova. *Opt. Spectrosc.*, **128** (1), 1 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20010221].
- [16] Ya.M. Zakharko, A.P. Luchechko, S.B. Ubizskii, I.I. Syvorotka, N.V. Martynyuk, I.M. Syvorotka. *Radiat. Meas.*, **42** (4–5), 843 (2007). DOI: 10.1016/j.radmeas.2007.02.036
- [17] В.И. Соломонов, В.В. Осипов, А.В. Спирина. *Опт. и спектр.*, **117** (3), 457 (2014). DOI: 10.7868/S0030403414030209 [V.I. Solomonov, V.V. Osipov, A.V. Spirina. *Opt. Spectrosc.*, **117** (3), 441 (2014). DOI: 10.1134/S0030400X14030205].
- [18] A. Fukabori, V.I. Chani, K. Kamada, A. Yoshikawa. *J. Cryst. Growth*, **352** (1), 124 (2012). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.01.027
- [19] O.M. Bordun. *J. Appl. Spectrosc.*, **69** (3), 430 (2002). DOI: 10.1023/A:1019763518857
- [20] V.N. Makhov, N.M. Khaidukov. *Opt. Spectrosc.*, **116** (5), 748 (2014). DOI: 10.1134/S0030400X14050142
- [21] M. Henke, J. Perßon, S. Kück. *J. Lumin.*, **87–89**, 1049 (2000). DOI: 10.1016/S0022-2313(99)00535-9
- [22] V.I. Solomonov, V.V. Osipov, A.S. Spirina. *J. Lumin.*, **169**, 151 (2016). DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.09.006
- [23] R. Chang, Y. Song, H. Hu, S. Lv, G. Wang, M. Qui. *Atoms*, **13** (2), 13 (2025). DOI: 10.3390/atoms13020013
- [24] X. Chen, Y. Wu, N. Wei, J. Qi, Z. Lu, Q. Zhang, T. Hua, Q. Zeng, T. Lu. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **38** (4), 1957 (2018). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.055
- [25] *Advanced Ceramic Materials*, ed. by M. Mhadhbi (IntechOpen Limited, London, 2021), ch. 3. DOI: 10.5772/intechopen.94464
- [26] В.И. Соломонов, В.В. Осипов, В.А. Шитов, Р.Н. Максимов, А.В. Спирина, А.С. Макарова, А.Н. Орлов, О.Н. Чайковская, А.А. Щукина, М.С. Снегерева, Ю.В. Кистенев. *ЖПС*, **92** (3) 326 (2025). [V.I. Solomonov, V.V. Osipov, V.A. Shitov, R.N. Maksimov, A.V. Spirina, A.S. Makarova, A.N. Orlov, O.N. Tchaikovskaya, A.A. Shchukina, M.S. Snegerev, Yu.V. Kistenev. *J. Appl. Spectrosc.*, **92** (3) 499 (2025). DOI: 10.1007/s10812-025-01937-7].
- [27] В.В. Осипов, В.И. Соломонов, А.Н. Орлов, В.А. Шитов, Р.Н. Максимов, А.В. Спирина. *Квант. электр.*, **43** (3), 276 (2013).
- [28] V.I. Solomonov, S.G. Michailov, A.I. Lipchak, V.V. Osipov, V.G. Shpak, S.A. Shunailov, M.I. Yalandin, M.R. Ulmaskulov. *Laser Physics*, **16** (1), 126 (2006). DOI: 10.1134/S1054660X06010117
- [29] В.И. Соломонов, А.В. Спирина, А.С. Макарова, А.И. Липчак, А.В. Спирин, В.В. Лисенков. *Оптический журнал*, **89** (12), 46 (2022). DOI: 10.17586/1023-5086-2022-89-12-46-53 [V.I. Solomonov, A.V. Spirina, A.S. Makarova, A.I. Lipchak, A.V. Spirin, V.V. Lisenkov. *J. Opt. Technol.* **89** (12), 728 (2022). DOI: 10.1364/JOT.89.000728].
- [30] В.И. Соломонов, А.Н. Орлов, А.В. Спирина, С.Ф. Конев, С.О. Чолах, К.Е. Лукьяшин. *Опт. и спектр.*, **117** (5), 67 (2014). DOI: 10.7868/S003040341411018X [V.I. Solomonov, A.N. Orlov, A.V. Spirina, S.F. Konev, S.O. Cholakh,

- K.E. Luk'yashin. *Opt. Spectrosc.* **117** (6), 928 (2014). DOI: 10.1134/S0030400X14110186].
- [31] В.И. Соломонов, А.С. Макарова, А.В. Спирина, В.В. Осипов, А.Н. Орлов, В.А. Шитов. *ФТТ*, **67** (6), 1020 (2025). DOI: 10.61011/FTT.2025.06.60950.107-25
- [32] W. Liu, L. Jin, S. Wang. *J. Am. Ceram. Soc.*, **102** (9) 5020 (2019). DOI: 10.1111/jace.16476
- [33] J. Wang, D. Yin, J. Ma, L. Peng. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **39** (2–3), 635 (2019). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.10.003
- [34] Д.В. Ананченко, С.В. Никифоров, Г.Р. Рамазанова, Р.И. Баталов, Р.М. Баязитов, Г.А. Новиков. *Опт. и спектр.*, **128** (2), 211 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.02.48962.244-19 [D.V. Ananchenko, S.V. Nikiforov, G.R. Ramazanova, R.I. Batalov, R.M. Bayazitov, H.A. Novikov. *Opt. Spectrosc.*, **128** (2), 207 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20020022].
- [35] G. Armagan, B. Di Bartolo, A. Buoncristiani. *J. Lumin.*, **44** (3), 129 (1989). DOI: 10.1016/0022-2313(89)90048-3
- [36] В.И. Соломонов, А.В. Спирина, А.В. Спирин, С.Н. Паранин. *Опт. и спектр.*, **121** (5), 742 (2016). DOI: 10.7868/S0030403416110180 [V.I. Solomonov, A.V. Spirina, A.V. Spirin, S.N. Paranin. *Opt. Spectrosc.* **121** (5), 696 (2016). DOI: 10.1134/S0030400X16110187].
- [37] I.E. Kolesnikov, D.V. Tolstikova, A.V. Kurochkin, A.A. Manshina, M.D. Mikhailov. *Opt. Mater.*, **37**, 306 (2014). DOI: 10.1016/j.optmat.2014.06.015
- [38] M. Mączka, A. Bednarkiewicz, E. Mendoza-Mendoza, A. Fuentes, L. Kepiński. *Mater. Chem. Phys.*, **143** (3), 1039 (2014). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.11.002
- [39] A.N. Trofimov, M.A. Petrova, M.V. Zamoryanskaya. *Semiconductors*, **41** (5) 530 (2007). DOI: 10.1134/S1063782607050053
- [40] И.Е. Колесников. *Исследование люминесцентных свойств оксидных нанокристаллических порошков, легированных ионами европия*. Автореф. канд. дис. (СПб. гос. ун-т, СПб., 2015).
- [41] K. Rubešová, T. Thoř, V. Jakeš, D. Mikolášová, J. Maixner, O. Jankovský, J. Cajzl, L. Nádherný, A. Beitlerová, M. Nikl. *Ceram.-Silikáty*, **62** (4), 411 (2018). DOI: 10.13168/cs.2018.0038
- [42] Е.С. Лукин, Т.В. Ефимовская, А.В. Беляков, В.П. Тарасовский, П.А. Пшеченков. *Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева*, **128**, 47 (1983).
- [43] L.D. DeLoach, S.A. Payne, L.L. Chase, L.K. Smith, W.L. Kway, W.F. Krupke. *IEEE J. Quantum Electron.*, **29** (4), 1179 (1993). DOI: 10.1109/3.214504
- [44] L. Laversenne, Y. Guyot, C. Goutaudier, M.Th. Cohen-Adad, G. Boulon. *Opt. Mater.*, **16** (4), 475 (2001). DOI: 10.1016/S0925-3467(00)00095-1
- [45] V. Peters. *Growth and spectroscopy of ytterbium-doped sesquioxides*. PhD Thesis (Universit.t Hamburg, Hamburg, 2001).
- [46] G. Schaack, J. Koningstein. *J. Opt. Soc. Am.*, **60** (8), 1110 (1970). DOI: 10.1364/JOSA.60.001110
- [47] С.В. Курильчик, В.Э. Кисель, Н.В. Кулешов, А.А. Павлюк. *Приборы и методы измерений*, **1** (2), 59 (2011).
- [48] Y.-J. Liang, F. Liu, Y.-F. Chen, X.-J. Wang, K.-N. Sun, Z. Pan. *Light: Sci. Appl.*, **5** (7), e16124 (2016). DOI: 10.1038/lsa.2016.124