

02

## Спектроскопическое исследование дефектов структуры, обусловленных кислородными вакансиями, в твердых растворах стабилизированного диоксида циркония

© П.А. Рябочкина<sup>1</sup>, В. Панкратов<sup>2</sup>, Е.Е. Ломонова<sup>3</sup>, Н.В. Сидорова<sup>1</sup>, С.А. Артемов<sup>1</sup>, М.В. Герасимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, 430005 Саранск, Россия

<sup>2</sup> Институт физики твердого тела Латвийского университета, LV-1063 Рига, Латвия

<sup>3</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

e-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru

Поступила в редакцию 19.07.2023 г.

В окончательной редакции 27.09.2023 г.

Принята к публикации 25.10.2023 г.

Спектрально-люминесцентными методами при возбуждении синхротронным излучением в кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3-NO_2O_3$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3$  выявлены дефекты структуры, обусловленные кислородными вакансиями. Определены положения энергетических уровней кислородных вакансий  $V^{+1}$  и  $V^{+2}$ , расположенных вблизи зоны проводимости.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, редкоземельный ион, вакансия кислорода, спектры люминесценции, спектры возбуждения, синхротронное излучение

DOI: 10.61011/OS.2023.10.56885.5434-23

### Введение

Спектроскопические свойства кристаллов стабилизированного диоксида циркония, легированных редкоземельными (РЗ) ионами, существенно отличаются от свойств многих лазерных материалов с упорядоченной структурой. Кубические кристаллы стабилизированного диоксида циркония вследствие разупорядоченности кристаллической структуры имеют несколько видов оптических центров РЗ иона активатора, которые отличаются ближайшим кристаллическим окружением. Из-за наложения спектров различных оптических центров активаторных ионов их спектры поглощения и люминесценции являются неоднородно уширенными, что позволяет рассматривать данные кристаллы в качестве активных сред лазеров, перестраиваемых по частоте и генерирующих короткие импульсы [1–8].

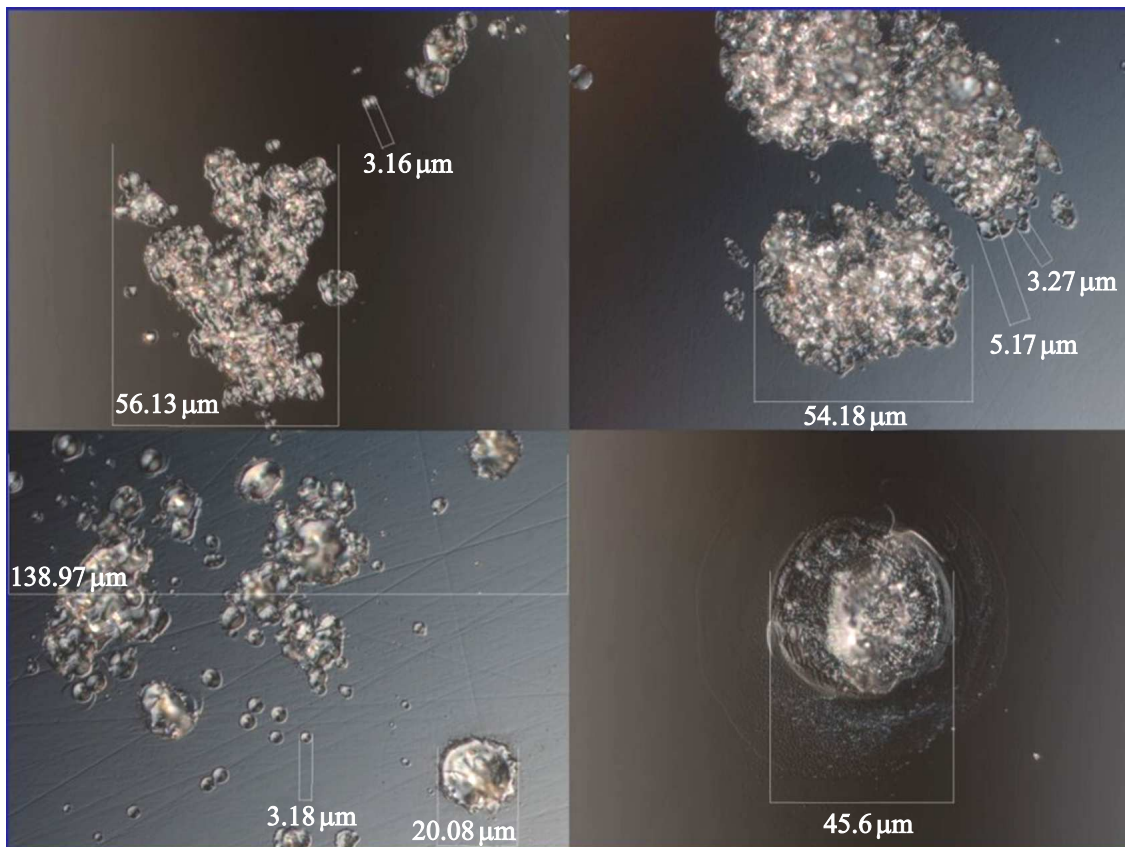
Кубические кристаллы стабилизированного диоксида циркония представляют собой твердые растворы  $ZrO_2$  с оксидами II (Ca, Mg) и III (Y, Sc) групп Периодической системы Д.И. Менделеева. Вид и концентрация стабилизирующего оксида в твердом растворе влияют на кристаллическую и электронную структуру кристаллов.

При проведении экспериментов по получению лазерной генерации наибольшее распространение получили кристаллы  $ZrO_2-Y_2O_3$ , легированные РЗ ионами. При гетеровалентном замещении ионов  $Zr^{4+}$  ионами  $Y^{3+}$  ( $РЗ^{3+}$ ) происходит образование кислородных вакансий (дефектов) в количестве, необходимом для выполнения условия электронейтральности.

В работах [7,8] нами сообщалось о получении двухмикронной импульсной генерации на переходе  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$  ионов  $Ho^{3+}$  в кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3-NO_2O_3$  в режиме модулированной добротности при накачке непрерывным тулиевым волоконным лазером [7] и непрерывным твердотельным лазером на кристаллах  $LiYF_4:Tm$  [8] на уровень  $^5I_7$  ионов  $Ho^{3+}$ . При проведении серии генерационных экспериментов по получению импульсной генерации в режиме модулированной добротности на кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3-NO_2O_3$  было установлено [9], что для импульса лазерной генерации с длительностью 46 ns и частотой повторения 1 kHz при достижении плотности пиковой мощности, равной  $196 MW/cm^2$ , на торцах активных элементов образуются „прогары“. В рамках серии исследований, направленных на выявление влияния качества обработки поверхности кристаллов, выполненных авторами [8], было установлено, что повреждения торцов наблюдаются для всех используемых режимов обработки поверхности активных элементов, включая химико-механическую полировку.

Фотографии „прогаров“, которые возникали на торцах активных элементов из кристаллов  $ZrO_2-13.6mol.\%Y_2O_3-0.4mol.\%NO_2O_3$  при проведении экспериментов по получению лазерной генерации в режиме модулированной добротности, показаны на рис. 1.

Как было показано в работах [10–14], анионные вакансии в кристаллах диоксида циркония в зависимости от количества захваченных ими электронов могут характеризоваться энергетическими уровнями в запрещенной зоне, в том числе и вблизи дна зоны проводимости.



**Рис. 1.** Изображения „прогаров“ на торцах активного элемента после генерационного эксперимента, полученные с использованием оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Imager Z2 Vario.

Мы предположили, что при высоких значениях плотности мощности накачки значительно увеличивается вероятность апконверсионных процессов между ионами  $\text{Ho}^{3+}$ , вследствие которых заселяются возбужденные высоколежащие энергетические уровни этих ионов. Наличие дефектов, связанных с кислородными вакансиями и характеризующихся энергетическими уровнями в запрещенной зоне кристаллов, и их взаимодействие с возбужденными ионами  $\text{Ho}^{3+}$  приводит к заселению электронами энергетических уровней дефектов, расположенных вблизи зоны проводимости и последующему термоиндуцированному переходу этих электронов в зону проводимости. Появление электронов в зоне проводимости и их взаимодействие с полем излучения лазерной генерации приводит к электрическому пробую на торцах активного элемента из кристалла  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ .

Целью настоящей работы являлось экспериментальное подтверждение существования дефектов, обусловленных кислородными вакансиями, с характерными энергетическими уровнями в зоне проводимости кристаллов  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ .

### Характеристика объектов исследования и описание экспериментальных методик

Синтез кристаллов составов  $\text{ZrO}_2\text{-15mol.\%Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-13.6mol.\%Y}_2\text{O}_3\text{-0.4mol.\%Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-13.4mol.\%Y}_2\text{O}_3\text{-0.6mol.\%Er}_2\text{O}_3$  проводился методом направленной кристаллизации расплава с использованием прямого высокочастотного нагрева в холодном контейнере диаметром 130 мм при скорости роста 10 мм/ч на установке „Кристалл-407“.

Регистрация спектров люминесценции и спектров возбуждения с использованием синхротронного излучения осуществлялась на финско-эстонской линии FinEstBeAMS синхротронного центра MAX IV (Лунд, Швеция) [15]. Линия FinEstBeAMS предназначена для междисциплинарных исследований и содержит несколько конечных станций, установленных на двух ответвлениях. Одной из них является компактная установка для исследования низкотемпературной люминесценции FINESTLUMI [16,17]. Установка FINESTLUMI оснащена двумя вторичными монохроматорами и имеет возможность детектировать люминесценцию в ультрафиолетовом (УФ), видимом и ближнем инфракрасном (БИК)

диапазонах спектра (200–1500 nm) с помощью спектрометра Andor Shamrock (SR-303i). Спектрометр имеет два выходных порта, оборудованных ПЗС-детектором и фотоумножителем соответственно. В зависимости от спектральной области регистрируемого сигнала используются фотоумножители (H8259, H8259-01 и H8259-02, Hamamatsu), перекрывающие спектральный диапазон от 185 до 900 nm.

Спектр апконверсионной люминесценции при возбуждении кристаллов  $ZrO_2-13.4\text{mol.}\%Y_2O_3-0.6\text{mol.}\%Ho_2O_3$  излучением тулиевого волоконного лазера с длиной волны 1940 nm зарегистрирован с использованием спектрометра на основе монохроматора Horiba 1000. Регистрация люминесценции осуществлялась ФЭУ Hamamatsu R928.

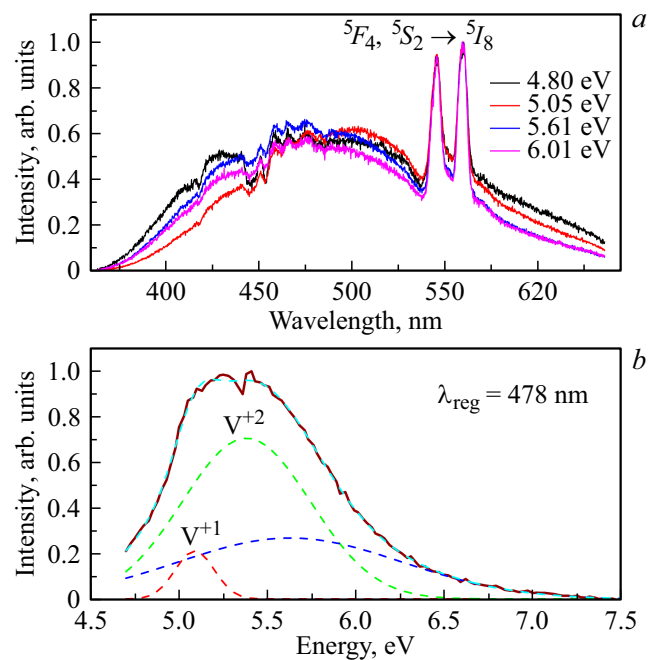
Изображения „прогаров“ на торцах активного элемента после генерационного эксперимента были получены с использованием оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Imager Z2 Vario.

## Результаты и обсуждение

Кислородная вакансия в диоксиде циркония является амфотерным дефектом для локализации заряда. Таким образом, количество захваченных данным дефектом электронов будет влиять на положение энергетических уровней соответствующего дефекта в запрещённой зоне кристалла. Экспериментальные и теоретические исследования по определению положения энергетических уровней, связанных с кислородными вакансиями в кристаллах диоксида циркония, выполнены в работах [10–14,18,19]. Следует заметить, что экспериментальные исследования в работе [13] были выполнены на кристаллах нестехиометрического диоксида циркония с моноклинной структурой.

Авторы [12], используя спин-поляризационную теорию функционала плотности, произвели расчет ширины запрещённой зоны и исследовали электронную структуру кислородных вакансий в моноклинной, тетрагональной и кубической фазах. Также для моноклинных кристаллов  $ZrO_2$  в [12] были определены уровни Кона-Шема, локализованные в запрещенной зоне, для трёх ( $3f$ ) и четырех координированных ( $4f$ ) кислородных вакансий в пяти заряженных состояниях.

В работе [13] с помощью спектрально-люминесцентных методов и квантово-химических расчетов были выявлены механизмы возникновения полосы люминесценции с максимумом 2.7 eV при возбуждении излучением с энергией 5.2 eV в кристаллах моноклинного диоксида циркония. Используя квантово-химическое моделирование, авторы [13] получили схему одноэлектронных уровней Кона-Шема в запрещенной зоне моноклинного кристалла  $ZrO_2$  для трех- и четырехкоординированных кислородных вакансий ( $V^0$ ) в различных зарядовых состояниях.



**Рис. 2.** (a) Спектры люминесценции кристаллов  $ZrO_2-13.6\text{mol.}\%Y_2O_3-0.4\text{mol.}\%Ho_2O_3$  при возбуждении синхротронным излучением с энергией 4.8, 5.05, 5.61, 6.06 eV ( $T = 10\text{ K}$ ); (b) спектры возбуждения, наблюдаемые при излучении с  $\lambda_{\text{reg}} = 478\text{ nm}$  ( $T = 10\text{ K}$ )

В настоящей работе исследованы спектроскопические характеристики кристаллов стабилизированного диоксида циркония  $ZrO_2-13.6\text{mol.}\%Y_2O_3-0.4\text{mol.}\%Ho_2O_3$ ,  $ZrO_2-13.4\text{mol.}\%Y_2O_3-0.6\text{mol.}\%Er_2O_3$ ,  $ZrO_2-15\text{mol.}\%Y_2O_3$ , характеризующихся кубической структурой, при их возбуждении синхротронным излучением с целью выявления полос люминесценции, обусловленных дефектами, связанными с кислородными вакансиями.

На рис. 2, a приведены низкотемпературные спектры люминесценции кристаллов  $ZrO_2-13.6\text{mol.}\%Y_2O_3-0.4\text{mol.}\%Ho_2O_3$  при возбуждении синхротронным излучением со значениями энергии 4.8, 5.05, 5.61, 6.01 eV. Спектр люминесценции представлен широкой полосой с максимумом  $\sim 478\text{ nm}$  и узкими линиями на ее фоне, соответствующими переходам  $^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_8$  ионов  $Ho^{3+}$ . При изменении энергии возбуждения не наблюдается изменений в форме контуров спектров люминесценции. „Провалы“ в виде узких линий в области 415–490 nm в спектре широкополосной люминесценции являются следствием реабсорбции излучения широкополосной люминесценции ионами  $Ho^{3+}$ . Из анализа литературных данных выявлено, что спектр широкополосной люминесценции с максимумом вблизи 478 nm, приведенный в [13], обусловлен дефектами структуры, связанными с кислородными вакансиями, в моноклинных кристаллах  $ZrO_2$  нестехиометрического состава. Так как в кристаллах, исследуемых в настоящей работе, кислородные вакансии присутствуют в структуре из-за гетероалент-

ного замещения ионов  $Zr^{4+}$  ионами  $Y^{3+}$  и  $Ho^{3+}$ , нами сделан вывод о том, что широкая полоса в спектре люминесценции кристаллов  $ZrO_2-13.6mol.\%Y_2O_3-0.4mol.\%Ho_2O_3$  также соответствует люминесценции дефектов, связанных с кислородными вакансиями.

На рис. 2, *b* показан спектр возбуждения кристаллов  $ZrO_2-13.6mol.\%Y_2O_3-0.4mol.\%Ho_2O_3$ , полученный на длине волны регистрации люминесценции 478 nm. Данный рисунок свидетельствует о том, что контур спектра возбуждения имеет ассиметричную форму, что на наш взгляд, является следствием суперпозиции полос, обусловленных переходом электронов из валентной зоны на энергетические уровни различных дефектов, связанных с кислородными вакансиями, и переходом валентная зона — зона проводимости.

Согласно результатам моделирования [10–14], вакансии  $V^{+1}$  и  $V^{+2}$  характеризуются незаполненными электронами энергетическими уровнями вблизи дна зоны проводимости (в области 5–5.5 eV). В соответствии с этим сложный контур спектра возбуждения (рис. 2, *b*) был представлен в виде суперпозиции отдельных полос. Наилучшее соответствие экспериментального и аппроксимирующего контуров получено для контуров Гаусса с максимумами, соответствующими значениями 5.1, 5.4 и 5.6 eV.

Полосы с максимумами 5.1 и 5.4 eV мы отнесли к переходам электрона из валентной зоны на энергетические уровни дефектов, связанных с кислородными вакансиями  $V^{+1}$  и  $V^{+2}$ . В работе [12] отмечается, что для кристаллов стабилизированного диоксида циркония характерно образование поливакансий, возникающих в результате взаимодействия ближайших кислородных вакансий. Данное взаимодействие приводит к перекрытию уровней дефектов и появлению широкой полосы энергий дефектов [12]. Следовательно, из спектров возбуждения и спектров люминесценции, характерных для данных кристаллов, достаточно сложно однозначно определить значение энергии, соответствующее переходу валентная зона — зона проводимости. Поэтому полоса с максимумом 5.6 eV в спектрах возбуждения, на наш взгляд, является следствием комбинации переходов электронов из валентной зоны в зону проводимости и переходов на энергетические уровни дефектов, расположенные вблизи дна зоны проводимости (полосы, состоящей из близко расположенных энергетических уровней, обусловленной образованием поливакансий).

О том, что спектры широкополосной люминесценции, приведенные на рис. 2, *a*, являются суперпозицией спектров люминесценции для дефектов структуры, характеризующихся различным положением энергетических уровней, свидетельствует сдвиг максимума контура спектра возбуждения при регистрации на длинах волн люминесценции 432, 478, 558, 594 nm (рис. 3).

Для выявления дефектов структуры, связанных с кислородными вакансиями в кристаллах стабилизированного диоксида циркония с кубической структурой, были выполнены дополнительные исследова-

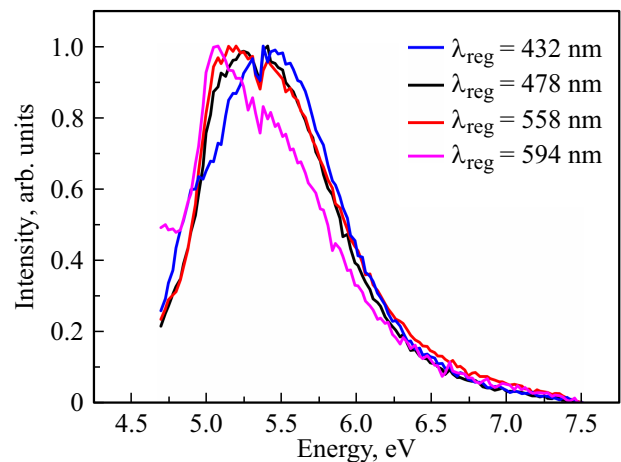


Рис. 3. Спектр возбуждения кристаллов  $ZrO_2-13.6mol.\%Y_2O_3-0.4mol.\%Ho_2O_3$ ,  $\lambda_{reg} = 432, 478, 558, 594$  nm,  $T = 10$  K.

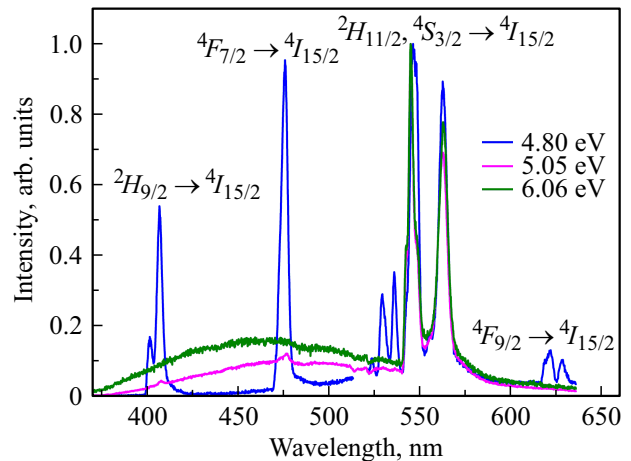


Рис. 4. Спектры люминесценции кристаллов  $ZrO_2-13.4mol.\%Y_2O_3-0.6mol.\%Er_2O_3$  при возбуждении синхротронным излучением с энергией  $E_{exc} = 4.8, 5.05, 6.06$  eV,  $T = 10$  K.

ния спектрально-люминесцентных характеристик кристаллов  $ZrO_2-13.4mol.\%Y_2O_3-0.6mol.\%Er_2O_3$  и  $ZrO_2-15mol.\%Y_2O_3$  при их возбуждении синхротронным излучением. На рис. 4 изображены низкотемпературные спектры люминесценции кристаллов  $ZrO_2-13.4mol.\%Y_2O_3-0.6mol.\%Er_2O_3$  при их возбуждении синхротронным излучением со значениями энергии  $E_{exc} = 4.8, 5.05, 6.06$  eV.

Как и для кристаллов  $ZrO_2-13.6mol.\%Y_2O_3-0.4mol.\%Ho_2O_3$ , спектр люминесценции кристаллов стабилизированного диоксида циркония  $ZrO_2-13.4mol.\%Y_2O_3-0.6mol.\%Er_2O_3$  представлен широкой полосой с максимумом  $\sim 454$  nm, на фоне которой видны узкие линии, обусловленные переходами  $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  (рис. 4).



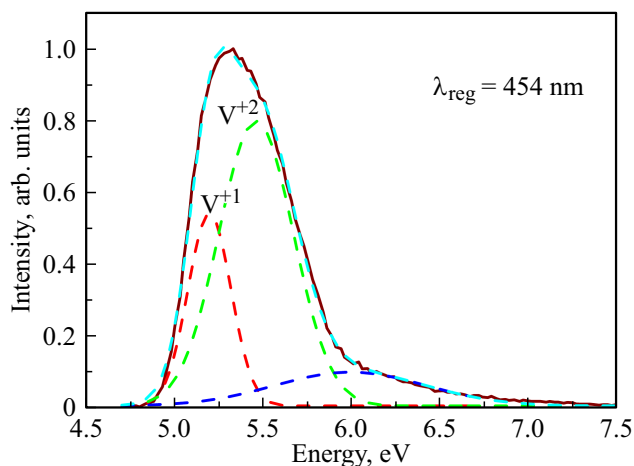


Рис. 5. Спектр возбуждения кристаллов  $ZrO_2-13.4\text{mol.}\%Y_2O_3-0.6\text{mol.}\%Er_2O_3$ , наблюдаемый при излучении с  $\lambda_{\text{рег}} = 454 \text{ nm}$ ,  $T = 10 \text{ K}$

Следует отметить, что линии, обусловленные переходами  ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$ , в спектрах люминесценции наблюдаются при значениях энергии возбуждения в диапазоне 4.7–5.0 eV. При данных значениях энергии возбуждения относительная интенсивность широкой полосы в спектрах люминесценции в области 380–600 nm, обусловленной наличием дефектов, меньше (рис. 4), чем при аналогичных значениях энергии возбуждения в спектрах люминесценции кристаллов  $ZrO_2-13.6\text{mol.}\%Y_2O_3-0.4\text{mol.}\%Ho_2O_3$  (рис. 2, а). С увеличением энергии возбуждения ( $\geq 6 \text{ eV}$ ) относительная интенсивность широкой полосы, обусловленной дефектами, возрастает. При данном способе возбуждения линии, соответствующие люминесценции, обусловленной переходами с уровней  ${}^2H_{9/2}$ ,  ${}^4F_{7/2}$ ,  ${}^4F_{9/2}$  на основной мультиплет  ${}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$ , не были обнаружены. При этом присутствуют только линии, обусловленные переходом  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . На основании этого сделан вывод о том, что в кристаллах диоксида циркония, легированного ионами эрбия, при значениях энергии возбуждения в области 4.7–5.0 eV наиболее эффективно возбуждаются энергетические уровни ионов  $Er^{3+}$ , а при значениях энергии  $\geq 6 \text{ eV}$  эффективно возбуждаются уровни дефектов, с которых в дальнейшем происходит безызлучательный перенос энергии к ионам  $Er^{3+}$ .

На рис. 5 приведен спектр возбуждения кристаллов  $ZrO_2-13.4\text{mol.}\%Y_2O_3-0.6\text{mol.}\%Er_2O_3$ , полученный на длине волны регистрации люминесценции 454 nm. Анализ данного спектра свидетельствует о сложном характере контура, что является следствием суперпозиции полос переходов электронов из валентной зоны на энергетические уровни дефектов, связанных с кислородными вакансиями, расположенные в запрещенной зоне, и полосы, которая образуется вследствие комбинации переходов валентная зона–зона проводимости и переходов на

Значения энергии, соответствующие положению максимумов при разложении на гауссовы компоненты спектров возбуждения кристаллов  $ZrO_2-13.6\text{mol.}\%Y_2O_3-0.4\text{mol.}\%Ho_2O_3$ ,  $ZrO_2-13.4\text{mol.}\%Y_2O_3-0.6\text{mol.}\%Er_2O_3$ ,  $ZrO_2-15\text{mol.}\%Y_2O_3$ .

Положения максимумов полос	$V^{+1}$	$V^{+2}$	$E_{g+pvk}$
$ZrO_2-13.6\text{mol.}\%Y_2O_3-0.4\text{mol.}\%Ho_2O_3$	5.1	5.4	5.6
$ZrO_2-13.4\text{mol.}\%Y_2O_3-0.6\text{mol.}\%Er_2O_3$	5.2	5.5	6
$ZrO_2-15\text{mol.}\%Y_2O_3$	5.1	5.5	5.8

энергетические уровни дефектов, расположенных вблизи дна зоны проводимости (полосы, состоящей из близко расположенных энергетических уровней, обусловленной образованием поливакансии).

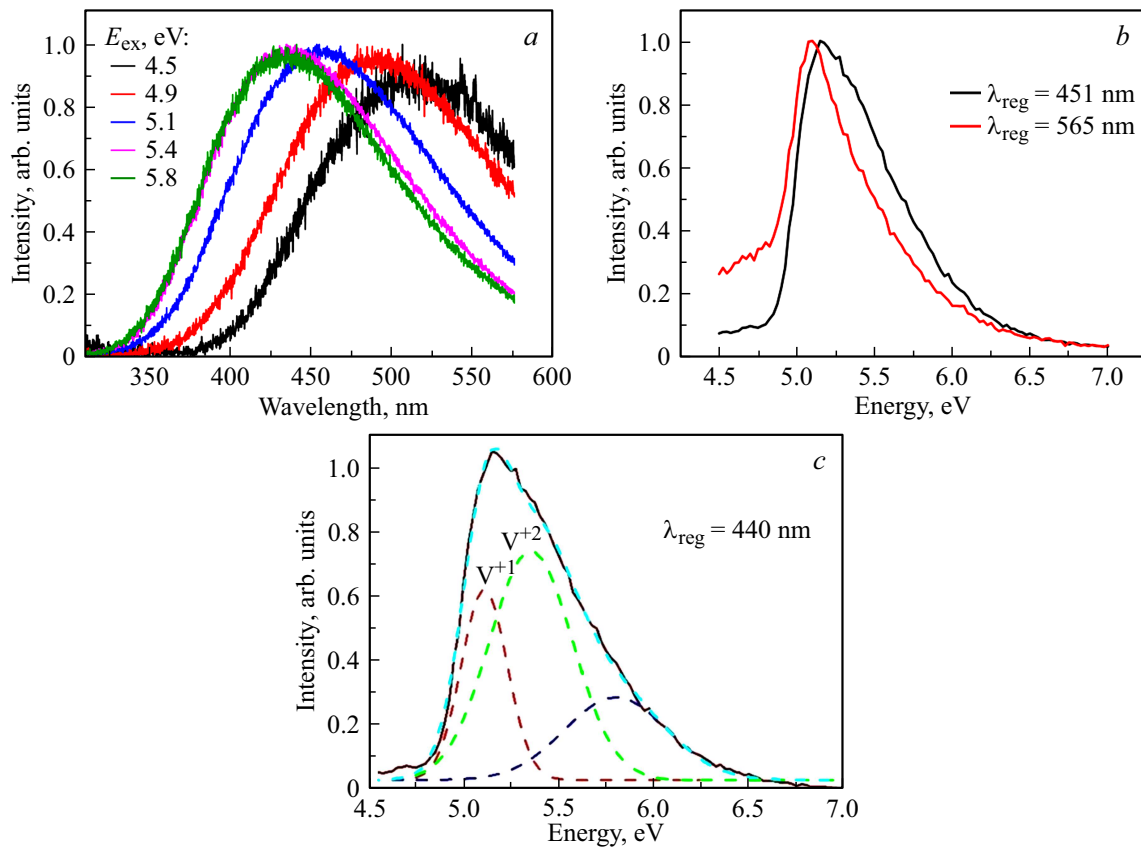
При разложении сложного контура на гауссовы компоненты получены три полосы с максимумами 5.2, 5.5 и 6 eV. Аналогично приведённым выше рассуждениям полосы с максимумами 5.2 и 5.5 eV можно связать с переходами электронов из валентной зоны на энергетические уровни кислородных вакансий  $V^{+1}$  и  $V^{+2}$ . Полоса с максимумом 6 eV обусловлена переходом валентная зона–зона проводимости и переходами на энергетические уровни дефектов, связанных с образованием поливакансий, расположенных вблизи дна зоны проводимости.

Аналогичные исследования спектров возбуждения и люминесценции были выполнены для нелегированных РЗ ионами кристаллов диоксида циркония, стабилизированных оксидом иттрия  $ZrO_2-15\text{mol.}\%Y_2O_3$ . Соответствующие спектры люминесценции кристаллов  $ZrO_2-15\text{mol.}\%Y_2O_3$ , при их возбуждении синхротронным излучением с энергией  $E_{\text{exc}} = 4.5, 4.9, 5.1, 5.4, 5.8 \text{ eV}$ , а также спектры возбуждения кристаллов, наблюдаемые при  $\lambda_{\text{рег}} = 451, 565$  и  $440 \text{ nm}$ , показаны на рис. 6.

Анализ спектров люминесценции, изображенных на рис. 6, а, свидетельствует об изменении положения максимума люминесценции в зависимости от энергии возбуждения, что может свидетельствовать о наличии различных видов дефектов (рис. 6, б). При разложении спектра возбуждения на гауссовы компоненты получены полосы, отвечающие двум видам дефектов  $V^{+1}$  и  $V^{+2}$  с значениями энергии 5.1 и 5.4 eV. Полоса с максимумом 5.8 eV является следствием суперпозиции полос, возникающих в результате переходов электронов на энергетические уровни дефектов вблизи зоны проводимости и переходов валентная зона — зона проводимости.

Результаты, полученные из спектров возбуждения для кристаллов  $ZrO_2-13.6\text{mol.}\%Y_2O_3-0.4\text{mol.}\%Ho_2O_3$ ,  $ZrO_2-13.4\text{mol.}\%Y_2O_3-0.6\text{mol.}\%Er_2O_3$ ,  $ZrO_2-15\text{mol.}\%Y_2O_3$ , сведены в таблицу.

Следует заметить, что, согласно литературным данным [10–14], дефект  $V^{+1}$  наряду с незаполненными электронами энергетическим уровнем вблизи дна зоны

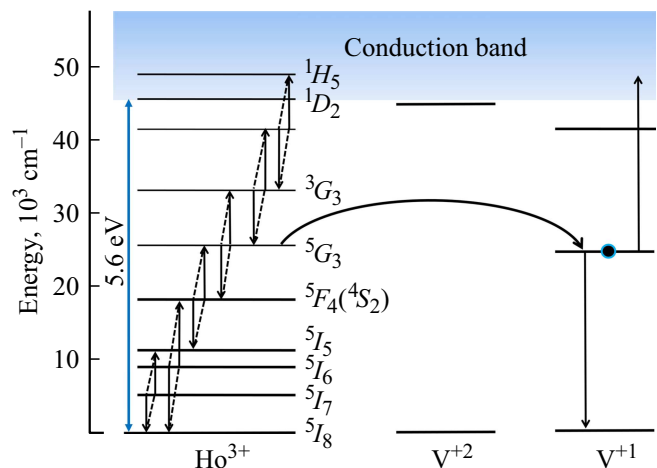


**Рис. 6.** (a) Спектры люминесценции кристаллов  $ZrO_2-15\text{mol.}\%Y_2O_3$  при возбуждении синхротронным излучением с энергией  $E_{\text{exc}} = 4.5, 4.9, 5.1, 5.4, 5.8 \text{ eV}$ ,  $T = 10 \text{ K}$ , (b) спектры возбуждения кристаллов  $ZrO_2-15\text{mol.}\%Y_2O_3$ , наблюдаемые при излучении с  $\lambda_{\text{reg}} = 451, 565 \text{ nm}$ ,  $T = 10 \text{ K}$ , (c) спектры возбуждения кристаллов  $ZrO_2-15\text{mol.}\%Y_2O_3$ , наблюдаемые при излучении с  $\lambda_{\text{reg}} = 440 \text{ nm}$ .

проводимости, выявленным в настоящей работе, также характеризуется энергетическим уровнем с находящимся на нем электроном, расположенным близко к середине запрещенной зоны. Энергетические уровни с находящимися на них электронами характерны также для вакансий  $V^0, V^{-1}, V^{-2}$ . Однако для исследования спектрально-люминесцентных характеристик данных дефектов необходимы другие источники возбуждения, поэтому в рамках настоящей работы эти исследования не проводились. При этом нельзя исключить наличие дефектов  $V^0, V^{-1}, V^{-2}$  в областях вблизи торцов (торцы представляют собой границу раздела, где количество дефектов максимально) активных элементов кристаллов  $ZrO_2-13.6\text{mol.}\%Y_2O_3-0.4\text{mol.}\%Ho_2O_3$ .

В соответствии с результатами, описанными выше, схема, отражающая появление электронов в зоне проводимости кристаллов  $ZrO_2-13.6\text{mol.}\%Y_2O_3-0.4\text{mol.}\%Ho_2O_3$ , представлена на рис. 7.

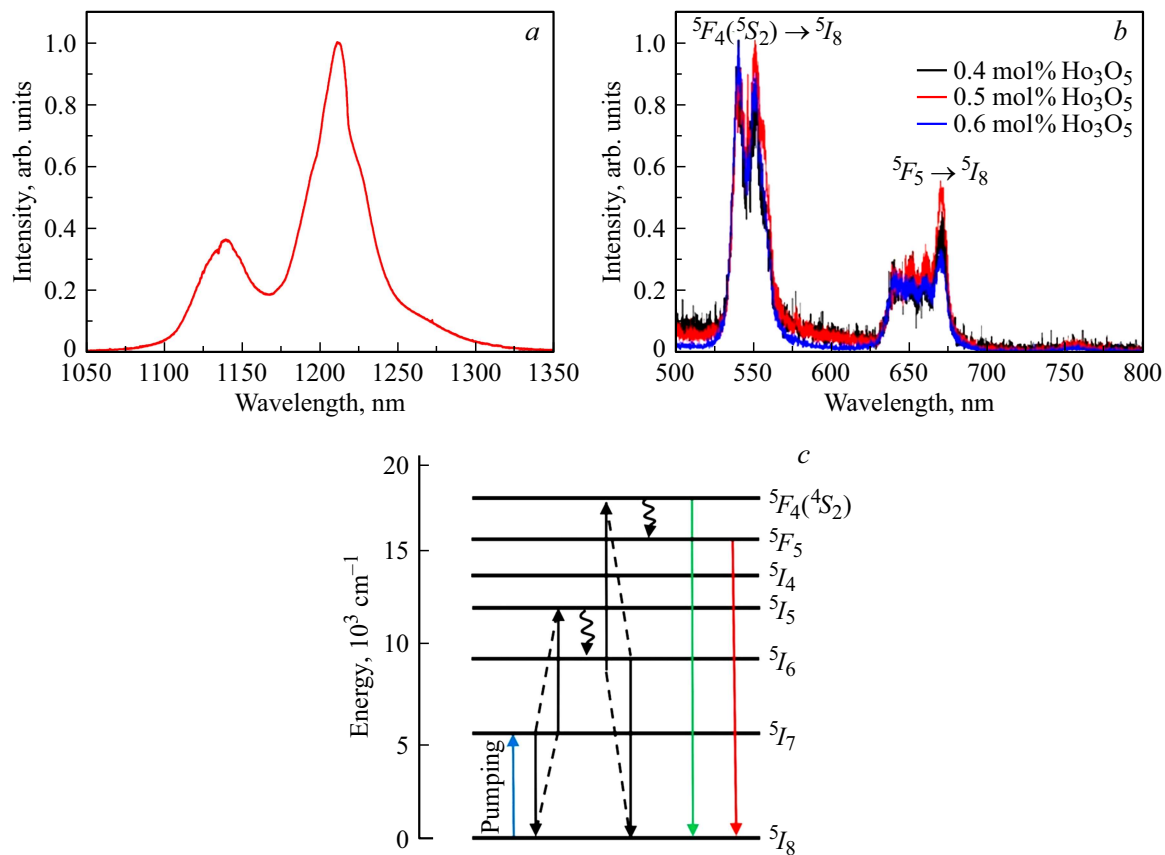
О наличии взаимодействия возбужденных ионов  $Ho^{3+}$  в кристаллах свидетельствуют спектры апконверсионной люминесценции, обусловленные переходами  $^5I_6 \rightarrow ^5I_8, ^5F_4 \rightarrow ^5I_8, ^5F_5 \rightarrow ^5I_8$  ионов  $Ho^{3+}$  при их возбуждении на уровень  $^5I_7$  (рис. 8, a, b) согласно схеме (рис. 8, c).



**Рис. 7.** Схема процессов безызлучательного переноса энергии между ионами  $Ho^{3+}$  и дефектами структуры, обусловленными кислородными вакансиями, в кристаллах  $ZrO_2-13.6\text{mol.}\%Y_2O_3-0.4\text{mol.}\%Ho_2O_3$ .

## Заключение

Спектрально-люминесцентными методами с использованием в качестве источника возбуждения синхро-



**Рис. 8.** Спектры апконверсионной люминесценции, обусловленные переходами (а)  ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ , (б)  ${}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ ,  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ , зарегистрированные при возбуждении лазерным излучением  $\lambda_{\text{возб}} = 1940 \text{ nm}$ , (с) схема энергетических уровней ионов  $\text{Ho}^{3+}$  с указанием процессов межзонного взаимодействия ионов  $\text{Ho}^{3+}$ , обеспечивающих апконверсионную люминесценцию ионов  $\text{Ho}^{3+}$ , для переходов  ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ ,  ${}^5F_4$ ,  ${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ ,  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$  в кристаллах  $\text{ZrO}_2\text{-}13.6\text{mol.}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0.4\text{mol.}\% \text{Ho}_2\text{O}_3$ .

тронного излучения выявлены дефекты структуры кристаллов  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , обусловленные кислородными вакансиями. Анализ полученных спектров возбуждения и люминесценции кристаллов стабилизированного диоксида циркония позволил определить положения энергетических уровней кислородных вакансий  $V^{+1}$  и  $V^{+2}$ , расположенных вблизи зоны проводимости.

Полученные в работе экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что снижение лучевой стойкости кристаллов стабилизированного диоксида циркония, легированных РЗ ионами, может быть связано с наличием в них кислородных вакансий, возникающих из-за гетеровалентного замещения ионов  $\text{Zr}^{4+}$  ионами  $\text{Y}^{3+}$  и РЗ элементов.

### Благодарности

Выражаем благодарность лаборатории MAX IV за возможность проведения экспериментов на финско-эстонской линии FinEstBeAMS в соответствии с Заявкой 20190467. Исследования, проведенные в лаборатории MAX IV, шведском национальном пользовательском центре, поддерживаются Шведским исследовательским

советом по контракту 2018–07152, Государственным агентством по инновационным системам Швеции по контракту 2018–04969 и Formas по контракту 2019–02496.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

### Список литературы

- [1] П.А. Рябочкина, М.А. Борик, Е.Е. Ломонова, А.В. Кулебякин, Ф.О. Миловнич, В.А. Мызина, Н.Ю. Табачкова, Н.В. Сидорова, А.Н. Чабушкин. ФТТ, **57** (8), 1549 (2015).
- [2] P.A. Ryabochkina, N.V. Sidorova, A.N. Chabushkin, E.E. Lomonova. Quant. Electron., **46** (5), 451 (2016). DOI: 10.1070/QEL15933
- [3] В.Е. Шукшин. Труды ИОФРАН, **64**, 3 (2008).
- [4] М.Н. Хромов. *Лазеры на кристаллах с разупорядоченной структурой с диодной накачкой*. Автореф. канд. дис. (Институт общей физики им. А.М. Прохорова, М., 2009).
- [5] M.A. Borik, E.E. Lomonova, A.V. Malov, A.V. Kulebyakin, P.A. Ryabochkina, S.N. Ushakov, M.A. Uslamina, A.N. Chabushkin. Quant. Electron., **42** (7), 580 (2012). DOI: 10.1070/QE2012v042n07ABEH014867

- [6] M.A. Borik, E.E. Lomonova, A.A. Lyapin, A.V. Kulebyakin, P.A. Ryabochkina, S.N. Ushakov, A.N. Chabushkin. *Quant. Electron.*, **43** (9), 838 (2013). DOI: 10.1070/QE2013v043n09ABEH015258
- [7] S.A. Artemov, A.N. Chabushkin, A.A. Lyapin, P.A. Ryabochkina, O.L. Antipov, E.E. Lomonova. *Laser Physics*, **28** (3), 035803 (2018). DOI: 10.1088/1555-6611/aa962f
- [8] S.A. Artemov, E.A. Artemov, E.E. Lomonova, P.A. Ryabochkina, A.N. Chabushkin. *Quant. Electron.*, **51** (7), 586 (2021). DOI: 10.1070/QEL17592
- [9] С.А. Артемов. *Влияние дефектов структуры на характеристики двухмикронной лазерной генерации на кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3-NO_2O_3$* . Автореф. канд. дис. (ФГБОУ ВО „Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва“, Саранск, 2022).
- [10] A.S. Foster, V.B. Sulimov, F.L. Gejo, A.L. Shluger, R.M. Nieminen. *Phys. Rev. B*, **64**, 224108 (2001). DOI: 10.1103/PhysRevB.64.224108
- [11] J.-H. Hur, S. Park, U.I. Chung. *J. Appl. Phys.*, **112** (11), 113719(2012). DOI: 10.1063/1.4768894.
- [12] T.V. Perevalov, D.R. Islamov. *ECS Transactions*, **80** (1), 357 (2017). DOI: 10.1149/08001.0357ecst
- [13] D.R. Islamov, V.A. Gritsenko, T.V. Perevalov, A.P. Yelisseyev, V.A. Pustovarov, I.V. Korolkov, E.E. Lomonova. *Materialia*, **15**, 100979 (2021). DOI: 10.1016/j.mtla.2020.100979
- [14] C. Arhammar, C.M. Araujo, R. Ahuja. *Phys. Rev. B*, **80**, 115208 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.80.115208
- [15] K. Chernenko, A. Kivimäki, R. Pärna, W. Wang, R. Sankari, M. Leandersson, H. Tarawneh, V. Pankratov, M. Kook, E. Kukk, L. Reisberg, S. Urpelainen, T. Käämbre, F. Siewert, G. Gwalt, A. Sokolov, S. Lemke, S. Alimov, J. Knedel, O. Kutz, T. Seliger, M. Valden, M. Hirsimäki, M. Kirm, M. Huttula. *J. Synchr. Rad.*, **28**, 1620 (2021). DOI:10.1107/S1600577521006032
- [16] V. Pankratov, A. Kotlov. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **474**, 35 (2020). DOI: 10.1016/j.nimb.2020.04.015
- [17] V. Pankratov, R. Pärna, M. Kirm, V. Nagirnyi, E. Nömmiste, S. Omelkov, S. Vielhauer, K. Chernenko, L. Reisberg, P. Turunen, A. Kivimäki, E. Kukk, M. Valden, M. Huttula. *Radiation Measur.*, **121**, 91 (2019). DOI: 10.1016/j.radmeas.2018.12.011
- [18] P.J. Shen, S.P. Jiang, K.P. Ong, W.Z. Ding, P.-I. Mao, X.G. Lu, C.H. Li, P. Wu. *J. Alloys and Comp.*, **506** (2), 898 (2010). DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.108
- [19] R.H. French, S.J. Glass, F.S. Ohuchi, Y.-N. Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B*, **49**, 5133 (1994). DOI: 10.1103/PhysRevB.49.5133