

*М. А. Чайка, канд. техн. наук А. Г. Дорошенко,  
канд. техн. наук С. В. Пархоменко,  
К. Г. Чорноморець, канд. техн. наук П. В. Матейченко,  
д-р техн. наук Р. П. Явецький  
(Інститут монокристалів НАН України, м. Харків, Україна)*

## **Синтез оптичної кераміки $Me^{2+}, Cr^{4+}:YAG$ для пасивних модуляторів добротності**

### **Вступ**

Оптична кераміка на основі YAG розглядається як перспективний матеріал для створення високолегованих оптичних матеріалів. Синтез кераміки відбувається відповідно до рівноважних діаграм стану відповідних бінарних та потрійних систем, у той час як при отриманні монокристалів суттєву роль відіграють нестационарні процеси на фронті кристалізації. Вибір  $YAG:Cr^{4+}$  як пасивний модулятор добротності обумовлено як хорошими термічними та оптичними властивостями матриці YAG [1], так і можливістю поєднання адсорбера в монолітній структурі з генеруючим середовищем, що базується на основі матриці  $Re:YAG$  [2].

Одним із важливих параметрів кераміки  $YAG:Cr,Mg$  як пасивного модулятора добротності є поглинання на довжині хвилі генерації лазера (1064 та 1030 для  $YAG:Nd$  та  $YAG:Yb$  відповідно), котра залежить від концентрації іонів  $Cr^{4+}$  в кисневому тетраедрі. Проте іони хрому входять у структуру гранату в зарядовому стані  $3+$  [3]. Для формування іонів  $Cr^{4+}$  необхідна наявність двовалентної домішки як компенсатора заряду, наприклад  $Ca^{2+}$  або  $Mg^{2+}$ .

На сьогодні існує багато робіт із синтезу високолегованої кераміки  $Re:YAG$  ( $Re = Nd, Yb$ ) [4–8]. Уперше оптична кераміка на основі матриці YAG була отримана А. Ікесуе 1995 року [4]. Авторами зазначено, що для отримання якісної кераміки  $YAG:Re$  важливим є використання спікальної добавки  $SiO_2$ . Проте у випадку синтезу кераміки  $YAG:Cr^{4+}$  наявність  $Si^{4+}$  є інгібітором перезарядки іонів  $Cr^{4+}$ , отже не може бути застосований як спікаюча добавка [9, 10].

На сьогодні отримання кераміки  $YAG:Cr^{4+}$  недостатньо висвітлено в літературі [9–14]. Першу спробу отримати кераміку  $YAG:Cr^{4+}$  було проведено ще 1996 року А. Ікесуе [11], але використання оксиду кремнію призвело до формування низької

концентрації іонів  $\text{Cr}^{4+}$ . В подальшому лише декілька робіт повідомляють про синтез  $\text{YAG}:\text{Cr}^{4+}$  з допуванням оксидом кальцію [12] або спільним допуванням оксидами кальцію та магнію [10, 13, 14]. Домішка оксиду магнію використовується як спікальна добавка при виробництві прозорої кераміки  $\text{YAG}:\text{Re}$  [5, 6, 15–16]. Автори Lu та ін. [15] повідомляють, що оксид магнію не тільки покращує швидкість ущільнення кераміки, зменшує температуру спікання, також  $\text{MgO}$  може бути застосований для контролю розмірів зерен [16]. Проте наряду з оксидом магнію є перспективним використання оксиду кальцію, котрий також виступає як компенсатор заряду іонів  $\text{Cr}^{4+}$ . Тому метою даної роботи є встановлення закономірностей формування оптичної кераміки  $\text{YAG}:\text{Cr},\text{Me}$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg}$ ), перспективної для використання як пасивний модулятор добротності.

### Експериментальна частина

Як вихідну сировину використовували високочисті порошки оксидів  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (чистота  $> 99,99\%$ , Baikowski,  $d = 0,15 \pm 0,3$  мкм),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (чистота  $> 99,999\%$ , Alfa Aesar,  $d \leq 10$  мкм),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (чистота  $> 99,97\%$ , Alfa Aesar,  $d \leq 0,1$  мкм),  $\text{CaO}$  (purity  $> 99,999\%$ , Sigma Aldrich,  $d < 0,1$  мкм). Наважки даних порошоків були взяті у розрахунку на стехіометрію  $\text{YAG}$ , концентрація  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  обчислювалася в розрахунку на заміщення іонів  $\text{Y}$  та наважка  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на заміщення  $\text{Al}$  відповідно. Суміш порошоків оксидів гомогенізували в планетарному кульовому млині протягом 15 год. Отриману суспензію сушили та гранулювали шляхом протирання через сито. Пресування гранульованого порошку в таблетки проводили методом одновісного пресування під тиском  $250 \text{ Н/мм}^2$ . Спікання проводили за температур  $1750\text{—}1800^\circ\text{C}$  впродовж 10 год у вакуумі. Для перезарядки хрому в чотиривалентний стан після вакуумного спікання проводили окислювальний відпал в атмосфері повітря.

Для проведення оптичних досліджень поверхня кераміки була відполірована алмазною пастою із поступовим зменшенням розміру абразиву від 30 до 7 мкм. Після полірування кераміки мали форму дисків із діаметром 8 та товщиною 1,2 мм.

Спектри оптичного пропускання були отримані на спектрофотометрі Perkin Elmer Lambda 35 в діапазоні довжин хвиль  $190\text{—}1100$  нм. Електронно-мікроскопічні дослідження мікроструктури було здійснено за допомогою скануючого електронно-го мікроскопу (СЕМ) JEOL JSM-6390LV.

Для встановлення впливу функціональної добавки СаО на властивості кераміки YAG:Cr,Ca було проведено вакуумний синтез за температури 1750 °С протягом 10 год з постійною концентрацією Cr — 0,1 ат. % та концентрацією Са — 0,04; 0,16; 0,5 та 0,8 ат. %. Для зручності дану кераміку далі будемо позначати як Са(0,04), Са(0,16), Са(0,5) та Са(0,8) відповідно.

Для встановлення впливу функціональної добавки Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на властивості кераміки YAG:Cr,Mg вакуумний синтез було проведено за температур 1750 та 1800 °С протягом 10 год. Кераміка YAG:Cr,Mg містила фіксовану концентрацію Mg (0,5 ат. %) при концентрації Cr (0,1; 0,5 та 1 ат. %), позначені як Cr(0,1), Cr(0,5) та Cr(1) відповідно.

## Результати та їх обговорення

### Дослідження властивостей кераміки YAG:Cr,Mg

#### Мікроструктура кераміки YAG:Cr,Mg

Для дослідження мікроструктури отриманих зразків було проведено термічне травлення поверхні за температури 1400 °С впродовж 15 год на повітрі для виявлення границь зерен. Типове СЕМ-зображення мікроструктури кераміки YAG:Cr,Mg наведено на рис. 1. Поверхня кераміки для всіх досліджуваних зразків не містила включень іншої фази.

Для кожного зразка було отримано близько 10 знімків для різних областей кераміки. Стандартне відхилення було розраховано з використанням *t*-критерію Стьюдента. В результаті обробки

СЕМ-зображень за допомогою лінійного методу [24] були обчислені середні розміри зерен кераміки відповідно до рівняння (1):

$$G = \frac{1,56L}{M_{ag}}, \quad (1)$$

де *G* — розмір зерна;  
*L* — довжина лінії, що перетинає зерно;  
*M<sub>ag</sub>* — збільшення.

На підставі статистичної обробки

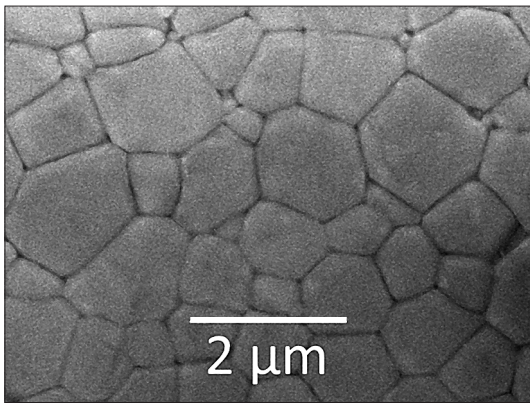


Рис. 1. СЕМ-зображення поверхні кераміки Cr(0,5) після термічного відпапу

результатів вимірювання розмірів зерен (для коректної статистичної обробки в розрахунках використовували розміри 200 зерен для кожного зразка) були побудовані розподіл зерен за розмірами та розрахований середній розмір зерен кераміки YAG:Cr,Mg (рис. 2). Кераміки Cr(0,1), Cr(0,5) та Cr(1), синтезовані за температури 1750 °С, мають середній розмір зерна (2,1 ± 0,1), (1,8 ± 0,1) та (2,2 ± 0,1) мкм відповідно. Збільшення температури вакуумного спікання до 1800 °С призводить до незначного зростання розміру зерна. Кераміки Cr(0,1), Cr(0,5) та Cr(1), синтезовані за температури 1800 °С, мають середній розмір зерна (2,3 ± 0,1), (2,1 ± 0,1) та (2,7 ± 0,1) мкм відповідно.

З літератури відомо [6], що оксид магнію є інгібітором росту зерна. У попередній роботі [18] було показано, що розподіл зерен за розмірами та середній розмір зерен для кераміки YAG:Mg (0,05, 0,15 та 0,5) не залежали від концентрації Mg та складали від 0,5 до 8 мкм, середній розмір зерен кераміки становив (3,2 ± 0,2) мкм. Відповідно до роботи [19] спільне допування Mg та Cr кристалу YAG:Cr,Mg призводить до підвищення концентрації Mg, з одночасним зменшенням концентрації Cr, в центрі кристалу.

Розмір зерен отриманої кераміки практично не залежить від концентрації Cr<sup>3+</sup>, внаслідок високої розчинності останніх у матриці YAG, близько 25 % [20]. Незначні відмінності в середньому розмірі зерна можна пояснити впливом зміни концентрації Cr на розподіл іонів Mg<sup>2+</sup> в об'ємі зерна, відповідно до роботи [19].

### *Оптичні властивості кераміки YAG:Cr,Mg*

Дослідження оптичних властивостей кераміки YAG:Cr,Mg, синтезованої за температури 1750 °С, показали, що коефіцієнт лінійного пропускання на довжині хвилі 1030 нм не перевищував 40 % до окислювального відпалу (рис. 3). Після окислювального відпалу прозорість кераміки зменшилася внаслідок появи додаткових смуг поглинання, які відповідають іонам Cr<sup>4+</sup>.

Одним із важливих критеріїв кераміки YAG:Cr,Mg як пасивного модулятора добротності є низькі втрати світла за рахунок

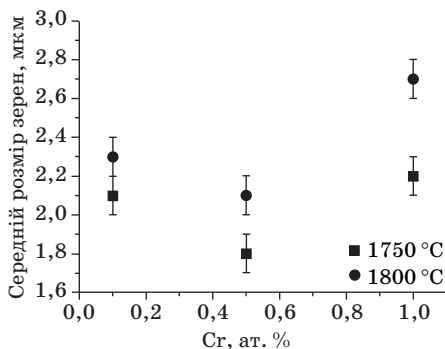


Рис. 2. Середній розмір зерен кераміки YAG:Cr,Mg

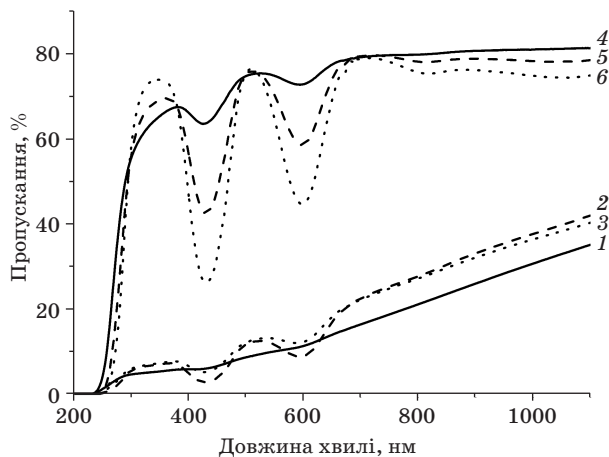


Рис. 3. Спектри пропускання кераміки YAG:Cr,Mg, синтезованої за температур 1750 і 1800 °С: 1 — Cr(0,1), 1750 °С; 2 — Cr(0,5), 1750 °С; 3 — Cr(1), 1750 °С; 4 — Cr(0,1), 1800 °С; 5 — Cr(0,5), 1800 °С; 6 — Cr(1), 1800 °С

розсіяння. Кераміка YAG:Cr,Mg, що отримана за температури синтезу 1750 °С, характеризується невисокою прозорістю, нижче 40%. У роботі [6] досліджено вплив температури на процес спікання кераміки YAG:Nd, з використанням SiO<sub>2</sub> та MgO як спікальної добавки, концентрація останнього складала 0,5 ат. %. Показано, що збільшення температури вакуумного спікання від 1720 до 1780 °С призводить до значного підвищення прозорості кераміки, що збігається з результатом, викладеним у цій статті. Підвищення температури спікання від 1750 до 1800 °С спричиняє підвищення прозорості кераміки від 40 до 81%. Збільшення температури вакуумного спікання призводить до підвищення ефективних коефіцієнтів дифузії, як наслідок — покращення процесу видалення залишкової пористості.

Спектри лінійного пропускання керамік YAG:Cr,Mg, синтезованих за температури 1800 °С протягом 10 год, подано на рис. 3. Кераміки Cr(0,1), Cr(0,5) та Cr(1) демонструють наявність смуг поглинання на довжині хвилі 820 та 1040 нм, що відповідають за поглинання іонів Cr<sup>2+</sup> [21] та Cr<sup>4+</sup> [22] відповідно. Згідно з літературними даними, під час вакуумного спікання у кераміці YAG:Cr формуються лише іони Cr<sup>4+</sup>. У нашому випадку стабілізація зарядового стану іонів Cr<sup>4+</sup> відбувається за рахунок формування комплексу [Cr<sup>4+</sup>...Me<sup>2+</sup>] [3, 22].

Відповідно до роботи [23] втрати на розсіянні світла в кераміці прямо пропорційні пористості зразків. Тому для визначен-

ня оптичної якості зразків було досліджено пористість кераміки методом оптичної мікроскопії, більш детально описаним у роботі [23]. Пористість зразків розрахована шляхом співвідношення суми об'ємів усіх пор та об'єму досліджуваної частини. Для кераміки Cr(0,1), Cr(0,5) та Cr(1) пористість склала  $10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  та  $10^{-3}$  об. %, що свідчить про високу оптичну якість отриманих зразків.

Близька пористість отриманих зразків говорить про хорошу оптичну якість отриманих зразків. Отже падіння прозорості кераміки YAG:Cr,Mg обумовлене формуванням іонів  $\text{Cr}^{2+}$  та  $\text{Cr}^{4+}$ , концентрація котрих зростає зі збільшенням загальної концентрації Cr.

### *Перезарядження іонів $\text{Cr}^{4+}$ в кераміці YAG:Cr,Mg*

Схематично формулу гранату можна записати у вигляді  $[\text{C}_3][\text{A}_2][\text{D}_3]\text{O}_{12}$ , де С, А та D позначають катіонні позиції додекаедричну, октаедричну та тетраедричну відповідно. Позиції D та А займають іони Al, позицію С — іони Y. Під час вакуумного спікання хром входить в решітку гранату в тривалентному стані, заміщуючи Al (іонний радіус 0,053 нм [24]) в С позиції. Іони  $\text{Cr}^{3+}$  (0,062 нм [24]) занадто великі для заміщення Al в D позиції (0,039 нм [24]). Проте іони  $\text{Cr}^{4+}$  можуть займати як октаедричну (0,058 нм [24]), так і D тетраедричну позицію (0,044 нм [24]).

Для використання кераміки YAG:Cr,Mg як пасивний модулятор добротності потрібно отримати необхідне значення поглинання на довжині хвилі генерації лазера — 1030 або 1064 нм для YAG:Yb та YAG:Nd відповідно. За поглинання в даній частині спектру відповідають іони  $\text{Cr}_D^{4+}$ . Процес формування іонів  $\text{Cr}_D^{4+}$  в матриці YAG проходить у два етапи: перезарядження іонів у зарядовий стан 4+ (формування) та дифузія іонів з кисневого октаедру в тетраedr. Отже, для отримання високої концентрації іонів  $\text{Cr}_D^{4+}$  необхідно підвищити як ефективність перезарядки іонів у зарядовий стан 4+, так і збільшити частку іонів  $\text{Cr}_D^{4+}$ .

Відповідно до літературних даних [22] різниця між спектром поглинання після та до окислювального відпалу відповідає за поглинання іонів  $\text{Cr}^{4+}$ . Після вакуумного спікання за температури 1750 °C отримані зразки не містили іонів хрому в чотиривалентному стані. Для проведення перезарядки  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$  проведено окислювальний відпал на повітрі за температури 1400 °C протягом 15 год. Різницю між спектром поглинання кераміки Cr(0,1), Cr(0,5), Cr(1) після та до окислювального відпалу, що відповідає за поглинання іонів  $\text{Cr}^{4+}$  [25], зображено на рис. 4.

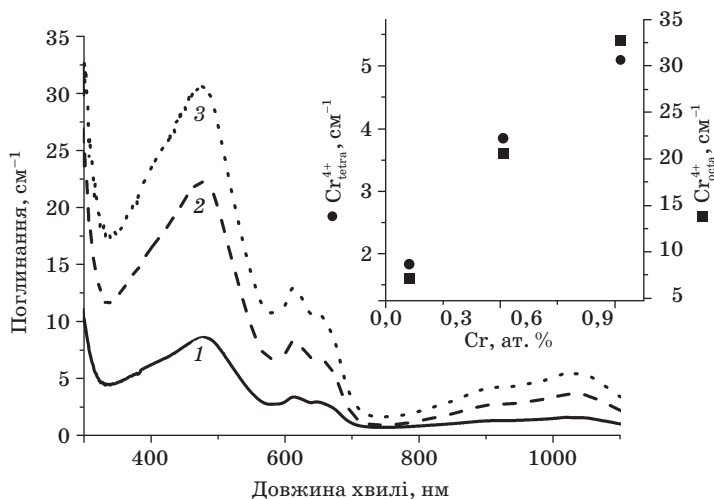


Рис. 4. Різниця між спектром поглинання кераміки після та до окислювального відпалу та синтезу за температури 1750 °С: 1 — Cr(0,1); 2 — Cr(0,5); 3 — Cr(1). Вставка показує залежність поглинання іонів Cr<sup>4+</sup> на довжині хвилі 470 та 1030 нм від концентрації Cr

Дані спектри показують, що підвищення концентрації Cr в початковій суміші порошків призводить до підвищення поглинання іонів Cr<sup>4+</sup> в окислених зразках. Отримані значення поглинання іонів Cr<sup>4+</sup> на  $\lambda = 1030$  нм, яке обумовлене іонами Cr<sub>D</sub><sup>4+</sup>, для зразків Cr(0,1), Cr(0,5) та Cr(1) складає 1,8; 4,0 та 5,4 см<sup>-1</sup> відповідно, та поглинання на  $\lambda = 470$  нм, яке обумовлене іонами Cr<sub>A</sub><sup>4+</sup>, становить 8,3; 21 та 30 см<sup>-1</sup> відповідно.

З даних (рис. 5) видно, що концентрація іонів Cr<sub>D</sub><sup>4+</sup> для кераміки, синтезованої за температури 1800 °С, сформованих в результаті окислювального відпалу, не змінюється зі зміною концентрації іонів Cr<sup>3+</sup> до окислювального відпалу, на відміну від іонів Cr<sub>A</sub><sup>4+</sup>, концентрація яких падає зі зростанням концентрації Cr. Отримані значення поглинання іонів Cr<sub>A</sub><sup>4+</sup> на довжині хвилі 470 нм для зразків Cr(0,1), Cr(0,5) та Cr(1) становить 9,8; 8,4 та 7,1 см<sup>-1</sup> відповідно.

Спектр поглинання іонів Cr<sup>4+</sup> у матриці YAG можна розкласти на 9 смуг поглинання (смуга на 1120 нм є неінтенсивною, тому нею можна знехтувати). Для виділення даних смуг використано логнормальну функцію [26]. Для прикладу представлено розкладений спектр поглинання іонів Cr<sup>4+</sup> у кераміці Cr(1) (рис. 6) та параметри смуг поглинання (табл. 1).

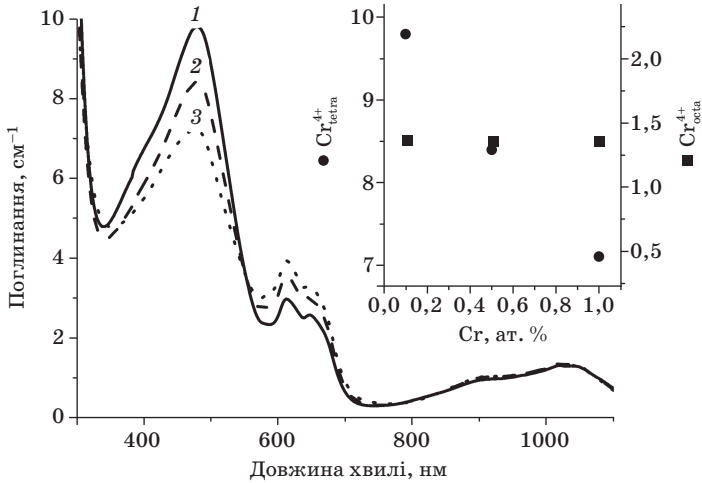


Рис. 5. Різниця між спектром поглинання кераміки після та до окислювального відпаду та синтезу за температури 1800 °С: 1 — Cr(0,1); 2 — Cr(0,5); 3 — Cr(1). Вставка показує залежність поглинання іонів Cr<sup>4+</sup> на довжині хвилі 470 та 1030 нм від концентрації іонів Cr<sup>3+</sup>

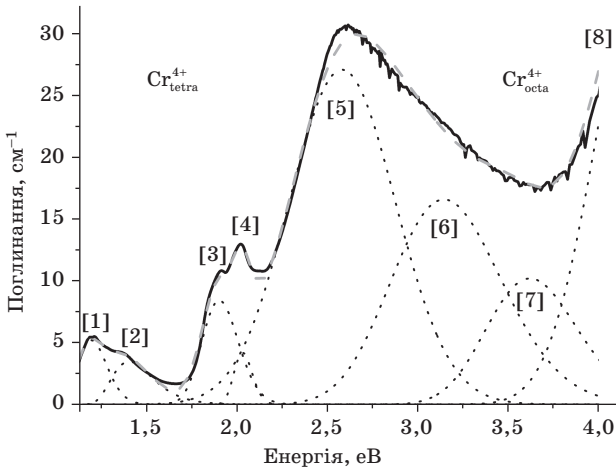


Рис. 6. Різниця між спектром поглинання кераміки Cr(1), синтезованої за температури 1750 °С, та після окислювального відпаду за температури 1400 °С протягом 15 год, розкладена на 8 смуг поглинання. Пунктирна лінія позначає інтегральну криву

Відповідно до роботи [27] концентрацію іонів Cr<sup>4+</sup> можна обчислити за допомогою формули Смакули—Декстера (2):



$$N_0 = 0,87 \cdot 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \frac{H}{f_0} \Delta v_{FWHM}, \quad (2)$$

де  $N_0$  — концентрація центрів поглинання,  $n$  — коефіцієнт заломлення на довжині хвилі поглинання максимуму смуги,  $f_0$  — сила осцилятора (взято з літератури [22]),  $\Delta v_{FWHM}$  — ширина на половині висоти,  $H$  — інтенсивність поглинання смуги. Останні два параметри взято зі смуг 1 та 5 (табл. 1) для іонів  $\text{Cr}^{4+}$  в D та A позиції відповідно. Згідно з формулою Смакули—Декстера (2) розраховано концентрацію іонів  $\text{Cr}^{4+}$ , отримані дані наведено в табл. 2.

Таблиця 1

Характеристика смуг поглинання іонів  $\text{Cr}^{4+}$  в кераміці Cr(1), синтезованої за температури 1750 °C, після окислювального відпалу за температури 1400 °C протягом 15 год

№	Вузол	$\nu_p$ , нм	$\lambda_p$ , еВ	$\Delta v_{FWHM}$ , еВ	$H$ , еВ
1	D		1,197	0,2	5,2
2	D	882	1,406	0,27	3,5
3	D	649	1,91	0,25	8,8
4	D	607	2,04	0,12	4,0
5	A	482	2,57	0,69	27,6
6	A	393	3,15	0,72	16,4
7	A	344	3,6	0,59	9,7
8	A	283	4,3	0,71	36,6

Умовні позначення:  $\nu_p$  та  $\lambda_p$  — центр смуги поглинання,  $\Delta v_{FWHM}$  — ширина на половині висоти.

Таблиця 2

Параметри кераміки YAG:Cr,Mg після окислювального відпалу за температури 1400 °C протягом 15 год

Зразок	Параметри $\text{Cr}_D^{4+}$		Параметри $\text{Cr}_A^{4+}$		$T$	$\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ , %
	$H$ , $\text{cm}^{-1}$	$N_0 \cdot 10^{18}$ , $\text{cm}^{-3}$	$H$ , $\text{cm}^{-1}$	$N_0 \cdot 10^{18}$ , $\text{cm}^{-3}$		
Cr(0,1)	1,8	0,8	8,3	1,4	1750	9,8
Cr(0,5)	4	1,8	21	3,6	1750	4,7
Cr(1)	5,4	2,5	30	5,1	1750	3,2
Cr(0,1)	1,4	0,7	9,8	1,7	1800	10,1
Cr(0,5)	1,4	0,7	8,4	1,4	1800	1,8
Cr(1)	1,4	0,7	7,1	1,2	1800	0,8

Умовні позначення:  $T$  — температура синтезу,  $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$  — частка іонів  $\text{Cr}^{4+}$ .

Варто зазначити, що для кераміки YAG:Cr,Mg, синтезованої за температури 1800 °С, наведені концентрації іонів Cr<sup>4+</sup>, утворених під час окислювального відпалу, реальна концентрація іонів Cr<sup>4+</sup> є вищою. Концентрацію іонів Cr<sup>4+</sup> після вакуумного спікання важко оцінити, тому що початковий спектр кераміки без смуг поглинання іонів Cr<sup>4+</sup> є невідомим, проте на базі даних по пористості можна привести приблизну оцінку. Концентрація іонів до окислювального відпалу для кераміки Cr(0,5) та Cr(1) складає 5—15 % та 15—25 % відповідно від величини, наведеної в табл. 2.

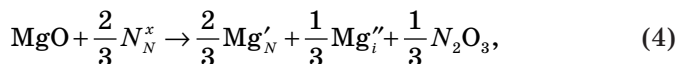
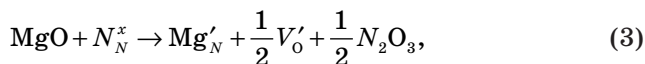
Дослідження впливу концентрації Cr на ефективність перезарядки Cr<sup>3+</sup> → Cr<sup>4+</sup> та концентрацію іонів Cr<sup>4+</sup> проводили на модельних складах кераміки YAG:Cr,Mg з концентрацією іонів Mg<sup>2+</sup> 0,5 ат. % та різною концентрацією Cr — 0,1; 0,5 та 1 ат. %. Синтез кераміки проводили за двох різних температур: 1750 та 1800 °С.

Кераміка YAG:Cr,Mg, синтезована за температури 1750 °С, демонструє падіння ефективності перезарядки Cr<sup>3+</sup> → Cr<sup>4+</sup> зі збільшенням концентрації Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у вихідних порошках з 9,8 до 3,2 % для кераміки Cr(0,1) та Cr(1) відповідно (табл. 2). Проте, незважаючи на зниження ефективності перезарядки, залежність концентрації іонів Cr<sup>4+</sup> від початкової концентрації Cr<sup>3+</sup> у кераміці після вакуумного спікання демонструє зворотну залежність внаслідок підвищення початкової концентрації іонів Cr<sup>3+</sup>. Підвищення концентрації іонів Cr<sup>4+</sup> для керамік Cr(0,1), Cr(0,5) та Cr(1), синтезованих за температури 1750 °С, відбувається внаслідок підвищення ймовірності формування пари [Cr<sup>4+</sup>...Mg<sup>2+</sup>] зі збільшенням концентрації іонів Cr<sup>3+</sup>.

У випадку кераміки, синтезованої за температури 1800 °С, концентрація іонів Cr<sup>4+</sup> практично не залежала від концентрації іонів Cr<sup>3+</sup> до окислювального відпалу. У випадку кераміки Cr(0,1) концентрація іонів Cr<sup>4+</sup> практично не залежала від температури вакуумного спікання. Проте у випадку кераміки Cr(0,5) та Cr(1) підвищення температури вакуумного спікання до 1800 °С призводить до падіння ефективності перезарядки Cr<sup>3+</sup> → Cr<sup>4+</sup>. Однією з можливих причин падіння ефективності перезаряджання Cr<sup>3+</sup> → Cr<sup>4+</sup> є недостатня концентрація іонів Mg<sup>2+</sup>, здатних перезарядити іони Cr<sup>3+</sup>, в об'ємі кераміки, синтезованої за температури 1800 °С.

Розчинення іонів Mg<sup>2+</sup> в матриці YAG вимагає формування дефекту структури для компенсації різниці заряду іонів Mg<sup>2+</sup> та катіонів Y<sup>3+</sup>. Відповідно до роботи [28] зарядовий стан іонів

$Mg^{2+}$  в решітці гранату може бути стабілізований за рахунок кисневої вакансії (3) або за рахунок міжвузлових іонів  $Mg^{2+}$  (4):



де  $N$  та  $V$  позначають катіону позицію та кисневу вакансію відповідно.

Згідно з літературними даними [3, 9, 19, 22], формування іонів  $Cr^{4+}$  відбувається внаслідок анігіляції кисню та відповідної вакансії з утворенням пари  $[Cr^{4+} \dots Mg^{2+}]$ . Отже іони  $Mg^{2+}$ , компенсовані міжвузловим механізмом (4), не беруть участі у формуванні іонів  $Cr^{4+}$ . Підвищення температури вакуумного спікання збільшує ймовірність виходу атома в міжвузловий простір [27], як наслідок кераміка  $YAG:Cr, Mg$ , синтезована за температури  $1800^\circ C$ , має вищу концентрацію іонів  $Mg$ , компенсованих за рахунок формування міжвузлового атома, порівняно з керамікою, синтезованою за температури  $1750^\circ C$ . Як наслідок, підвищення концентрації іонів  $Cr^{3+}$  до окислювального відпалу не призводить до підвищення концентрації іонів  $Cr^{4+}$  через недостатню кількість іонів  $Mg^{2+}$ , компенсованих кисневою вакансією (3).

### *Дослідження властивостей кераміки $YAG:Cr, Ca$*

#### *Мікроструктура кераміки $YAG:Cr, Ca$*

Для аналізу мікроструктури зразків кераміки проведено термічний відпал таблеток у атмосфері повітря, після чого зразки були досліджені за допомогою СЕМ. На поверхні зразків кераміки  $Ca(0,8)$ ,  $Ca(0,5)$  та  $Ca(0,04)$  присутності інших фаз виявлено не було. Дослідження мікроструктури показали, що для зразків  $Ca(0,8)$ ,  $Ca(0,5)$ ,  $Ca(0,16)$  та  $Ca(0,04)$  середній розмір зерна склав  $(0,81 \pm 0,09)$ ,  $(0,99 \pm 0,08)$ ,  $(1,27 \pm 0,08)$  та  $(0,99 \pm 0,06)$  мкм відповідно (рис. 7).

Середній розмір зерна кераміки залежить від температури вакуумного синтезу та якості границь зерна. Для синтезу даних зразків використано ідентичні порошки та одночасне спікання, єдиною відмінністю є концентрація добавки  $CaO$ . Концентрацію  $Ca$  змінювали в діапазоні  $0,8—0,04$  ат. % по відношенню до  $Y$ . Така незначна зміна концентрації  $CaO$  не має значного впливу на взаємодію з  $Y_2O_3$  [29] та  $Al_2O_3$  [30]. Проте у випадку взаємодії  $Cr_2O_3$  та  $CaO$  [31—33] ця зміна є досить значною.

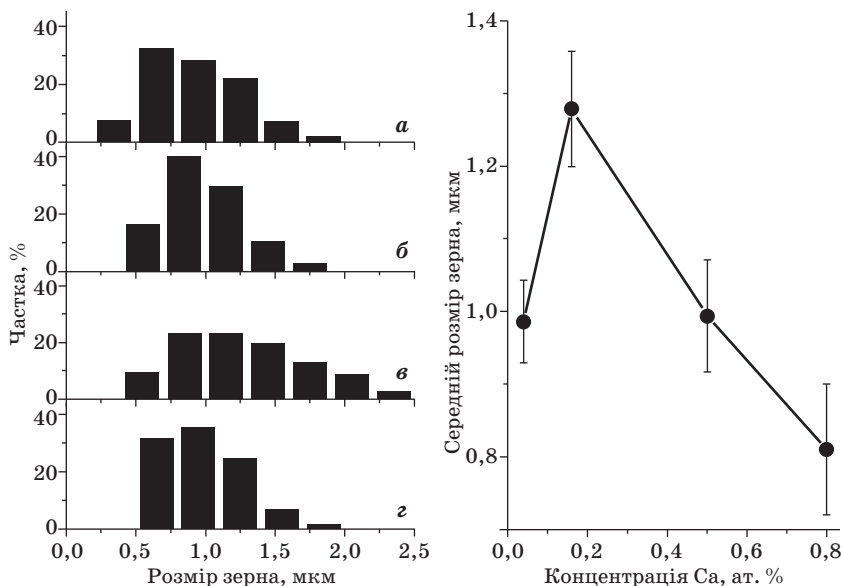


Рис. 7. Середній розмір зерна кераміки після термічного відпалу: Ca(0,8) (а); Ca(0,5) (б); Ca(0,16) (в); Ca(0,04) (г)

Відповідно до фазової діаграми системи  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—CaO}$  у зразку Ca(0,16), на відміну від інших концентрацій Ca, вже за температури 1020 °С може сформуватись рідка фаза. На нашу думку, наявність рідкої фази призводить до підвищення швидкості росту зерен та збільшення середнього розміру зерна.

#### Оптичні властивості кераміки YAG:Cr,Ca

Спектри оптичного пропускання кераміки YAG:Cr,Ca (рис. 8) демонструють наявність смуг поглинання, що відповідають за  $\text{Cr}^{3+}$ , смуг поглинання іонів  $\text{Cr}^{4+}$  не було виявлено. Коефіцієнт лінійного пропускання на довжині хвилі 1064 нм для зразків Ca(0,8), Ca(0,5), Ca(0,16) та Ca(0,04) склав 73, 80, 0 та 43 % при товщині таблетки 0,12 см. Кераміка Ca(0,5) мала найкращі оптичні характеристики, в той час як кераміка Ca(0,16) виявилась повністю непрозорою. Головною причиною непрозорості кераміки Ca(0,16) є висока концентрація пор (рис. 9).

#### Перезарядження іонів $\text{Cr}^{4+}$ в кераміці YAG:Cr,Ca

Для дослідження залежності концентрації  $\text{Cr}^{4+}$  від концентрації Ca використано зразки кераміки YAG:Cr,Ca: Ca(0,8),

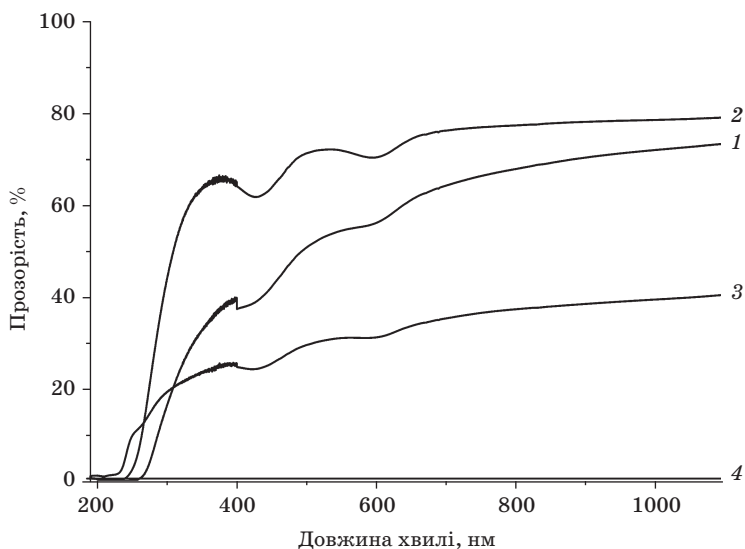


Рис. 8. Спектри пропускання кераміки:  
1 — Ca(0,8); 2 — Ca(0,5); 3 — Ca(0,04); 4 — Ca(0,16)

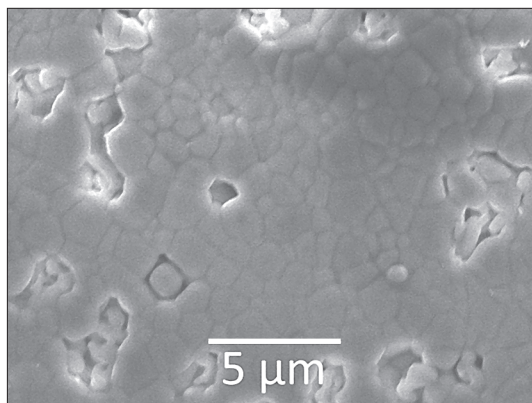


Рис. 9. СЕМ-зображення кераміки Ca(0,16)

Ca(0,5), Ca(0,04). Для перезарядки хрому в чотиривалентний стан проведено окислювальний відпал цих зразків на повітрі за температури 1450 °C протягом 20 год. Різниця між спектрами поглинання після вакуумного спікання та окислювального відпалу відповідає за поглинання іонів Cr<sup>4+</sup> (рис. 10).

Згідно з формулою Смакули—Декстера (2) розраховано концентрацію іонів Cr<sup>4+</sup> для кераміки YAG:Cr,Ca, отримані дані наведено в табл. 3.

З отриманих даних видно, що кераміка Ca(0,5) має найбільше значення поглинання на довжині хвилі 1030 nm, що відповідає іонам Cr<sup>4+</sup> в тетраедричному положенні.

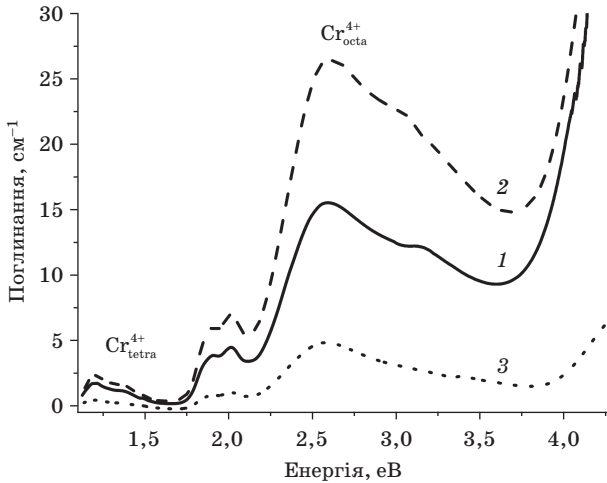


Рис. 10. Різниця між спектрами поглинання кераміки після окислювального відпалу та вакуумного спікання: 1 — Ca(0,8); 2 — Ca(0,5); 3 — Ca(0,04)

Таблиця 3

Параметри кераміки YAG:Cr,Ca після окислювального відпалу за температури 1400 °С протягом 15 год

Зразок	Параметри Cr <sub>D</sub> <sup>4+</sup>		Параметри Cr <sub>A</sub> <sup>4+</sup>		T	Cr <sup>4+</sup> /Cr <sup>3+</sup> , %
	H, см <sup>-1</sup>	N <sub>0</sub> · 10 <sup>18</sup> , см <sup>-3</sup>	H, см <sup>-1</sup>	N <sub>0</sub> · 10 <sup>18</sup> , см <sup>-3</sup>		
Ca(0,8)	1,7	0,9	8,3	1,9	1750	12,2
Ca(0,5)	2,4	1,3	21	3,2	1750	19,6
Ca(0,04)	0,4	0,2	30	0,6	1750	3,5

## Висновки

Оптичну кераміку Me<sup>2+</sup>,Cr<sup>4+</sup>:YAG (Me = Ca, Mg) синтезовано методом твердофазного реакційного спікання у вакуумі. Досліджено вплив концентрації іонів хрому на структурно-фазовий стан та оптичні властивості кераміки Mg<sup>2+</sup>,Cr<sup>4+</sup>:YAG. Оптимізовано концентрацію хрому, котра дозволяє отримати кераміку Mg<sup>2+</sup>,Cr<sup>3+</sup>:YAG із оптичним пропусканням близько 81 % на λ = 1064 нм. Оптимізовано концентрацію кальцію, яка дозволяє отримати кераміку Ca<sup>2+</sup>,Cr<sup>3+</sup>:YAG із оптичним пропусканням близько 80 % на λ = 1064 нм.

## Бібліографічний список References

1. Yankov P. Cr<sup>4+</sup>:YAG Q-switching of Nd: host laser oscillators. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1994, vol. 27, no. 6, pp. 1118—1120.
2. Buryy O. A., Ubizskii S. B., Melnyk S. S., Matkovskii A. O. The Q-switched Nd<sup>3+</sup>:YAG and Yb<sup>3+</sup>:YAG microchip lasers optimization and comparative analysis. *Appl. Phys. B: Lasers and Optics.* 2004, vol. 78, iss. 3—4, pp. 291—297.
3. Sugimoto A., Nobe Y., Yamagishi K. Crystal growth and optical characterization of Cr,Ca:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. *J. Cryst. Growth.* 1994, vol. 140, no. 3—4, pp. 349—354.
4. Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K., Yoshida K. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers. *J. Am. Ceram. Soc.* 1995, vol. 78, no. 4, pp. 1033—1040.
5. Lu Z., Lu T., Wei N., Qi J., Guan Y., Chen X., Wu H., Zhao Y., Zhang W., Ma B. Effect of air annealing on the color center in Yb:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> transparent ceramics with MgO as sintering additive. *Opt. Mater.* 2015, vol. 47, pp. 292—296.
6. Yang H., Qin X., Zhang J., Wang S., Ma J., Wang L., Zhang Q. Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics with both TEOS and MgO additives. *J. Alloys Compd.* 2011, vol. 509, iss. 17, pp. 5274—5279.
7. Yavetskiy R. P., Baumer V. N., Doroshenko A. G., Kopylov Yu. L., Kosyanov D. Yu., Kravchenko V. B., Parkhomenko S. V., Tolmachev A. V. Phase formation and densification peculiarities of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Nd<sup>3+</sup> during reactive sintering. *J. Cryst. Growth.* 2014, vol. 401, pp. 839—843.
8. Baumer, V. N., Doroshenko A. G., Kosyanov D. Yu., Parkhomenko S. V., Tolmachev A. V., Voznyy V. L., Yavetskiy R. P. Fabrication and characterization of 1—4 at. % Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> laser ceramics by solid-state reactive sintering. *Proc. Int. Conf. on Oxide Materials for Electronic Engineering — fabrication, properties and applications (OMEE-2014) (26—30 May 2014, Lviv, Ukraine)*. Lviv : Publishing House of Lviv Polytechnic, 2014, pp. 129—130.
9. Chaika M. A., Vovk O. M., Safronova N. A., Parkhomenko S. V., Doroshenko A. G., Tolmachev A. V. Mutual influence of additives of Ca and Si on properties of Cr-doped YAG ceramics. *Funct. Mater.* 2016, vol. 23, no. 3, pp. 398—403.
10. Zhou T., Zhang L., Yang H., Qiao X., Liu P., Tang D., Zhang J. Effects of sintering aids on the transparency and conversion efficiency of Cr<sup>4+</sup> ions in Cr:YAG transparent ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2015, vol. 98, no. 8, pp. 2459—2464.
11. Ikesue A., Yoshida K., Kamata K. Transparent Cr<sup>4+</sup>-Doped YAG Ceramics for Tunable Lasers. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, vol. 79, no. 2, pp. 507—509.
12. Yagi H., Takaichi K., Ueda K.-I., Yanagitani T., Kaminskii A. A. Influence of annealing conditions on the optical properties of chromium-doped ceramic Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. *Opt. Mater.* 2006, vol. 29, no. 4, pp. 392—396.
13. Zhou T., Zhang L., Zhang J., Hao Ya., Peng L., Yuanzhi C., Xuebin Q., Dingyuan T. Improved conversion efficiency of Cr<sup>4+</sup> ions in Cr:YAG transparent ceramics by optimization the particle sizes of sintering aids. *Opt. Mater.* 2015, vol. 50, Part A, pp. 11—14.
14. Zhou T., Zhang L., Li Z., Wei S., Wu J., Wang L., Yang H., Fu Z., Chen H., Wong C., Zhang Q. Enhanced conversion efficiency of Cr<sup>4+</sup> ion in Cr:YAG transparent ceramic by optimizing the annealing process and doping concentration. *J. Alloys Compd.* 2017, vol. 703, pp. 34—39.
15. Lu Z, Lu T, Wei N, Ma B., Zhang W., Li F., Guan Yo. Novel phenomenon on valence unvariation of doping ion in Yb:YAG transparent ceramics using MgO additives. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2013, vol. 28, no. 2, pp. 320—324.

16. Li Y., Zhou S., Lin H., Hou X., Li W., Teng H., Jia T. Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics with TEOS, MgO and compound additives as sintering aids. *J. Alloys Compd.* 2010, vol. 502, iss. 1, pp. 225—230.
17. Yagi H., Yanagitani T., Numazawa T., Ueda K. The physical properties of transparent  $Y_3Al_5O_{12}$ : elastic modulus at high temperature and thermal conductivity at low temperature. *Ceram. Int.* 2007, vol. 33, iss. 5, pp. 711—714.
18. Chaika M. A., Vovk O. M., Doroshenko A. G., Klochkov V. K., Mateychenko P. V., Parkhomenko S. V., Fedorov O. G. Influence of Ca and Mg doping on microstructure and optical properties of YAG ceramics. *Funct. Mater.* 2017, vol. 24, no. 2, pp. 237—243.
19. Tsai C. N., Huang K.-Y., Tsai H.-J., Tsai H.-J., Chen J.-C., Lin Ye.-S., Huang S.-L., Lin Ye.-S. Distribution of oxidation states of Cr ions in Ca or Ca/Mg co-doped Cr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single-crystal fibers with nitrogen or oxygen annealing environments. *J. Cryst. Growth.* 2008, vol. 310, iss. 11, pp. 2774—2779.
20. Shen Z., Ekstrand A., Nygren M. Oxide/oxide composites in the system Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000, vol. 20, iss. 5, pp. 625—630.
21. Kvapil S., Kvapil J., Manek B., Perner B., Sevastyanov B. K., Orekhova V. P. Colour centre in YAG:Cr<sup>3+</sup> crystals. *Cryst. Res. Technol.* 1982, vol. 17, iss. 2, pp. 225—229.
22. Feldman R., Shimony Y., Burshtein Z. Dynamics of chromium ion valence transformations in Cr,Ca:YAG crystals used as laser gain and passive Q-switching media. *Opt. Mater.* 2003, vol. 24, iss. 1—2, pp. 333—344.
23. Vorona I. O., Yavetskiy R. P., Shpilinskaya O. L., Kosyanov D. Yu., Doroshenko A. G., Parkhomenko S. V., Lopin A. V., Tolmachev A. V. The effect of residual porosity on the optical properties of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Nd<sup>3+</sup> laser ceramics. *Technical Physics Letters.* 2015, vol. 41, no. 5, pp. 496—499.
24. Shannon R. T., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1969, vol. 25B, no. 5, pp. 925—946.
25. Feldman R., Shimony Y., Burshtein Z. Passive Q-switching in Nd:YAG/Cr<sup>4+</sup>:YAG monolithic microchip laser. *Opt. Mater.* 2003, vol. 24, iss. 1—2, pp. 393—399.
26. Metzler C. M., Metzler D. E. Quantitative description of absorption spectra of a pyridoxal phosphate-dependent enzyme using lognormal distribution curves. *Anal. Biochem.* 1987, vol. 166, iss. 2, pp. 313—327.
27. Mrowec S. *Defects and diffusion in solids: an introduction.* Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier, 1980. 466 p.
28. Kuklja M. M. Defects in yttrium aluminium perovskite and garnet crystals: atomistic study. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2000, vol. 12, no. 13, pp. 2953—2967.
29. Jin Z., Du Y. Thermodynamic calculation of the ZrO<sub>2</sub>—YO<sub>1.5</sub>—CaO phase diagram. *Calphad.* 1992, vol. 16, iss. 4, pp. 355—362.
30. Pytel K. A., Ciembronowicz E. M. Determination of the liquidus curves for high-melting oxide binaries of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO and SiO<sub>2</sub> by means of thermochemical data using the regular and subregular solution models. *Metallurgy and Foundry Engineering.* 1999, vol. 25, no. 2, pp. 93—103.
31. Ford W. F., Rees W. J. The CaO—MgO—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ternary System. I: Partial investigation of the CaO—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 1948, vol. 47, no. 6, pp. 207—231.
32. Ford W. F., Rees W. J. The CaO—MgO—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ternary System. II: Further Experiments. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 1949, vol. 48, no. 8, pp. 291—312.
33. Ford W. F., White J. The CaO—MgO—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ternary System. III: CaO—CrO<sub>3</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ternary and the MgO—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO—MgO binary systems. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 1949, vol. 48, no. 11, pp. 417—428.