

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 546.641.161 + 6-022.532

ОПТИЧЕСКАЯ ФТОРИДНАЯ НАНОКЕРАМИКА

© 2008 г. **К. В. Дукельский***, канд. техн. наук; **И. А. Миронов***, канд. хим. наук;
В. А. Демиденко*, канд. хим. наук; **А. Н. Смирнов***, канд. хим. наук;
П. П. Федоров**, доктор хим. наук; **В. В. Осико****, академик РАН, доктор хим. наук;
Т. Т. Басиев**, член-корр. РАН, доктор физ.-мат. наук; **Ю. В. Орловский****, доктор физ.-мат. наук

* Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения
ВНЦ “ГОИ им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

** Научный центр лазерных материалов и технологий Института общей физики
им. А.М. Прохорова РАН, Москва

E-mail: kdukel@goi.ru, ppf@newmail.ru

В качестве модельного объекта исследованы образцы природной оптической керамики CaF_2 Суранского месторождения (Южный Урал). Методами электронной и атомно-силовой микроскопии в этой керамике выявлена наноструктура. Подобраны условия получения прекурсоров и технологические параметры процесса получения прозрачной фторидной керамики с оптическими потерями на уровне 10^{-2} – 10^{-3} см^{-1} на длине волны около 1 мкм, что является необходимым условием создания материалов для элементов фотоники. Фторидная нанокерамика обладает улучшенными по сравнению с монокристаллами механическими свойствами. Керамика лишена спайности, имеет в 3–6 раз большую вязкость разрушения, а микротвердость увеличивается на 10–15%. Теплопроводности фторидной керамики и соответствующего монокристалла полностью совпадают. Спектроскопические характеристики фторидной нанокерамики незначительно отличаются от характеристик монокристаллов соответствующего состава.

Коды OCIS: 160.2750, 160.3380.

Поступила в редакцию 09.06.2008.

Введение

Одним из наиболее серьезных инновационных достижений последних лет в области лазерных материалов является разработка оксидной лазерной керамики на основе алюмоиттриевого граната и оксида иттрия, по спектрально-генерационным характеристикам практически не уступающая монокристаллам [1, 2]. Поскольку решающий технологический прорыв фирмы “Коношима Кемикл” был достигнут в результате использования процессов самоорганизации наночастиц [3], такой продукт получил название нанокерамики.

Керамика, оптически прозрачная в видимом диапазоне, известна несколько десятилетий [4–7]. Один из критериев прозрачности керамики [5] предполагает, что через пластинку толщиной 1 мм, лежащую на листе бумаги с текстом, можно читать буквы, что соответствует светопропускаемости более 40%.

Стимулами для разработки оптически прозрачной керамики послужило развитие натриевых ис-

точников освещения с прозрачными баллонами, а также потребность в материалах, прозрачных в инфракрасном (ИК) диапазоне. Прозрачная керамика получена для большого количества веществ (в скобках указана аббревиатура и/или торговая марка): Al_2O_3 (Лукалокс), Y_2O_3 и $\text{Y}_2\text{O}_3:10\%\text{ThO}_2$ (Иттралокс), шпинель MgAl_2O_4 , стабилизированный диоксид циркония $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$, MgF_2 (Иртран-1, Иртран-51, КО-1, АВ-1), CaF_2 (Иртран-3, КО-3), ZnS (Иртран-2, КО-2), ZnSe (Иртран-4, КО-4), титанат-цирконат свинца, ниобат натрия-калия и других.

Получение керамики со 100% плотностью стало возможно в результате систематических исследований кинетики и механизма процессов спекания, в том числе выяснения таких вопросов, как роль поверхностной диффузии, механизмы залечивания пор и роль в этом границ зерен и дислокаций, контроль разращивания зерен путем блокировки поверхности специальными добавками, управление массопереносом путем контроля нестехиометрии, активация исходных порошков [8–11]. Установление вли-

яния температуры, давления, окружающей атмосферы, термической предыстории исходных материалов и их дефектной структуры, примесей на процесс спекания порошков привело к разработке двух основных приемов получения оптических поликристаллических материалов.

Первый из них – классический керамический – заключается в спекании предварительно сформованной заготовки при температуре, близкой к температуре плавления вещества, из которого она сформована. Спекание осуществляется в вакууме или в контролируемой атмосфере. Применение нанопорошков позволяет снизить температуру процесса на несколько сотен градусов.

Кроме того, для получения оптической керамики из различных веществ используется метод, обычно называемый горячим прессованием (ГП), или рекристаллизационным прессованием [7]. Он заключается в проведении спекания при одновременном приложении как температуры (обычно 0,5–0,8 от $T_{пл}$), так и давления (до 300 МПа), что позволяет значительно снизить как температуру спекания, так и скорость собирательной рекристаллизации. При таких условиях становятся возможными объемная диффузия и пластическая деформация по основным системам скольжения, т. е. механизмы массопереноса, которые обуславливают возможность получения плотной, микрокристаллической, механически прочной и прозрачной керамики.

В последние годы в качестве оптического материала применяется стеклокерамика, в которой наноразмерные кристаллические зерна целенаправленно формируются в стеклянной матрице. Стеклокерамика может сохранять оптическую прозрачность при содержании кристаллической фазы до 90% [12, 13].

Получение прозрачной керамики лазерного качества – это особый этап, гораздо более сложный в реализации. Для получения лазерной генерации коэффициент потерь на длине волны генерации должен быть не выше 10^{-3} – 10^{-2} см⁻¹. Преимущества лазерной керамики как материала перед монокристаллами [4, 5] заключаются в возможности получения больших заготовок с повышенным содержанием и равномерным распределением активатора, улучшенными механическими характеристиками, а также получения лазерных материалов из тех веществ, для которых выращивание монокристаллов затруднено (разложение при нагревании, инконгруэнтное плавление, низкотемпературные модификации).

В настоящее время разработка лазерной керамики успешно осуществлена на ряде оксидных материалов [1, 2, 14–18]. Что же касается фторидной керамики для фотоники, то уровень соответствующей

работок отстает, хотя первые образцы лазерной керамики были разработаны именно на фторидах ($\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}$) в самом начале лазерной эры, в середине 1960-х годов, фирмой Kodak (США) [19, 20].

Своеобразие физико-химических свойств фторидов, в первую очередь взаимодействие с парами воды при нагревании, обуславливает специфику как технологических процессов ее получения, так и требуемой аппаратуры. Получение бесцветной прозрачной керамики из фторидов наталкивается на существенные трудности. Фторидная керамика номинально 100%-ой плотности, приготовленная методом горячего прессования, часто получается черного цвета [21]. Даже в хороших образцах типичным дефектом являются серые или желтоватые включения, ухудшающие пропускание. Отжиг во фторирующей атмосфере приводит к просветлению образцов. При получении оптической керамики сложного химического состава возникают проблемы оптической однородности [22].

Вместе с тем анализ тенденций развития современной фотоники показывает, что в ближайшие годы важную роль будут играть устройства на основе фторидных материалов. Физическими основаниями для такого утверждения являются:

прозрачность в широкой спектральной области от 0,16 до 11 мкм,

малая протяженность фононных спектров, препятствующая развитию вредного эффекта многофононной релаксации, шунтирующей лазерные переходы примесных ионов, и большое время жизни метастабильных уровней,

легкость введения в состав фторидов значительных (вплоть до 10^{21} см⁻³) концентраций активных редкоземельных ионов,

высокая теплопроводность фторидов,

в отличие от других классов веществ, обладающих широким окном пропускания, таких, как хлориды и халькогениды, фториды имеют лучшие механические свойства и высокую влагостойкость.

Благодаря перечисленным преимуществам фториды, в основном в виде монокристаллов, успешно применяются для изготовления активных и пассивных элементов лазерных систем для медицины, экологии, информатики, в частности для элементов уникальных перестраиваемых лазеров. Весьма существенный вклад в исследования и разработку технологии фторидов для фотоники внесли советские, затем российские ученые.

Основным недостатком кристаллов фторидов, препятствующим их более широкому использованию, является ярко выраженная спайность фторидных кристаллов. Другим недостатком является труд-

ность получения многих фторидов сложного состава в виде оптически однородных кристаллов.

Создание элементов на основе фторидов для современных фотонных устройств, обладающих высокой лучевой прочностью и повышенной оптической однородностью, лежит на пути создания технологии оптической нанокерамики. Этим определялась цель данной работы.

Судя по проведенному анализу литературы [13], за последние 5 лет произошло формирование нового научного направления – физико-химии и технологии нанофторидов, которое имеет целый ряд практических выходов (катализаторы, эффективные люминофоры, биологические наноструктуры и т. д.). Создание фторидной нанокерамики соответствует этому направлению.

В настоящее время технология лазерной фторидной керамики находится в стадии научной разработки как в наиболее развитых странах мира, так и в России. В 2005 г. две группы, не считая нашей, объявили создание оптической фторидной керамики своей целью [23, 24]. Японская фирма Nikon сообщила о получении прозрачной фторидной керамики на основе фторида кальция, в том числе легированного редкоземельными ионами. Обоснованием разработки послужило ожидаемое увеличение стойкости керамики к термическим напряжениям по сравнению с монокристаллами флюорита. Керамика готовится методом шликерного литья. После предварительного отжига окончательное уплотнение проводится методом изостатического горячего прессования в атмосфере аргона при 1200 °С под давлением 100 МПа.

Исследование синтеза наночастиц фторидов методом пламенного синтеза [24] также ориентировано на получение прозрачных оптических сред. Метод заключается во впрыскивании смеси жидкого прекурсора щелочноземельного металла в 2-этилгексанате и гексафторбензола в кислород-метановое пламя и сбор полученного порошка на предварительно нагретую пластину для предотвращения процесса конденсации воды. Для получения нанопорошка твердого раствора $Ba_{1-x}Ho_xF_{2+x}$ в прекурсор вводился 2-этилгексанат гольмия и соответствующее стехиометрическое количество гексафторбензола. Для получения прозрачной керамики порошок с удельной поверхностью 28 м²/г подвергался холодному прессованию при 370 МПа в течение 5 мин.

Природная керамика

В России имеется уникальное Суранское месторождение (Южный Урал) бесцветного оптического флюорита (CaF_2), который обладает скрытокристал-

лической структурой и фактически представляет собой природный аналог оптической керамики. Этот флюорит, характеризующийся высокой однородностью и чистотой в отношении изоморфных примесей, формирует изометрические гнезда и прожилки, заполняющие трещины в блоках раздробленного тектоническими подвижками селлита (MgF_2). Возраст месторождения – около 1 миллиарда лет [25–27]. Характерной особенностью суранского оптического флюорита является его необычно высокая “ударостойкость”, обнаруживаемая в процессе дробления материала.

Было проведено исследование микроструктуры образцов природной фторидной керамики методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) [28]. Разлом образцов осуществлялся посредством трехточечного изгиба, причем предварительно на образец в качестве концентратора напряжений наносилась царапина необходимой длины. Католюминесценция образцов исследовалась на растровом электронном микроскопе JSM-6460-LV.

Спектр пропускания природной керамики в ИК области практически идентичен спектру монокристалла. Рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-2, излучение $CuK\alpha$) образцов выявил практически полную разориентировку слагающих их зерен. Исследования показали, что образцы керамики в отличие от монокристаллов CaF_2 состоят из различно ориентированных блоков размером от нескольких до десятков микрометров, причем зерна, в основном, имеют слоистую структуру. Химическое травление образца позволило выявить в пределах крупных зерен более мелкие зерна размером 50–200 нм. Этот неожиданный результат, коррелирующий с данными о получении оксидной керамики, свидетельствует о том, что оптическая прозрачность керамики формируется на наноразмерном уровне.

Повышенная экситонная люминесценция отдельных зерен керамики по сравнению с монокристаллами CaF_2 свидетельствует о более совершенной их структуре, с этим, по-видимому, связано наблюдаемое повышение микротвердости исследованных поликристаллических образцов CaF_2 по сравнению с монокристаллами.

Получение оптической фторидной керамики

Эксперименты по получению фторидной оптической керамики методом горячего прессования проводились в высокотемпературной вакуумной печи марки K4772 с использованием графитового нагревателя сопротивления и пресс-формы из жа-

ропрочного молибденового сплава МВ-4МП, который позволял работать при температурах до 1250 °С и давлениях до 250 МПа, с помощью гидравлического пресса ПСУ-50 с максимальным усилием 50 тонн.

Процесс позволял получать керамику 100% плотности. Однако оптическая прозрачность образцов варьировалась в широких пределах. Результаты экспериментов по горячему прессованию различных партий шихты CaF_2 приведены на рис. 1. Результаты этих экспериментов подтверждают известное положение о том, что оптическую прозрачность керамики определяет качество исходной шихты [7]. В отличие от варки стекла и выращивания монокристаллов из расплава технологический процесс изготовления оптической керамики не содержит операции очистки исходного вещества. Имеющиеся в нем органические примеси и механические включения инородных частиц повышают поглощение и рассеяние света в образце. Даже шихта, кажущаяся безупречной, может давать практически непрозрачную керамику. Повышение уровня вакуума приводит к улучшению оптической прозрачности.

В результате тщательного подбора исходной шихты нами была получена керамика CaF_2 с высокой однородностью и малыми оптическими потерями, внешний вид которой представлен на рис. 2. Методом электронной сканирующей микроскопии выявлена тонкая слоистая структура отдельных зерен этой керамики, которая напоминает тонкую структуру природной оптической керамики CaF_2 .

Использование фторидной керамики для применения в качестве лазерных материалов предполагает легирование матрицы ионами-активаторами, в первую очередь – редкоземельных элементов. Первые же эксперименты показали, что использование смеси порошков неприемлемо для получения твердого раствора в виде оптической керамики. Из рассмотрения картины распределения катионов в керамическом образце номинального состава $\text{Ca}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{F}_{2,1}$, полученного горячим прессованием смеси порошков видно, что условия проведения процесса не обеспечивают диффузионного перемешивания компонентов. Концентрация эрбия в различных точках отличается в 30 раз. Вариации состава твердого раствора вызывают вариации показателя преломления, что приводит к оптической неоднородности керамического образца и делает его непригодным для использования в фотонике.

Задача получения исходного сырья для приготовления оптической фторидной керамики решалась

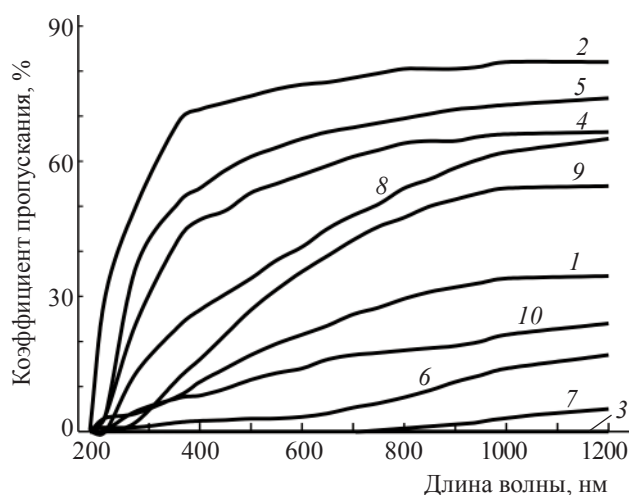


Рис. 1. Спектры пропускания образцов керамики CaF_2 , приготовленных из различных партий сырья. Толщина образцов – 2,0 мм. 1 – В(1)7-05 – п. 2. “Красный химик”, 2 – В(1)9-05 – п. 1. “Красный химик”, 3 – В(2)31-05 – “ИРЕА”, 4 – В(2)30-05 – “Stella”, Япония, 5 – В(2)33-05 – “Stella”, Япония, 6 – В(2)42-05 – ВНИИХТ, М1, 7 – В(2)32-05 – ВНИИХТ, М4, 8 – В(2)36-05 – Ангарский электролизный химический комбинат, 9 – В(2)41-05 – ВНИИХТ, М2, 10 – В(2)1-06 – ВНИИХТ, М3

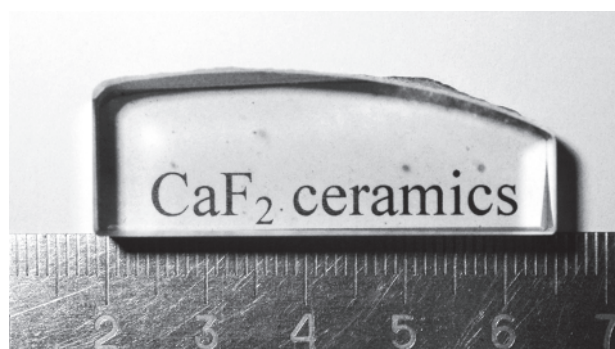


Рис. 2. Искусственная оптическая керамика CaF_2 . Внешний вид. Толщина образца – 10 мм.

путем соосаждения фторидов щелочно-земельных и редкоземельных элементов из водных растворов [29]. Методом обратного титрования раствора смеси нитратов в плавиковую кислоту удалось подобрать условия соосаждения, промывки и сушки, приводящие к получению шихты однородного химического состава. Приготовленные образцы керамик твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2-x}$ представлены на рис. 3, 4.

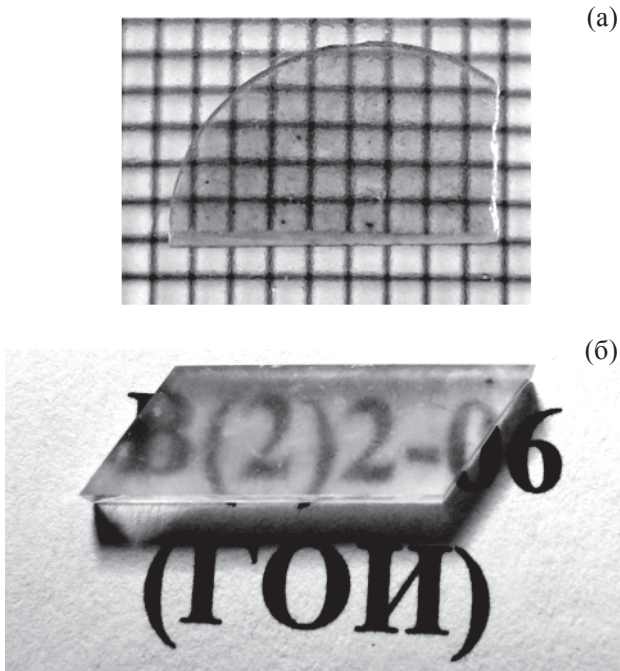


Рис. 3. Образец керамики $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$, экспонированный на расстоянии 1 дюйм от “подложки” (а) и лазерный элемент, изготовленный из нее (б). Большие плоскости шлифованы.

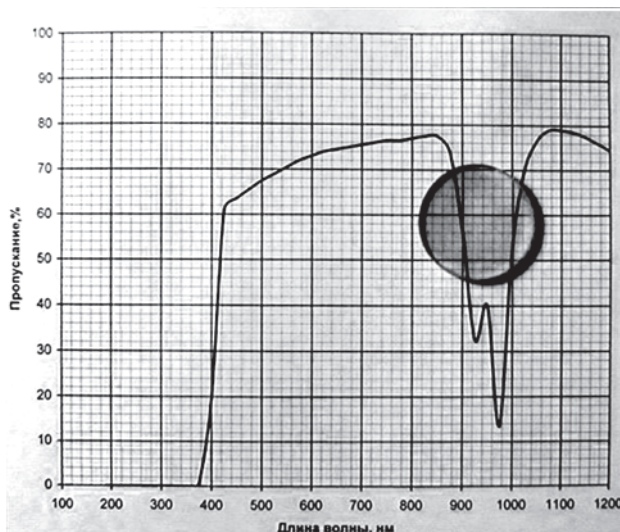


Рис. 4. Спектр пропускания и общий вид образца керамики В(2)16-06 состава $\text{Ca}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{F}_{2,05}$, толщина образца 3,5 мм.

Механические свойства, теплопроводность, оптические потери

Известно, что образцы оксидной лазерной керамики имеют преимущество перед монокристаллами в плане механических свойств [2].

Исследование микротвердости и вязкости разрушения образцов фторидной керамики в сравнении с монокристаллами проводилось методом микроиндентирования [28]. Керамические образцы для исследований вырезались алмазной пилой, затем шлифовались и механически полировались. Механические испытания монокристаллов проведены на сколах по плоскости спайности (111). Деформирование осуществлялось алмазной пирамидкой Виккерса при комнатной температуре на микротвердомере ПМТ-3, склерометрические испытания проводилось на склерометре Мартенса. Нагрузка на индентор ($P = 0,5$ и $1,0$ Н) выбиралась таким образом, чтобы надежно фиксировались не только сами отпечатки, но и радиальные трещины от них. Учитывая достаточно высокую однородность керамики на них, как и в монокристаллах, наносилось по 50 отпечатков, причем в монокристаллах CaF_2 расположение диагоналей отпечатка соответствовало направлению (110), обладающему наибольшей твердостью.

Микротвердость H рассчитывалась по формуле $H = KP/d^2$, где P – нагрузка на индентор, d – диагональ отпечатка от индентора, K – коэффициент, зависящий от формы индентора, и для пирамидки Виккерса равный 1,854. Вязкость разрушения K_{1C} определялась в опытах по измерению линейных размеров радиальных трещин (C), возникающих вблизи места приложения нагрузки как функции нагрузки на индентор и оценивалась по формуле $K_{1C} = 0,016 (E/H)^{1/2} P/C^{3/2}$, где E – модуль Юнга [30]. Для CaF_2 $E = 8,73 \times 10^{11}$ дн/см².

Проведенные исследования показали, что микротвердость керамических образцов не намного (10–12%) выше, чем у монокристаллов, но существенно возрастает трещиностойкость: вязкость разрушения (K_{1C}) увеличена в 3–6 раз (таблица).

Склерометрические испытания керамических образцов (царапины наносились из центра окружности по радиусу через 15°) не выявили наличия у них анизотропии твердости, тогда как в монокристаллах CaF_2 наиболее твердыми являются направления (110).

Существенным положительным качеством фторидных монокристаллов с точки зрения лазерных приложений является их высокая теплопроводность, в то время как керамика, как правило, имеет низкую теплопроводность. Уточнение этой характеристики синтезируемой фторидной керамики имеет критическое значение для целей работы.

Для экспериментального определения теплопроводности [33] использовался абсолютный стационарный метод продольного теплового потока, аппаратура и методика измерений описаны в работе [32].

Значения микротвердости (H , ГПа) и вязкости разрушения (K_{IC} , МПа м^{-0,5}) образцов

Образцы		H , ГПа		K_{IC} , МПа м ^{-0,5}	
состав	обозначение	при $P = 0,5 H$	при $P = 1,0 H$	при $P = 0,5 H$	при $P = 1 H$
CaF ₂	монокристалл	—	2,00 ± 0,07	—	1,5 ± 0,15
CaF ₂	природная керамика	—	2,25 ± 0,05	—	6,3 ± 0,60
CaF ₂	керамика ГОИ (0)	—	2,6 ± 0,01	—	4,7 ± 0,3
Ca _{0,98} Er _{0,02} F _{2,02}	керамика В (2)4-06	305	2,5	9,9	9,4

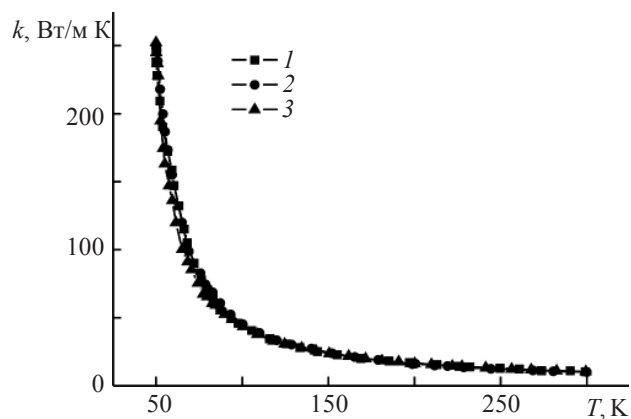


Рис. 5. Температурные зависимости теплопроводности монокристалла и оптической керамики CaF₂. 1 – природная керамика (Суранское месторождение), 2 – монокристалл, 3 – искусственная оптическая керамика.

Объектами исследования служили три образца CaF₂, имеющих практически одинаковые геометрические размеры 5×5×40 мм³: один из них был вырезан из монокристаллической були, выращенной методом вертикальной направленной кристаллизации, второй – из куска природной оптической керамики Суранского месторождения, третий – из керамики, приготовленной методом горячего прессования. Расстояние между датчиками температуры составляло 20 мм. Откачка паров азота из камеры теплового потока позволила обеспечить температурный диапазон измерений 50–300 К. Результаты измерений представлены на рис. 5. В пределах погрешности эксперимента (5%) значения теплопроводности для всех образцов совпадают. При 300 К теплопроводность $k = 10,3 \pm 0,1$ Вт/м К и резко возрастает с понижением температуры ($k = 245 \pm 7$ Вт/м К при 50 К и $k = 65 \pm 10$ Вт/м К при 77 К).

Спектры пропускания монокристалла и образцов керамики CaF₂ приведены на рис. 6. Как можно видеть в ИК диапазоне, пропускание керамик и монокристалла практически идентично. Однако в

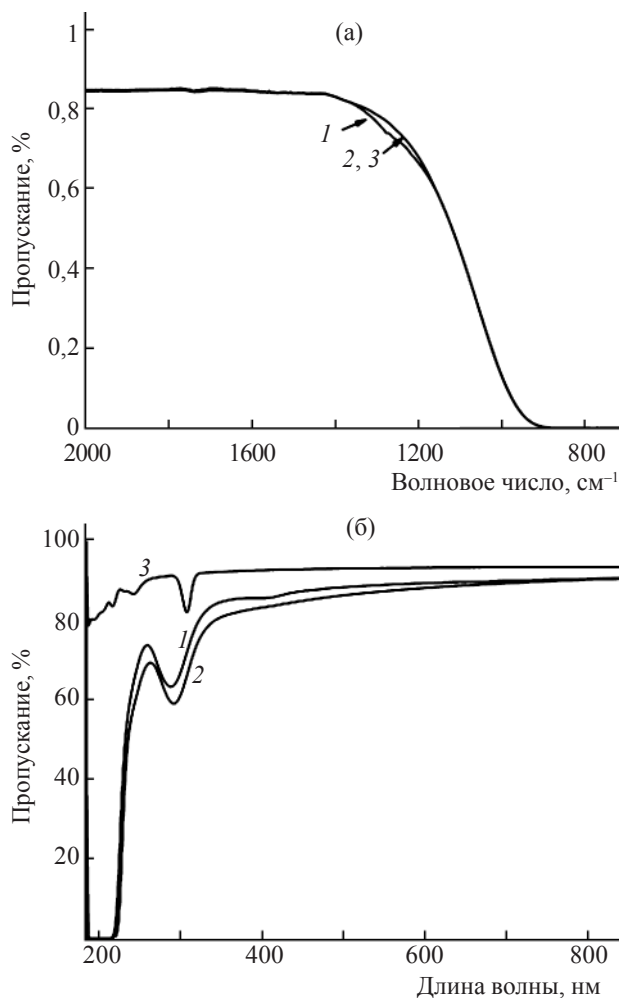


Рис. 6. Спектры пропускания монокристалла (№ 3) и оптической керамики CaF₂ (№ 1, 2) в УФ и ИК диапазонах. Съемка на спектрофотометре λ-900 (Perkin-Elmer) и фурье-спектрометре Brucker IFS-113v.

ультрафиолетовом (УФ) диапазоне разница существенна. Оптические потери в керамике характеризовались количественно по методике calorиметрических измерений коэффициентов поглощения высокопрозрачных твердотельных материалов, описанной в работе [33]. Для измерений были выреза-

ны и отполированы прямоугольные параллелепипеды размером $8,8 \times 14 \times 45 \text{ мм}^3$. Проведенные для двух образцов измерения оптического поглощения дали результаты $2,05 \times 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ и $6,3 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Кроме того, сравнение оптических характеристик монокристаллического флюорита и оптически прозрачной керамики проведено на тех же образцах методом термостимулированной деполяризации лазерного излучения [34]. Получены оценки коэффициента поглощения – $\alpha < 4,5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ для монокристалла и $\alpha < 1,33 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ для керамики.

Таким образом, приготовленная керамика фторида кальция имеет оптическое качество и характеризуется низким поглощением.

Спектрально-люминесцентные свойства фторидной керамики CaF_2 , активированной ионами Er^{3+}

Дешевые и безопасные для глаз лазеры с длиной волны 1,5 мкм привлекательны для использования в качестве оптических дальномеров, для зондирования окружающей среды, телекоммуникации и т.п. благодаря хорошей прозрачности атмосферы и оптического волокна из плавленого кварца на этой длине волны, а также благодаря наличию чувствительных детекторов такого излучения. В этой связи получение прозрачной фторидной керамики, активированной ионами Er^{3+} , представляет практический интерес. Дополнительный интерес к этой среде обусловлен возможностью ее применения для получения лазерной генерации в среднем ИК диапазоне спектра в области 3 мкм.

Образцы керамики $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ были синтезированы методом горячего прессования.

Для рекомендации активированной оптической керамики в качестве лазерной среды необходимо в первую очередь изучить ее абсорбционные и спектрально – кинетические люминесцентные свойства.

На рис. 7 представлены спектры поглощения переходов $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ и $^4I_{15/2} \rightarrow ^2G(1)_{9/2}$ в трех керамических образцах $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ с концентрацией эрбия 1 и 5%, измеренные при комнатной температуре на спектрофотометре Shimadzu UV-3101 PC UV-VIS-NIR. Из измеренных спектров для образца $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (1%) (образец В(2)2-06), и образцов $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) (образец В(2)39-05) и В(1)3-06) видно, что переходы в образцах с концентрацией эрбия 5% значительно интенсивнее, чем в образце с концентрацией эрбия 1%. Однако при одинаковом значении концентрации (5%) в двух образцах наблюдаются различия в спектрах поглощения.

Так, в образце керамики В(2)3905 поглощение на измеренных переходах больше, чем в образце В(1)3-06. Возможно, спектры поглощения переходов для образца В(2)39-05 измерены в области, где средняя концентрация ионов Er^{3+} выше, чем вложенная.

Отношение площадей для перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ в образцах керамики В(1)3-06 и В(2)2-06 концентрацией 5% и 1% составляет 5,76, что неплохо согласуется с вложенной концентрацией ErF_3 .

Для кристалла $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5 мол. %) и керамики с такой же концентрацией ионов эрбия, растертой в порошок (В(2)39-05), при комнатной температуре были измерены спектры люминесценции на переходе $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ при возбуждении непрерывным лазерным излучением с длиной волны 810 нм (рис. 8). При их сравнении наблюдается незначи-

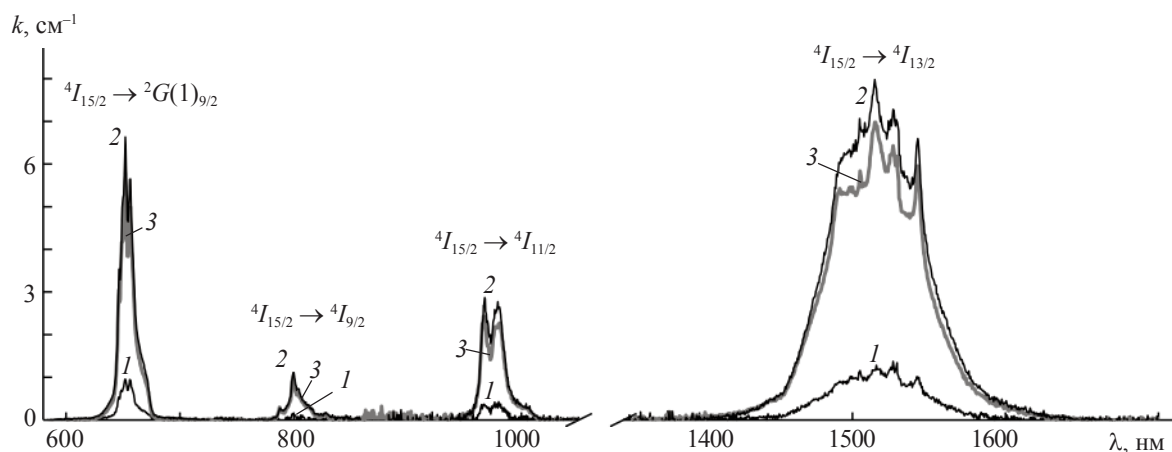


Рис. 7. Спектры поглощения керамических образцов $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ с различной концентрацией иона Er^{3+} , измеренные при комнатной температуре: 1 – $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (1%) – образец В(2)2-06, 2 – $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) – образец В(2)39-05, 3 – $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) – образец В(1)3-06.

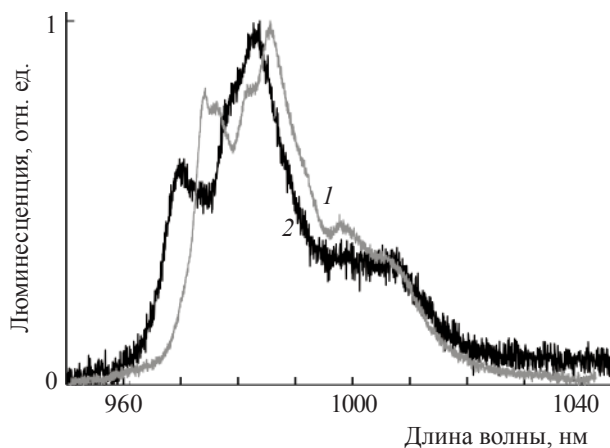


Рис. 8. Спектры люминесценции на переходе ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, измеренные при возбуждении непрерывным лазерным излучением с длиной волны 810 нм при комнатной температуре. 1 – кристалл, 2 – керамика, растертая в порошок.

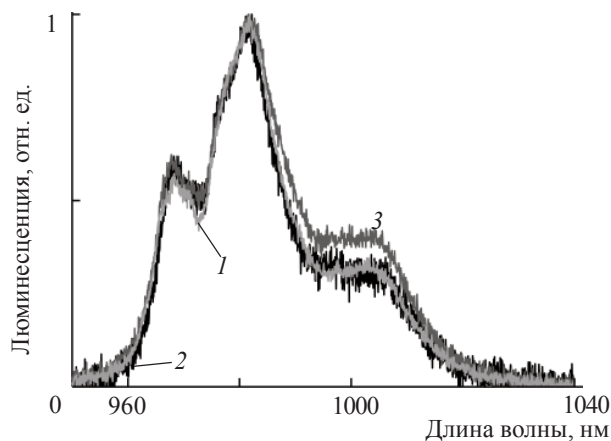


Рис. 9. Спектры люминесценции керамических образцов $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ с различной концентрацией ионов Er^{3+} , измеренные при комнатной температуре на переходе ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$: 1 – $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (1%) – образец В(2)2-06, 2 – $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) – образец В(2)39-05, 3 – $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) – В(1)3-06.

тельный спектральный сдвиг и некоторые различия в форме спектра люминесценции, но эти различия не существенны. Также не было обнаружено никаких изменений в форм-факторе спектра люминесценции для образцов керамики и порошка этой же керамики, что является индикатором отсутствия пленения возбуждения в ней. Спектры люминесценции для трех керамических образцов (рис. 9) практически не отличаются, что указывает на отсутствие зависимости форм-фактора спектра люминесценции от концентрации. Отсутствие узких спектральных линий, относящихся к переходам между штарковскими уровнями разных мультиплетов (${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) по сравнению со спектром люминесценции порошка ErF_3 (рис. 10) говорит о преобладании неоднородного уширения над однородным, т. е. о многоцентровом составе керамического образца.

При возбуждении импульсным излучением перестраиваемого лазера на кристалле $\text{LiF}:\text{F}_2 \rightarrow \text{F}_2^+$ с центрами окраски были измерены кривые затухания люминесценции уровня ${}^4I_{11/2}$ в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) и $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (10%) при возбуждении на длине волны 980 нм и регистрации на длине волны 987 нм, а при возбуждении на длине волны 974 нм и регистрацией на длине волны 987,5 нм в керамических образцах $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5 мол. %) и образцах, растертых в порошок, а также в шихте ErF_3 (рис. 11). Следует отметить, что уровень ${}^4I_{11/2}$ является начальным лазерным уровнем для генерации в области 3 мкм, и необходимо обеспечить минимальное тушение люминесценции с него за счет ион-ионного взаимодействия. Было обнаружено, что для разных образцов шихты ErF_3 , используемой для

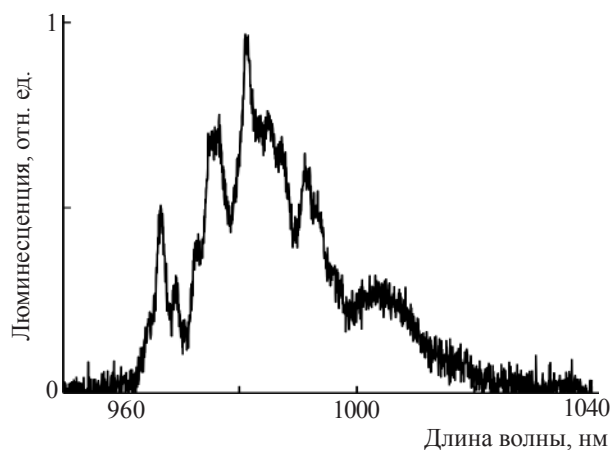


Рис. 10. Спектр люминесценции шихты ErF_3 , измеренный при комнатной температуре на переходе ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

приготовления керамических образцов, наблюдается ускоренное затухание люминесценции (рис. 11, кривые 2 и б) по сравнению с готовыми образцами (кривые 1 и 5) и особенно с кристаллами (кривые 3 и 4). Также не было найдено никаких кинетических различий между керамическими образцами и керамикой, растертой в порошок, что подтверждает отсутствие пленения люминесценции в керамических образцах при большой концентрации ионов эрбия. Ускорение затухания кинетики люминесценции может быть объяснено тушением люминесценции в результате прямого переноса и/или миграции энергии по донорам (ионам Er^{3+}) с последующим тушением на неконтролируемых примесях. Анализ

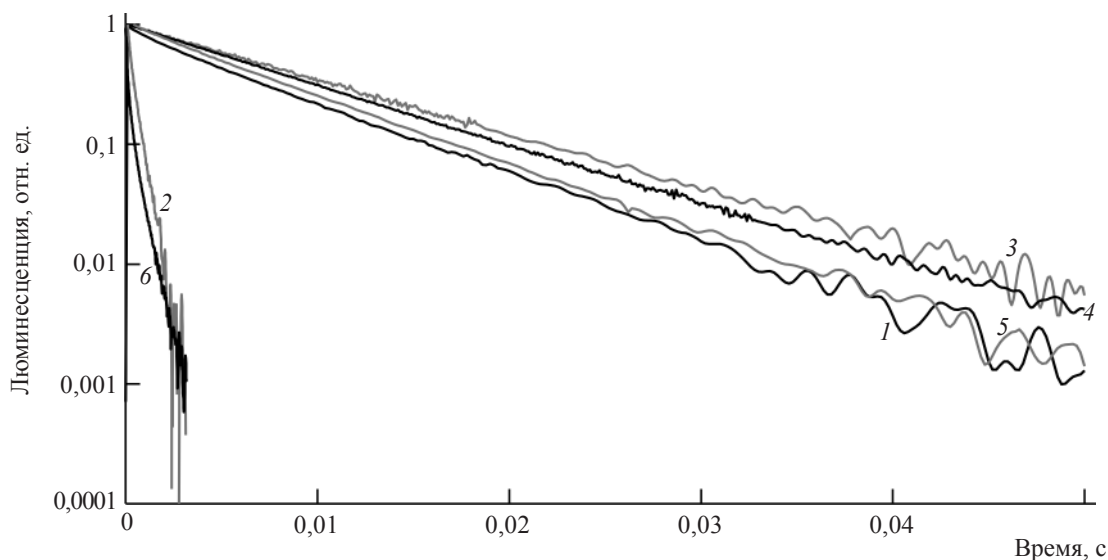


Рис. 11. Кинетика затухания при температуре $T = 300$ К уровня ${}^4I_{11/2}$, измеренная при импульсном лазерном возбуждении в керамике $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) (образец В(2)39-05) – 1, ее шихте ErF_3 – 2, в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) – 3 и $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (10%) – 4, в керамике $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) – 5 (образец В(1)3-06) – 5 и в ее шихте ErF_3 – 6.

разупорядоченной стадии кинетики переноса энергии для керамики $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5 мол. %) (образец В(2)39-05) и порошка ErF_3 , используемого для приготовления этой керамики, показывает наличие квадруполь–квадрупольного взаимодействия (параметр мультипольности взаимодействия $s = 10$) между ионами донора (возбужденные ионы Er^{3+}) и акцепторами энергии (неконтролируемые примеси). Для керамического образца из новой партии $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5 мол. %) (В(1)3-06), а также для соответствующей шихты ErF_3 , которая была использована для его приготовления, была проанализирована разупорядоченная стадия кинетики переноса энергии. Для керамического образца наблюдается сумма двух механизмов взаимодействия (квадруполь–квадрупольного и диполь–квадрупольного) между донорами энергии (ионами эрбия) и ее акцепторами (неконтролируемыми примесями), в то время как для образца шихты наблюдается только квадруполь–квадрупольное взаимодействие. Полученный результат показывает, что в новом керамическом образце $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5 мол. %) среднее расстояние от ионов эрбия до ионов неконтролируемой примеси больше, а следовательно, их концентрация ниже. Таким образом, наряду с улучшением оптического качества наблюдается улучшение качества состава керамических образцов из новой партии, изготовленных по улучшенной технологии.

Спектр люминесценции в области 1,5 мкм $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5 мол. %) (образец В(2)39-05) на переходе ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ был измерен при возбуждении непрерывным лазерным излучением с длиной волны

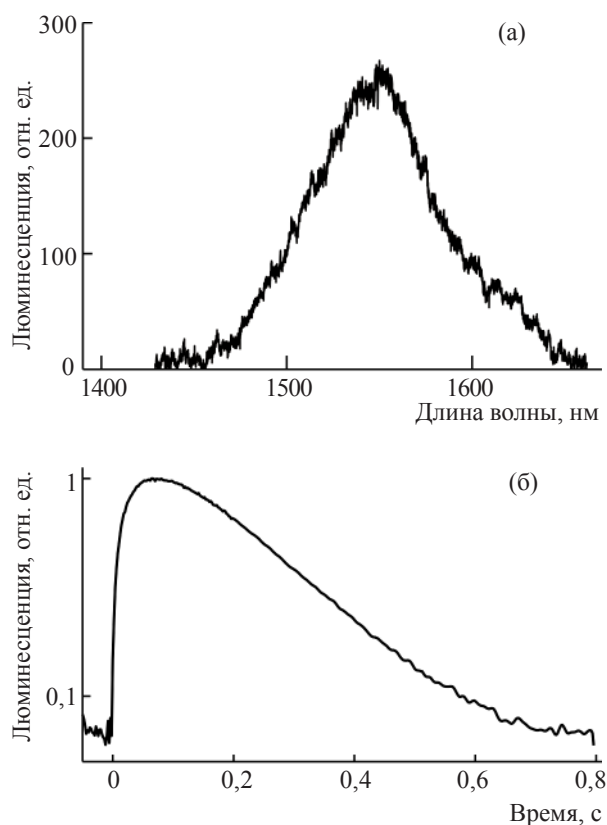


Рис. 12. Спектр люминесценции в керамическом образце $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) (образец В(2)39-05) на переходе ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, измеренный при возбуждении непрерывным лазерным излучением с длиной волны 810 нм – а; кинетика затухания люминесценции уровня ${}^4I_{13/2}$, измеренная при импульсном лазерном возбуждении на длине волны регистрации 1,53 мкм при комнатной температуре – б.

810 нм (рис. 12а). Кинетика затухания люминесценции уровня ${}^4I_{13/2}$ в этом образце при комнатной температуре измерена при возбуждении импульсным излучением лазера на кристалле LiF: $F_2 \rightarrow F_2^+$ с центрами окраски на длине волны возбуждения 974 нм и регистрацией на длине волны 1,53 мкм (рис. 12б). Наблюдается разгорание люминесценции с длительностью 6 мс.

Кинетика затухания люминесценции на дальней стадии оказалась экспоненциальна со временем затухания $\tau_{\text{final}} = 15,7$ мс. Кинетика затухания люминесценции образца керамики, растертой в порошок, измеренная при возбуждении модулированным излучением диодного лазера на длине волны 810 нм, также имеет экспоненциальный вид, но со временем затухания $\tau = 6,7$ мс, что почти в 3 раза короче по сравнению с керамическим образцом и указывает на пленение возбуждения для последнего.

Заключение

В ходе проведения исследований показана возможность получения прозрачной фторидной керамики с низкими оптическими потерями на уровне 10^{-2} – 10^{-3} см^{-1} . Такой уровень позволяет говорить о пригодности созданных материалов для создания элементов фотоники. Эти измерения проведены для керамики CaF_2 на длине волны около 1 мкм. На этой длине волны прозрачность керамики значительно уступает монокристаллу (оптическое поглощение которого ниже 10^{-4} см^{-1}). Эта разница видна и по спектрам поглощения. Различия (не в пользу керамики) нарастают при переходе в УФ диапазон. Монокристалл CaF_2 имеет более далекий край поглощения в УФ области, чем соответствующая оптическая керамика. Однако при переходе от ближнего к среднему ИК диапазону различие в пропускании между монокристаллом и оптической керамикой уменьшается и практически полностью исчезает. Причины такого поведения оптических потерь требуют отдельного анализа. По-видимому, оно не связано с катионным загрязнением. Возможно, что специальная дополнительная обработка фторирующими агентами позволит улучшить пропускание керамики и в УФ диапазоне.

Полученные результаты означают, что оптическая керамика – это пока в основном материал видимого и ИК диапазона (1–8 мкм).

Проведенные авторами исследования продемонстрировали, что фторидная нанокерамика обладает улучшенными по сравнению с монокристаллами механическими свойствами. Этот эффект аналогичен тому, что наблюдался для нанокерамики алюмоиттриевого граната и оксида иттрия [2]. Для фторидов этот эф-

фект даже более важен, так как для кристаллов со структурой флюорита характерна совершенная спайность – способность легко раскалываться по направлению, перпендикулярному кристаллографической оси третьего порядка. Это приводит к необходимости длительных процессов отжига монокристаллов по особой программе с целью снятия механических напряжений, возникающих при росте кристаллов, возможности раскалывания как заготовок в процессе обработки, так и даже оптических элементов в процессе эксплуатации. Фторидная керамика лишена этого недостатка – распространение трещин блокируется межзеренными границами. Это свойство определяет специфику ее оптической обработки по сравнению с обработкой монокристаллов.

Также впервые выявлен факт полного совпадения теплопроводности фторидной керамики и соответствующего монокристалла. Это свидетельствует о сохранении во фторидной керамике как материале очень важной характеристики фторидов – высокой теплопроводности, что делает их привлекательными для создания лазерных систем большой мощности. Полученные результаты свидетельствуют о том, что межзеренные границы не являются препятствием для распространения тепловых колебаний решетки – фононов.

Установлено, что спектроскопические характеристики фторидной нанокерамики незначительно отличаются от характеристик монокристаллов соответствующего состава.

В ходе проведения исследований подобраны условия получения шихты и технологические параметры процесса получения фторидной нанокерамики с малыми оптическими потерями. Возможность создания материалов на основе фторидной нанокерамики продемонстрирована на примере получения керамических сцинтилляторов – фтористого бария, легированного церием или тербием, и фтористого кальция, легированного двухвалентным европием.

Авторы благодарны за помощь в работе Акчурину М.Ш., Алимову О.К., Балясниковой Л.С., Воронovu В.В., Кузнецову С.В., Лаврищеву С.В., Овсянниковой О.П., Палашову О.В., Попову П.А., Плотниченко В.Г., Рыжикову Э.Н., Яроцкой И.В.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lu J., Prabhu M., Song J., Li C., Xu J., Ueda K., Kaminskii A., Yagi H., Yanagitani T. Optical properties and highly efficient laser oscillation of Nd:YAG ceramics // Appl. Phys. B. 2000. V. 71. P. 469–474.
2. Kaminskii A., Akchuryn M., Al'shits VI. New results on investigation of physical properties of monocrySTALLINE laser ceramic on the base of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ // Crystallography Reports. 2003. V. 48. № 3. P. 515–521.

3. Yanagitani T., Yagi H., Ishikawa T. // Japanese Patent 10-101333. 1998
4. Волинец Ф.К. Способы изготовления, структура и физико-химические свойства оптической керамики // ОМП. 1973. № 9. С. 48–60.
5. Выдрик Г.А., Соловьева Т.В., Харитонов Ф.В. Прозрачная керамика. М.: Энергия, 1980. 96 с.
6. Тонкая техническая керамика / Под. ред. Янагида Х. Пер. с японского. М.: Металлургия, 1986.
7. Рыжиков Э.Н. Итоги и перспективы развития поликристаллических оптических материалов // Труды ГОИ. Л. 1985. С.21.
8. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1967. 360 с.
9. Гегузин Я.Е. Почему и как исчезает пустота. М.: Наука, 1976. 360 с.
10. Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов. М.: МГУ, 1985.
11. Рейдженен П.Дж. Нестехиометрия и спекаемость ионных твердых тел // Проблемы нестехиометрии / Под ред. Рабенау А. М.: Металлургия, 1975. С. 239–261.
12. Mortier M., Monteville A., Patriarche G., Maze G., Auzel F. New progress in transparent rare earth doped glass ceramics // Opt. Mat. 2001. V. 16. P. 255–267.
13. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. Неорганические нанофториды и наноккомпозиты на их основе // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 12. С. 1193–1211.
14. Greskovich C., Chernoch J.P. Polycrystalline ceramic lasers // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. № 10. P. 4599–4606.
15. Greskovich C., Chernoch J.P. Improved polycrystalline ceramic lasers // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. № 10. P. 4495–4502.
16. Ikesue A. Fabrication and optical properties of high-performance Polycrystalline Nd:YAG ceramic lasers // Opt. Mat. 2002. V. 19. P. 183–187.
17. Fedk R., Hreniak D., Lojkowski W., Strek W., Matysia H., Grzanka E., Gierlotka S., Mau P. Method of preparation and structural properties of transparent YAG nanoceramics // Opt. Mat. 2007. V. 29. № 10. P. 1252–1257.
18. Huashan Z., Han H., Chinhui S., Hongbo Z. Effect of heat treatment on crystallization of Nd:YAG ceramics // Journal of Wuhan University of Technology. 2007. V. 22. № 2. P. 333–336.
19. Hatch S.E., Parson W.F., Weagley R.J. Hot-pressed polycrystalline $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$ laser // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 5. № 8. P. 153–154.
20. Carnall E., Hatch S.E., Parson W.F., Weagley R.J. Hot pressed polycrystalline laser Material // US Patent 3,453,215. 1969.
21. Trnovcova V., Hanic F., Smirnov A.N., Fedorov P.P., Sobolev B.P. Superionic Fluoride Ceramic // Proc. Int. Conf. Engineering Ceramics'92. Smolenice Castle. Oct. 19–22, 1992. M. Haviar. Ed. (Bratislava, 1993) P. 183–191.
22. Иванова О.А., Шахова Т.И., Смирнов А.Н., Алаев В.Я. Структурная однородность поликристаллических твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ // Оптический журнал. 1993. № 1. С. 15–18.
23. Ishizawa H. Preparation of transparent CaF_2 sintered bodies by a colloidal process and the application to luminescent materials // Proceedings of the 13th International Workshop on Sol-Gel Sciences Technology. Los Angeles. CA. 2005. P. 289–290.
24. Grass R.N., Stark W.J. Flame synthesis of calcium-, barium fluoride nanoparticles and sodium chloride // Chem. Commun. 2005. P. 1767–1769.
25. Настасиенко Е.В., Смолянский П.Л., Сомов М.М., Ларионов Н.Н. Первая находка необычного проявления селлаит-флюоритовой минерализации // Новые и малоизученные минералы и минеральные ассоциации Урала. Свердловск. 1986. С. 123–125.
26. Смолянский П.Л. Люминесцентные исследования минералов фтора Суранского месторождения при импульсном и стационарном режимах возбуждения // Записки ВМО. 2003. № 4. С. 96–112.
27. Крупенин М.Т., Меллер П., Дульски П. Редкоземельные и малые элементы во флюоритах и вмещающих доломитах (Нижний рифей, Южный Урал) // Геохимия. 1999. № 11. С. 1165–1177.
28. Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Смолянский П.Л., Федоров П.П. Аномально высокая вязкость разрушения оптического флюорита Суранского месторождения (Ю. Урал) // Докл. РАН. 2006. Т. 406. № 2. С. 180–182.
29. Кузнецов С.В., Яроцкая И.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Лаврищев С.В., Басиев Т.Т., Осико В.В. Получение нанопорошков твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (M = Ca, Sr, Ba; R = Ce, Nd, Er, Yb) // Ж. неорг. химии 2007. Т. 52. № 3. С. 364–369.
30. Попов П.А., Дукельский К.В., Миронов И.А., Смирнов А.Н., Смолянский П.А., Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т. Теплопроводность оптической керамики из CaF_2 // Доклады РАН. 2007. Т. 412. № 2. С. 185–187.
31. Sirota N.N., Popov P.A., Ivanov I.A. // Thermal conductivity of monocrystalline gallium garnet doped with rare-earth elements and chromium in the range 6–300 K // Cryst. Res. Technol. 1992. V. 27. № 4. P. 535–543.
32. Плотниченко В.Г., Сысоев В.К., Фирсов И.Г. Анализ калориметрических измерений коэффициентов поглощения высокопрозрачных твердотельных материалов // Журн. техн. физики. 1981. Т. 51. В. 9. С. 1903–1908.
33. Lan B.R., Evans A.G., Marshall D.B. Elastic/Plastic Indentation damage in ceramics: the median/radial cracks system // J. Amer. Ceram. Soc. 1980. V. 63. № 9–10. P. 574–581.
34. Палашов О.В., Хазанов Е.А., Мухин И.Б., Миронов И.А., Смирнов А.Н., Дукельский К.В., Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т. Сравнение оптических характеристик монокристалла и оптической керамики CaF_2 // Квант. электрон. 2007. Т. 37. № 1. С. 27–28.