

**СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ
И КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
(Y_{0,89-x}Yb_{0,1}Tm_{0,01}Ho_x)₃Al₅O₁₂**

Аннотация. *Актуальность и цели.* На современном этапе развития науки и техники остро стоит вопрос поиска материалов, способных эффективно преобразовывать энергию из ближнего ИК-диапазона в диапазон более 2 мкм. На современном рынке полупроводниковых приборов присутствуют высокоэффективные мощные источники излучения (лампы накаливания, светодиоды), способные генерировать излучение в диапазоне 0,94–0,98 мкм, однако практически отсутствуют сопоставимые по эффективности и доступности люминофоры и лазеры, способные быть источником излучения в диапазоне более 2 мкм. Существующие люминесцентные и лазерные материалы, способные преобразовывать энергию в указанных диапазонах, представлены в основном стеклами, монокристаллами на основе теллуридов, сульфидов, которые не обладают достаточной устойчивостью и химической стойкостью, что сильно ограничивает их применение в жестких условиях, например, в условиях высоких температур, радиационного воздействия, а также при высоких плотностях возбуждения. Полидисперсные люминофоры на основе алюминатов редкоземельных элементов со структурой граната давно известны как материалы, обладающие большим набором положительных качеств, таких как высокая температурная, радиационная и химическая стойкость, также они положительно проявляют себя при высоких плотностях накачки или возбуждения, обладают отличными механическими и оптическими свойствами. *Материалы и методы.* В ходе работы синтезировались полидисперсные твердые растворы методом твердофазного синтеза при температуре 1450 °С в течение 24 ч. Для полученных твердых растворов с помощью фотоприемного устройства ФПУ-1 и монохроматора МДР-204 регистрировалось стоксовое ИК-излучение в области 960–2200 нм при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940 нм. Фазовый состав синтезированных образцов контролировали при помощи рентгенофлуоресцентного анализа (дифрактометр Д-591, фирма «Siemens», Cu K α -излучение Ni-фильтр). Кинетику затухания ИК-люминесценции изучали при помощи фотоприемника ФУП-2 и монохроматора МДР-204. *Результаты.* Синтезированы твердые растворы состава (Y_{0,89-x}Yb_{0,1}Tm_{0,01}Ho_x)₃Al₅O₁₂, изучены их люминесцентные и кинетические характеристики, установлены зависимости интенсивности стоксовой ИК-люминесценции в диапазонах 0,96–1,1 мкм и 1,62–2,04 мкм; 2,04–2,15 мкм от концентрации ионов Ho³⁺ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 0,94 мкм. Проведен анализ энергетических структур ионов иттербия, тулия, гольмия. На основе этого анализа предположено, что люминесценция в области 0,96–1,1 мкм обусловлена энергетическими переходами между штарковскими компонентами уровней ²F_{7/2}→²F_{5/2} иона иттербия. Излучение в области 1,8–2,05 мкм обусловлено излучательными переходами между штарковскими компонентами уровней ³F₄→³H₆ иона тулия, излучение в области 2,05–2,15 мкм обусловлено излучательными переходами между штарковскими компонентами уровней ⁵I₇→⁵I₈ иона гольмия. *Выводы.* Проанализированы полученные спектры люминесценции и кинетические характеристики, построены графики зависимостей интенсивности люминесценции и постоянной затухания от концентрации ионов гольмия. На основе полученных графиков зависимостей определен оптимальный состав люмино-

фора, обеспечивающий максимальную интенсивность люминесценции в области 2000–2150 нм при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940 нм.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, люминесценция, алюмоиттриевый гранат, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

E. I. Pozdnyakov

SYNTHESIS AND KINETIC STUDY OF FLUORESCENT PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS ($\text{Y}_{0.89-x}\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_x$) Al_5O_{12}

Abstract. Background. At the present stage of development of science and technology there is an urgent need to find a material capable of efficient conversion of energy from near-infrared range to more than 2 microns. In the market of semiconductor devices today there are highly powerful light sources (incandescent lamps, light emitting diodes) capable of generating radiation in the range of 0.94–0.98 microns, however there are almost no phosphors and lasers comparable in effectiveness and accessibility, capable of being a source of radiation in the range greater than 2 microns. Existing luminescent and laser materials, capable of converting the energy in said band, are mainly made of glass, single crystals based on tellurides, sulfides that do not possess sufficient stability and chemical resistance, which severely limits their use in harsh environments such as high temperature, radiation exposure and high excitation densities. Polydisperse phosphors based on rare-earth aluminate garnet structure have long been known as a material having a large set of positive attributes, such as: high temperature, radiation and chemical resistance, and they positively manifest themselves at high densities or pumping excitement, possess excellent mechanical and optical properties. **Materials and methods.** In the course of the study the author synthesized polydispersed solid solutions by solid-phase synthesis at 1450 °C for 24 hours. To obtain solid solutions, using the photodetector FPU-1 and MDR-204, the researcher detected Stokes IR-radiation in the area of 960–2200 nm with laser excitation wavelength of 940 nm. The phase composition of the synthesized samples was monitored by XRD (D-591 diffractometer, «Siemens» company, Cu K α -radiation Ni filter). Kinetics IR-luminescence damping was studied using a photodetector FUP-2 and MDR-204. **Results.** The author synthesized the solid solutions of ($\text{Y}_{0.89-x}\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_x$) Al_5O_{12} , studied their luminescent and kinetic characteristics, determined the dependencies of the intensity of the Stokes IR-luminescence in the range of 0.96–1.1 microns and 1.62–2.04 microns, 2.04–2.15 microns, on the concentration of ions Ho^{3+} , when excited by laser light with a wavelength of 0.94 microns. The researcher analyzed the energy structures of ions of ytterbium, thulium, holmium. On the basis of this analysis the scientist suggested that the luminescence of 0.96–1.1 microns is caused by transitions between energy levels of the Stark components of $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ ytterbium ion. The radiation of 1.8–2.05 microns is caused by radiative transitions between Stark components of the levels $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ thulium ions, the emission of 2.05–2.15 microns is caused by radiative transitions between Stark components of the levels $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ holmium ion. **Conclusions.** The author analyzed the luminescence spectra and kinetic characteristics, obtained the dependencies of the luminescence and the damping constant on the concentration of holmium ions. On the basis of the dependency graphs the researcher determined the optimal composition of phosphor to maximize the intensity of the luminescence in the area of 2000–2150 nm with laser excitation wavelength of 940 nm.

Key words: rare earth elements, luminescence, yttrium aluminum garnet, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Введение

На современном этапе развития науки и техники остро стоит вопрос поиска материалов, которые способны эффективно преобразовывать энергию в ближнем и дальнем ИК-диапазоне длин волн. Анализ литературных данных показывает, что к числу наиболее перспективных материалов для преобразования энергии в ближнем ИК-диапазоне длин волн относятся алюминаты редкоземельных элементов со структурой граната, активированные ионами иттербия, тулия и гольмия. В связи с этим проведение исследований, направленных на разработку поликристаллических люминофоров на основе алюмо-иттриевого граната, активированных ионами иттербия, тулия, гольмия при возбуждении в области излучения наиболее эффективных полупроводниковых светодиодов и лазеров, работающих в ИК-диапазоне, является актуальной задачей, имеющей важное научно-практическое значение.

1. Экспериментальная часть

Объектом исследования служили концентрационные серии образцов поликристаллических твердых растворов $(Y_{0,89-x}Yb_{0,1}Tm_{0,01}No_x)_3Al_5O_{12}$, где $0 \leq x \leq 1$. Поскольку светотехнические параметры люминофоров чрезвычайно чувствительны к микропримесям посторонних редкоземельных ионов (РЗИ) [1], для синтеза образцов использовали особо чистые оксиды иттрия, иттербия, тулия, гольмия с содержанием основного вещества 99,995–99,999 %. Концентрационные серии образцов готовили твердофазным синтезом при температуре 1450 °С в течение 24 ч. Фазовый состав синтезированных образцов контролировали при помощи рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) (дифрактометр Д-591, фирма «Siemens», Cu K α -излучение Ni-фильтр). Съемка для расчета параметров элементарной ячейки проводилась на модернизированном дифрактометре ДРОН-1. Параметры элементарных ячеек рассчитывали при помощи программы «Unitcell», непосредственно предназначенной для порошкообразных образцов. Для ряда образцов измерения осуществляли на автодифрактометрическом комплексе CAD-4-ENX-SPD.

Стоксовое ИК-излучение образцов, возбуждаемое лазером Л-940/50/30 с длиной волны излучения 0,94 мкм, в слое порошка без связующего (геометрия 0–45°), регистрировали в области 0,96–2,15 мкм с помощью фотоприемного устройства ФПУ-1 и монохроматора МДР-204 для исследуемого и опорного образца люминофора Л-54. Отношение максимальных интенсивностей спектральных полос люминесценции в области 0,96–2,15 мкм испытуемого и опорного образцов служило мерой интенсивности стоксовой ИК-люминесценции.

Кинетику затухания стоксовых ИК-полос люминесценции синтезированных образцов записывали с использованием монохроматора МДР-204 и фотоприемного устройства ФПУ-1. Возбуждение осуществляли импульсным полупроводниковым лазерным диодом АТС-С1000-100-AMF-940-5-F200 с рабочей мощностью 800 мВт. Постоянную времени затухания определяли по кривой спада интенсивности после свечения.

2. Результаты и их обсуждение

Анализ литературных данных показал, что для получения полос люминесценции в области 2100 нм наиболее приемлемым является ион гольмия за

счет уникальной структуры термов, которые обеспечивают эффективное преобразование энергии из ближней ИК-области, в энергию нужного диапазона. Однако для эффективного протекания процесса преобразования энергии возбуждающего излучения с длиной волны 940 нм необходимо дополнительно вводить в состав люминофора сенсibilизирующие ионы. Сопоставление энергетических структур ионов иттербия, тулия и гольмия показало, что излучательные уровни этих ионов находятся в некоторой близости по значению энергии, и, предположительно, между ними может эффективно протекать передача энергии.

На рентгенограммах всех полученных образцов наблюдались четкие дифракционные максимумы, характерные для граната $Y_3Al_5O_{12}$, кристаллизующегося в кубической структуре (пространственная группа $Ia\bar{3}d$ (O^h_{10})) [2]. Таким образом, можно сделать вывод, что все синтезированные образцы представляют собой однокомпонентные люминофоры с кубической структурой без примесных фаз.

Проведен сопоставительный анализ схем энергетических уровней ионов гольмия, тулия и иттербия и сделан вывод, что энергетический зазор ΔE между возбужденными уровнями 5I_6 иона Ho^{3+} и 3H_5 иона Tm^{3+} значительно меньше максимальной энергии фонона в кристаллической решетке алюмоиттриевого граната [3].

Для проверки предположения о том, что в системе с тремя активаторами – ионами иттербия, тулия, гольмия, эффективное заселение возбужденных уровней ионов гольмия может осуществляться посредством миграции энергии возбуждения через ион иттербия к иону гольмия, и через ион тулия к иону гольмия, проведен синтез концентрационной серии образцов твердых растворов с общей формулой $(Y_{0,89-x}Yb_{0,1}Tm_{0,01}Ho_x)_3Al_5O_{12}$, где $(10^{-4} \leq x \leq 10^{-1})$ (рис. 1).

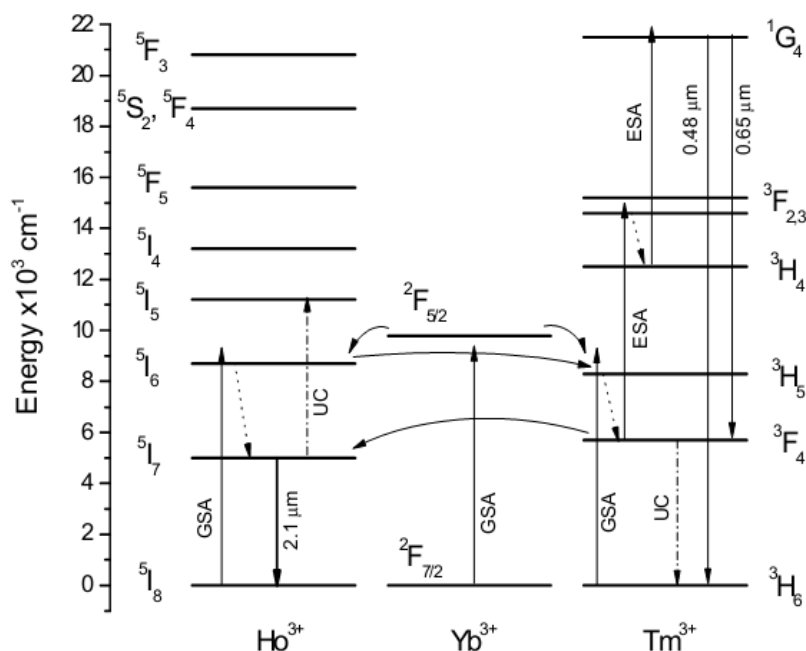


Рис. 1. Схема возможных энергетических переходов в твердых растворах $(Y_{0,89-x}Yb_{0,1}Tm_{0,01}Ho_x)_3Al_5O_{12}$ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940 нм [4]

На рис. 2, 3 приведены фрагменты спектров стоксовой ИК-люминесценции твердых растворов $(Y_{0,89-x}Yb_{0,1}Tm_{0,01}Ho_x)_3Al_5O_{12}$.

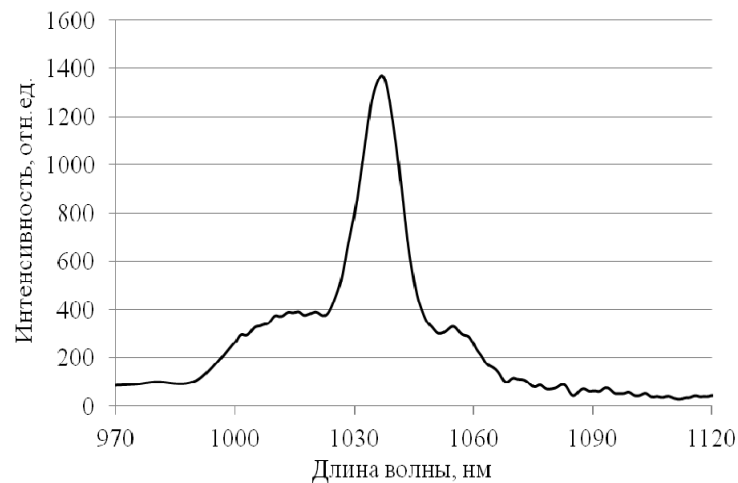


Рис. 2. Фрагмент спектра стоксовой ИК-люминесценции твердых растворов $(Y_{0,89-x}Yb_{0,1}Tm_{0,01}Ho_x)_3Al_5O_{12}$ в области 970–1120 нм при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940 нм

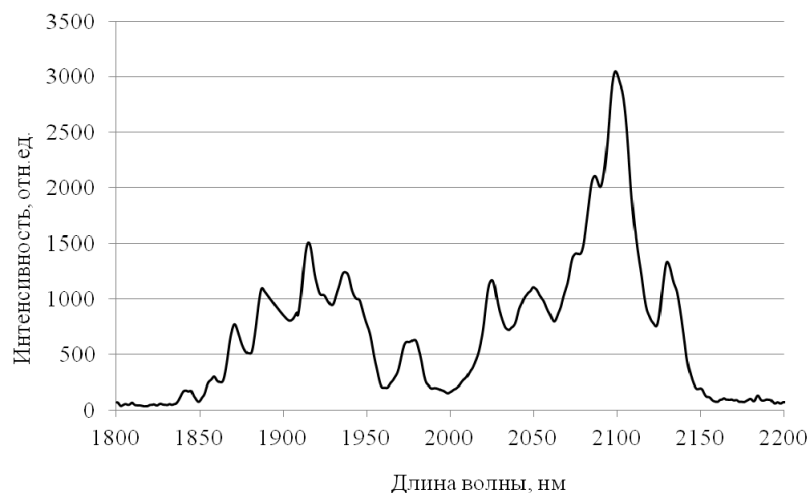


Рис. 3. Фрагмент спектра стоксовой ИК-люминесценции твердых растворов $(Y_{0,89-x}Yb_{0,1}Tm_{0,01}Ho_x)_3Al_5O_{12}$ в области 1800–2200 нм при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 940 нм

Спектр стоксовой ИК-люминесценции представляет собой три широких области полос люминесценции в следующих диапазонах длин волн:

- 0,96–1,1 мкм, обусловленные излучательными переходами между штарковскими компонентами уровней в ионе иттербия $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ [3];
- 1,8–2,05 мкм, обусловленные излучательными переходами между штарковскими компонентами уровней $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ в ионе тулия [5];
- 2,05–2,15 мкм, обусловленные излучательными переходами между штарковскими компонентами уровней $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ в ионе гольмия [4].

Сравнительный анализ спектров люминесценции твердых растворов $(Y_{0.89-x}Yb_{0.1}Tm_{0.01}Ho_x)_3Al_5O_{12}$ при возбуждении излучением 0,94 мкм позволил сделать вывод, что с увеличением концентрации Ho^{3+} существенно меняется интенсивность ИК-полос излучения в области 1850–2150 нм в пользу более длинноволновых полос. Такое изменение соотношения интенсивностей ИК-полос люминесценции Ho^{3+} может быть связано как с тривиальной реabsорбцией, так и с изменением при увеличении концентрации Ho^{3+} , характера миграции энергии возбуждения по объему кристалла люминофора, в результате чего преимущественно оказываются заселенными низкорасположенные по энергии метастабильные уровни ионов гольмия. Помимо этого, с увеличением концентрации ионов гольмия растет вероятность осуществления процессов заселения излучательных уровней ионов Ho^{3+} , соответственно происходит более интенсивный отток энергии с излучательных уровней ионов Tm^{3+} .

На рис. 4 приведена зависимость интенсивности стоксовой ИК-люминесценции твердых растворов $(Y_{0.89-x}Yb_{0.1}Tm_{0.01}Ho_x)_3Al_5O_{12}$ в области 2,1 мкм от концентрации ионов гольмия.

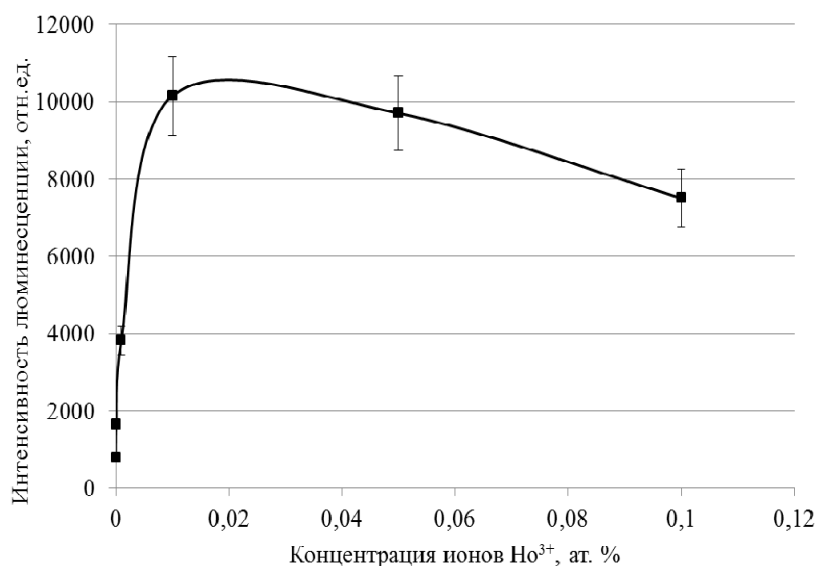


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции в полосе 2100 нм в твердом растворе $(Y_{0.89-x}Yb_{0.1}Tm_{0.01}Ho_x)_3Al_5O_{12}$ от концентрации ионов Ho^{3+}

Характер указанной зависимости дает основания полагать, что в указанной системе при изменении концентрации ионов гольмия происходит совместное конкурирующее действие нескольких процессов, один из которых способствует усилению, а другие ослаблению стоксовой ИК-люминесценции ионов гольмия в $(Y_{0.89-x}Yb_{0.1}Tm_{0.01}Ho_x)_3Al_5O_{12}$ при ИК-возбуждении. В области низких концентраций Ho^{3+} ($0 \leq x \leq 10^{-3}$) увеличение их содержания в твердом растворе приводит почти к пропорциональному росту интенсивности ИК-люминесценции в области 2,1 мкм, что объясняется симбатным увеличением количества поглощающих и излучающих ионов гольмия. При таких концентрациях гольмия скорость миграции возбуждения по ионам активатора невелика, поэтому роль процессов, которые приводят к тушению стоксовой ИК-люминесценции гольмия в области 2,1 мкм, весьма незначительна. При

дальнейшем увеличении концентрации ионов гольмия ($10^{-3} \leq x \leq 10^{-2}$) происходит значительное увеличение вероятности миграции энергии, а также пространственное сближение возбужденных ионов гольмия с различными тушащими центрами и, как следствие, к развитию процесса тушения. В результате совместного конкурирующего действия вышеуказанных процессов дальнейший рост интенсивности стоксовой ИК-люминесценции в области 2,1 мкм замедляется при концентрации ионов гольмия $x = 0,01$ и достигает своего максимального значения.

Также значительное влияние концентрации ионов гольмия оказывает на соотношение и интенсивность других полос люминесценции, обусловленных оптическими переходами внутри ионов иттербия и тулия.

Поскольку предполагается, что энергия возбуждающего излучения в данном случае передается последовательно через ион иттербия на ион тулия и на ион гольмия, целесообразно изучить характер изменения интенсивности излучения, обусловленного энергетическими переходами в ионе иттербия от концентрации ионов гольмия.

На рис. 5 представлена зависимость интенсивности люминесценции в полосах 1036 нм и 1777 нм от концентрации гольмия.

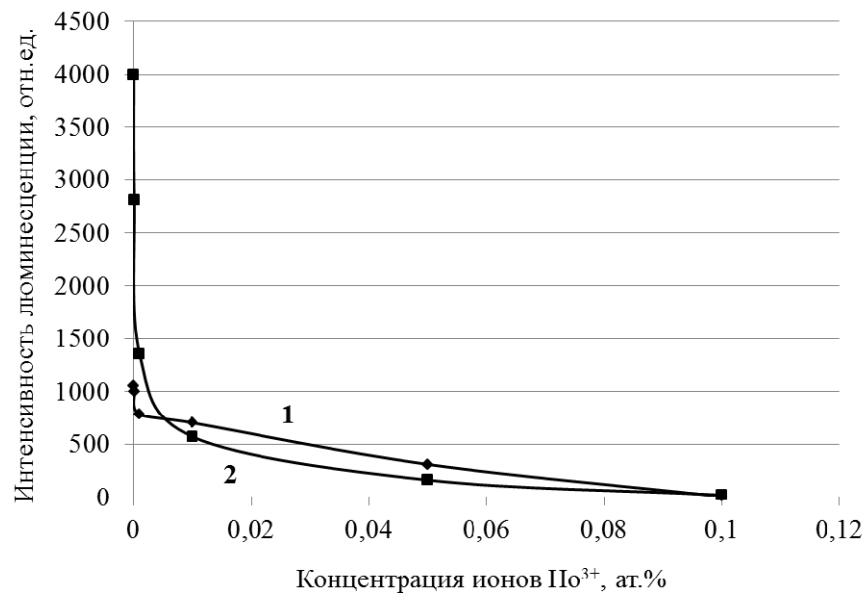


Рис. 5. Зависимость интенсивности люминесценции в полосах:
1 – 1036 нм; 2 – 1777 нм в твердом растворе $(Y_{0,89-x}Yb_{0,1}Tm_{0,01}Ho_x)_3Al_5O_{12}$ –
от концентрации ионов Ho^{3+}

Как видно из рис. 5, обе зависимости имеют вид падающих кривых. При нулевой концентрации ионов гольмия интенсивность люминесценции иттербиевой полосы люминесценции в области 1036 нм максимальна. При увеличении концентрации ионов гольмия на 0,0001 ат. % начинается существенное уменьшение люминесценции в области 1 мкм. При дальнейшем увеличении концентрации ионов гольмия спад кривой продолжается и достигает минимума при максимальной концентрации ионов гольмия. Аналогично, для полосы люминесценции в области 1777 нм при нулевой концентрации

ионов гольмия интенсивность этой полосы люминесценции максимальна, при увеличении концентрации ионов гольмия интенсивность этой полосы люминесценции значительно снижается, при максимальной концентрации ионов гольмия становится минимальной.

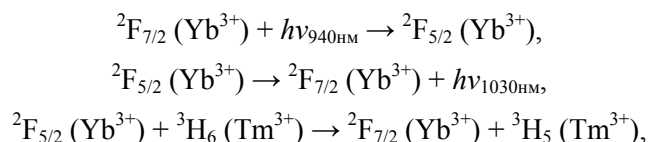
Такие зависимости свидетельствуют об эффективном оттоке энергии с излучательных уровней иттербия и тулия на излучательные уровни иона Ho^{3+} , тем самым увеличивая его населенность носителями заряда и вероятность излучательных процессов со штарковских компонентов уровня $^5\text{I}_7$ на основной уровень $^5\text{I}_8$ иона Ho^{3+} .

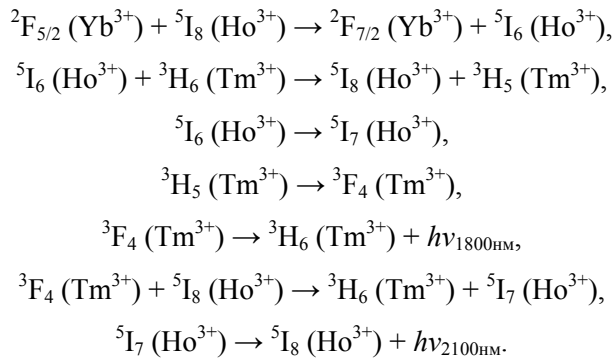
На основе анализа указанных зависимостей можно сделать вывод, что концентрация ионов гольмия вносит существенный вклад в общий характер люминесценции, интенсивность и соотношение полос люминесценции в твердых растворах $(\text{Y}_{0.89-x}\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Таким образом, можно предположить, что механизм люминесценции твердого раствора $(\text{Y}_{0.89-x}\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при ИК-возбуждении следующий.

При возбуждении твердых растворов указанного состава лазерным излучением с длиной волны 0,94 мкм электрон на основном уровне иона Yb^{3+} $^2\text{F}_{7/2}$ поглощает фотон возбуждающего излучения и переходит в возбужденное состояние $^2\text{F}_{5/2}$, после чего следует передача энергии на уровень иона тулия $^3\text{H}_5$. Энергия, запасенная на уровне $^3\text{H}_5$ за счет безызлучательной многофононной релаксации, передается на нижележащий уровень $^3\text{F}_4$, часть энергии с этого уровня расходуется на осуществление излучательного перехода $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, который обуславливает появление полос люминесценции в области 1,8 мкм. Часть излученной энергии перепоглощается ионом Ho^{3+} , что приводит к переходу электронов из основного состояния $^5\text{I}_8$ в возбужденное состояние $^5\text{I}_7$. Это связано с тем, что люминесценция, обусловленная переходом в ионе тулия $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, и поглощение, приводящее к переходу $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$ в ионе Ho^{3+} , имеют некоторое перекрытие [4]. После заселения таким образом носителями заряда возбужденного уровня $^5\text{I}_7$ иона Ho^{3+} с него совершается излучательный переход $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ с появлением полос люминесценции в области 2100 нм.

В то же время существует вероятность прямой передачи энергии между ионами иттербия и гольмия. В таком случае с возбужденного состояния $^2\text{F}_{5/2}$ иона Yb^{3+} энергия передается на уровень $^5\text{I}_6$ иона Ho^{3+} , причем процесс передачи энергии по данному механизму может совершаться одновременно с процессом передачи энергии с возбужденного состояния $^2\text{F}_{5/2}$ иона Yb^{3+} на уровень $^3\text{H}_5$ иона Tm^{3+} . Часть энергии, запасенной на уровне $^5\text{I}_6$, безызлучательно передается на уровень $^5\text{I}_7$ с последующей люминесценцией, обусловленной переходом $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ и появлением полос люминесценции в области 2100 нм. Часть энергии передается на уровень $^3\text{H}_5$ иона Tm^{3+} , после чего происходит безызлучательный переход в ионе тулия $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{F}_4$, и с уровня $^3\text{F}_4$ энергия передается на уровень $^5\text{I}_7$ иона Ho^{3+} , откуда совершается переход $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ и появление полос люминесценции в области 2100 нм.

Данный механизм можно представить в следующем виде:





Изменение концентрации ионов гольмия в составе твердых растворов оказывает также заметное влияние на кинетику стоксовой ИК-люминесценции твердых растворов $(\text{Y}_{0.89-x}\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Для полосы люминесценции 1036 нм характер зависимости постоянной затухания от концентрации ионов гольмия представляет вид кривой с максимумом. При увеличении концентрации ионов гольмия в диапазоне $(0 \leq x \leq 10^{-3})$ постоянная затухания люминесценции (τ) увеличивается от 260 мкс до 360 мкс. При дальнейшем увеличении содержания ионов гольмия в диапазоне концентраций $(10^{-3} \leq x \leq 10^{-1})$ постоянная затухания непрерывно снижается от 430 мкс до 180 мкс.

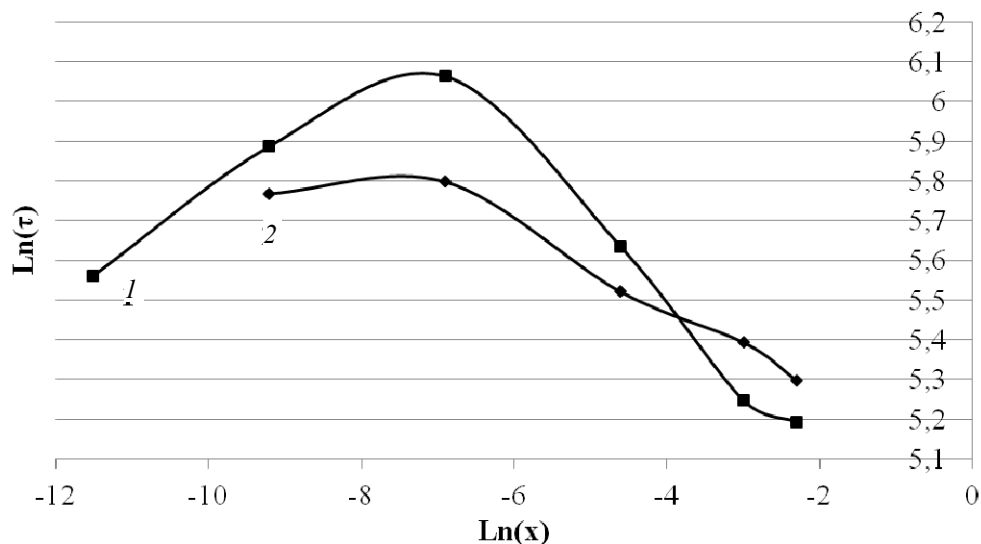


Рис. 6. Логарифмическая зависимость постоянной затухания люминесценции в полосах: 1 – 1036 нм; 2 – 2100 нм в твердом растворе $(\text{Y}_{0.89-x}\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Как видно из рис. 6, при увеличении концентрации ионов гольмия в диапазоне $(10^{-4} \leq x \leq 10^{-3})$ постоянная затухания люминесценции в полосе 2100 нм слабо меняется от 330 до 320 мкс. При дальнейшем увеличении концентрации ионов Ho^{3+} в составе твердого раствора продолжается более резкое снижение постоянной затухания, однако характер этого снижения более пологий, и в пределах концентрации $(10^{-3} \leq x \leq 10^{-1})$ постоянная затухания меняется от 330 до 200 мкс.

Зависимость постоянной затухания для полосы люминесценции 1786 нм представлена на рис. 7.

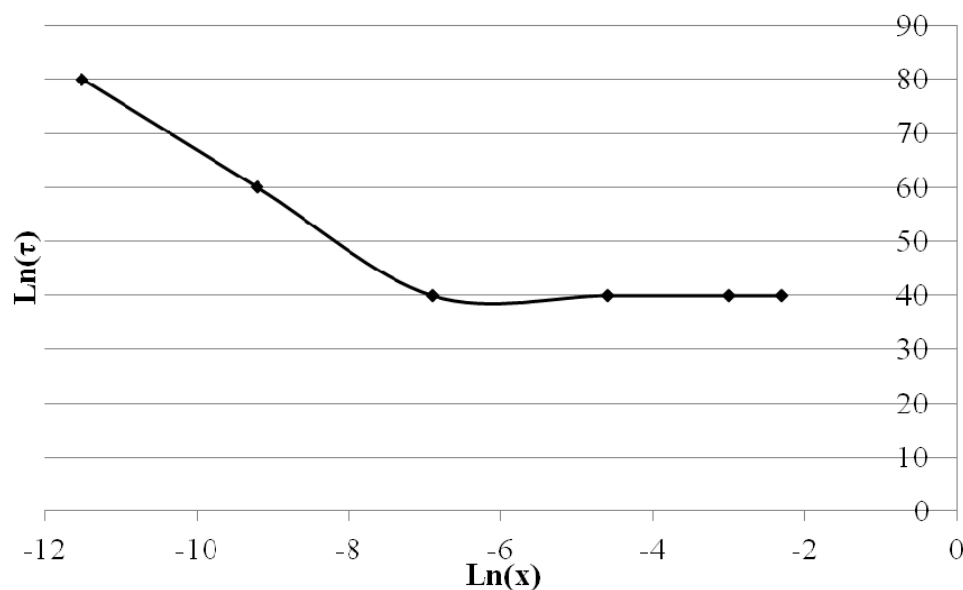


Рис. 7. Логарифмическая зависимость постоянной затухания полосы люминесценции 1786 нм в твердом растворе $(Y_{0.89-x}Yb_{0.1}Tm_{0.01}Ho_x)_3Al_5O_{12}$

Как видно из рис. 7, при увеличении концентрации ионов гольмия в диапазоне $(0 \leq x \leq 10^{-3})$ постоянная затухания люминесценции в полосе 1786 нм резко уменьшается от 80 до 40 мкс. При дальнейшем увеличении концентрации ионов Ho^{3+} в составе твердого раствора продолжается дальнейшее снижение постоянной затухания, однако характер этого снижения более пологий, и в пределах концентрации $(10^{-3} \leq x \leq 10^{-1})$ постоянная затухания не меняется и составляет 40 мкс.

Анализируя все полученные кинетические характеристики (рис. 6, 7), можно сделать вывод, что, поскольку все зависимости характеризуются при максимальных концентрациях ионов гольмия минимальными значениями постоянной затухания, для всех ионов в решетке алюмоиттриевого граната, действуют общие закономерности, возникающие при изменении их концентрации в кристаллической решетке твердого раствора $(Y_{0.89-x}Yb_{0.1}Tm_{0.01}Ho_x)_3Al_5O_{12}$. Так, при увеличении концентрации ионов Ho^{3+} увеличивается вероятность заселения их излучательных уровней за счет миграции энергии возбуждения от ионов Yb^{3+} и Tm^{3+} по представленным выше механизмам. Также при увеличении концентрации увеличивается вероятность пространственного сближения возбужденных ионов активатора и вероятность безызлучательной рекомбинации с различными тушащими центрами в объеме кристалла. Следствием этого является уменьшение времени послесвечения. Также, как видно из представленных данных, постоянная затухания люминесценции в полосах, обусловленных излучательными переходами в ионах иттербия и гольмия, сопоставимы по значению. Так, во всем исследованном диапазоне концентраций ионов Ho^{3+} постоянная затухания в полосе 1036 нм меняется от 260 до

180 мкс, а в полосе 2100 нм меняется от 330 до 200 мкс. По сравнению с этими значениями излучательные уровни ионов Tm^{3+} являются более короткоживущими, так как в исследованном диапазоне концентраций ионов Ho^{3+} постоянная затухания в полосе 1786 нм меняется от 80 до 40 мкс. Однако, несмотря на различие абсолютной величины значения послесвечения при различных концентрациях, общий характер кривой повторяет характеры зависимостей изменения постоянной затухания люминесценции в других полосах. Это говорит об общности влияющих факторов на кинетические характеристики ионов редкоземельных элементов в кристаллической решетке алюмоиттриевого граната.

Заключение

Проведен синтез твердых растворов $(\text{Y}_{0.89-x}\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, предложены механизмы стоксовой ИК-люминесценции в диапазонах 0,96–1,1 мкм и 1,62–2,04 мкм, 2,04–2,15 мкм, а также зависимости интенсивностей люминесценции в соответствующих полосах от концентрации вводимых активаторов, установлены оптимальные составы люминофоров, обеспечивающие максимальную интенсивность люминесценции в указанных областях. Изучены кинетические характеристики твердых растворов $(\text{Y}_{0.89-x}\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Список литературы

1. Манаширов, О. Я. Влияние чистоты исходных веществ на интенсивность люминесценции эрбия в антистоксовых люминофорах / О. Я. Манаширов, Н. И. Смирдова, Н. П. Ефрюшина, М. С. Полуктов // *Высокочистые вещества*. – 1988, № 3. – С. 198 – 201.
2. Geller, S. Crystal chemistry of the garnets / S. Geller // *Z. Kristallographic*. – 1967. – Vol. 125, № 1–6. – P. 1–47.
3. Susanne, T. Fredrich-Thornton. Nonlinear Losses in Single Crystalline and Ceramic Yb:YAG Thin-Disk Lasers / T. Susanne // *Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades des Department Physik der Universitat Hamburg*. – 2010. – 222 p.
4. Tsang, Yuen. A $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ triply-doped tellurite fibre laser / Yuen Tsang, Billy Richards, David Binks, Joris Lousteau, Animesh Jha // *Optics express*. – 2008. – Vol. 16, № 14. – P. 73–78.
5. Zhekov, V. I. Absorption Spectra and Selective Excitation of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}^{3+}$ and $\text{YLiF}_4:\text{Tm}^{3+}$ Laser Systems / V. I. Zhekov, G. G. Asatianim Z. G. Melikishvili et al. // *Solid state and liquid lasers*. – 2000. – Vol. 10, № 2. – P. 532–539.

References

1. Manashirov O. Ya., Smirdova N. I., Efryushina N. P., Poluektov M. S. *Vysokochistye veshchestva* [High-clean substances]. 1988, no. 3, pp 198 – 201.
2. Geller S. Z. *Kristallographic*. 1967, vol. 125, no. 1–6, pp. 1–47.
3. Susanne T. *Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades des Department Physik der Universitat Hamburg* [Dissertation to apply for the degree of the Doctor of sciences of the Department of physics of the University of Hamburg]. 2010, 222 p.
4. Tsang Yuen., Richards Billy, Binks David, Lousteau Joris, Animesh Jha *Optics express*. 2008, vol. 16, no. 14, pp. 73–78.
5. Zhekov V. I., Asatianim G. G., Melikishvili Z. G. et al. *Solid state and liquid lasers*. 2000, vol. 10, no. 2, pp. 532–539.

Поздняков Егор Игоревич

аспирант, Северо-Кавказский
федеральный университет
(Россия, Ставропольский край,
г. Михайловск, ул. Завгороднего, 101)

E-mail: EgPozd@yandex.ru

Pozdnyakov Egor Igorevich

Postgraduate student, North Caucasus
Federal University (101 Zavgorodnego
street, Mikhaylovsk, Stavropol region,
Russia)

УДК 544.03:546.65

Поздняков, Е. И.

Синтез, изучение люминесцентных и кинетических свойств твердых растворов $(Y_{0,89-x}Yb_{0,1}Tm_{0,01}Ho_x)_3Al_5O_{12}$ / Е. И. Поздняков // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2013. – № 4 (28). – С. 174–185.