



Импульсная катодолюминесценция керамик из оксида иттрия и иттрий- алюминиевого граната, активированных гольмием

А.С. Макарова

аспирант 4 года обучения

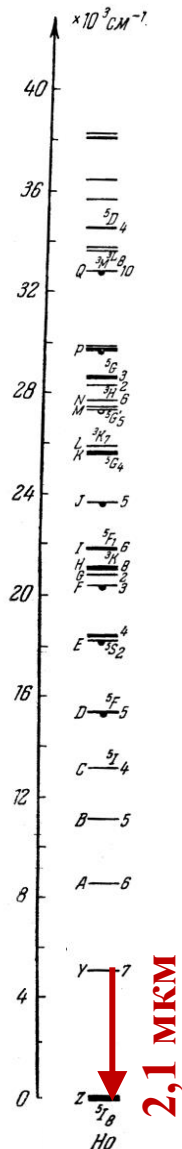
Лаборатория квантовой электроники

Научный руководитель: В.И. Соломонов,

д.ф.-м.н., в.н.с.

XXV Конференция молодых ученых ИЭФ УрО РАН

г. Екатеринбург



ИССЛЕДОВАНИЕ АП-КОНВЕРСИИ В ИОНАХ Ho^{3+} ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В ОБЛАСТИ 2 МКМ

Сумачев Кирилл Эдуардович

«Квантовая электроника», 16, № 11 (1989)

Б. М. Антипенко, Ю. Д. Березин, В. А. Бученко,
Т. И. Киселева, В. В. Лазо, А. А. Никитичев, Е.

ИМПУЛЬСНО-ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ГОЛЬМИЕВЫЙ ЛАЗЕР ДЛЯ
МЕДИЦИНСКИХ ЦЕЛЕЙ

Определен состав среды ИАГ: Cr , Tm — Ho , обеспечивающий возможность получения
двухмикронной генерации в импульсно-периодическом (10 Гц) режиме. Реализованы сред-
ние выходные мощности 7,5 Вт в режиме свободной генерации и 0,5 Вт в моноимпульсном
режиме. Измерен коэффициент потерь двухмикронного излучения в кварцевых световодах
Ø 0,4 мм: 5 %/м.

The synthesis and study of the luminescence of solid solutions

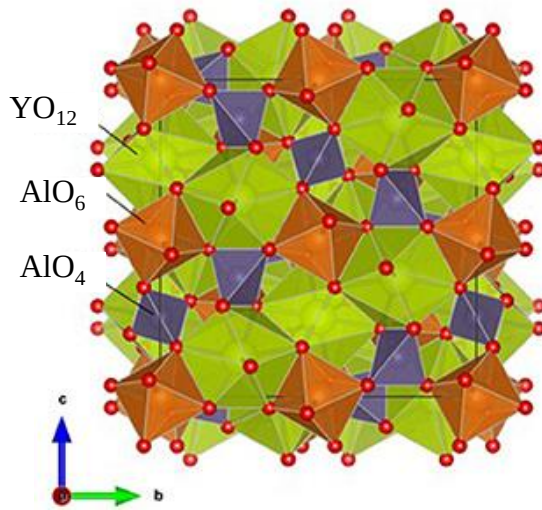
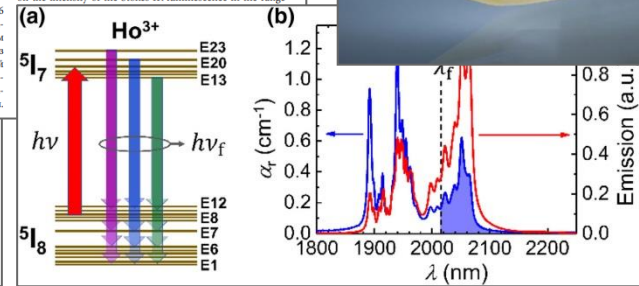
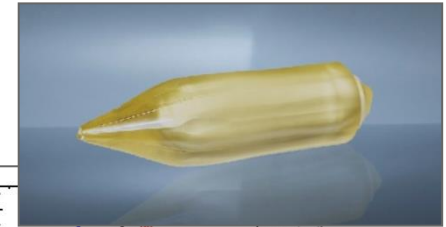
$(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{Ho}_z)\text{Al}_5\text{O}_{12}$

E.I. Pozdnyakov

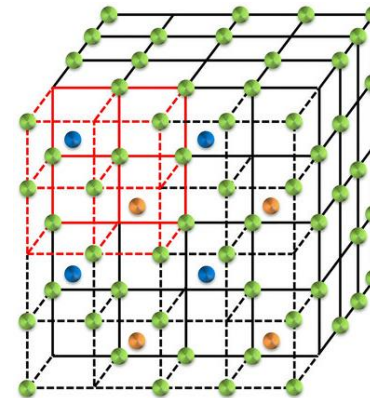
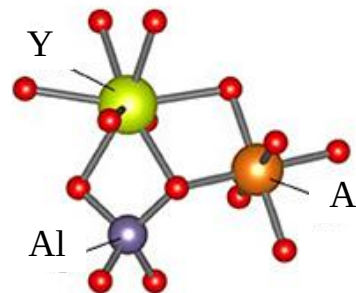
North-Caucasian Federal University, Kulakov avenue 2, 355029 Stavropol

Синтезированы твердые растворы состава $(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{Ho}_z)\text{Al}_5\text{O}_{12}$ изучены их люминесцентные
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 концентра-
ции ионов Yb^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} при возбуждении лазерным
излучением с длиной волны 0,94 мкм. Проведен анализ
полученных зависимостей и определен оптимальный
состав люминофора $(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{Ho}_z)\text{Al}_5\text{O}_{12}$, обеспечи-
вающий максимальную эффективность преобразова-
ния энергии из ближней ИК-области в область 2100 нм.

Synthesized solid solutions of $(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{Ho}_z)\text{Al}_5\text{O}_{12}$
studied their luminescence characteristics are set depending
on the intensity of the Stokes IR luminescence in the range

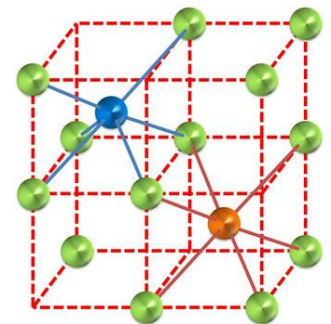


$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (ИАГ, YAG)

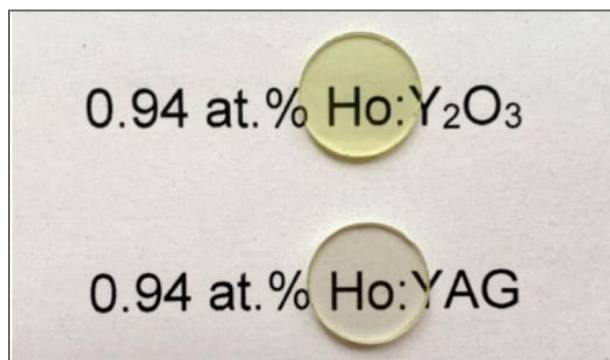


Y_2O_3

- Oxygen
- Yttrium at C_2 site
- Yttrium at S_6 site



Исследуемые образцы керамик



Comparative study of Ho:Y₂O₃ and Ho:Y₃Al₅O₁₂ transparent ceramics produced from laser-ablated nanoparticles

Pavel Loiko^{a,*}, Liza Basyrova^a, Roman Maksimov^{b,c}, Vladislav Shitov^c, Mikhail Baranov^d, Florent Starecki^a, Xavier Mateos^{e,f}, Patrice Camy^a

^a Centre de Recherche sur Les Ions, Les Matériaux et La Photonique (CIMAP), UMR 6252 CEA-CNRS-ENSICAEN, Université de Caen Normandie, 6 Boulevard Maréchal Juin, 14050, Caen Cedex 4, France

^b Ural Federal University, 19 Mira St., 620002, Ekaterinburg, Russia

^c Institute of Electrophysics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 106 Amundsen St., 620016, Ekaterinburg, Russia

^d ITMO University, 49 Kronverkskiy Pr., 197101, St. Petersburg, Russia

^e Universitat Rovira I Virgili (URV), Física I Cristal·lografia de Materials I Nanomaterials (FICMA-FICNA), Marcel·lí Domingo 1, 43007, Tarragona, Spain

^f Serra Hunter Fellow, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:
Transparent ceramic
Sesquioxide
Garnet
Microstructure
Holmium ion
Luminescence

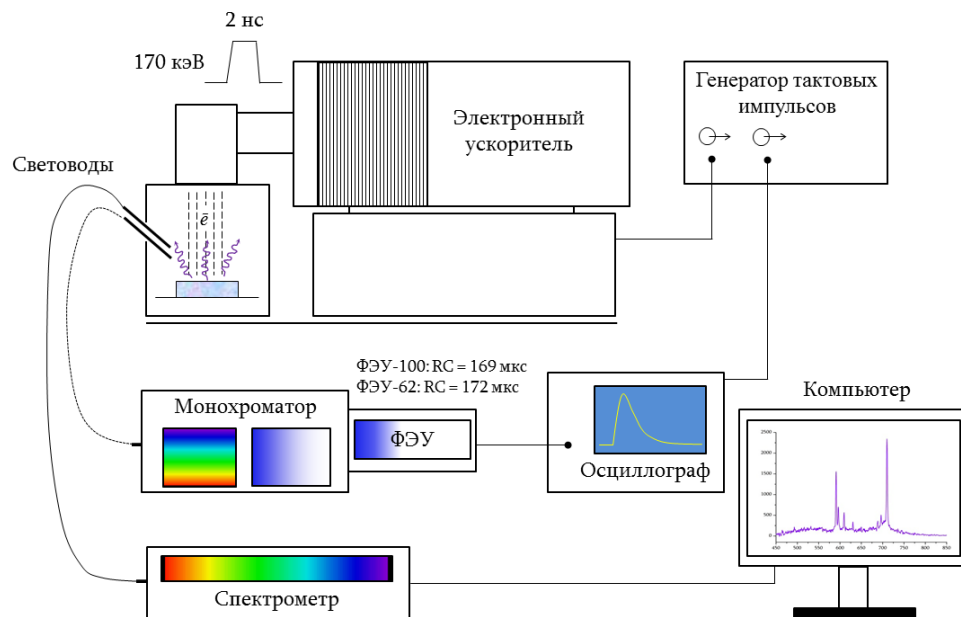
ABSTRACT

Ho:Y₂O₃ and Ho:Y₃Al₅O₁₂ transparent ceramics are fabricated by vacuum sintering at 1780 °C for 20 h from laser-ablated nanopowders (Ho:Y₂O₃ and Ho:Y₂O₃ + Al₂O₃) using ZrO₂ and TEOS as sintering aids, respectively. The sesquioxide ceramic exhibits smaller grain size (~5.4 μm), smaller content of pores (down to 6 ppm) and higher optical transmission (up to 82.2% at ~1 μm) than the garnet one. A detailed comparative spectroscopic study of the two ceramics is performed. For the ⁵I₇ → ⁵I₈ Ho³⁺ transition, the maximum stimulated-emission cross-sections and the luminescence lifetimes are σ₂₈ = 0.57 × 10⁻²⁰ cm² at 2067.1 nm and τ_{lum} = 10.92 ns (for the Ho:Y₂O₃ ceramic) and σ₂₈ = 1.70 × 10⁻²⁰ cm² at 2090.8 nm and τ_{lum} = 7.04 ns (for the Ho:Y₃Al₅O₁₂ one). The rates of multiphonon relaxation are determined for both ceramics. For the Ho:Y₂O₃ ceramic, they do not exceed those for single-crystals. The crystal-field splitting of Ho³⁺ multiplets (⁵I₇ and ⁵I₈) is determined at 12 K and analyzed using the barycenter plot. Due to its broadband emission properties, the Ho:Y₂O₃ ceramic is suitable for mode-locked lasers emitting above 2 μm.

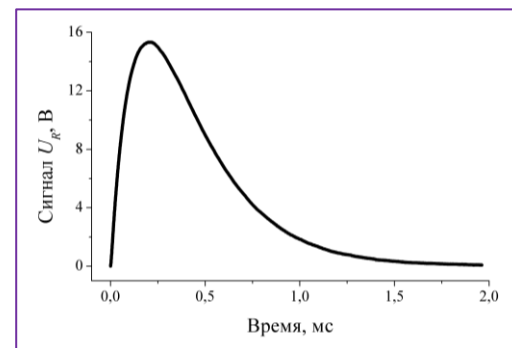
Цель данной работы: Исследовать керамики Ho:Y₂O₃ и Ho:Y₃Al₅O₁₂ методом импульсной катодолюминесценции в видимой и ближней инфракрасной областях спектра и сравнить результаты с данными, полученными при фотовозбуждении этих же образцов.

Практическая значимость: Разработка сцинтилляторов и люминофоров, работающих в видимом диапазоне спектра.

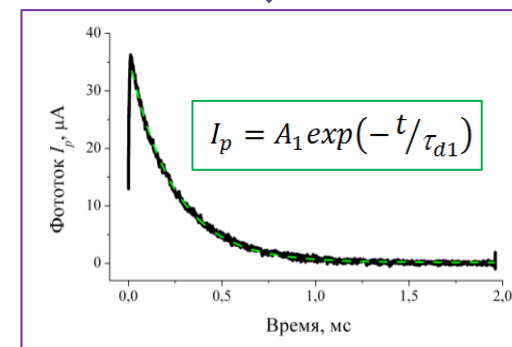
Блок-схема экспериментальной установки



Обработка сигналов, полученных при нелинейном токовом режиме работы ФЭУ*



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



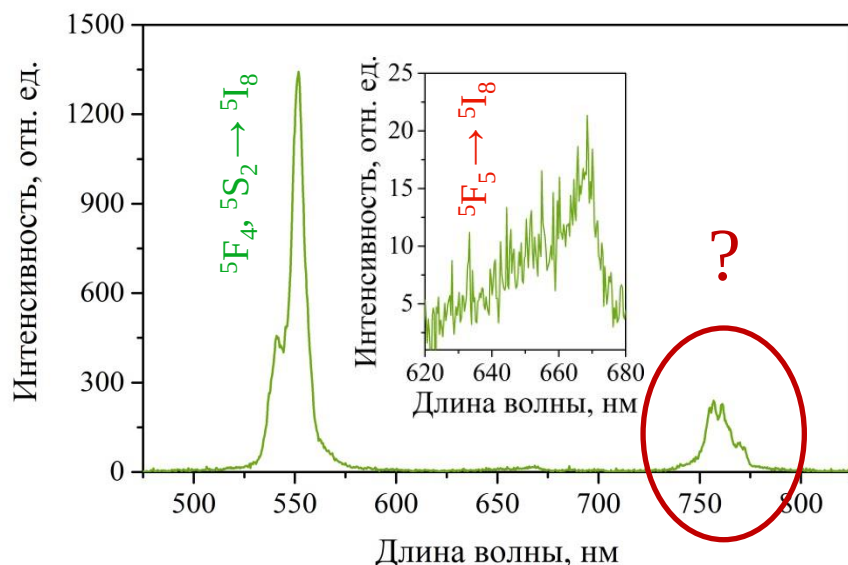
Параметры работы установки

Средняя энергия электронов.....170 кэВ;
Длительность импульса.....2 нс;
Плотность тока.....130 А/см²;
Спектральный диапазон работ ФЭУ..... 200-1200 нм;
Спектральный диапазон работы спектрометра.....450-900 нм.

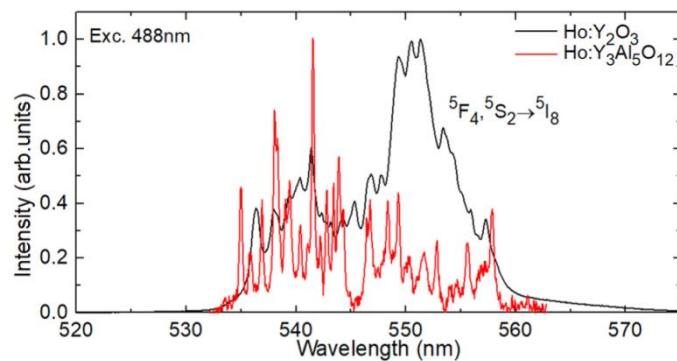
Измерения проводились в воздухе при комнатной температуре образцов.

* В.И. Соломонов и др. Опт. журнал. **89**, 46 (2022).

Ho:Y₂O₃



Характерный спектр ИКЛ керамик Ho:Y₂O₃



Спектры зеленой ФЛ керамик Ho:Y₂O₃
и Ho:Y₃Al₅O₁₂

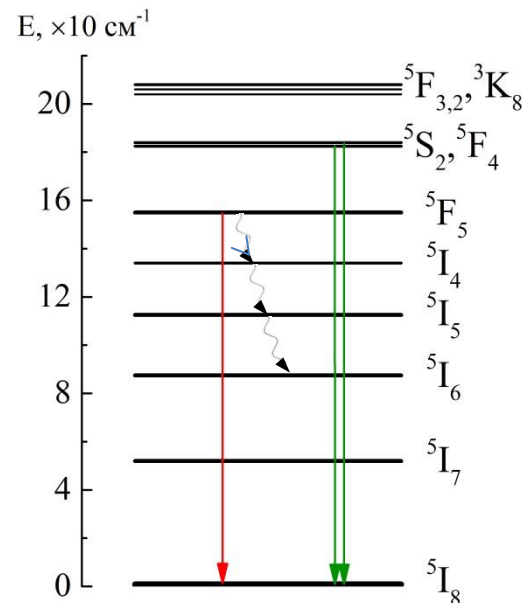
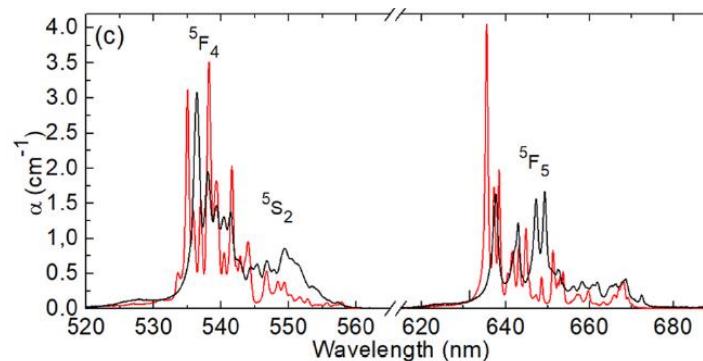
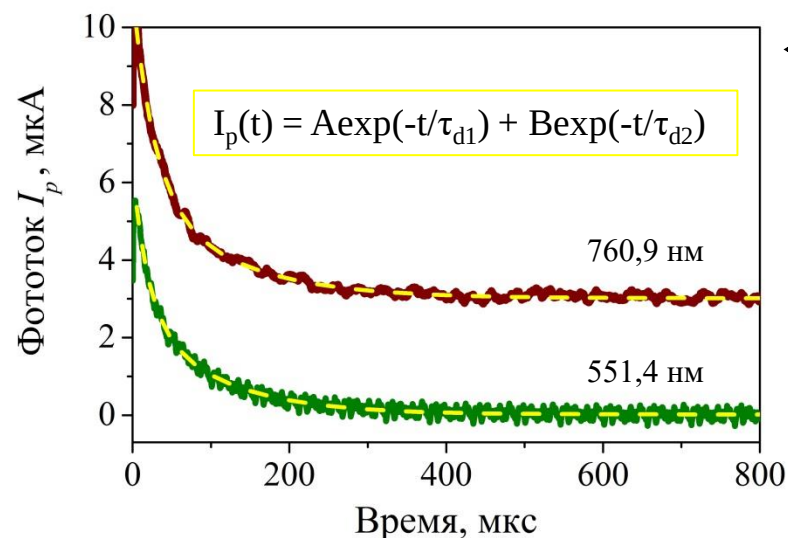


Диаграмма энергетических уровней Ho³⁺ в кубическом Y₂O₃. Стрелками указаны наблюдаемые излучательные переходы.



Спектры поглощения керамик Ho:Y₂O₃ и Ho:Y₃Al₅O₁₂ в видимом диапазоне



← Характерная кинетика люминесценции спектральных линии при 551,4 и 760,9 нм в керамических образцах Ho:Y₂O₃. Пунктирными линиями показаны результаты аппроксимации экспоненциальной функцией

λ , нм	Центр люминесценции (энергетический переход)	Характерные времена, мкс	
		ИКЛ	ФЛ*
541,4 551,4	Ho ³⁺ (⁵ F ₄ , ⁵ S ₂ → ⁵ I ₈)	22,7 104,0	103,7
668,8	Ho ³⁺ (⁵ F ₅ → ⁵ I ₇)	< 2	0,92
757,5 760,9 764,3 769,8 772,0	Ho ³⁺ (⁵ F ₄ , ⁵ S ₂ → ⁵ I ₇)	24,0 105,6	-

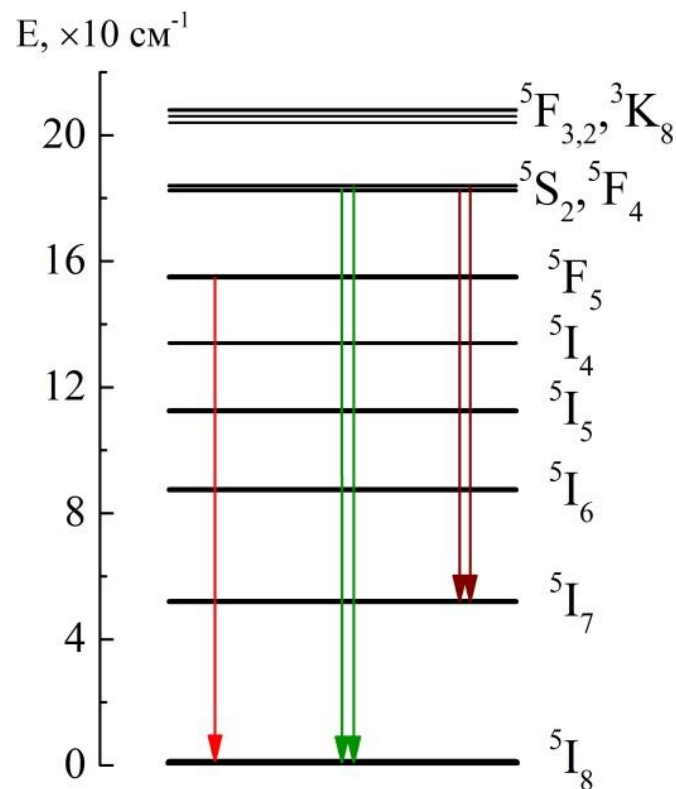
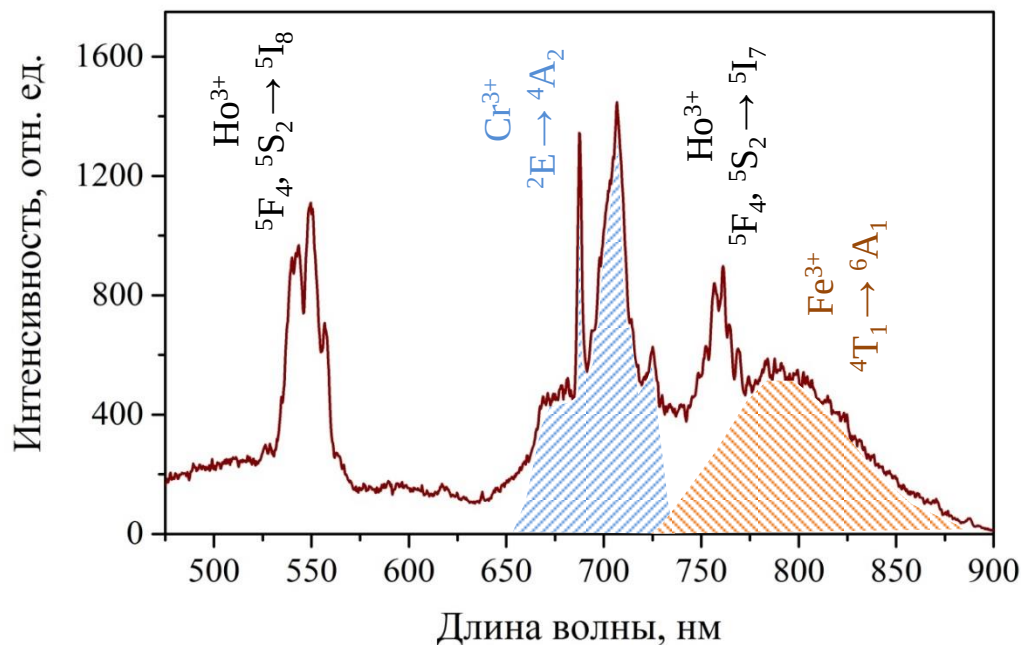


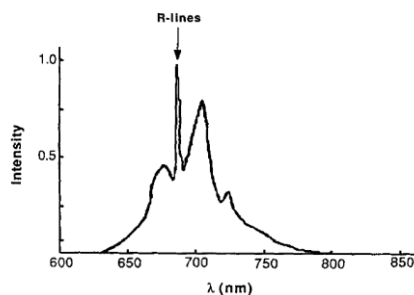
Диаграмма энергетических уровней Ho³⁺ в Y₂O₃. Стрелками указаны наблюдаемые излучательные переходы.

Ho:Y₃Al₅O₁₂

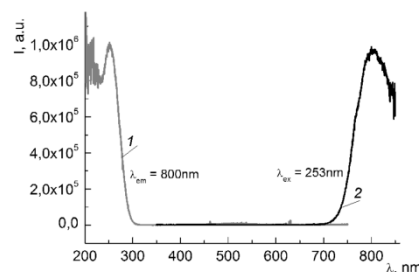
Содержание примесных элементов в нанопорошках,
использованных при изготовлении керамик
Ho:Y₃Al₅O₁₂



Характерный спектр ИКЛ керамик Ho:Y₂O₃

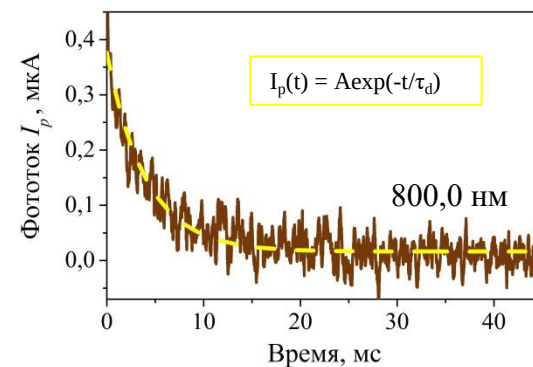
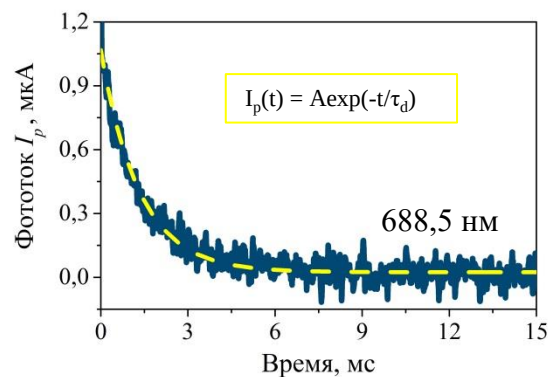
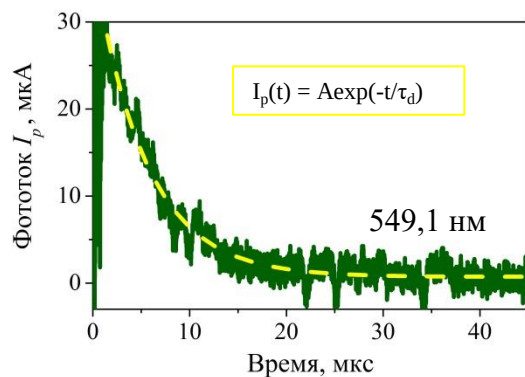


Спектр излучения ионов Cr³⁺ в Y₃Al₅O₁₂
K.M. Kinsman, J. McKittrick, E. Sluzky, K. Hesse.
J. Am. Ceram. Soc. **77**, 2866 (1994).



Спектр возбуждения и излучения
ионов Fe³⁺ в Y₃Al₅O₁₂
N. Shiran et al. Funct. Mat. **23**, 191 (2016).

Content, ppm	Powder	
	Al ₂ O ₃	Ho:Y ₂ O ₃
Na	160	42
Mg	<1	1.9
Ti	3	3
V	<1	<1
Cr	<1	4.9
Mn	<1	<1
Fe	270	<1
Co	<1	<1
Ni	<1	<1
Cu	4.2	1.9
Zn	<1	26
La	1.3	<1
Ce	<1	<1
Pr	<1	<1
Nd	3	2
Sm	<1	<1
Eu	<1	<1
Gd	<1	<1
Tb	<1	<1
Dy	<1	<1
Er	<1	1
Tm	<1	<1
Yb	<1	3.4
Lu	<1	<1
Hf	<1	<1



λ , нм	Центр люминесценции (энергетический переход)	Характерные времена, мкс	
		ИКЛ	ФЛ
539,5 541,9 543,1 549,1 556,8	Ho^{3+} ($^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$)	4,91	3,47*
688,5 707,1 726,1	Cr^{3+} ($^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$)	1360	1600**
752,3 756,7 761,1 764,6 769,1	Ho^{3+} ($^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_7$)	4,52	-
800	Fe^{3+} ($^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$)	4400	4500***

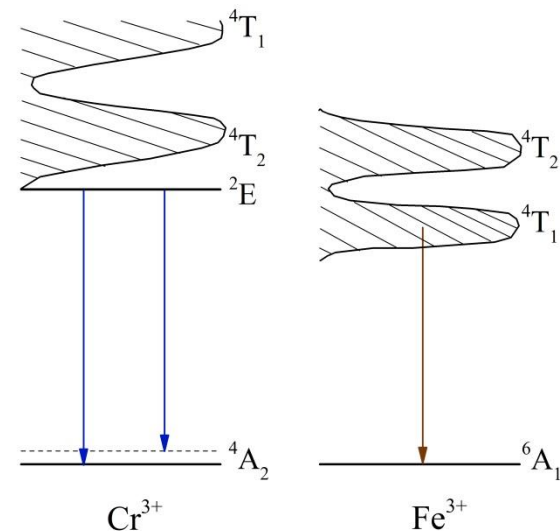
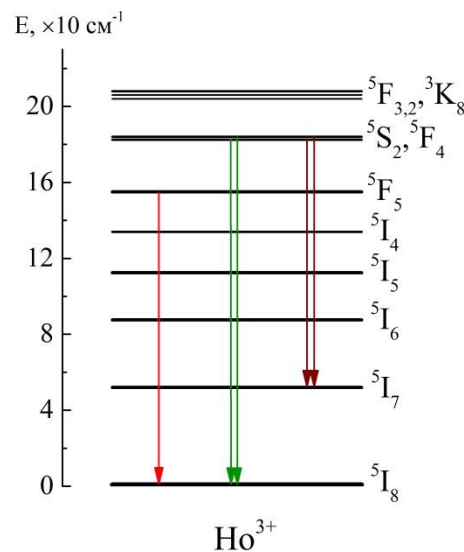


Диаграмма энергетических уровней Ho^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.
Стрелками указаны наблюдаемые излучательные переходы

* P. Loiko, L. Basyrova, R. Maksimov, V. Shitov, M. Baranov, F. Starecki, X. Mateos, P. Camy. J. Lum. **240**, 118460 (2021).

** G. Armagan, B. Di Bartolo, A.M. Buoncristiani. J. Lum. **44**, 129 (1989).

*** для $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, V. Lupei et al. J. Phys. IV Proceedings. **4**, C4-329 (1994).

Заключение

- I. Выявлено, что при возбуждении электронным пучком в диапазоне 450-850 нм в иттрий-алюминиевом гранате и оксиде иттрия наблюдаются три группы спектральных линий ионов гольмия.
- II. Измерены времена жизни некоторых излучательных уровней гольмия, которые совпадают с временами, измеренными при фотовозбуждении.
- III. В спектрах иттрий-алюминиевого граната были обнаружены полосы люминесценции трехвалентных ионов хрома и железа, которые были введены с промышленными микропорошками. Однако не обнаружено влияние данных примесей при их небольшой концентрации на люминесцентные характеристики гольмия в видимом диапазоне спектра.

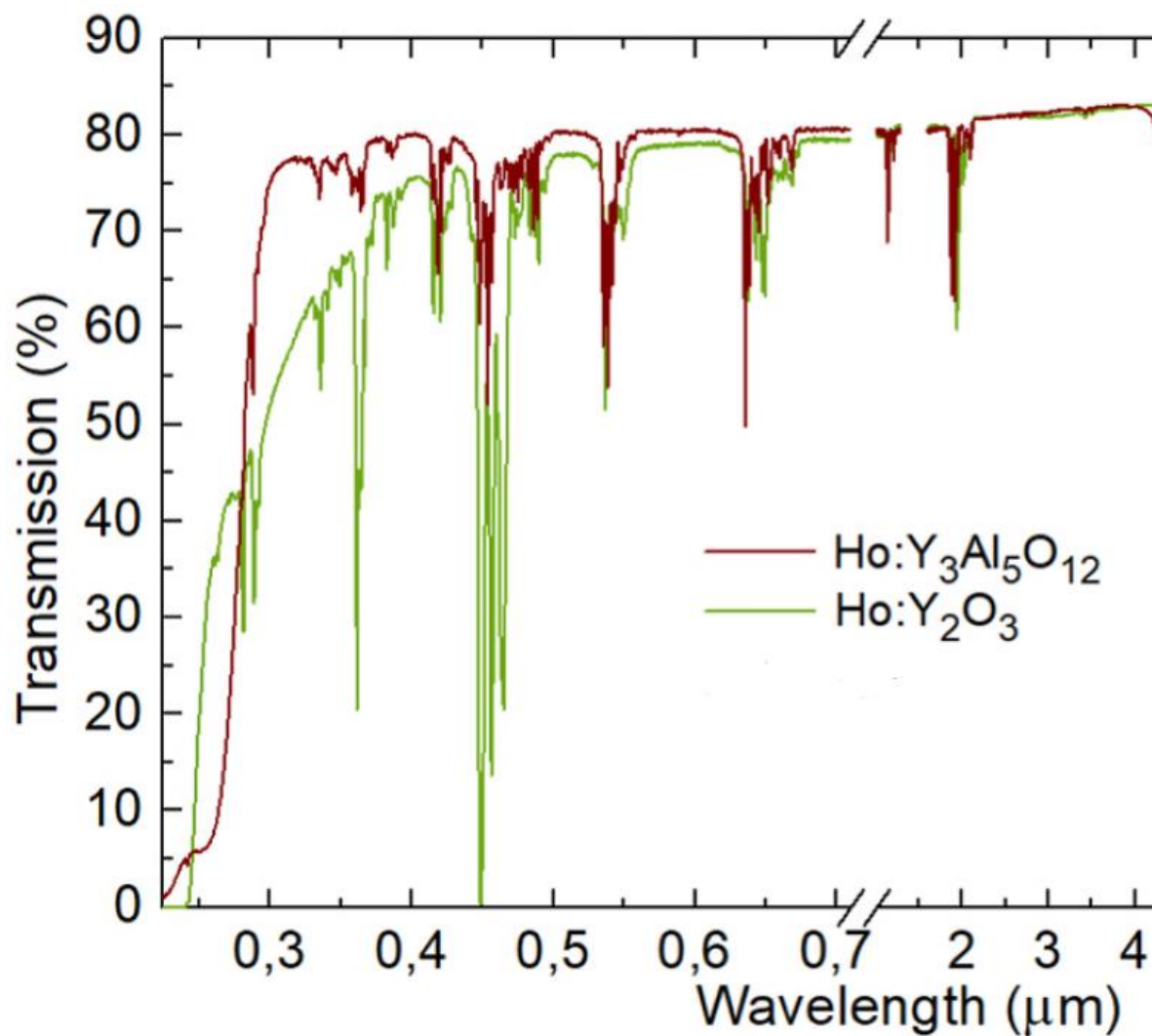
Метод ИКЛ позволяет проводить исследования составов вещества, в частности экспрессное определение наличия неконтролируемых примесей.



Российская академия наук
Уральское отделение



Спасибо за внимание!



Спектры пропускания керамик

Получение нанопорошков

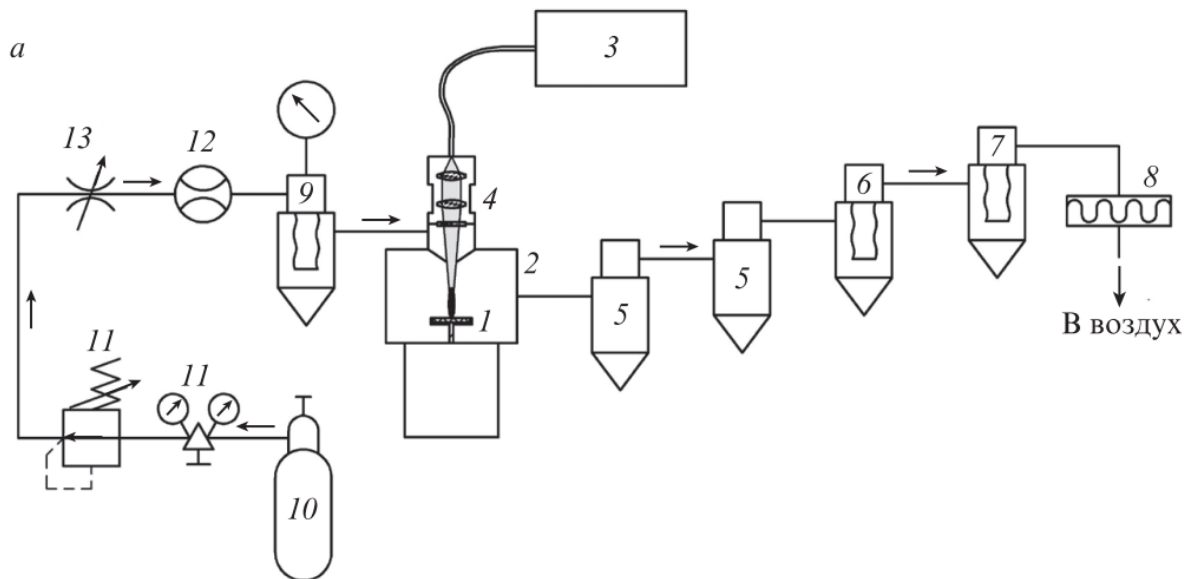


Схема установки.

Мишень 1 устанавливалась в испарительную камеру 2. Кварцевая линза 4 фокусировала излучение лазера 3 на её поверхность. Для однородной выработки мишени она вращалась и перемещалась радиально с помощью специального механизма. Получение нанопорошка происходило в потоке Ar, который прокачивался из баллона 10 через всю установку.

Продукты лазерной абляции (наночастицы, микронные капли и осколки мишени) вместе с потоком газа попадали сначала в циклоны 5, где улавливались наиболее крупные микрочастицы. Подавляющее число наночастиц улавливалось на поверхности фильтровального рукава в рукавном фильтре 6. Собранный именно в этом устройстве нанопорошок считался пригодным для дальнейших экспериментов. Наконец, после дополнительной очистки фильтрами 7, 8 газ выбрасывался в воздух. Давление аргона в испарительной камере с помощью редуктора 11 устанавливалось на уровне 100 кПа. По мере накопления порошка в рукавном фильтре давление увеличивалось на 15 кПа, после чего фильтр очищался. Объёмный расход газа измерялся ротаметром 12 и с помощью дросселя 13 устанавливался равным $\sim 3.7 \text{ м}^3/\text{ч}$. На входе в испарительную камеру аргон очищался от посторонних частиц фильтром 9.



Приготовление керамик методом вакуумного спекания

1. Одноосное статическое прессование нанопорошков;
2. Отжиг компактов для удаления органики и обеспечения фазовых превращений;
3. Спекание компактов в вакууме для уплотнения и снижения пористости с целью получения высокой прозрачности керамик;
4. Дополнительный просветляющий отжиг.