

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 535.372

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛИТИЕВОАЛЮОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИК, СОДЕРЖАЩИХ НАНОКРИСТАЛЛЫ $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$

© 2012 г. О. С. Дымшиц*, канд. хим. наук; А. А. Жилин*, канд. хим. наук;
И. П. Алексеева*, канд. хим. наук; Н. А. Скопцов**;
А. М. Маляревич**, доктор физ.-мат. наук; К. В. Юмашев**, доктор физ.-мат. наук

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

** Научно-исследовательский центр оптических материалов и технологий Белорусского
национального технического университета, Минск, Беларусь

E-mail: vodym@goi.ru; vodym1959@gmail.com

Впервые синтезированы прозрачные стеклокерамики в литиевоалюомосиликатной системе с наноразмерными кристаллами титанатов эрбия и иттербия со структурами дефектных флюорита и пирохлора и исследованы структурные превращения, протекающие при их формировании. Исследованы поглощение, спектры и кинетика люминесценции в ближней инфракрасной области спектра ионов эрбия и иттербия и ап-конверсионная люминесценция ионов эрбия в стеклах и стеклокерамиках, полученных при различных температурах термообработки.

Ключевые слова: стеклокерамика, спектры и кинетика люминесценции, поглощение, эрбий, иттербий.

Коды OCIS: 160.2750, 160.4236, 160.4760, 160.5690, 300.1030

Поступила в редакцию 07.12.2011

Введение

Материалы, активированные ионами эрбия Er^{3+} , находят применение в различных оптико-электронных устройствах благодаря тому, что излучение этих материалов в области длины волн 1,5 мкм является сравнительно безопасным для органов зрения, поскольку оно достаточно сильно поглощается внешними оболочками глаза (роговицей и склерой) и лишь малая доля энергии облучения достигает его сетчатки. Кроме того, излучение спектральной области 1,5–1,6 мкм попадает в так называемое второе окно прозрачности атмосферы, так как имеет малые потери при прохождении через атмосферу. И, наконец, кварцевые волокна, являющиеся основой современных сетей оптической связи, характеризуются

низкими поглощением и дисперсией в данной области спектра. Материалы, активированные Er^{3+} , обладают хорошими ап-конверсионными свойствами, что позволяет использовать их в качестве активных сред в ап-конверсионных лазерах, а также в различных оптико-электронных устройствах на основе ап-конверсионного преобразования инфракрасного (ИК) излучения в излучение видимой области спектра [1–3].

Пирохлоры с общей формулой $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, где А – двух- или трехвалентный катион, в частности, редкоземельный ион, а В – четырех- или пятивалентный катион с большим ионным радиусом, – широко распространенные структуры. Известно более 450 соединений с такой структурой. В этих соединениях все катионы А упорядочены, причем катионы А находятся

в восьмикоординированном (A_A), а катионы В в октаэдрическом окружении (B_B). Степень упорядоченности пирохлоровой структуры определяется соотношением радиусов катионов А и В: чем больше разница этих радиусов, тем более упорядоченную структуру пирохлора имеет соединение. Структура пирохлора (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) тесно связана со структурой флюорита AO_2 , где катионы А восьмикоординированы (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) и рассматривается как сверхструктура дефектной, разупорядоченной структуры флюорита $(A,B)O_2$, в которой различаются две катионные позиции и отсутствует одна восьмая часть всех анионов. В случае близости ионных радиусов катионов А и В в соединениях со структурой пирохлора наблюдается структурное разупорядочение, и в результате образуются соединения со структурой дефектного флюорита, в которых катионы А и В расположены случайным образом, $A_A + B_B \rightarrow A'_B + B'_A$, где A_A – катионы А в восьмикоординированном окружении, B_B – катионы В в октаэдрическом окружении, A'_B – катионы А в октаэдрическом окружении, B'_A – катионы В в восьмикоординированном окружении. При этом возникает разупорядочение катионной подрешетки с образованием дефектов по Френкелю, что в свою очередь приводит к разупорядочению и анионной подрешетки [4]. В соединениях со структурой дефектного флюорита среднее координационное число по кислороду ионов А и В находится между 6 и 8 [5].

Титанат иттербия $Yb_2Ti_2O_7$, имеющий структуру пирохлора, представляется перспективной матрицей для ионов Er^{3+} . Кристаллы $Yb_2Ti_2O_7$ и $Er_2Ti_2O_7$ имеют одинаковую кристаллическую структуру и близкий параметр кристаллической решетки. Поэтому ионы Yb^{3+} и Er^{3+} , имеющие близкие ионные радиусы ($r(Er^{3+})_{k.c.8} = 1,004 \text{ \AA}$, $r(Yb^{3+})_{k.c.8} = 0,985 \text{ \AA}$ [6]), в кристалле $Er_x Yb_{2-x} Ti_2O_7$ будут структурно неотличимы друг от друга. Это уменьшит эффект концентрационного тушения люминесценции ионов Er^{3+} [7]. Титанаты иттрия и редкоземельных элементов (РЗЭ) со структурой пирохлора обладают относительно низкой энергией фононов кристаллической решетки (в частности, $< 712 \text{ cm}^{-1}$ у $Y_2Ti_2O_7$, $< 695 \text{ cm}^{-1}$ у $Gd_2Ti_2O_7$, $< 717 \text{ cm}^{-1}$ у $Dy_2Ti_2O_7$ [8]), что приводит к уменьшению вероятности безызлучательной релаксации электронного возбуждения и, тем самым, увеличивает кван-

товый выход ИК люминесценции и интенсивность ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} . В литературе имеются данные о получении и исследовании люминесцентных свойств монокристаллов $Yb_2Ti_2O_7$ и $Yb_x Y_{2-x} Ti_2O_7$ [9, 10], тонких пленок $Er_x Y_{2-x} Ti_2O_7$ [11–13], нанокристаллов $Y_2Ti_2O_7:Er^{3+}$ [7] и пленок $Er_x Yb_{2-x} Ti_2O_7$ [14] со структурой пирохлора, полученных золь-гель методом. Однако авторам настоящей статьи не известны работы, в которых исследовались бы спектрально-люминесцентные свойства аналогичных кристаллов со структурой флюорита. В настоящей работе исследуются фазовые превращения при сиatalлизации, спектры поглощения, а также спектры и кинетика стоксовой люминесценции в ближней ИК области спектра и ап-конверсионная люминесценция ионов эрбия в исходных стеклах и стеклокерамиках литиевоалюмосиликатной системы, содержащих нанокристаллы $Er_x Yb_{2-x} Ti_2O_7$, имеющие различную степень упорядоченности и полученные при различных режимах вторичной термообработки. Насколько известно авторам статьи, прозрачных стеклокристаллических материалов с нанокристаллами такого состава ранее синтезировано не было.

Объекты исследования и методика эксперимента

Исходные стекла массой 400 г были синтезированы из реагентов квалификации “осч” и “хч” в тиглях из кварцевой керамики с перемешиванием при температуре 1580 °C в течение 4 ч и с бурлением кислородом в течение 1 ч для обезвоживания расплава стекла, отлиты на металлическую плиту и отожжены при температуре 660 °C. Стекла были подвергнуты дифференциально-термическому анализу и термообработке при градиенте температур с последующим рентгенофазовым анализом (РФА) материалов, полученных при различных температурах термообработки. На основании этих результатов были выбраны температуры пред-сиatalлизации и сиatalлизации (табл. 1). Термообработка исходных стекол проводилась в шахтной печи.

В качестве катализатора кристаллизации в литиевоалюмосиликатные стекла вводился диоксид титана. Стекла активировались 0,14 мол% оксида эрбия и/или 4,11 мол% оксида иттербия, что соответствовало концентрациям ионов эрбия и иттербия, соответственно,

Таблица 1. Характеристика кристаллических фаз, выделяющихся при термообработке стекол литиево-алюмосиликатной системы, по данным РФА. (D – диаметр нанокристаллов, a – параметр элементарной ячейки, I – относительное количество кристаллической фазы)

№ образца	Термообработка, температура (°C)/время (ч)	Кристаллическая фаза	D , нм	a , Å	I , отн. ед.
1-Er, Yb	исходное стекло	нет	—	—	—
2-Er, Yb	770/12	$\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой дефектного флюорита	7,2	9,863	1,0
3-Er, Yb	785/12		11,4	9,890	1,5
4-Er, Yb	770/12, 800/6		11,8	9,912	1,8
5-Er, Yb	785/12, 800/6		12,0	9,910	1,7
6-Er, Yb	785/12, 900/6	$\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой разупорядоченного пирохлора	18,0	9,935	3,1
		β -кварцевый твердый раствор	—	—	следы
1-Yb	исходное стекло	нет	—	—	—
2-Yb	770/12	$\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой дефектного флюорита	8,5	9,856	1,0
3-Yb	785/12		15,8	9,855	2,9
4-Yb	770/12, 800/6		12,7	9,894	3,0
5-Yb	785/12, 800/6		15,5	9,863	2,9
6-Yb	785/12, 900/6	$\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой разупорядоченного пирохлора	14,5	9,950	2,7
		β -кварцевый твердый раствор	54,5	—	2,4

$0,56 \times 10^{20}$ см $^{-3}$ и 16×10^{20} см $^{-3}$. Исходное литиевоалюмосиликатное стекло, активированное оксидами эрбия и иттербия, обозначено как 1-Er, Yb, а термообработанное по различным режимам как 2-Er, Yb–6-Er, Yb (табл. 1). Исходное литиевоалюмосиликатное стекло, активированное оксидом иттербия, обозначено как 1-Yb, а термообработанное по различным режимам как 2-Yb–6-Yb (табл. 1). Исходные иттербийсодержащие и соактивированные эрбием и иттербием стекла были одновременно подвергнуты термообработке по одним и тем же режимам в одной печи.

Идентификация кристаллических фаз, выделившихся при термообработке исходных стекол, проводилась на основании РФА с помощью дифрактометра *Shimadzu XRD 6000* при излучении Cu K α , фильтрованном Ni. Средний размер кристаллов определялся из уширения рентгеновских линий по формуле Шеррера $D = K\lambda/\Delta(2\theta)\cos\theta$, где λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – угол дифракции, $\Delta(2\theta)$ – полуширина пика, а K – константа, которая в расчетах принималась равной 1 [15].

Регистрация спектров поглощения исследуемых образцов осуществлялась с помощью спектрофотометра *Cary Varian 5000*. Люминес-

ценция возбуждалась непрерывным излучением полупроводникового лазера с длиной волны генерации 962 нм. Кинетики затухания люминесценции на длинах волн 1,03 и 1,53 мкм и разгорания люминесценции на длине волны 1,53 мкм регистрировались при возбуждении лазерными импульсами длительностью 25 нс с длиной волны 976 нм. Возбуждающее излучение формировалось оптическим параметрическим генератором света на основе кристалла бета-барий бората, который накачивался излучением третьей гармоники лазера на кристалле YAG:Nd, работающего в режиме модуляции добротности. Временной отклик фотодетектора, регистрирующего сигнал люминесценции, составлял 0,6 мкс.

Результаты и обсуждение

Исследование кристаллообразования и природы выделяющихся кристаллических фаз

На рис. 1 приведены рентгенограммы исходных и подвергнутых термообработке стекол, а в табл. 1 – размеры кристаллов, параметры элементарной ячейки и относительное количе-

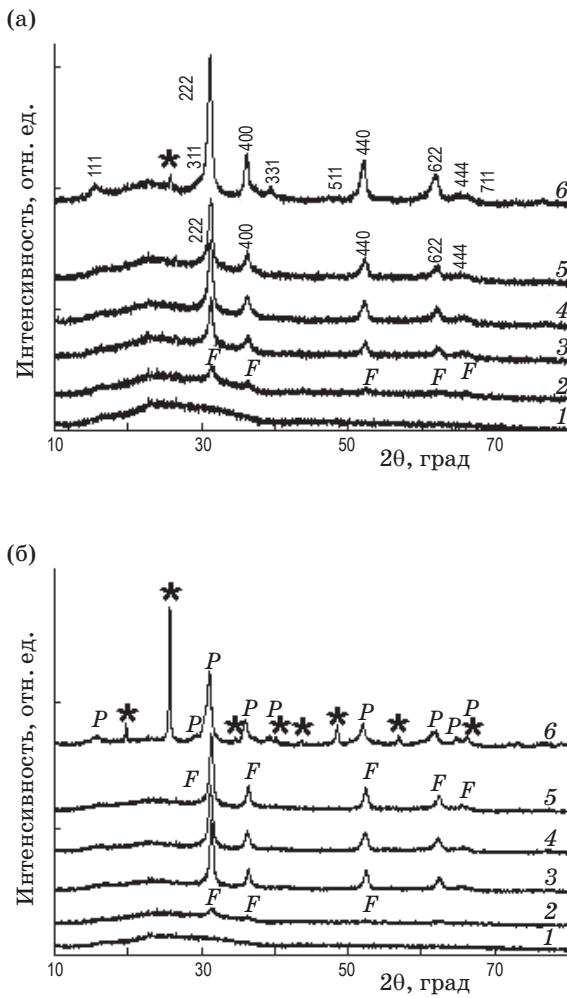


Рис. 1. Рентгенограммы исходных (1) и термообработанных (2–6) литиевоалюмосиликатных стекол, активированных 0,14 мол% Er_2O_3 и 4,11 мол% Yb_2O_3 (а), активированных 4,11 мол% Yb_2O_3 (б). Режимы термообработки: 2 – 770 °С, 12 ч, 3 – 785 °С, 12 ч, 4 – 770 °С, 12 ч + 800 °С, 6 ч, 5 – 785 °С, 12 ч + 800 °С, 6 ч, 6 – 785 °С, 12 ч + 900 °С, 6 ч. Условные обозначения: F – $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой дефектного флюорита, P – $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой разупорядоченного пирохлора, * – β -кварцевый твердый раствор.

ство выделяющихся при различных термообработках кристаллических фаз (определенное по интегральной интенсивности самого интенсивного пика этой фазы на дифрактометре). Индексы hkl кристаллов со структурой дефектного флюорита приведены только на рис. 1а, кривая 5, а кристаллов со структурой пирохлора – на рис. 1а, кривая 6. Переход от структуры флюорита к структуре пирохлора сопровождается появлением сверхструктурных рефлексов на рентгенограммах образцов [6].

Исходные стекла прозрачны, их рентгенограммы типичны для аморфных материалов (рис. 1а, б, кривые 1). Как следует из рис. 1 и табл. 1, при температуре 770 °С в стеклах начинается выделение кубических кристаллов титаната эрбия и иттербия $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (рис. 1а) и титаната иттербия $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (рис. 1б) со структурой дефектного флюорита. После выделения кристаллической фазы материалы остаются прозрачными. Повышение температуры до 800 °С приводит к увеличению количества выделившейся кристаллической фазы при сохранении ее структуры и прозрачности материала. После термообработки при 900 °С на рентгенограммах образцов появляются пики, служащие отличительным признаком кристаллов $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлоров, причем их большая полуширина (пики с нечетными индексами hkl) говорит о структурном несовершенстве этой фазы, о ее разупорядоченности. Повышение температуры выше 1000 °С приводит к формированию кристаллов со структурой упорядоченных пирохлоров, однако такие материалы непрозрачны и в данной работе их спектральные свойства не исследовались.

В Er,Yb -содержащих стеклокерамиках размер кристаллов, выделившихся при 770 °С, составляет около 7 нм и увеличивается до 13 нм при повышении температуры кристаллизации от 770 до 900 °С. В Yb -содержащих стеклокерамиках при 770 °С выделяются кристаллы размером 8,5 нм (табл. 1), при увеличении температуры кристаллизации они достигают несколько больших размеров, чем кристаллы титаната эрбия-иттербия (14,5–15,5 нм). Параметры элементарной ячейки кристаллов возрастают с увеличением температуры обработки, но при этом остаются заметно меньше параметров монокристаллов титаната эрбия (10,076 Å [JCPDS card 18-499]) и титаната иттербия (10,030 Å [JCPDS card 17-454]) со структурой пирохлоров. Уменьшение параметров элементарной ячейки кристаллов, выделившихся в стекле, по сравнению с параметрами соответствующих монокристаллов может быть связано с взаимодействием на границе раздела фаз кристалл–стекло, а рост параметров при увеличении температуры термообработки можно объяснить ростом размеров кристаллов, приводящим к уменьшению относительного вклада межфазных взаимодействий в величину параметра решетки нанокристалла.

Прозрачные эрбий-иттербий- и иттербийсодержащие стеклокерамики, полученные при температурах термообработки 770–800 °С, имеют единственную кристаллическую фазу, соответственно, титанат эрбия-иттербия или титанат эрбия со структурой флюорита. В Er,Yb-содержащем материале, обработанном при 900 °С, кроме титаната эрбия-иттербия со структурой разупорядоченного пирохлора обнаруживаются следы β-кварцевого твердого раствора, в то время как в Yb-содержащей стеклокерамике, полученной при этой температуре, кроме титаната иттербия со структурой разупорядоченного пирохлора, дополнительно кристаллизуется заметное количество твердого раствора со структурой β-кварца (рис. 16). Стоит отметить, что в стеклах этого состава, не содержащих добавок оксидов РЗЭ, твердые растворы со структурой β-кварца выделяются при температурах 750–800 °С в зависимости от ее длительности. Обнаруженное в данной работе повышение температуры выделения этой кристаллической фазы при введении и увеличении суммарного количества редкоземельных ионов находится в соответствии с предыдущими данными [16] о постепенном повышении температуры выделения твердых растворов со структурой β-кварца при введении в эти стекла оксида другого РЗЭ, неодима, и увеличении его концентрации. Стеклокерамики, полученные кристаллизацией при 900 °С, опалесцируют, причем рост светорассеяния в Er,Yb-содержащих стеклокерамиках может быть связан с увеличением количества и размеров кристаллов с высоким показателем преломления ($n = 2,47$ у $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $n = 2,51$ у $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [17]). В Yb-содержащих стеклокерамиках на рост светорассеяния, по-видимому, кроме вышеупомянутых причин, влияет также выделение крупных кристаллов β-кварцевого твердого раствора.

Спектральные свойства

На рис. 2а, б представлены спектры поглощения стекол и стеклокерамик литиевоалюмосиликатной системы в ближней ИК области. В спектрах поглощения исходных стекол (рис. 2а, б, кривые 1) наблюдается характерная для ионов Yb^{3+} полоса в области длин волн 0,9–1,0 мкм, которая обусловлена переходами электронов с основного штарковского подуровня мультиплета $^2F_{7/2}$ на штарковские подуровни мультиплета $^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} (рис. 3).

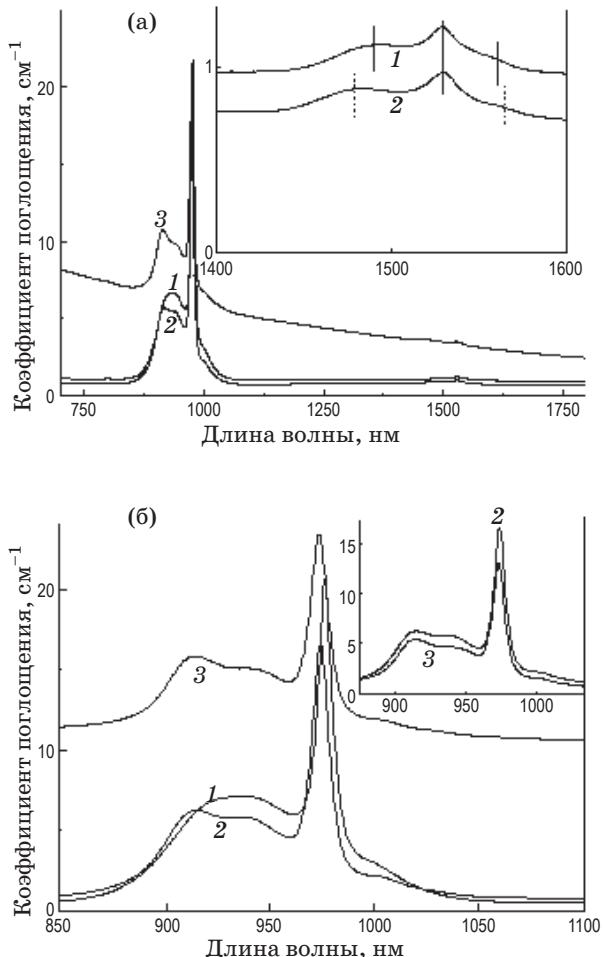


Рис. 2. Спектры поглощения стекол (1) и стеклокерамик (2, 3) литиевоалюмосиликатной системы. Режимы термообработки стеклокерамик: 2 – 785 °С, 12 ч + 800 °С, 6 ч, 3 – 785 °С, 12 ч + + 900 °С, 6 ч. а – образцы, содержащие ионы Er^{3+} и Yb^{3+} . Вставка. Спектры поглощения исходного стекла (1) и стеклокерамики (2) в спектральном диапазоне 1400–1600 нм. б – образцы, содержащие ионы Yb^{3+} . Вставка. Спектры поглощения образцов стеклокерамики (2, 3), совмещенные для удобства сопоставления.

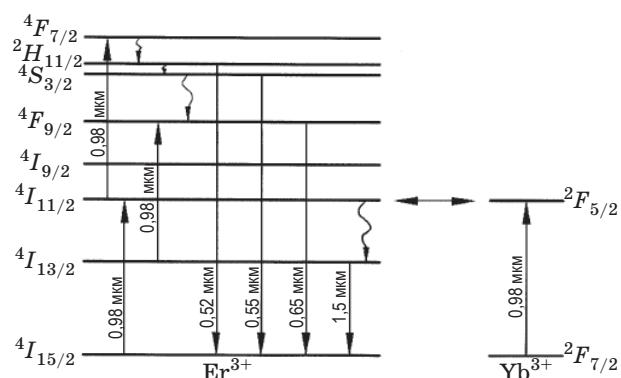


Рис. 3. Схемы энергетических уровней ионов Er^{3+} и Yb^{3+} . Прямыми стрелками обозначены некоторые переходы с поглощением или испусканием энергии, волнистыми – безызлучательная релаксация, двойная стрелка показывает направление переноса энергии между ионами.

В области данных длин волн у ионов Er^{3+} также имеется полоса поглощения, вызванная переходами ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Однако поперечное сечение поглощения и концентрация ионов эрбия намного ниже, чем поперечное сечение поглощения и концентрация ионов иттербия, и у образцов, содержащих Yb^{3+} и Er^{3+} , вклад Er^{3+} в общее поглощение в области длины волны 0,95 мкмпренебрежимо мал по сравнению с вкладом Yb^{3+} (рис. 2). У иттербий-эрбийсодержащих образцов наблюдается полоса поглощения в области 1,5 мкм, относящаяся к электронным переходам ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ в ионах Er^{3+} (рис. 2а).

Обработка исходных стекол при температурах 770–800 °C приводит к изменению формы, положения и интенсивности полос поглощения ионов Yb^{3+} – большему их структурированию и изменению положения пика поглощения (рис. 2а, б, кривые 2). Так при последовательном переходе от исходного стекла к стеклокерамике при повышении температуры термообработки положение пика поглощения постепенно смещается от 976 к 974 нм, а его интенсивность уменьшается, в интервале 0,85–0,95 мкм появляются и становятся все более ярко выраженными пики в области длин волн 914 и 943 нм, а также падает интенсивность в максимуме длинноволновой части полосы поглощения около 1,0 мкм. Особенno сильное уменьшение интенсивности полос поглощения ионов Yb^{3+} при сохранении их формы наблюдается после термообработки стекол при 900 °C, когда в кристаллах происходит структурное упорядочение с формированием структуры дефектного пирохлора (рис. 2а, б, кривые 3 и вставка на рис. 2б, где представлены спектры поглощения образцов стеклокерамики 5-Yb и 6-Yb). Сходная форма полосы поглощения ионов Yb^{3+} наблюдалась в спектре монокристалла $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора (появление максимумов на 971, 924 и 909 нм) [9, 10].

При повышении температуры обработки наблюдается также небольшое изменение формы полосы поглощения ионов Er^{3+} в области 1,5 мкм – сдвиг коротковолнового крыла полосы от 1489 к 1477 нм и ее длинноволнового максимума от 1557 к 1560 нм (рис. 2а и вставка на этом рисунке). Интенсивность полосы поглощения Er^{3+} , как и полосы поглощения Yb^{3+} , резко падает после термообработки образца при 900 °C (рис. 2а, кривая 3).

Указанные изменения в спектрах поглощения образцов 1-Er, Yb-6-Er, Yb можно однозначно связать с формированием кристаллической фазы $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой дефектного флюорита при температурах 770–800 °C (рис. 1а, кривые 2–5) и с последующим появлением элементов упорядоченной пирохлоровой структуры в этой фазе при 900 °C (рис. 1а, кривая 2). В структуре пирохлора ионы иттербия занимают позиции с локальной симметрией D_{3d} [9, 10]. В кристаллическом поле данной симметрии основное состояние ${}^2F_{7/2}$ ионов иттербия расщепляется на четыре подуровня, а возбужденное состояние ${}^2F_{5/2}$ – на три подуровня, и, соответственно, в спектрах поглощения будут наблюдаться три максимума, обусловленные переходами электронов с основного штарковского подуровня мультиплета ${}^2F_{7/2}$ на штарковские подуровни мультиплета ${}^2F_{5/2}$. Обнаруженное в данной работе резкое ослабление интенсивности полос поглощения Er^{3+} при появлении элементов пирохлоровой сверхструктуры находится в соответствии с данными работы [18], в которой наблюдалось постепенное уменьшение интенсивности окрашивания $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, полученного методом золь-гель, в процессе структурного перехода флюорит – пирохлор. Ослабление интенсивности компонентов полосы поглощения Yb^{3+} при структурной перестройке $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в образцах 1-Yb-6-Yb, по-видимому, обнаружено впервые в данной работе.

Спектры люминесценции образцов, активированных Yb^{3+} и Er^{3+} , приведены на рис. 4. Стоксова люминесценция в области 1,5 мкм обусловлена излучательными переходами электронов с уровня ${}^4I_{13/2}$ в основное состояние ${}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} (рис. 4а). Заметных изменений в положении и форме полосы люминесценции при увеличении температуры термообработки не наблюдается. Формы полос люминесценции исходного стекла и стеклокерамики, полученных обработкой при 770–800 °C, подобны форме полосы люминесценции ионов Er^{3+} в аморфной иттербиевотитановой пленке [14]. Интенсивность люминесценции в исходном стекле выше, чем в стеклокерамиках. Это согласуется с уменьшением интенсивности полосы поглощения Er^{3+} в области 1,5 мкм при росте температуры термообработки (рис. 2а) и связано с образованием кристаллической фазы $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой дефектного флюорита (образцы 2-Er, Yb-5-ErYb), а затем и разупорядоченного пирохлора (образец

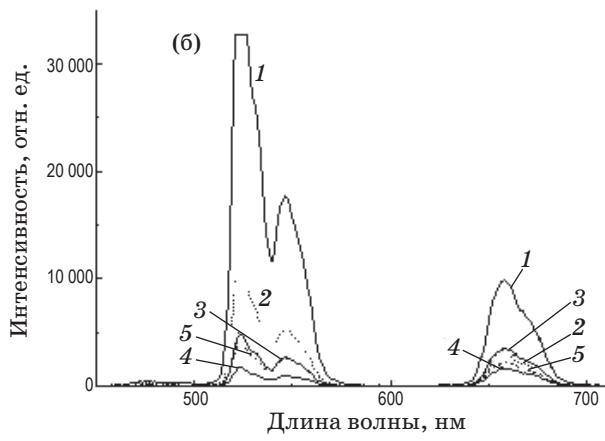
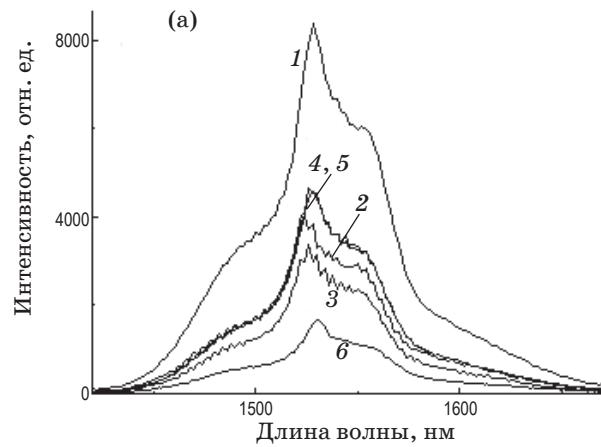


Рис. 4. Спектры стоковой (а) и ап-конверсионной (б) люминесценций образцов, соактивированных оксидами эрбия и иттербия. 1 – исходное стекло. Режимы термообработки стеклокерамики: 2 – 770 °C, 12 ч, 3 – 785 °C, 12 ч, 4 – 770 °C, 12 ч + 800 °C, 6 ч, 5 – 785 °C, 12 ч + 800 °C, 6 ч, 6 – 785 °C, 12 ч + 900 °C, 6 ч. Длина волны возбуждения – 962 нм.

6-Er,Yb, рис. 1а). Локальное окружение ионов эрбия при этом становится все более симметричным, чем в исходном стекле, что может приводить к уменьшению вероятности $f-f$ -переходов в ионах Er^{3+} и интенсивности люминесценции. Отсутствие структурирования полосы люминесценции, характерного для кристаллов $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой упорядоченного пирохлора [14], находится в соответствии с данными РФА о высокой степени дефектности пирохлоровой структуры кристаллов $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (рис. 1а, б, кривые 6, табл. 1).

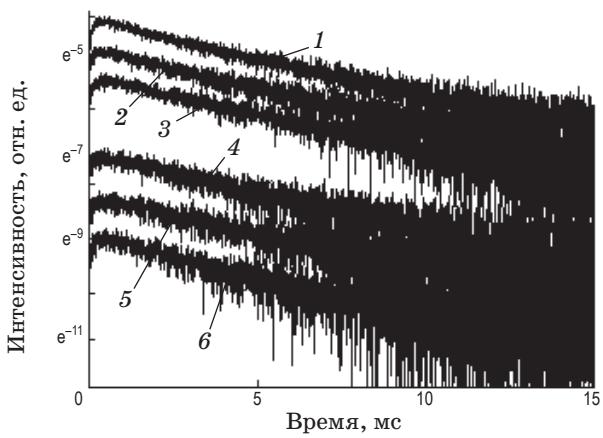


Рис. 5. Кинетика затухания люминесценции Er^{3+} на $\lambda = 1,53$ мкм в стекле (1) и стеклокерамиках (2–6) литиевоалюмосиликатной системы. Режимы термообработки: 2 – 770 °C, 12 ч, 3 – 785 °C, 12 ч, 4 – 770 °C, 12 ч + 800 °C, 6 ч, 5 – 785 °C, 12 ч + 800 °C, 6 ч, 6 – 785 °C, 12 ч + 900 °C, 6 ч.

На рис. 5 приведены кинетики затухания люминесценции ионов Er^{3+} на длине волны 1,53 мкм у стекол и стеклокерамик литиевоалюмосиликатной системы (образцы 1-Er, Yb-6-Er, Yb). Возбуждающее излучение с длиной волны 962 нм попадает в полосы поглощения, обусловленные электронными переходами $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ в ионах Er^{3+} и $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ в ионах Yb^{3+} (рис. 3), однако, как было отмечено выше, оно преимущественно поглощается ионами Yb^{3+} . За возбуждением следует процесс резонансного переноса энергии с уровня $^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} на уровень $^4I_{11/2}$ ионов Er^{3+} , а затем – процесс быстрой безызлучательной релаксации $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ с последующим накоплением электронов на долгоживущем уровне $^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} и релаксацией в основное состояние с испусканием фотонов с длиной волны около 1,53 мкм. Таким образом, характерное время затухания люминесценции Er^{3+} на длине волны 1,53 мкм определяется временем жизни на уровне $^4I_{13/2}$. При этом сигнал люминесценции имеет участок разгорания, характерное время которого (определенное временами переноса энергии с Yb^{3+} на Er^{3+} и релаксации $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) более чем на порядок меньше времени затухания.

Затухание люминесценции ионов эрбия у всех образцов носит моноэкспоненциальный характер (рис. 5). Измеренные времена затухания приведены в табл. 2. В многофаз-

Таблица 2. Времена затухания стоксовой люминесценции Er^{3+} (τ_{Er}) и Yb^{3+} (τ_{Yb}^* , $(\tau_{\text{Yb}})_{\text{эфф}}$), радиационное время жизни ($\tau_{\text{Yb}}^{\text{rad}}$) возбужденного состояния ${}^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} и эффективность переноса энергии от ионов иттербия к ионам эрбия η в стеклах и стеклокерамиках литиевоалюмосиликатной системы

№ образца	Режим термообработки, (°C)/время (ч)	τ_{Er} , мс	$(\tau_{\text{Yb}})_{\text{эфф}}$, мкс	$(\tau_{\text{Yb}})^*$, мкс	$(\tau_{\text{Yb}})_{\text{rad}}$, мс	η , %
1-Er, Yb	исходное стекло	6,4	—	120	—	53
2-Er, Yb	770/12	6,6	—	170	—	67
3-Er, Yb	785/12	6,8	—	270	—	50
4-Er, Yb	770/12, 800/6	6,5	—	330	—	43
5-Er, Yb	785/12, 800/6	6,7	—	310	—	49
6-Er, Yb	785/12, 900/6	6,5	—	550	—	12
1-Yb	исходное стекло	—	260	—	0,95	—
2-Yb	770/12	—	520	—	1,1	—
3-Yb	785/12	—	550	—	1,2	—
4-Yb	770/12, 800/6	—	570	—	1,2	—
5-Yb	785/12, 800/6	—	600	—	1,2	—
6-Yb	785/12, 900/6	—	630	—	1,5	—

ной системе, в которой каждая из фаз (и остаточное стекло, и кристаллическая фаза) содержат ионы эрбия, трудно было бы ожидать моноэкспоненциального характера затухания их люминесценции. Однако такой характер затухания может быть связан с тем, что время жизни ионов Er^{3+} в состоянии ${}^4I_{13/2}$, τ_{Er} , практически одинаково в стекле и формирующихся кристаллических фазах и не зависит от температуры термообработки стеклокерамики. Оно составляет около 6,6 мс. Поэтому не представляется возможным разделить люминесценцию ионов эрбия в кристаллической фазе и остаточном стекле. Следует отметить, что это значение времени τ_{Er} достаточно хорошо согласуется с данными по концентрационным зависимостям времени затухания люминесценции, обусловленной электронными переходами ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, и измеренным для тонких пленок $\text{Er}_x\text{Y}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и нанокристаллов $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$ со структурой пирохлора, полученных по золь-гель технологии [7, 11–13].

Радиационное время жизни ($\tau_{\text{Er}}^{\text{rad}}$) (время жизни в случае, когда единственным механизмом опустошения уровня является спонтанная излучательная релаксация) возбужденного состояния ${}^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} , рассчитанное с помощью теории Джадда–Офельта по спектру поглощения [19], практически одинаково

во у имеющих различную структуру образцов 1-Er, Yb–6-Er, Yb и составляет примерно 9,1 мс. Таким образом, квантовый выход люминесценции с уровня ${}^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} , определенный как отношение времен $\tau_{\text{Er}}/(\tau_{\text{Er}})_{\text{rad}}$, можно оценить как $\varphi = 70\text{--}77\%$ у стекла и стеклокерамики, полученных по разным режимам термообработки и обладающих различными структурами (как флюоритовой, так и структурой разупорядоченного пирохлора). Более короткое время затухания люминесценции по сравнению с радиационным временем жизни состояния ${}^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} обусловлено тушением возбуждения OH-группами и нелинейным апконверсионным тушением люминесценции. Процесс безызлучательной релаксации в канале ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, очевидно, не приводит к существенному уменьшению квантового выхода люминесценции вследствие низкой энергии фононов кристаллической решетки кристалла $\text{Re}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (как было отмечено выше, титанаты РЗЭ со структурой пирохлора характеризуются энергией фононов порядка 700 cm^{-1}).

Рис. 6а представляет кинетики затухания люминесценции ионов Yb^{3+} на длине волны 1,03 мкм в образцах 1-Yb–6-Yb, не содержащих Er^{3+} . Характерное время затухания данной люминесценции определяется временем жизни Yb^{3+} на уровне ${}^2F_{5/2}$. Кинетика затухания лю-

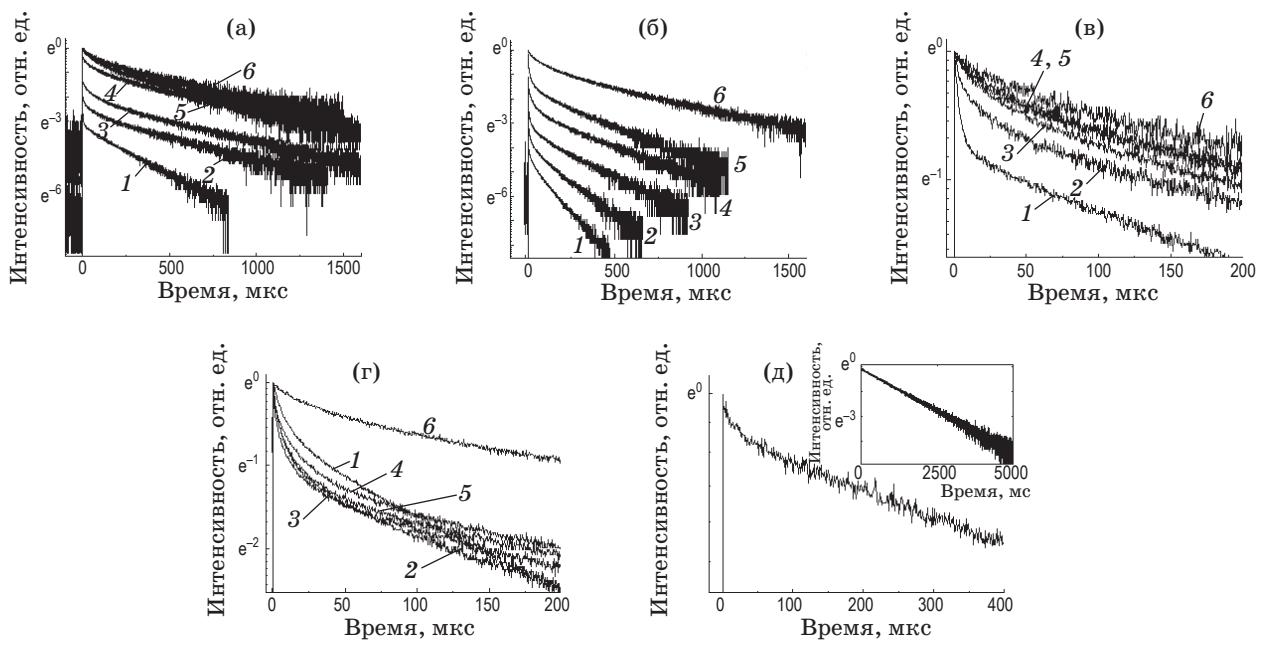


Рис. 6. Кинетика затухания люминесценции Yb^{3+} на $\lambda = 1,03 \mu\text{м}$ в стеклах (1) и стеклокерамиках (2–6) литиевоалюмосиликатной системы. Режимы термообработки: 2 – 770°C , 12 ч, 3 – 785°C , 12 ч, 4 – 770°C , 12 ч + 800°C , 6 ч, 5 – 785°C , 12 ч + 800°C , 6 ч, 6 – 785°C , 12 ч + 900°C , 6 ч. Образцы 1-Yb–6-Yb – а, в, образцы 1-Er, Yb–6-Er, Yb – б, г. Начальное затухание люминесценции Yb^{3+} на $\lambda = 1,03 \mu\text{м}$ в Yb -фосфатном лазерном стекле, не содержащем ионов эрбия, – д. Вставка. Кинетика затухания люминесценции Yb^{3+} на $\lambda = 1,03 \mu\text{м}$ в Yb -фосфатном лазерном стекле, не содержащем ионов Er^{3+} .

минесценции всех образцов характеризуется немоноэкспоненциальной формой с быстрым (20–50 мкс) затуханием на начальной стадии (рис. 6в). Эффективное время затухания люминесценции $I(t)$ в этих случаях рассчитывалось по формуле $\tau_{\text{эфф}} = \int t I(t) dt / \int I(t) dt$. Значения времен $(\tau_{\text{Yb}})_{\text{эфф}}$ образцов 1-Yb–6-Yb приведены в табл. 2. Время жизни на уровне $^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} в исходном стекле (260 мкс) меньше, чем в стеклокерамиках (520–630 мкс, табл. 2). При этом с повышением температуры обработки данное время возрастает. То есть, кристаллизация иттербийсодержащей фазы и структурное упорядочение в этой фазе приводит к росту времени жизни Yb^{3+} в состоянии $^2F_{5/2}$.

Радиационное время жизни $(\tau_{\text{Yb}})_{\text{рад}}$ возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} , рассчитанное с помощью теории Джадда–Офельта по спектру поглощения [19], возрастает примерно от 0,95 (у исходного стекла 1-Yb) до 1,5 мс (у материала 6-Yb, табл. 2). Таким образом, поведение времен $(\tau_{\text{Yb}})_{\text{рад}}$ и $(\tau_{\text{Yb}})_{\text{эфф}}$ при изменении температуры термообработки качественно одинаково. Следовательно, увеличение времени $(\tau_{\text{Yb}})_{\text{рад}}$ также можно объяснить форми-

рованием все более упорядоченной кристаллической фазы $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при увеличении температуры обработки материала. Квантовый выход люминесценции с уровня $^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} , оцененный как $\varphi = (\tau_{\text{Yb}})_{\text{эфф}} / (\tau_{\text{Yb}})_{\text{рад}}$, заметно меньше 100% и составляет около 30% в исходном стекле 1-Yb и 46% в стеклокерамиках (2-Yb–6-Yb). Такие низкие значения φ трудно объяснить, принимая во внимание сравнительно малую энергию фононов в кристалле $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Быстрое начальное затухание люминесценции ионов иттербия в образцах 1-Yb–6-Yb по своей временной константе не характерно для ионов иттербия [20] и не может быть связано с этими ионами, находящимися в стекле или в какой-либо кристаллической фазе. С другой стороны, низкий квантовый выход люминесценции Yb^{3+} в совокупности с немоноэкспоненциальным затуханием их люминесценции характерен для дополнительного канала релаксации, связанного с переносом энергии на другие центры, что позволяет говорить о присутствии в данных материалах некого тушилья люминесценции. Во всех исследуемых

образцах коэффициент поглощения в области максимума полосы на 2,9 мкм, обусловленной поглощением OH-групп, не превышал 1,5 см⁻¹. Согласно литературным данным, концентрация OH-групп, соответствующая такому коэффициенту поглощения, не приводит к сильному тушению люминесценции ионов иттербия [21]. Вероятнее всего таким тушителем мог быть редкоземельный ион, представляющий собой неконтролируемую примесь. Перенос энергии возбуждения с Yb³⁺, приводящий к концентрационному тушению его люминесценции, возможен на различные редкоземельные ионы, в частности, на ионы Er³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺ [2]. Следует отметить, что РЗЭ трудно отделить друг от друга, так что наличие в исследуемых образцах нежелательной примеси какого-либо редкоземельного иона в той или иной концентрации является весьма вероятным. Следует отметить также, что быстрое начальное затухание в кинетике люминесценции Yb³⁺ с длительностью порядка 40 мкс наблюдается и в фосфатном лазерном стекле, не содержащем Er³⁺, состав которого приведен в работе [21] (рис. 6д).

Поскольку в спектрах поглощения исследуемых иттербийсодержащих материалов наличие полос других ионов РЗЭ, кроме Yb³⁺, не наблюдается, то для проверки этого предположения были исследованы спектры ап-конверсионной люминесценции Yb-активированных образцов, а также Yb-содержащего фосфатного лазерного стекла [21] в видимой области спектра при возбуждении излучением с длиной волны 962 нм (рис. 7). Измерения проводились в одинаковых условиях возбуждения и регистрации и при одинаковой толщине образцов. Наблюдаемые полосы люминесценции Yb-активированных образцов в области длин волн 475, 539, 654 и 794 нм можно связать с ап-конверсионной люминесценцией Tm³⁺, Er³⁺, Ho³⁺ и других примесей редкоземельных ионов.

На рис. 6б показаны кинетики затухания люминесценции Yb³⁺ на длине волны 1,03 мкм в образцах 1-Er, Yb-6-Er, Yb, т.е. активированных дополнительно ионами Er³⁺. Затухание люминесценции ионов Yb³⁺, как и у образцов, не содержащих оксида эрбия, является немоноэкспоненциальным (что можно объяснить наличием переноса энергии от ионов иттербия на другие редкоземельные ионы). В материале, соактивированном Er³⁺ и Yb³⁺, время жизни уровня ²F_{5/2} ионов иттербия (τ_{Yb})_{эфф}^{*} сокращается вследствие переноса энергии от ионов Yb³⁺

на уровень ⁴I_{11/2} ионов Er³⁺. По сокращению времени жизни Yb³⁺ при соактивации ионами Er³⁺ можно рассчитать эффективность переноса энергии от ионов Yb³⁺ к ионам Er³⁺ по формуле $\eta = 1 - (\tau_{Yb})_{\text{эфф}}^*/(\tau_{Yb})_{\text{эфф}}$. При этом под эффективностью переноса энергии понимается отношение скорости переноса энергии от ионов Yb³⁺ (предполагая ее постоянной величиной) к суммарной скорости всех процессов, опускающих возбужденное состояние ионов иттербия. Следует отметить, что рассчитываемая таким образом величина η зависит от концентрации активных ионов. Значения времен (τ_{Yb})_{эфф}^{*} и эффективности переноса энергии η образцов 1-Er, Yb-6-Er, Yb приведены в табл. 2.

Среди исследованных материалов наибольшей эффективностью переноса энергии от ионов Yb³⁺ к ионам Er³⁺ характеризуется образец стеклокерамики 2-Er, Yb, полученный при самой низкой температуре термообработки – 770 °C ($\eta = 67\%$). С повышением этой температуры величина η несколько уменьшается и составляет 40–50% у образцов 3-Er, Yb-6-Er, Yb и у исходного стекла 53%. Образец 6-Er, Yb, обладающий большим светорассеянием (рис. 2), имеет низкую эффективность переноса энергии 12%. По эффективности переноса энергии образцы 1-Er, Yb-3-Er, Yb уступают

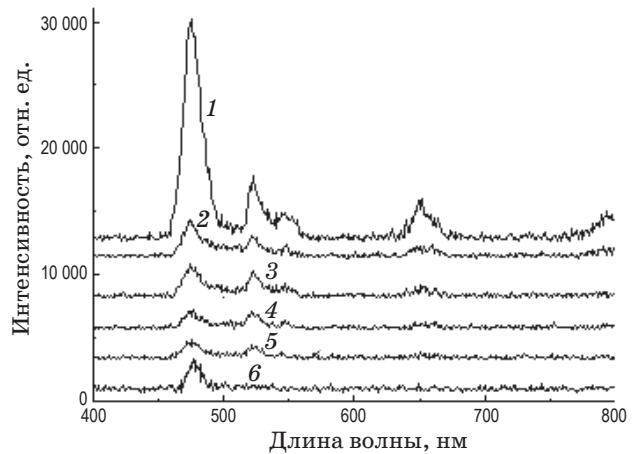


Рис. 7. Спектры ап-конверсионной люминесценции Yb-активированных литиевоалюмосиликатных образцов (1–5) и Yb-содержащего фосфатного лазерного стекла, состав которого приведен в работе [21], в спектральном диапазоне 400–800 нм. Исходное стекло – 1, остальные термообработаны по режимам: 2 – 770 °C, 12 ч, 3 – 785 °C, 12 ч, 4 – 770 °C, 12 ч + 800 °C, 6 ч, 5 – 785 °C, 12 ч + 800 °C, 6 ч. Длина волны возбуждения – 962 нм.

лучшим иттербий-эрбиевым лазерным кристаллом и стеклам, в частности, $\eta = 99\%$ у Yb:Er-фосфатного стекла, 96% у $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3:\text{Yb},\text{Er}$, 94% – $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Yb},\text{Er}$ [22–24]. Это связано с влиянием процесса обратного переноса энергии с ионов эрбия на ионы иттербия, который определяется временем жизни на уровне ${}^4I_{11/2}$ ионов Er³⁺. Однако следует отметить, что образцы 1-Er,Yb–3-Er,Yb по эффективности переноса энергии Yb–Er сравнимы с рядом Yb,Er-лазерных кристаллов, на которых получена генерация. Например, $\eta = 45\%$ у кристалла $\text{KY}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb},\text{Er}$, 57% у $\text{YVO}_4:\text{Yb},\text{Er}$, 67% – $\text{GdVO}_4:\text{Yb},\text{Er}$ [25–27]. Это позволяет рассматривать исследуемые материалы в качестве кандидатов для получения лазерной генерации в области 1,5 мкм.

На рис. 4б представлены спектры ап-конверсионной люминесценции Yb-Er-активированных образцов 1-Er,Yb–5-Er,Yb в спектральном интервале 400–800 нм при возбуждении излучением с длиной волны 962 нм. В спектрах ап-конверсионной люминесценции наблюдаются полосы с максимумами, соответствующими 523, 546 и 658 нм, которые связаны с электронными переходами, соответственно, ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в Er³⁺ (рис. 3) [2]. Интенсивность ап-конверсионной люминесценции заметно выше в исходном стекле по сравнению со стеклокерамиками.

Механизм возникновения данных полос люминесценции состоит в следующем (рис. 3): излучение накачки с длиной волны в ближней ИК области (в данном случае 962 нм) поглощается преимущественно ионами Yb³⁺, возбуждение передается ионам Er³⁺, вызывает заселение их возбужденного уровня ${}^4I_{11/2}$, а также заселение более низкоэнергетического уровня ${}^4I_{13/2}$ посредством многофотонной релаксации. Поглощение излучения накачки из возбужденных состояний ${}^4I_{11/2}$ и ${}^4I_{13/2}$ вызывает заселение высоковозбужденных уровней ${}^4F_{7/2}$ и ${}^4F_{9/2}$. Впоследствии происходит безызлучательная релаксация ионов с уровня ${}^4F_{7/2}$ на уровня ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$, с которых осуществляются излучательные переходы электронов в основное состояние ${}^4I_{15/2}$, дающие полосы люминесценции с максимумами 523, 546 нм. Безызлучательная релаксация с уровнем ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$ приводит также к заселению уровня ${}^4F_{9/2}$, излучательный переход с которого дает полосу люминесценции с максимумом 658 нм. Следует подчеркнуть,

что заселение состояний ${}^4I_{11/2}$ и ${}^4I_{13/2}$ ионов Er³⁺ происходит, прежде всего, за счет переноса энергии от Yb³⁺, а не поглощения вследствие переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$, так как интенсивность последних существенно слабее поглощения ионов Yb³⁺. При этом интенсивность ап-конверсионной люминесценции зависит от времени жизни Er³⁺ на уровне ${}^4I_{11/2}$ и возрастает с его увеличением. Однако при росте времени жизни Er³⁺ на уровне ${}^4I_{11/2}$ будет возрастать и вероятность обратного переноса энергии Er³⁺ → Yb³⁺. Таким образом, наблюдаемая у исследуемых образцов стеклокерамики тенденция уменьшения интенсивности ап-конверсионной люминесценции при повышении температуры термообработки может быть связана с изменением времени жизни Er³⁺ на уровне ${}^4I_{11/2}$ вследствие формирования нанокристаллов со структурой флюорита и процессов перестройки их структуры в структуру разупорядоченного пирохлора (табл. 1).

Заключение

Вторичной термообработкой исходных стекол впервые получены прозрачные стеклокерамические материалы, содержащие наноразмерные кристаллы титанатов эрбия и иттербия со структурой дефектного флюорита. При повышении температуры термообработки в стеклокерамиках обнаружено структурное упорядочение кристаллической фазы с формированием титаната эрбия и иттербия со структурой разупорядоченного пирохлора.

Исследованы спектры поглощения, спектры и кинетика люминесценции ионов Er³⁺ и Yb³⁺, а также ап-конверсионная люминесценция ионов Er³⁺ в стеклокерамиках литиевоалюмосиликатной системы, содержащих нанокристаллы $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$. Термообработка исходных стекол приводит к большему, чем в стеклах, структурированию полос поглощения Yb³⁺ и Er³⁺ при формировании ими кристаллических фаз со структурами флюорита и пирохлора.

Кристаллизация иттербийсодержащей фазы со структурой флюорита и структурное упорядочение этой фазы приводят к росту времени жизни Yb³⁺ на уровне ${}^2F_{5/2}$.

Наибольшей эффективностью переноса энергии от ионов Yb³⁺ к ионам Er³⁺ ($\eta = 67\%$) характеризуется стеклокерамика со структурой дефектного флюорита, полученная при

самой низкой температуре термообработки, 770 °C.

Интенсивность полосы люминесценции в области длины волны 1,5 мкм, обусловленной электронными переходами $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионах эрбия, падает при выделении в стеклах кристаллической фазы. Затухание люминесценции Er^{3+} , обусловленной переходами $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, носит моноэкспоненциальный характер, протекает практически одинаково в исходных стеклах и стеклокерамике, не зависит от температуры термообработки и составляет около 6,6 мс. Квантовый выход люминесценции с уровня $^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} составляет 70–77% у стекла

и стеклокерамик, обладающих как флюоритовой, так и структурой разупорядоченного пирохлора.

Интенсивность ап-конверсионной люминесценции Er^{3+} в области 500–700 нм, обусловленной электронными переходами $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в Er^{3+} , в исходных стеклах выше, чем в стеклокерамиках, и уменьшается при увеличении температуры/времени термообработки.

Авторы выражают признательность Ю.С. Соболеву за синтез стекол. О.С. Дымшиц, А.А. Жилин и И.П. Алексеева выражают благодарность РФФИ, грант № 10-03-00978-а, за частичную поддержку работы.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Moberg P.E.-A., Heumann E., Huber G., Chai B.H.T. Green $\text{Er}^{3+}\text{:YLiF}_4$ upconversion laser at 551 nm with Yb^{3+} codoping: a novel pumping scheme // Opt. Lett. 1997. V. 22. № 18. P. 1412–1415.
2. Downing E., Hesselink L., Ralston J., Macfarlane R. Three-color, solid-state, three-dimensional display // Science. 1996. V. 273. P. 1185–1189.
3. Macfarlane R.M. Blue-green solid state upconversion laser // Journal de Physique IV. 1994. V. 4. P. C4–289–292.
4. Sickafus K.E., Minervini L., Grimes R.W., Valdez J.A., Ishimaru M., Li F., McClellan K. J., Hartmann T. Radiation induced disorder and the radiation tolerance of complex ceramic compounds // Science. 2000. V. 289. P. 748–751.
5. Glerup M., Nielsen O.F., Poulsen F.W. The structural transformation from the pyrochlore structure, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, to the fluorite structure, AO_2 , studied by Raman spectroscopy and defect chemistry modeling // J. Solid State Chem. 2001. V. 160. P. 25–32.
6. Shanon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. V. A 32. P. 751–767.
7. Ting C.-C., Chiu Y.-S., Chang C.-W., Chuang L.-C. Visible and infrared luminescence properties of Er^{3+} -doped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanocrystals // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. 563–571.
8. Fuentes A., Boulahya K., Maczka M., Hanuza J., Amador U. Synthesis of disordered pyrochlores, TiO (Gd and Dy), by mechanical milling of constituent oxides // Solid State Sciences. 2005. V. 7. № 4. P. 343–353.
9. Malkin B.Z., Zakirov A.R., Popova M.N., Klimin S.A., Chukalina E.P., Antic-Fidancev E., Goldner Ph., Aschehoug P., Dhalenne G. Optical spectroscopy of $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$ and crystal-field parameters in rare-earth titanate pyrochlores // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 075112–1–9.
10. Klimin S.A., Popova M.N., Chukalina E.P., Malkin Z., Zakirov A.R., Antic-Fidancev E., Goldner Ph., Aschehoug P., Dhalenne G. Crystal-field levels of Yb^{3+} in $(\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and crystal field in rare-earth titanate pyrochlores // Physics of the Solid State (Russian Fizika Tverdogo Tela). 2005. V. 47. № 8. P. 1425–1430.
11. Langlet M., Jenouvrier P., Rimet R., Fick J. Aerosol–gel deposition and spectroscopic characterization of pyrochlore films heavily doped with erbium ions // Opt. Materials. 2004. V. 25. № 2. P. 141–147.
12. Jenouvrier P., Fick J., Audier M., Langle M. Microstructure and photoluminescence properties of sol–gel $\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films // Opt. Materials. 2004. V. 27. № 2. P. 131–137.
13. Jenouvrier P., Langlet M., Rimet R., Fick J. Influence of crystallization on the photoluminescence properties of $\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ sol–gel thin films // Appl. Phys. A. 2003. V. 77. № 5. P. 687–692.

14. *Ting C.-C., Chen S.-Y.* Physical characteristics and infrared fluorescence properties of sol-gel derived Er³⁺-Yb³⁺ codoped TiO₂ // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 94. № 3. P. 2102–2109.
15. *Lipson H., Steeple H.* Interpretation of X-ray powder patterns / Ed. By McMillan. London, N.Y.: Martins Press, 1970. 335 p.
16. Дымшиц О.С., Жилин А. 1983, частное сообщение.
17. Ерикова Л.М., Игнатьев Б.В., Кусалова Л.П., Ломонова Е.Е., Мызина В.И., Татаринцев В.М., Щербакова Л.Г. Синтез и исследование физических свойств монокристаллов титанатов редких земель // Изв. Акад. наук СССР. Сер. Неорг. материалы. 1977. Т. 13. № 11. Р. 2042–2045.
18. *Martos M., Julián-López B., Cordoncillo E., Escribano P.* Structural and spectroscopic study of a novel erbium titanate pink pigment prepared by sol-gel methodology // *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. P. 2319–2325.
19. Больщиков Ф.А., Воронько Ю.К., Попов А.В., Рябочкина П.А., Соболь А.А., Ушаков С.Н., Хромов М.Н. Спектроскопические свойства кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната, активированного ионами Tm³⁺ // Физика твердого тела. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2007. № 3. С. 49–54.
20. *DeLoach L.D., Payne S.A., Chase L.L., Smith L.K., Kway W.L., Krupke W.F.* Evaluation of absorption and emission properties of Yb³⁺ doped crystals for laser application // *IEEE J. Quant. Electron.* 1993. V. 29. № 4. P. 1179–1191.
21. *Karlsson G., Laurell F., Tellefsen J., Denker B., Galagan B., Osiko V., Sverchkov S.* Development and characterization of Yb-Er laser glass for high average power laser diode pumping // *Appl. Phys. B.* 2002. V. 75. № 1. P. 41–46.
22. *Maltsev V.V., Volkova E.A., Leonyuk N.I., Tolstik N.A., Kuleshov N.V.* Highly efficient Er- and Yb-doped YAl₃(BO₃)₄ laser materials: crystal growth and characterization // *J. Optoelectronics and Advanced Materials.* 2008. V. 10. № 11. P. 2890–2893.
23. *Bjurshagen S., Hellström J.E., Pasiskevicius V., Pujol M. C., Aguil M., Diaz F.* Fluorescence dynamics and rate equation analysis in Er³⁺ and Yb³⁺ doped double tungstates // *Appl. Opt.* 2006. V. 45. № 19. P. 4715–4725.
24. *Burns P., Dawes J., Dekker P., Piper J.Jiang H., Wang J.* CW diode-pumped microlaser operation at 1,5–1,6 μm in Er // *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 2003. V. 4968. P. 79–86.
25. *Zhuang N.F., Hu X.L., Gao S.K., Zhao B., Chen J.L., Chen J.Z.* Spectral properties and energy transfer of Yb,Er:GdVO₄ crystal // *Appl. Phys. B.* 2006. V. 82. P. 607–613.
26. *Kuleshov N.V., Lagatsky A.A., Podlipensky A.V., Mikhailov V.P., Kornienko A.A., Dunina E.V., Hartung S., Huber G.* Fluorescence dynamics, excited-state absorption, and stimulated emission of Er³⁺ in KY(WO₄)₂ // *JOSA B.* 1998. V. 15. № 3. P. 1205–1212.
27. *Tolstik N.A., Troshin A.E., Kurilchik S.V., Kisiel V.E., Kuleshov N.V., Matrosov V.N., Matrosova T.A., Kupchenko M.I.* Spectroscopy, continuous-wave and Q-switched diode-pumped laser operation of Er³⁺,Yb^{3+>:YVO₄ crystal // *Appl. Phys. B.* 2007. V. 86. № 2. P. 275–278.}