

# 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 литиевоалюмосиликатной 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  $\text{Er}^{3+}$ , находят применение в различных оптико-электронных устройствах благодаря тому, что излучение этих материалов в области длины волны 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  $\text{Er}^{3+}$ , 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 упорядочены, причем катионы А находятся

в восьмикоординированном ( $A_A$ ), а катионы В в октаэдрическом окружении ( $B_B$ ). Степень упорядоченности пироксоловой структуры определяется соотношением радиусов катионов А и В: чем больше разница этих радиусов, тем более упорядоченную структуру пироксолола имеет соединение. Структура пироксолола (пространственная группа  $Fd3m$ ) тесно связана со структурой флюорита  $AO_2$ , где катионы А восьмикоординированы (пространственная группа  $Fm3m$ ) 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 пироксолола 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 пироксолола, 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 ( $r(Er^{3+})_{к.ч.8} = 1,004 \text{ \AA}$ ,  $r(Yb^{3+})_{к.ч.8} = 0,985 \text{ \AA}$  [6]), в кристалле  $Er_xYb_{2-x}Ti_2O_7$  будут структурно неотличимы друг от друга. Это уменьшит эффект концентрационного тушения люминесценции ионов  $Er^{3+}$  [7]. Титанаты иттрия и редкоземельных элементов (РЗЭ) со структурой пироксолола обладают относительно низкой энергией фононов кристаллической решетки (в частности,  $< 712 \text{ см}^{-1}$  у  $Y_2Ti_2O_7$ ,  $< 695 \text{ см}^{-1}$  у  $Gd_2Ti_2O_7$ ,  $< 717 \text{ см}^{-1}$  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  $Yb_xY_{2-x}Ti_2O_7$  [9, 10], тонких пленок  $Er_xY_{2-x}Ti_2O_7$  [11–13], нанокристаллов  $Y_2Ti_2O_7:Er^{3+}$  [7] и пленок  $Er_xYb_{2-x}Ti_2O_7$  [14] со структурой пироксолола, 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 ситаллизации, 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  $Er_xYb_{2-x}Ti_2O_7$ , 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 реактивов квалификации “осч” и “хч” в тиглях из кварцевой керамики с перемешиванием при температуре 1580 °С 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 °С. 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 предситаллизации и ситаллизации (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 (°С)/время (ч)	Кристаллическая фаза	$D$ , нм	$a$ , Å	$I$ , отн. ед.
1-Er, Yb	исходное стекло	нет	—	—	—
2-Er, Yb	770/12	Er <sub>x</sub> Yb <sub>2-x</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 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		Er <sub>x</sub> Yb <sub>2-x</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> со структурой разупорядоченного пироклора	13,0	9,935
		β-кварцевый твердый раствор	—	—	следы
1-Yb	исходное стекло	нет	—	—	—
2-Yb	770/12	Yb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 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		Yb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> со структурой разупорядоченного пироклора	14,5	9,950
		β-кварцевый твердый раствор	54,5	—	2,4

$0,56 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и  $16 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Исходное литиево-алюмосиликатное 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 литиево-алюмосиликатное 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  $\text{Cu K}\alpha$ , фильтрованном Ni. Средний размер кристаллов определялся из уширения рентгеновских линий по формуле Шеррера  $D = K\lambda/\Delta(2\theta)\cos\theta$ , где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\theta$  – 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*

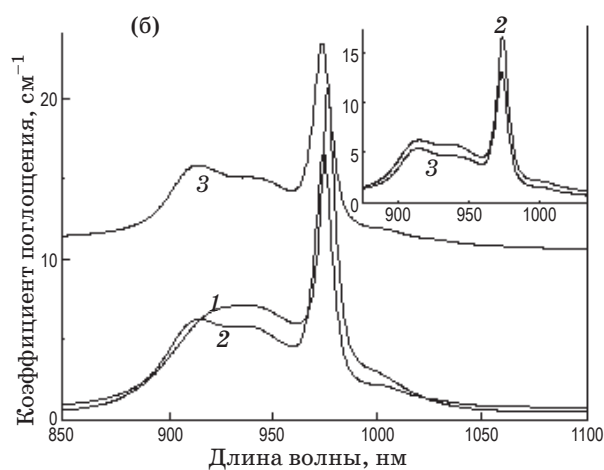
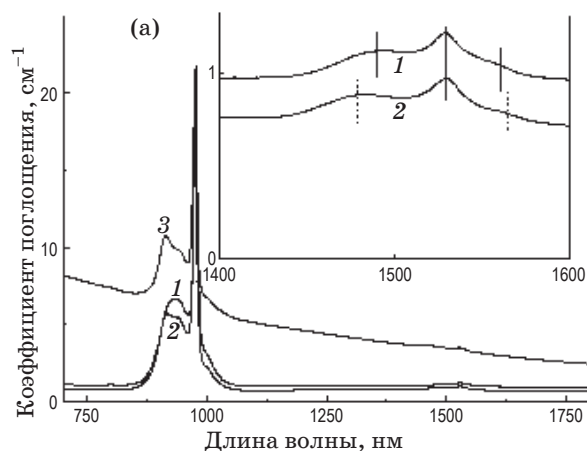
На рис. 1 приведены рентгенограммы исходных и подвергнутых термообработке стекол, а в табл. 1 – размеры кристаллов, параметры элементарной ячейки и относительное количе-



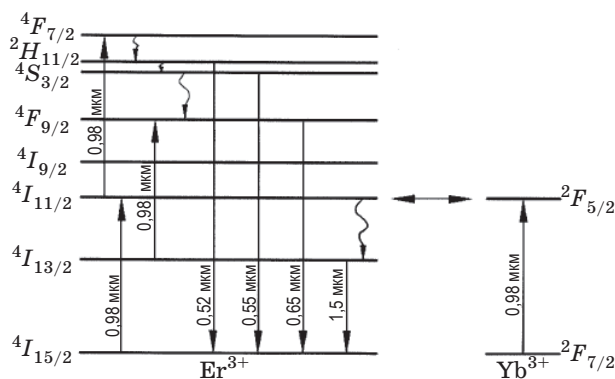
Прозрачные эрбий-иттербий- и иттербийсодержащие стеклокерамики, полученные при температурах термообработки 770–800 °С, имеют единственную кристаллическую фазу, соответственно, титанат эрбия-иттербия или титанат эрбия со структурой флюорита. В Er, Yb-содержащем материале, обработанном при 900 °С, кроме титаната эрбия-иттербия со структурой разупорядоченного пироклора обнаруживаются следы  $\beta$ -кварцевого твердого раствора, в то время как в Yb-содержащей стеклокерамике, полученной при этой температуре, кроме титаната иттербия со структурой разупорядоченного пироклора, дополнительно кристаллизуется заметное количество твердого раствора со структурой  $\beta$ -кварца (рис. 16). Стоит отметить, что в стеклах этого состава, не содержащих добавок оксидов РЗЭ, твердые растворы со структурой  $\beta$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -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  $\text{Yb}^{3+}$  полоса в области длин волн 0,9–1,0 мкм, которая обусловлена переходами электронов с основного штарковского подуровня мультиплет  $^2F_{7/2}$  на штарковские подуровни мультиплет  $^2F_{5/2}$  ионов  $\text{Yb}^{3+}$  (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  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ . Вставка. Спектры поглощения исходного стекла (1) и стеклокерамики (2) в спектральном диапазоне 1400–1600 нм. б – образцы, содержащие ионы  $\text{Yb}^{3+}$ . Вставка. Спектры поглощения образцов стеклокерамики (2, 3), совмещенные для удобства сопоставления.



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

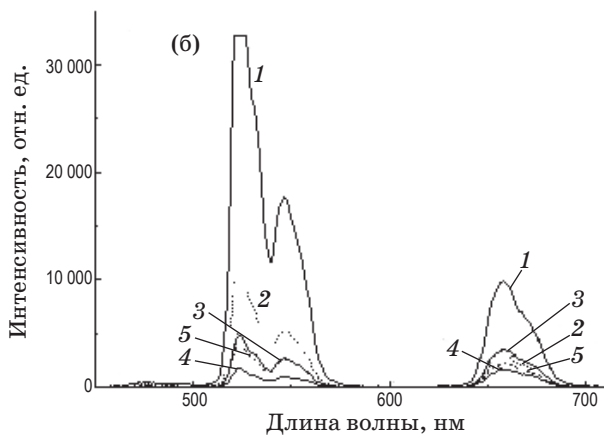
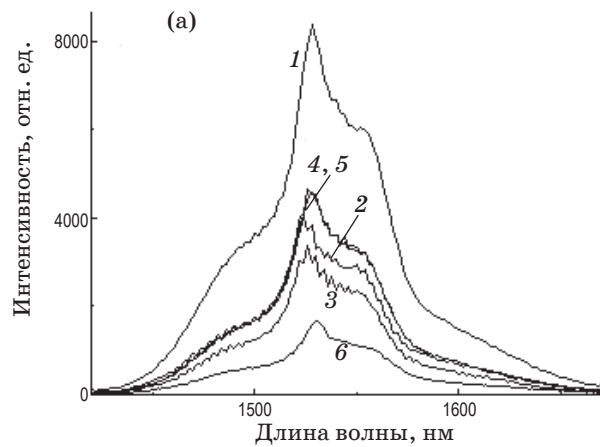
В области данных длин волн у ионов  $\text{Er}^{3+}$  также имеется полоса поглощения, вызванная переходами  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ . Однако поперечное сечение поглощения и концентрация ионов эрбия намного ниже, чем поперечное сечение поглощения и концентрация ионов иттербия, и у образцов, содержащих  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ , вклад  $\text{Er}^{3+}$  в общее поглощение в области длины волны 0,95 мкм пренебрежимо мал по сравнению с вкладом  $\text{Yb}^{3+}$  (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  $\text{Er}^{3+}$  (рис. 2а).

Обработка исходных стекол при температурах 770–800 °С приводит к изменению формы, положения и интенсивности полос поглощения ионов  $\text{Yb}^{3+}$  – большому 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. Особенно сильное уменьшение интенсивности полос поглощения ионов  $\text{Yb}^{3+}$  при сохранении их формы наблюдается после термообработки стекол при 900 °С, 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 стеклокерамик 5- $\text{Yb}$  и 6- $\text{Yb}$ ). Сходная форма полосы поглощения ионов  $\text{Yb}^{3+}$  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  $\text{Er}^{3+}$  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  $\text{Er}^{3+}$ , как и полосы поглощения  $\text{Yb}^{3+}$ , резко падает после термообработки образца при 900 °С (рис. 2а, кривая 3).

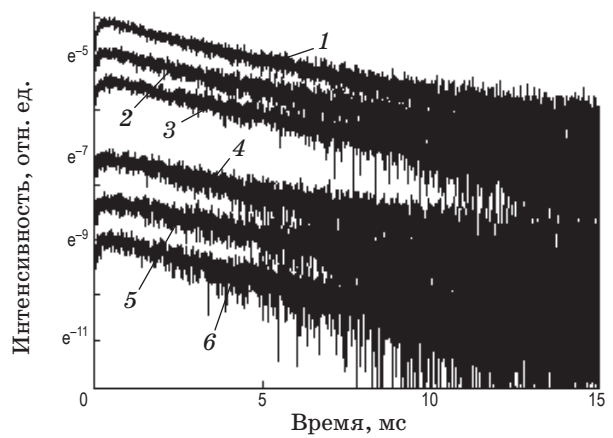
Указанные изменения в спектрах поглощения образцов 1- $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ -6- $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$  можно однозначно связать с формированием кристаллической фазы  $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$  со структурой дефектного флюорита при температурах 770–800 °С (рис. 1а, кривые 2–5) и с последующим появлением элементов упорядоченной пирохлоровой структуры в этой фазе при 900 °С (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 мультиплетта  ${}^2F_{7/2}$  на штарковские подуровни мультиплетта  ${}^2F_{5/2}$ . Обнаруженное в данной работе резкое ослабление интенсивности полос поглощения  $\text{Er}^{3+}$  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  $\text{Yb}^{3+}$  при структурной перестройке  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  в образцах 1- $\text{Yb}$ -6- $\text{Yb}$ , по-видимому, обнаружено впервые в данной работе.

Спектры люминесценции образцов, активированных  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ , 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  $\text{Er}^{3+}$  (рис. 4а). Заметных изменений в положении и форме полосы люминесценции при увеличении температуры термообработки не наблюдается. Формы полос люминесценции исходного стекла и стеклокерамик, полученных обработкой при 770–800 °С, подобны форме полосы люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в аморфной иттербиевотитановой пленке [14]. Интенсивность люминесценции в исходном стекле выше, чем в стеклокерамиках. Это согласуется с уменьшением интенсивности полосы поглощения  $\text{Er}^{3+}$  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- $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ -5- $\text{ErYb}$ ), а затем и разупорядоченного пирохлора (образец



**Рис. 4.** Спектры стоксовой (а) и ап-конверсионной (б) люминесценций образцов, соактивированных оксидами эрбия и иттербия. 1 – исходное стекло. Режимы термообработки стеклокерамики: 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. Длина волны возбуждения – 962 нм.

6-Ег, 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  $\text{Er}^{3+}$  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 б, табл. 1).



**Рис. 5.** Кинетика затухания люминесценции  $\text{Er}^{3+}$  на  $\lambda = 1,53$  мкм в стекле (1) и стеклокерамиках (2–6) литиевоалюмосиликатной системы. 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.

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

№ образца	Режим термообработки, (°С)/время (ч)	$\tau_{\text{Er}}$ , мс	$(\tau_{\text{Yb}})_{\text{эф}}$ , мкс	$(\tau_{\text{Yb}})^*$ , мкс	$(\tau_{\text{Yb}})_{\text{рад}}$ , мс	$\eta$ , %
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	—

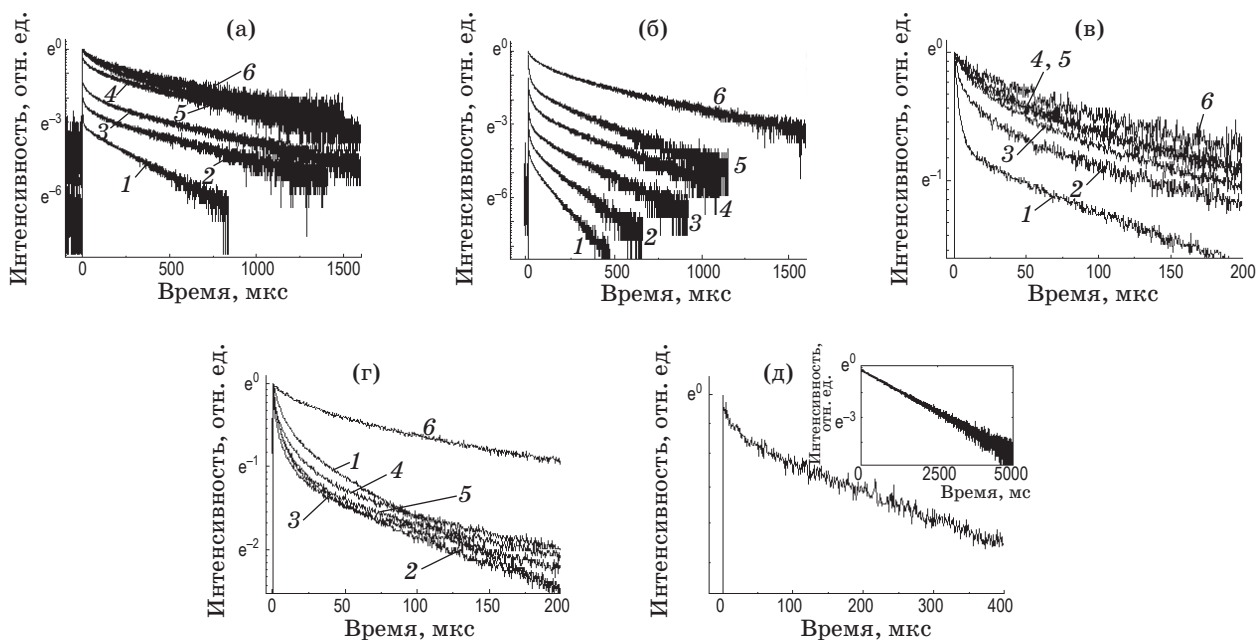
ной системе, в которой каждая из фаз (и остаточное стекло, и кристаллическая фаза) содержат ионы эрбия, трудно было бы ожидать моноэкспоненциального характера затухания их люминесценции. Однако такой характер затухания может быть связан с тем, что время жизни ионов  $\text{Er}^{3+}$  в состоянии  ${}^4I_{13/2}$ ,  $\tau_{\text{Er}}$ , 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  $\tau_{\text{Er}}$  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 пироклора, полученных по золь-гель технологии [7, 11–13].

Радиационное время жизни  $(\tau_{\text{Er}})_{\text{рад}}$  (время жизни в случае, когда единственным механизмом опустошения уровня является спонтанная излучательная релаксация) возбужденного состояния  ${}^4I_{13/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ , рассчитанное с помощью теории Джадда–Офелта 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  $\text{Er}^{3+}$ , определенный как отношение времен  $\tau_{\text{Er}}/(\tau_{\text{Er}})_{\text{рад}}$ , можно оценить как  $\varphi = 70\text{--}77\%$  у стекла и стеклокерамик, полученных по разным режимам термообработки и обладающих различными структурами (как флюоритовой, так и структурой разупорядоченного пироклора). Более короткое время затухания люминесценции по сравнению с радиационным временем жизни состояния  ${}^4I_{13/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  обусловлено тушением возбуждения ОН-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 пироклора характеризуются энергией фононов порядка  $700\text{ см}^{-1}$ ).

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





**Рис. 6.** Кинетика затухания люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  на  $\lambda = 1,03$  мкм в стеклах (1) и стеклокерамиках (2–6) литиевоалюмосиликатной системы. 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. Образцы 1–Yb–6–Yb – а, в, образцы 1–Er, Yb–6–Er, Yb – б, г. Начальное затухание люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  на  $\lambda = 1,03$  мкм в Yb-фосфатном лазерном стекле, не содержащем ионов эрбия, – д. Вставка. Кинетика затухания люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  на  $\lambda = 1,03$  мкм в Yb-фосфатном лазерном стекле, не содержащем ионов  $\text{Er}^{3+}$ .

минесценции всех образцов характеризуется немонотонноэкспоненциальной формой с быстрым (20–50 мкс) затуханием на начальной стадии (рис. 6в). Эффективное время затухания люминесценции  $I(t)$  в этих случаях рассчитывалось по формуле  $\tau_{\text{эф}} = \int tI(t)dt / \int I(t)dt$ . Значения времен  $(\tau_{\text{Yb}})_{\text{эф}}$  образцов 1–Yb–6–Yb приведены в табл. 2. Время жизни на уровне  ${}^2F_{5/2}$  ионов  $\text{Yb}^{3+}$  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  $\text{Yb}^{3+}$  в состоянии  ${}^2F_{5/2}$ .

Радиационное время жизни  $(\tau_{\text{Yb}})_{\text{рад}}$  возбужденного состояния  ${}^2F_{5/2}$  иона  $\text{Yb}^{3+}$ , 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  $(\tau_{\text{Yb}})_{\text{эф}}$  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  $\text{Yb}^{3+}$ , оцененный как  $\phi = (\tau_{\text{Yb}})_{\text{эф}} / (\tau_{\text{Yb}})_{\text{рад}}$ , заметно меньше 100% и составляет около 30% в исходном стекле 1–Yb и 46% в стеклокерамиках (2–Yb–6–Yb). Такие низкие значения  $\phi$  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  $\text{Yb}^{3+}$  в совокупности с немонотонноэкспоненциальным затуханием их люминесценции характерен для дополнительного канала релаксации, связанного с переносом энергии на другие центры, что позволяет говорить о присутствии в данных материалах некоего тушителя люминесценции. Во всех исследуемых

образцах коэффициент поглощения в области максимума полосы на 2,9 мкм, обусловленной поглощением ОН-групп, не превышал  $1,5 \text{ см}^{-1}$ . Согласно литературным данным, концентрация ОН-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  $\text{Yb}^{3+}$ , приводящий к концентрационному тушению его люминесценции, возможен на различные редкоземельные ионы, в частности, на ионы  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  [2]. Следует отметить, что РЗЭ трудно разделить 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  $\text{Yb}^{3+}$  с длительностью порядка 40 мкс наблюдается и в фосфатном лазерном стекле, не содержащем  $\text{Er}^{3+}$ , состав которого приведен в работе [21] (рис. 6д).

Поскольку в спектрах поглощения исследуемых иттербийсодержащих материалов наличие полос других ионов РЗЭ, кроме  $\text{Yb}^{3+}$ , не наблюдается, то для проверки этого предположения были исследованы спектры ап-конверсионной люминесценции  $\text{Yb}$ -активированных образцов, а также  $\text{Yb}$ -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  $\text{Yb}$ -активированных образцов в области длин волн 475, 539, 654 и 794 нм можно связать с ап-конверсионной люминесценцией  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  и других примесей редкоземельных ионов.

На рис. 6б показаны кинетики затухания люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  на длине волны 1,03 мкм в образцах 1- $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ -6- $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ , т.е. активированных дополнительно ионами  $\text{Er}^{3+}$ . Затухание люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , 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  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , время жизни уровня  ${}^2F_{5/2}$  ионов иттербия  $(\tau_{\text{Yb}}^*)_{\text{эф}}$  сокращается вследствие переноса энергии от ионов  $\text{Yb}^{3+}$

на уровень  ${}^4I_{11/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ . По сокращению времени жизни  $\text{Yb}^{3+}$  при соактивации ионами  $\text{Er}^{3+}$  можно рассчитать эффективность переноса энергии от ионов  $\text{Yb}^{3+}$  к ионам  $\text{Er}^{3+}$  по формуле  $\eta = 1 - (\tau_{\text{Yb}}^*)_{\text{эф}} / (\tau_{\text{Yb}})_{\text{эф}}$ . При этом под эффективностью переноса энергии понимается отношение скорости переноса энергии от ионов  $\text{Yb}^{3+}$  (предполагая ее постоянной величиной) к суммарной скорости всех процессов, опустошающих возбужденное состояние ионов иттербия. Следует отметить, что рассчитываемая таким образом величина  $\eta$  зависит от концентрации активных ионов. Значения времен  $(\tau_{\text{Yb}}^*)_{\text{эф}}$  и эффективности переноса энергии  $\eta$  образцов 1- $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ -6- $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$  приведены в табл. 2.

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

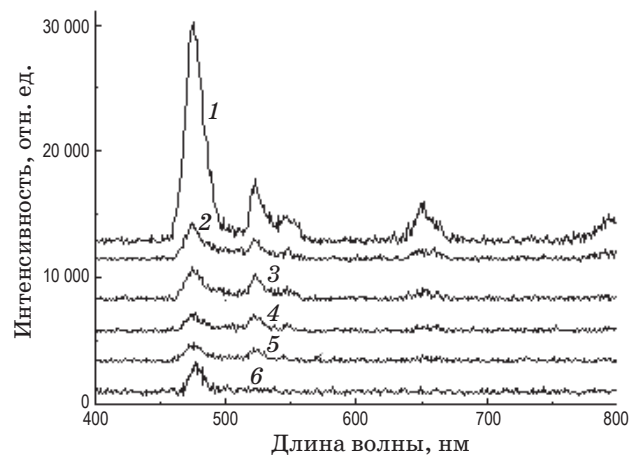


Рис. 7. Спектры ап-конверсионной люминесценции  $\text{Yb}$ -активированных литиевоалюмосиликатных образцов (1–5) и  $\text{Yb}$ -содержащего фосфатного лазерного стекла, состав которого приведен в работе [21], в спектральном диапазоне 400–800 нм. Исходное стекло – 1, остальные термообработаны по режимам: 2 – 770 °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. Длина волны возбуждения – 962 нм.

лучшим иттербий-эрбиевым лазерным кристаллам и стеклам, в частности,  $\eta = 99\%$  у Yb:Er-фосфатного стекла,  $96\%$  у  $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3\text{:Yb,Er}$ ,  $94\%$  –  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{:Yb,Er}$  [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  $\text{Er}^{3+}$ . 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  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2\text{:Yb,Er}$ ,  $57\%$  у  $\text{YVO}_4\text{:Yb,Er}$ ,  $67\%$  –  $\text{GdVO}_4\text{:Yb,Er}$  [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  $\text{Er}^{3+}$  (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  $\text{Yb}^{3+}$ , возбуждение передается ионам  $\text{Er}^{3+}$ , 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 уровни  $^2H_{11/2}$  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 уровней  $^2H_{11/2}$  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  $\text{Er}^{3+}$  происходит, прежде всего, за счет переноса энергии от  $\text{Yb}^{3+}$ , а не поглощения вследствие переходов  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ , так как интенсивность последних существенно слабее поглощения ионов  $\text{Yb}^{3+}$ . При этом интенсивность ап-конверсионной люминесценции зависит от времени жизни  $\text{Er}^{3+}$  на уровне  $^4I_{11/2}$  и возрастает с его увеличением. Однако при росте времени жизни  $\text{Er}^{3+}$  на уровне  $^4I_{11/2}$  будет возрастать и вероятность обратного переноса энергии  $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ . Таким образом, наблюдаемая у исследуемых образцов стеклокерамики тенденция уменьшения интенсивности ап-конверсионной люминесценции при повышении температуры термообработки может быть связана с изменением времени жизни  $\text{Er}^{3+}$  на уровне  $^4I_{11/2}$  вследствие формирования нанокристаллов со структурой флюорита и процессов перестройки их структуры в структуру разупорядоченного пироклора (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 пироклора.

Исследованы спектры поглощения, спектры и кинетика люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , а также ап-конверсионная люминесценция ионов  $\text{Er}^{3+}$  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  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  при формировании ими кристаллических фаз со структурами флюорита и пироклора.

Кристаллизация иттербийсодержащей фазы со структурой флюорита и структурное упорядочение этой фазы приводит к росту времени жизни  $\text{Yb}^{3+}$  на уровне  $^2F_{5/2}$ .

Наибольшей эффективностью переноса энергии от ионов  $\text{Yb}^{3+}$  к ионам  $\text{Er}^{3+}$  ( $\eta = 67\%$ ) характеризуется стеклокерамика со структурой дефектного флюорита, полученная при

самой низкой температуре термообработки, 770 °С.

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  $\text{Er}^{3+}$ , 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  $\text{Er}^{3+}$  составляет 70–77% у стекла

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

Интенсивность ап-конверсионной люминесценции  $\text{Er}^{3+}$  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  $\text{Er}^{3+}$ , 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. *Mobert P.E.-A., Heumann E., Huber G., Chai B.H.T.* Green  $\text{Er}^{3+}:\text{YLiF}_4$  upconversion laser at 551 nm with  $\text{Yb}^{3+}$  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,  $\text{AO}_2$ , 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  $\text{Er}^{3+}$ -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,  $\text{TiO}$  (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  $\text{Yb}^{3+}$  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 Tverdого 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  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{TiO}_2$  // *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. *Дымишиц О.С., Жилин А.* 1983, частное сообщение.
17. *Ершова Л.М., Игнатъев Б.В., Кусалова Л.П., Ломонова Е.Е., Мызина В.И., Татаринцев В.М., Щербаткова Л.Г.* Синтез и исследование физических свойств монокристаллов титанатов редких земель // *Изв. Акад. наук СССР. Сер. Неорг. материалы.* 1977. Т. 13. № 11. P. 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. *Большиков Ф.А., Воронько Ю.К., Попов А.В., Рябочкина П.А., Соболев А.А., Ушаков С.Н., Хромов М.Н.* Спектроскопические свойства кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната, активированного ионами  $\text{Tm}^{3+}$  // *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  $\text{Yb}^{3+}$  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  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  laser materials: crystal growth and characterization // *J. Optoelectronic 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  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  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  $\mu\text{m}$  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:GdVO<sub>4</sub> 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  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  // *JOSA B.* 1998. V. 15. № 3. P. 1205–1212.
27. *Tolstik N.A., Troshin A.E., Kurilchik S.V., Kisel 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  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ : $\text{YVO}_4$  crystal // *Appl. Phys. B.* 2007. V. 86. № 2. P. 275–278.