ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 3. С. 213—221.
DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-213-221

УДК 621.315.592:546.668

Фотолюминесценция $CaGa_2O_4$, активированного редкоземельными ионами Yb^{3+}, Er^{3+}

© *2020 г.* **А. П. Марьин, У. А. Марьина§, В. А. Воробьев, Р. В. Пигулев**

Северо–Кавказский федеральный университет,
ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355017, Россия

Аннотация. Галлат кальция является перспективным материалом для синтеза на его основе люминофоров. Большинство известных фотолюминофоров на основе галлата кальция излучают в видимой области спектра. В тоже время представляют научный интерес люминофоры, излучающие в ИК–диапазоне, которые используются для создания скрытых изображений, маркеров, в качестве фотопреобразователей излучения. Инфракрасные люминофоры на основе галлата кальция изучены мало. Представлены результаты исследования люминесцентных свойств галлата кальция, активированного трехвалентными редкоземельными ионами Yb^{3+} и Er^{3+}. Изучены спектры ИК–люминесценции образцов с одним активатором $Ca_{1-x}Yb_xGa_2O_4$ и $Ca_{1-x}Er_xGa_2O_4$ при возбуждении источниками излучения с длиной волны 940 и 790 нм соответственно. Получена зависимость интенсивности люминесценции образцов от концентрации редкоземельных ионов. При возбуждении двухактиваторного состава $Ca_{1-x-y}Yb_xEr_yGa_2O_4$ полупроводниковым лазерным диодом с длиной волны 940 нм зарегистрирована ИК–люминесценция в областях 980—1100 и 1450—1670 нм. Излучение в этих полосах соответствует электронным переходам в ионах Yb^{3+} и Er^{3+} соответственно. Для полосы люминесценции с максимумом на длине волны 1540 нм измерены спектры возбуждения, максимум интенсивности приходится на длины волн: 930, 941, 970 и 980 нм. Исследована зависимость интенсивности ИК–люминесценции твердого раствора $Ca_{1-x-y}Yb_xEr_yGa_2O_4$ от концентрации ионов Er^{3+}. С увеличением концентрации ионов Er^{3+} в спектрах люминесценции наблюдается перераспределение в интенсивностях полос, принадлежащих ионам Yb^{3+} и Er^{3+}, что указывает на наличии процессов переноса энергии между этими ионами. Исследована кинетика затухания ИК–люминесценции для серий с одним и двумя активаторами: $Ca_{1-x}Yb_xGa_2O_4$, $Ca_{1-x}Er_xGa_2O_4$, $Ca_{1-x-y}Yb_xEr_yGa_2O_4$. Установлено, что затухание люминесценции происходит преимущественно по экспоненциальному закону, что свидетельствует о преобладании внутрицентрового механизма люминесценции в исследуемых структурах. На основании анализа спектров возбуждения и спектров люминесценции экспериментальных образцов сделаны выводы о взаимодействии ионов активаторов Yb^{3+} и Er^{3+} в кристаллической решетке галлата кальция.

Ключевые слова: инфракрасные люминофоры, люминесценция, твердофазный синтез, редкоземельные элементы, галлат кальция

Введение

Галлат кальция является перспективным материалом для синтеза на его основе люминофоров. Он представляет собой широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3,6 эВ [1], которая может изменяться до 3,1 эВ, поскольку галлат кальция непрямозонный полупроводник [1]. Достаточно большая ширина запрещенной зоны делает его оптически прозрачным для люминесцентного излучения [2]. Большинство известных фотолю-

Марьин Александр Петрович — аспирант, кафедра электроники и нанотехнологий, Инженерный институт, ORCID: 000-0001-6586-449X, e–mail: kosmostech@yandex.ru; **Марьина Ульяна Андреевна§** — канд. техн. наук, доцент, кафедра электроники и нанотехнологий, Инженерный институт, ORCID: 0000-0003-4261-4054, e–mail: ulyana-ne@mail.ru; **Воробьев Виктор Андреевич** — доктор техн. наук, профессор, старший научный сотрудник, кафедра электроники и нанотехнологий, Инженерный институт, e–mail: lum@mail.ru; **Пигулев Роман Витальевич** — канд. техн. наук, доцент, и.о. заведующего кафедрой электроники и нанотехнологий, Инженерный институт, e–mail: pigulev_r.v@mail.ru

§ Автор для переписки

минофоров на основе галлата кальция излучают в видимой области спектра [1, 3, 4]. В то же время представляют научный интерес люминофоры, излучающие в ИК–диапазоне. Они используются для создания скрытых изображений, маркеров, в качестве фотопреобразователей излучения, например в солнечных элементах [5—9]. Инфракрасные **(ИК)** люминофоры на основе галлата кальция изучены мало [9—11]. Проведенные нами исследования [12] соединения $CaGa_2O_4$: Yb^{3+} показали, что при возбуждении вещества излучением с длиной волны 940 и 980 нм возникает люминесценция в диапазоне длин волн 980—1100 нм, вызванная оптическими переходами электронов в ионах Yb^{3+}.

В последние годы возрос интерес к двухактиваторным люминесцентным составам [13—17], поэтому предметом наших исследований стали твердые растворы на основе галлата кальция, активированные ионами Yb^{3+} и Er^{3+}. Как известно, ионы Er^{3+} имеют характерную полосу люминесценции в области 1550 нм [18]. При совместном легировании с ионами Yb^{3+} возможно увеличение интенсивности люминесценции в этой полосе за счет дополнительной передачи энергии от ионов Yb^{3+} к ионам Er^{3+} [19]. Излучение в этом диапазоне представляет практический интерес, поскольку в большинстве современных оптических линий реализована передача информации на длине волны 1550 нм. Такое излучение практически не поглощается материалом волновода и передается с наименьшими потерями на большие расстояния. Основной задачей исследования было синтезировать люминесцентные составы $Ca_{1-x}Yb_xGa_2O_4$, $Ca_{1-x}Er_xGa_2O_4$, $Ca_{1-x-y}Yb_xEr_yGa_2O_4$ и изучить их спектральные характеристики, а затем, опираясь на полученные данные, сделать выводы о механизме взаимодействия ионов Yb^{3+} и Er^{3+} в решетке $CaGa_2O_4$.

Образцы и методы исследования

Синтез экспериментальных образцов проводился на воздухе твердофазным способом при температуре 1250 °C в течение 18 ч. В качестве исходных компонентов использовали особо чистые реактивы: карбонат кальция $CaCO_3$ (ТУ 6–09–895–77) и оксид галлия Ga_2O_3 (ТУ–6–09–3777–80), которые смешивали в сухом виде в стехиометрическом соотношении 1:1. Затем в шихту добавляли растворы нитратов редкоземельных элементов $Yb(NO_3)_3$ и $Er(NO_3)_3$, тщательно перемешивали и ставили пасту в сушильный шкаф на 2 ч при температуре 150 °C. После сушки шихту просеивали через сито № 100, засыпали в алундовые тигли и помещали в высокотемпературную печь для термообработки. После прокалки тигли постепенно охлаждали на воздухе до комнатной температуры, затем образцы извлекали из тиглей, размалывали в керамической ступке до порошкообразного состояния и просеивали через сито № 100.

В матрицах $Ca_{1-x}Yb_xGa_2O_4$ и $Ca_{1-x}Er_xGa_2O_4$ концентрации ионов активаторов Yb^{3+} и Er^{3+} изменялись от 0,1 до 5 % (мол.). В двухактиваторных составах $Ca_{1-x-y}Yb_xEr_yGa_2O_4$ концентрация ионов Yb^{3+} не изменялась в пределах серии и составила в первой серии 0,5 % (мол.), во второй — 1 % (мол.). Концентрация ионов Er^{3+} составила: 0,01, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1, 2 и 5 % (мол.) в каждой серии.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгеновской дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре «ДИФРЕЙ 401» (CuK_α–излучение, Ni–фильтр).

Для исследования спектров люминесценции использовали монохроматор МДР–204. Перед началом измерений образцы наносили на поверхность кювет из нержавеющей стали диаметром 20 мм. После этого кюветы помещали в камеру монохроматора и снимали спектры люминесценции исследуемых составов в диапазоне от 400 до 2100 нм. Спектры люминесценции в видимой и ИК–области снимали при возбуждении вещества полупроводниковыми лазерными диодами с длиной волны 790 и 940 нм. Длину волны возбуждающего излучения выбирали на основании результатов анализа данных о спектрах возбуждения люминесценции исследуемых образцов.

В качестве приемников люминесцентного излучения использовали фотоприемное устройство **(ФПУ)** (PbS). Кинетику затухания люминесценции в области 900—2100 нм исследовали с использованием монохроматора МДР–204 и фотоприемного устройства для приема и регистрации ИК–излучения ФПУ–2. Возбуждение осуществляли ИК–светодиодами с длиной волны 790 и 940 нм и длительностью импульса 10—50 мс. Регистрацию оптических сигналов осуществляли фотоприемным устройством ФПУ–2, состоящим из фоточувствительного элемента и операционного усилителя.

Выходные данные с регистрирующих устройств поступали на персональный компьютер и обрабатывались в программах «Monochromator» и «Advanced Grapher 2.2» [20].

Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что основные дифракционные максимумы принадлежат кристаллической фазе галлата кальция $CaGa_2O_4$ (PDF–140143). Элементарная ячейка имеет орторомбическое строение с параметрами a = 0,773, b = = 0,914, c = 1,036 нм, пространственная группа $Pna2_1$ ($C_{2\upsilon}$). Такое кристаллическое строение характерно для α–модификации $CaGa_2O_4$, которая, согласно исследованиям авторов работы [21], формируется при температуре твердофазного синтеза ~1050 °C.

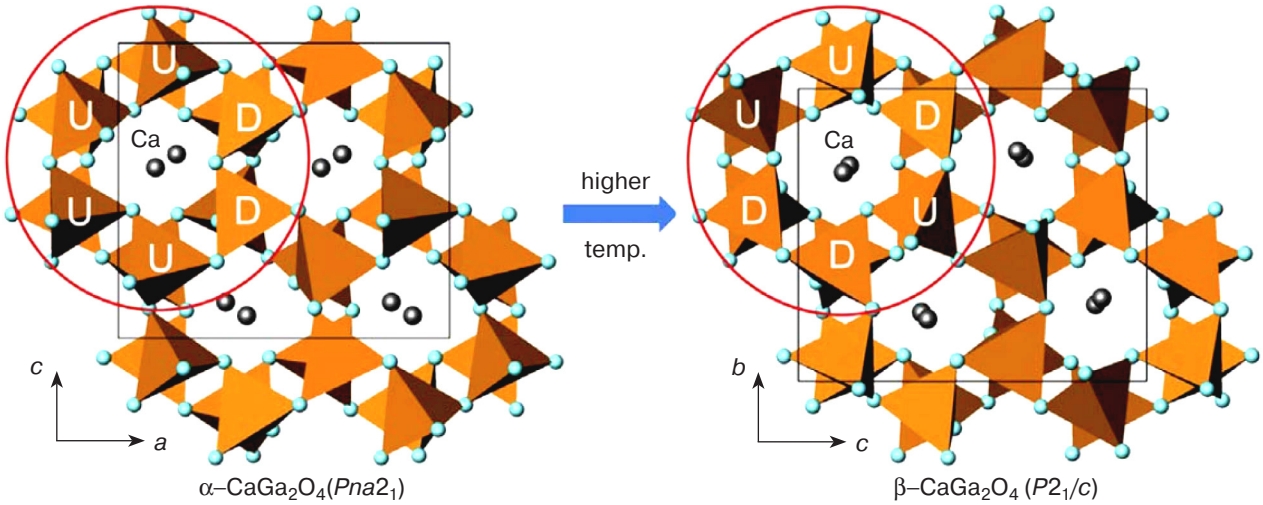

Рис. 1. Спроектированные структурные виды для α–$CaGa_2O_4$ и β–$CaGa_2O_4$ модификаций [13]
Fig. 1. Designed structural views for α–$CaGa_2O_4$ and β–$CaGa_2O_4$ modifications [13]

При более высоких температурах (более 1350 °C), близких к температуре плавления, формируется вторая фаза β–$CaGa_2O_4$. На рис. 1 представлены два возможных структурных вида элементарной ячейки галлата кальция.

Фазы α– и β–$CaGa_2O_4$ кристаллизуются в структуру тридимита с различными ориентациями тетраэдров. В узлах решетки расположены ионы Ca^{2+}, окруженные тетраэдрами GaO_4. Переход от фазы α–$CaGa_2O_4$ к β-$CaGa_2O_4$ сопровождается изменением длины связей Ga—O , в результате 6–членное кольцо вынуждено расширяться, чтобы обеспечить большее пространство для ионов Ca^{2+} в β–$CaGa_2O_4$ модификации [21].

Примеси редкоземельных металлов Yb и Er вводили в структуру галлата кальция в качестве активаторов для создания центров люминесценции. В процессе твердофазного синтеза ионы Yb^{3+} и Er^{3+} (радиусы 0,086 и 0,089 нм соответственно) замещают ионы Ca^{2+} (радиус 0,099 нм) [22] в решетке основания $CaGa_2O_4$. При этом в запрещенной зоне полупроводника формируются примесные уровни трехвалентных ионов, участвующие в процессах возбуждения и излучения люминесценции.

При возбуждении порошковых образцов $Ca_{1-x}Yb_xGa_2O_4$ излучением с длиной волны 940 нм зарегистрирована люминесценция в ИК–диапазоне. На рис. 2 представлены спектр ИК–люминесценции $Ca_{0,995}Yb_{0,005}Ga_2O_4$ при возбуждении излучением с длиной волны 940 нм и зависимость интенсивности люминесценции от концентрации Yb^{3+} для полос с длиной волны 987, 1025 и 1075 нм.

Широкая полоса люминесценции $Ca_{0,995}Yb_{0,005}Ga_2O_4$ в диапазоне 980—1130 нм с максимумами на длинах волн 987, 1025 и 1075 нм соответствует переходам электронов в ионах Yb^{3+} из возбужденных состояний уровня $^2F_{5/2}$ в основное

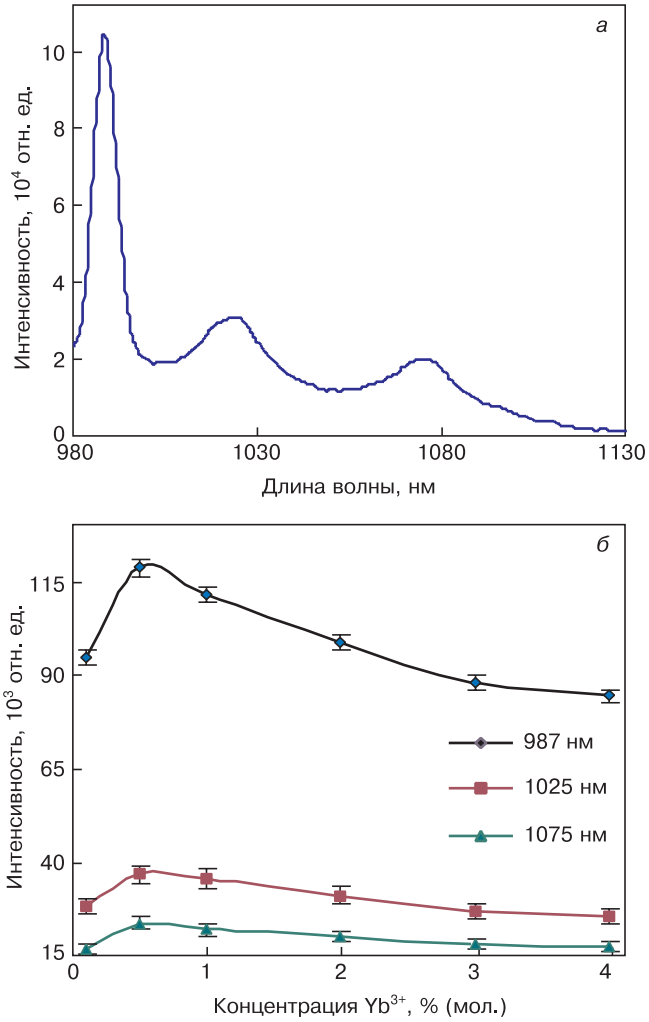

Рис. 2. Спектр ИК–люминесценции $Ca_{0,995}Yb_{0,005}Ga_2O_4$ при возбуждении лазером с длиной волны 940 нм (*а*) и зависимости интенсивности ИК–люминесценции в полосах 987, 1025, 1075 нм от концентрации ионов Yb^{3+} (*б*)

Fig. 2. IR luminescence spectrum of $Ca_{0.995}Yb_{0.005}Ga_2O_4$ upon excitation by a laser with a wavelength of 940 nm (*a*) and the dependence of the IR luminescence intensity in the 987, 1025, 1075 nm bands on the concentration of Yb^{3+} ions (*б*)

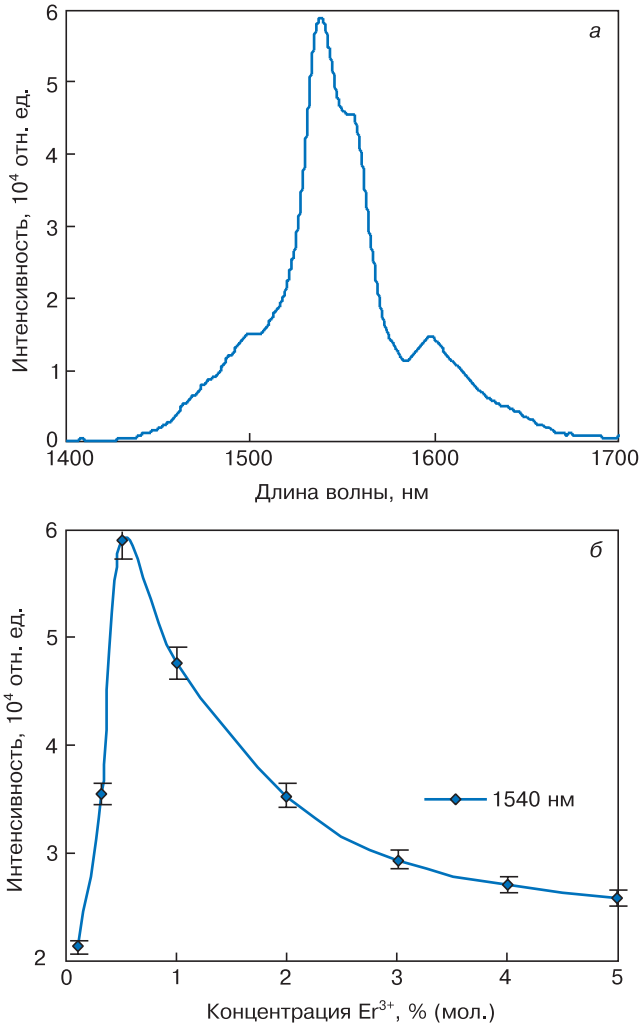

Рис. 3. Спектры ИК–люминесценции $Ca_{0,995}Er_{0,005}Ga_2O_4$ при возбуждении лазером с длиной волны 790 нм (*а*) и зависимость интенсивности ИК–люминесценции в полосе 1540 нм от концентрации Er^3 (*б*)

Fig. 3. IR luminescence spectra of $Ca_{0.995}Er_{0.005}Ga_2O_4$ upon excitation by a laser with a wavelength of 790 nm (*a*) and dependence of the intensity of IR luminescence in the 1540 nm band on the Er^3 concentration (*б*)

состояние уровня $^2F_{7/2}$ (см. рис. 2, *а*) [12]. Анализ концентрационных серий образцов показал, что с ростом концентрации Yb^{3+} интенсивность люминесценции в полосах 987, 1025 и 1075 нм растет до значения 0,5 % (мол.), а затем постепенно падает.

Возбуждение люминесценции образцов $Ca_{1-x}Er_xGa_2O_4$ осуществляли источником излучения с длиной волны 790 нм. Обнаружена люминесценция в диапазоне длин волн 1450—1670 нм с наиболее интенсивным пиком в полосе 1540 нм (рис. 3, *а*). Зависимость интенсивности люминесценции в этой полосе от концентрации активатора представлена на рис. 3, *б*.

Спектр люминесценции $Ca_{0,995}Er_{0,005}Ga_2O_4$ представляет собой широкую полосу с одним явным максимумом на длине волны 1540 нм и тремя неявными максимумами: 1500, 1552 и 1596 нм. Излучение в этой области обусловлено излучательными переходами электронов в ионах Er^{3+} из возбужденного состояния $^4I_{13/2}$ в основное состояние $^4I_{15/2}$ [20]. Расщепление спектральных линий вызвано мультиплетным расщеплением энергетических уровней на подуровни под воздействием кристаллического поля матрицы. Максимальная интенсивность люминесценции соответствует концентрации Er^{3+} 0,5 % (мол.), далее с увеличением концентрации активатора наблюдается ее спад, что может быть вызвано процессами концентрационного тушения.

Для возбуждения люминофора использовали ИК–излучение, энергия квантов которого значительно меньше ширины запрещенной зоны галлата кальция, основание люминофора лишь косвенно влияет на люминесценцию активаторов. Возбуждающее излучение с длиной воны 940 нм (для $Ca_{1-x}Yb_xGa_2O_4$) и 790 нм (для $Ca_{1-x}Er_xGa_2O_4$) вызывает переходы электронов в ионах активатора из основного в возбужденное состояние, при этом

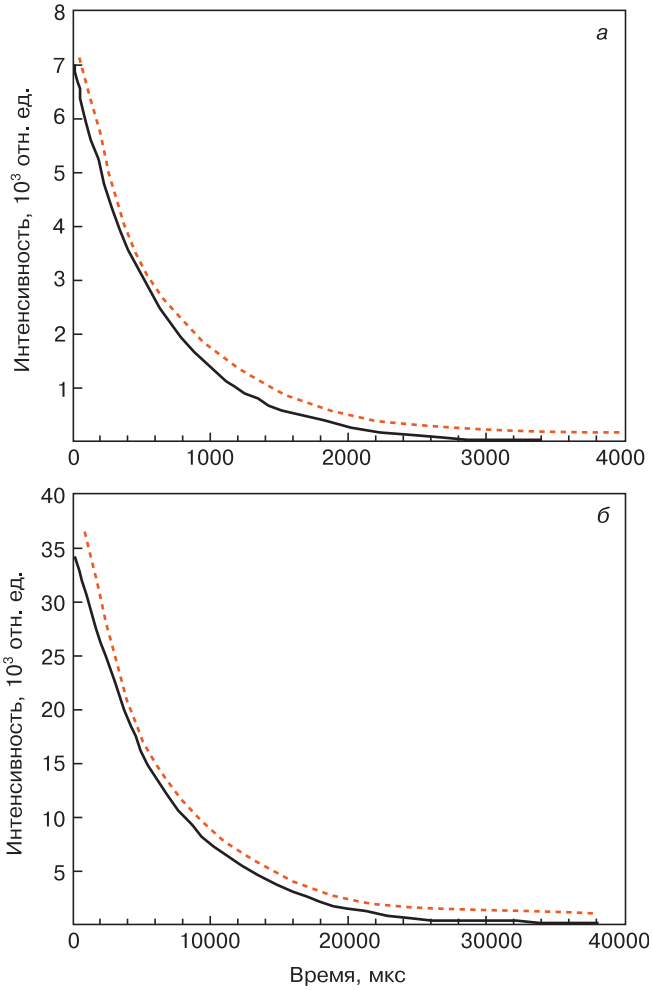

Рис. 4. Кинетика затухания люминесценции образцов: *а* — $Ca_{0,995}Yb_{0,005}Ga_2O_4$ в полосе 985 нм при возбуждении лазером с длиной волны 940 нм; *б* — $Ca_{0,995}Er_{0,005}Ga_2O_4$ в полосе 1540 нм при возбуждении лазером с длиной волны 790 нм. Пунктир — график экспоненты $y = e^x$

Fig. 4. Kinetics of luminescence decay of the samples: (*a*) $Ca_{0,995}Yb_{0,005}Ga_2O_4$ in the 985 nm band when excited by a laser with a wavelength of 940 nm; (*б*) $Ca_{0,995}Er_{0,005}Ga_2O_4$ in the 1540 nm band upon excitation by a laser with a wavelength of 790 nm. Dotted line is exponent graph $y = e^x$

поглощение света не будет вызывать ионизацию центров свечения. Время жизни электронов на возбужденном уровне мало, поэтому они возвращаются в основное состояние и рекомбинируют с дырками, в результате чего выделяются кванты света. Таким образом, механизм излучения в данном случае является внутрицентровым [23, 24]. В этом можно убедиться также, изучив кинетику затухания люминесценции экспериментальных образцов (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что затухание люминесценции образцов $Ca_{0,995}Yb_{0,005}Ga_2O_4$ в полосе 985 нм и $Ca_{0,995}Er_{0,005}Ga_2O_4$ в полосе 1540 нм носит экспоненциальный характер.

В этом случае излучательный переход в каждом центре не зависит от состояния других центров, поэтому доля возбужденных центров, переходящих в основное состояние в единицу времени, остается постоянной. Процесс затухания протекает по экспоненциальному закону:

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \qquad (1)$$

где I — интенсивность люминесценции в момент времени t; I_0 — интенсивность люминесценции в начальный момент после прекращения возбуждения; t — время; τ — время, в течение которого интенсивность уменьшается в e раз.

Анализ кривых затухания люминесценции образцов с различной концентрацией ионов редкоземельных элементов показал, что с ростом концентрации активаторов время жизни центров люминесценции в возбужденном состоянии уменьшается. На рис. 5 представлены зависимости среднего времени жизни центров свечения в возбужденном состоянии от концентрации активаторов в соединениях $Ca_{1-x}Yb_xGa_2O_4$ и $Ca_{1-x}Er_xGa_2O_4$.

С увеличением концентрации активатора в основании люминофора происходит сближение центров люминесценции, увеличивается вероятность концентрационного тушения. В результате этого среднее время жизни центров люминесценции в возбужденном состоянии уменьшается [25].

Получены серии образцов галлата кальция с двумя активаторами $Ca_{1-x-y}Yb_xEr_yGa_2O_4$. Максимальная интенсивность люминесценции в полосе 1450—1670 нм зафиксирована у состава с $Ca_{0,987}Yb_{0,01}Er_{0,003}Ga_2O_4$ (рис. 6, *а*). Для полосы люминесценции с максимумом на длине волны 1540 нм измерен спектр возбуждения, максимум интенсивности приходится на длины волн: 930, 941, 970 и 980 нм (рис. 6, *б*).

В спектре люминесценции зарегистрированы полосы, принадлежащие обоим активаторам, поэтому можно считать, что в исследуемом люминофоре два типа центров люминесценции, которые создаются примесями иттербия и эрбия.

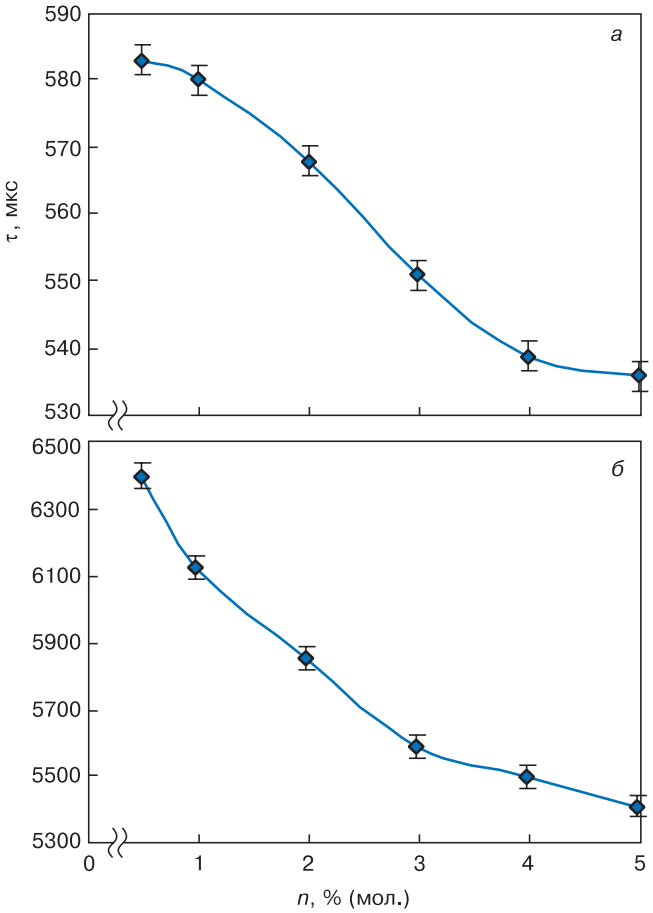

Рис. 5. Зависимости среднего времени жизни τ центра люминесценции от концентрации активатора *n*:
а — $Ca_{1-x}Yb_xGa_2O_4$, полоса излучения 987 нм;
б — $Ca_{1-x}Er_xGa_2O_4$, полоса излучения 1540 нм

Fig. 5. Dependences of the average lifetime τ of the luminescence center on the concentration of the activator *n*:
(*a*) $Ca_{1-x}Yb_xGa_2O_4$, emission band 987 nm;
(*б*) $Ca_{1-x}Er_xGa_2O_4$, emission band 1540 nm

Из литературных данных известно, что в люминофоре с двумя центрами люминесценции возможны такие виды взаимодействия этих центов, как рекомбинационное, реабсорбция, резонансная передача энергии и передача энергии посредством экситонов [25]. Рекомбинационное взаимодействие двух центров люминесценции возможно при участии кристаллической решетки основания, через которую осуществляется перенос зарядов между центрами люминесценции. Нерекомбинационное взаимодействие удаленных друг от друга центров посредством экситонов также осуществляется через кристаллическую решетку. Поскольку в нашем случае возбуждение и излучение происходят непосредственно на уровнях активаторов, то вероятность рекомбинационного и экситонного взаимодействия центров люминесценции через решетку основания минимальна. С учетом того, что уровни активаторов расположены достаточно близко друг к другу, наиболее вероятны явления реабсорбции и резонансной передачи энергии в ионах Yb^{3+} и Er^{3+}. Рассмотрим каждый из этих случаев более подробно.

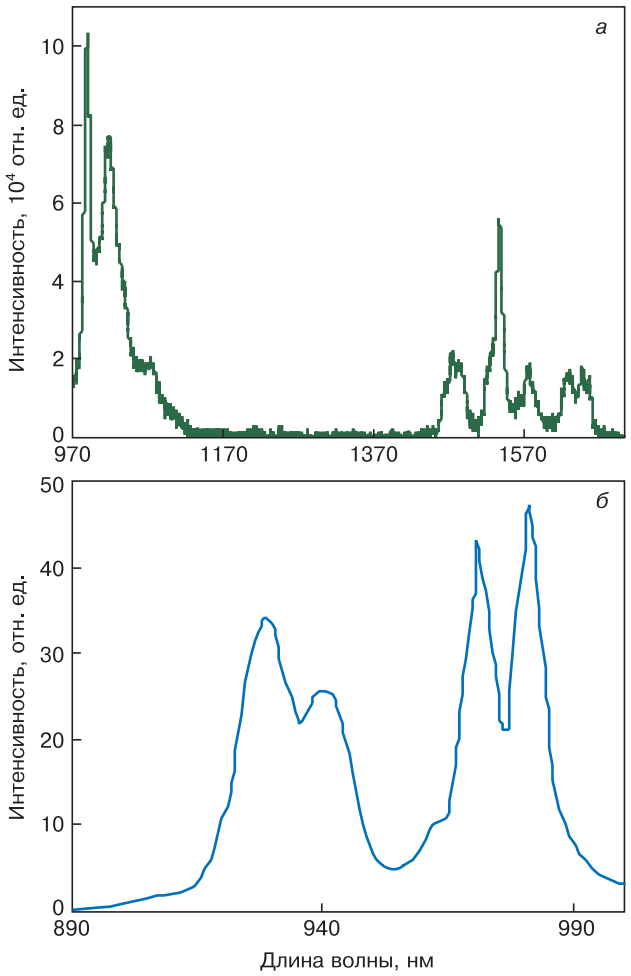

Рис. 6. Спектры ИК–люминесценции $Ca_{0,987}Yb_{0,01}Er_{0,003}Ga_2O_4$ при возбуждении лазером с длиной волны 940 нм (*а*) и $Ca_{0,987}Yb_{0,01}Er_{0,003}Ga_2O_4$ для полосы 1540 нм в диапазоне 890—1000 нм (*б*)

Fig. 6. IR luminescence spectra of $Ca_{0.987}Yb_{0.01}Er_{0.003}Ga_2O_4$ upon excitation by a laser with a wavelength of 940 nm (*a*) and $Ca_{0.987}Yb_{0.01}Er_{0.003}Ga_2O_4$ for the 1540 nm band in the 890—1000 nm range (*б*)

Резонансная передача энергии [26] между ионами активаторов возможна при условии, что они расположены достаточно близко друг к другу и энергия фононов в кристаллической решетке основания не превышает 1,5 от энергетического зазора между возбужденными уровнями редкоземельных ионов. Авторы работы [27] утверждают, что в системе ионов Yb^{3+}—Er^{3+} осуществляется фёрстеровский резонансный перенос энергии [28] (электростатическое взаимодействие без обмена электронами). Это взаимодействие проявляется на расстояниях меньше длины волны, соответствующей энергетическому переходу данной системы.

Реабсорбция — это поглощение одним активатором света люминесценции другого активатора. Реабсорбция возможна, если полосы поглощения этих активаторов перекрываются. Область поглощения ионов Yb^{3+} лежит в пределах 880—1060 нм [29—32], ионы Er^{3+} в ИК–диапазоне поглощают в полосе 950—1000 нм [33, 34].

Таким образом, полосы поглощения этих ионов перекрываются. Для исключения вероятности реабсорбции ионов Yb^{3+} и Er^{3+} в структуре

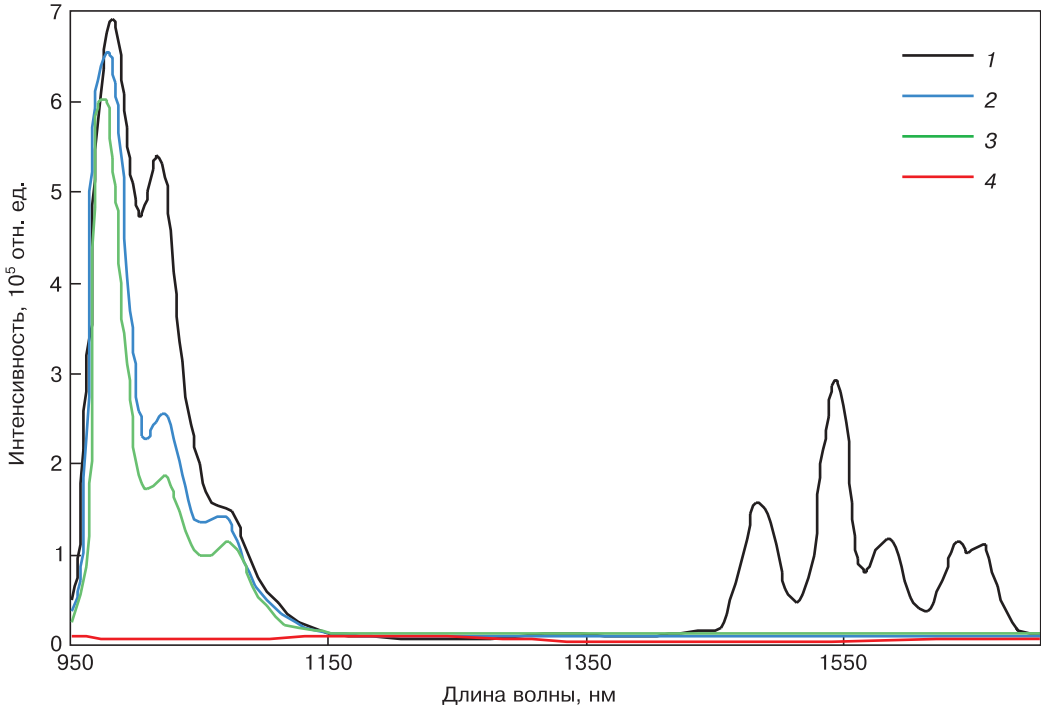

Рис. 7. Спектры люминесценции соединений на основе галлата кальция при возбуждении лазером с длиной волны 940 нм: *1* — $Ca_{0,987}Yb_{0,01}Er_{0,003}Ga_2O_4$; *2* — $Ca_{0,99}Yb_{0,01}Ga_2O_4$; *3* — двухкомпонентная смесь $Ca_{0,99}Yb_{0,01}Ga_2O_4$ и $Ca_{0,997}Er_{0,003}Ga_2O_4$; *4* — $Ca_{0,997}Er_{0,003}Ga_2O_4$

Fig. 7. Luminescence spectra of compounds based on calcium gallate when excited by a laser with a wavelength of 940 nm: (*1*) $Ca_{0.987}Yb_{0.01}Er_{0.003}Ga_2O_4$; (*2*) $Ca_{0.99}Yb_{0.01}Ga_2O_4$; (*3*) two–component mixture of $Ca_{0.99}Yb_{0.01}Ga_2O_4$ and $Ca_{0.997}Er_{0.003}Ga_2O_4$; (*4*) $Ca_{0.997}Er_{0.003}Ga_2O_4$

галлата кальция был проведен следующий эксперимент. В одной прокалке были синтезированы $Ca_{0,987}Yb_{0,01}Er_{0,003}Ga_2O_4$ (максимальная интенсивность люминесценции в полосе 1540 нм) и $Ca_{0,99}Yb_{0,01}Ga_2O_4$, $Ca_{0,997}Er_{0,003}Ga_2O_4$ с теми же концентрациями, что и двухактиваторный состав. Затем отобрали часть образцов $Ca_{0,99}Yb_{0,01}Ga_2O_4$ и $Ca_{0,997}Er_{0,003}Ga_2O_4$ и смешали в равных пропорциях, получив двухкомпонентную смесь. Для возбуждения люминесценции экспериментальных образцов и двухкомпонентной смеси использовали излучение с длиной волны 940 нм. Как известно, ионы Er^{3+} плохо возбуждаются в этом диапазоне [19, 33]. Результаты исследования спектров люминесценции образцов приведены на рис. 7.

Из рис. 7 видно, что при возбуждении образцов излучением с длиной волны 940 нм люминесценция в образце, активированном ионами Er^{3+}, отсутствует. Однако, в спектре образца с двумя активаторами $Ca_{0,987}Yb_{0,01}Er_{0,003}Ga_2O_4$ присутствуют характерные полосы Yb^{3+} и Er^{3+} в диапазонах 980—1100 нм и 1450—1670 нм соответственно. Это указывает на наличие процесса передачи энергии от ионов Yb^{3+} к ионам Er^{3+} [34]. Поскольку в спектре двухкомпонентной смеси нет характерной полосы люминесценции Er^{3+}, можно исключить передачу энергии от ионов Yb^{3+} к ионам Er^{3+} через реабсорбцию. Резонансная передача энергии в двухкомпонентной смеси также невозможна, так как ионы Yb^{3+} и Er^{3+} разделены большим расстоянием и не могут взаимодействовать, как в единой кристаллической решетке. Таким образом, можно сделать вывод, что в исследуемых двухактиваторных составах с общей формулой $Ca_{1-x-y}Yb_xEr_yGa_2O_4$ присутствуют два центра люминесценции с резонансным механизмом взаимодействия.

Заключение

В результате проведенных исследований изучены спектральные характеристики люминофоров на основе $CaGa_2O_4$, активированных редкоземельными ионами Yb^{3+} и Er^{3+}. Максимальная интенсивность люминесценции соединения $Ca_{1-x}Yb_xGa_2O_4$ в области 980—1100 нм наблюдается при концентрации ионов Yb^{3+} 0,5 % (мол.), соединения $Ca_{1-x}Er_xGa_2O_4$ в области 1450—1670 нм — при концентрации ионов Er^{3+} 0,5 % (мол.). Кривые затухания люминесценции в образцах с одним и двумя активаторами имеют экспоненциальный вид, что указывает на внутрицентровой механизм излучения. В спектрах люминесценции $Ca_{1-x-y}Yb_xEr_yGa_2O_4$ присутствуют характерные полосы ионов Yb^{3+} и Er^{3+} с длиной волны 980—1100 и 1450—1670 нм соответственно. С изменением концентрации ионов Er^{3+} наблюдается перераспределение в интенсивности люминесценции характерных полос активаторов. Максимальная интенсивность для полосы 1540 нм соответствует составу $Ca_{0,987}Yb_{0,01}Er_{0,003}Ga_2O_4$. Установлено, что в исследуемой матрице осуществляется резонансная передача энергии между ионами Yb^{3+} и Er^{3+}.

Библиографический список

1. Rai M., Singh S. K., Mishra K., Shankar R., Srivastava R. K., Rai S. B. Eu^{3+}–activated $CaGa_2O_4$ wide band gap (WBG) material for solar blind UV conversion: fluorescence and photo–conductivity performance // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2, N 37. P. 7918—7926. DOI: 10.1039/C4TC00965G
2. Гурвич А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высш. шк., 1982. С. 59—71.
3. Ye D., Hu Z., Zhang W., Cui Y., Luo L., Wang Y. Inner energy transfer and its influence on luminescence properties of $CaGa_2O_4$:Eu^{3+} reddish emission phosphors // Opt. Mater. 2014. V. 39, Iss. 11. P. 1879—1882. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.04.028
4. Wang S, Chen W., Zhou D., Qiu J., Xu X., Yu X. Long persistent properties of $CaGa_2O_4$:Bi^{3+} at different ambient temperature // Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100, N 8. P. 3514—3521. DOI: 10.1111/jace.14875
5. Пат. 2381048 (РФ). Люминесцентный состав для скрытой маркировки, противопожарная композиция и способ идентификации маркировки противопожарных композиций с использованием люминесцентного состава для скрытой маркировки / Л. Н. Смирнов, В. А. Большухин, Д. Г. Снегирёв, М. Ю. Овсянников, С. В. Баженов, Н. П. Копылов, 2010.
6. Пат. 2546465 (РФ). Признак подлинности в виде люминофора / Т. Гиринг, П. Керстен, У. Магг, Г. Грауфольг, 2015.
7. Поминова Д. В. Ап–конверсионное преобразование лазерного излучения кристаллическими биомаркерами, содержащими ионы Yb^{3+}–Er^{3+}: дис. ... канд. физ.–мат. наук. М., 2017. 124 с.
8. Георгобиани А. Н., Гутан В. Б, Манаширов О. Я. Синтез и исследование ИК–люминесценции Ln_2O_2S:Yb (Ln=Y, La, Gd) при лазерном возбуждении // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2010. № 10. С. 14—22.
9. Rai M., Mishra K., Rai S. B., Paulramasamy M. Tailoring UV–blue sensitization effect in enhancing near infrared emission in X,Yb^{3+}:$CaGa_2O_4$ (X = 0, Eu^{3+}, Bi^{3+}, Cr^{3+}) phosphor for solar energy conversion // Mater. Res. Bull. 2018. V. 105. P. 192—201. DOI: 10.1016/j.materresbull.2018.04.051
10. Rai M., Singh S. K., Morthekai P. Laser–induced excited–state crossover and spectral variation of Cr^{3+} in the high–crystal–field environment of $CaGa_2O_4$ // Opt. Lett. 2016. V. 41, Iss. 15. P. 3635—3638. DOI: 10.1364/OL.41.003635
11. Qin X., Li Y., Zhang R., Ren J., Gecevicius M., Wu Y., Sharafudeen K., Dong G., Zhou S., Ma Z., Qiu J. Hybrid coordination–network–engineering for bridging cascaded channels to activate long persistent phosphorescence in the second biological window // Sci. Rep. 2016. V. 6, N 1. P. 20275. DOI: 10.1038/srep20275
12. Иконников Д. А. Спектры поглощения, люминесценции и апконверсионные свойства редкоземельных ионов в боратах, фторидах и молибдатах: дис. ... канд. физ.–мат. наук. Красноярск, 2018. 133 с.
13. Baklanova Y. V., Enyashin A. N., Maksimova L. G., Tyutyunnik A. P. Sensitized IR luminescence in $Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$: Nd^{3+}, Ho^{3+} under 808 nm laser excitation // Ceramics International. 2018. V. 44. P. 6959—6967. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.01.128
14. Hu M., Wang Y., Zhu Z., You Z., Li J., Yu C. Investigation of mid–IR luminescence properties in Dy^{3+}/Tm^{3+}–codoped LaF_3 single crystals // J. Luminescence. 2019. V. 207. P. 226—230. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.11.027
15. David P. S., Panigrahi P., Nagarajan G. S. Enhanced near IR downconversion luminescence in Eu^{3+}–Yb^{3+} co–doped V activated ZnO host: An effort towards efficiency enhancement in Si–Solar cells // Mater. Lett. 2019. V. 249. P. 9—12. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.03.046
16. Марьина У. А., Марьин А. П., Воробьев В.А. Синтез и исследование люминесцентных свойств $CaSnO_3$:Yb^{3+},RE^{3+} (RE = Er, Ho,Tm) // Вестник Северо–Кавказского федерального университета. 2017. № 2 (59). С. 21—26.
17. Марьина У. А., Воробьев В. А., Марьин А. П., Пигулев Р. В. Исследование люминесценции станната кальция $CaSnO_3$:Yb^{3+},Er^{3+},Ho^{3+} в области 2000 нм при ИК–возбуждении // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2019. №. 5. С. 413—419.

18. Марьина У. А., Воробьев В. А., Марьин А. П. Синтез системы $CaSnO_3$:Yb^{3+},Er^{3+},Ho^{3+} и исследование ее люминесцентных свойств при ИК–возбуждении // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 1. С. 43—48. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-45-50

19. Марьина У. А. Разработка технологии синтеза и исследование люминофоров на основе $CaSnO_3$, $BaSnO_3$, $SrSnO_3$, активированных редкоземельными ионами: дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск, 2018. 184 с.

20. Jiang F., Jiang P., Yue M., Gao W., Cong R., Yang T. Temperature–induced phase transitions for stuffed tridymites $SrGa_2O_4$ and $CaGa_2O_4$ // J. Solid State Chem. 2017. V. 254. P. 195—199. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.07.024

21. Ahrens L. H. The use of ionization potentials. Part l. Ionic radii of the elements // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1952. V. 2, N 3. P. 155—169. DOI: 10.1016/0016-7037(52)90004-5

22. Mar'ina U. A., Vorob'ev V. A., Mar'in A. P. IR luminescence of $CaGa_2O_4$:Yb^{3+} excited by 940 and 980 nm radiation // Mod. Electron. Mater. 2020. V. 6, N 1. P. 31—36. DOI: 10.3897/j.moem.6.1.55165

23. Горобец Б. С., Рогожин Б. С. Спектры люминесценции минералов: справочник. М.: Изд–во ВИМС, 2001. 316 с.

24. Казанкин О. Н., Марковский Л. Я., Миронов И. А., Пекерман Ф. М., Петошина Л. Н. Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975. 192 с.

25. Фок М. В. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1964. 284 с.

26. Шендрик Р. Ю. Механизмы переноса возбуждения в кристаллах щелочно–земельных фторидов, активированных ионами церия и празеодима: дис. ... канд. физ.–мат. наук. Иркутск, 2011. 147 с.

27. Налбантов Н. Н. Исследование энергетических характеристик градиентных лазерных кристаллов с двойным легированием. Краснодар: ФГБОУ ВПО «КубГУ», 2014. 46 с.

28. Medintz I., Hildebrandt N. FRET – Förster Resonance Energy Transfer: From Theory to Applications. John Wiley & Sons, Inc., 2013. 816 p. DOI:10.1002/9783527656028

29. Guzik M., Tomaszewicz E., Guyot Y., Legendziewicz J., Boulon G. Spectroscopic properties, concentration quenching and Yb^{3+} site occupations in vacancied scheelite–type molybdates // J. Luminescence. 2016. V. 169. P. 755—764. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.02.043

30. Guzik M., Bieza M., Tomaszewicz E., Guyot Y., Boulon G. Research on the Yb^{3+} ion activated cubic molybdates and molybdato–tungstates for optical transparent ceramics // Quantum Nano–Photonics. 2017. Ch. 17. P. 315—354. DOI: 10.1007/978-94-024-1544-5_17

31. Jiang C., Song P. Spectral Properties of Ytterbium–Doped Glasses. In: Nonlinear–Emission Photonic Glass Fiber and Waveguide Devices. Cambrige: Cambrige University Press, 2019. P. 16—64. DOI: 10.1017/9781108290074.004

32. Klimin S. A., Popova M. N., Chukalina E. P., Malkin B. Z., Zakirov A. R., Antic–Fidancev E., Goldne Ph., Aschehoug P., Dhalenne G. Stark structure of the Yb^{3+} ion levels in $(Yb_xY_{1-x})_2Ti_2O_7$ and the crystal field in rare–earth titanates with a pyrochlore structurex // Phys. Solid State. 2005. V. 47, N 8. P. 1425—1430. DOI: 10.1134/1.2014481

33. Shimin L., Gaoling Z., Yang L., Hao Y., Jianxun W., Gaorong H. Optical absorption and emission properties of Er^{3+} doped mixed alkali borosilicate glasses // Opt. Mater. 2008. V. 30. P. 1393—1398. DOI: 10.1016/j.optmat.2007.08.002

34. Strohhofer C., Polman A. Absorption and emission spectroscopy in Er^{3+}–Yb^{3+} doped aluminum oxide waveguides // Opt. Mater. 2003. V. 21. P. 705—712. DOI: 10.1016/s0925-3467(02)00056-3

Статья поступила в редакцию 29 июня 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 3, pp. 213—221. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-213-221

Kinetics of luminescence calcium gallate activated by Yb^{3+}, Er^{3+} ions

A. P. Mar'in[1], U. A. Mar'ina[1,§], V. A. Vorob'ev[1], R. V. Pigulev[1]

[1] ***North–Caucasus Federal University,***
1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russia

Abstract. The paper presents the results of a study of the luminescent properties of calcium gallate activated by trivalent rare earth ions Yb^{3+} and Er^{3+}. IR luminescence spectra of samples with a single activator $Ca_{1-x}Yb_xGa_2O_4$, $Ca_{1-x}Er_xGa_2O_4$ were studied when excited by radiation sources with a wavelength of 940 and 790 nm, respectively. The dependence of the luminescence intensity of samples on the concentration of rare earth ions is obtained. When the two–activator composition of $Ca_{1-x-y}Yb_xEr_yGa_2O_4$ is excited by a semiconductor laser diode with a wavelength of 940 nm, IR luminescence is registered in the regions of 980–1100 nm and 1450–1670 nm. The radiation in these bands corresponds to electronic transitions in Yb^{3+} and Er^{3+} ions, respectively. For a luminescence band with a maximum at a wavelength of 1540 nm, the excitation spectra were measured, the maximum intensity is at the wavelengths: 930, 941, 970, 980 nm. The dependence of the IR luminescence intensity of a solid solution of $Ca_{1-x-y}Yb_xEr_yGa_2O_4$ on the concentration of Er^{3+} ions was studied. With an increase in the concentration of Er^{3+} ions in the luminescence spectra, there is a redistribution in the intensity of the bands belonging to Yb^{3+} and Er^{3+} ions, which indicates the presence of energy transfer processes between these ions. The kinetics of IR luminescence attenuation was studied for series with one and two activators: $Ca_{1-x}Yb_xGa_2O_4$, $Ca_{1-x}Er_xGa_2O_4$, $Ca_{1-x-y}Yb_xEr_yGa_2O_4$. It is established that the luminescence attenuation occurs mainly according to the exponential law, which indicates the predominance of the intracenter luminescence mechanism in the studied structures. Based on the analysis of the excitation and luminescence spectra of experimental samples, conclusions are made about the interaction of Yb^{3+} and Er^{3+} activator ions in the crystal lattice of calcium gallate.

Keywords: infrared (IR) phosphors, luminescence, solid phase synthesis, rare earths, calcium gallate

Information about authors:
Alexandr P. Mar'in[1]: Postgraduate Student, ORCID: 000-0001-6586-449X (kosmostech@yandex.ru); **Ul'ana A. Mar'ina:** Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, ORCID: 0000-0003-4261-4054 (ulyana ne@mail.ru); **Viktor A. Vorob'ev:** Dr. Sci. (Eng.), Professor, Senior Researcher (lum@mail.ru); **Roman V. Pigulev:** Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, Acting Head of the Department (pigulev_r.v@mail.ru)

§ Corresponding author

References

1. Rai M., Singh S. K., Mishra K., Shankar R., Srivastava R. K., Rai S. B. Eu^{3+}–activated $CaGa_2O_4$ wide band gap (WBG) material for solar blind UV conversion: fluorescence and photo–conductivity performance. *J. Materials Chemistry C*, 2014, vol. 2, no. 37, pp. 7918—7926. DOI: 10.1039/C4TC00965G

2. Gurvich A. M. *Vvedenie v fizicheskuyu khimiyu kristallofosforov* [Introduction to physical chemistry of crystalline phosphors]. Moscow: Vysshaya shkola, 1982, pp. 59–71. (In Russ.)

3. Ye D., Hu Z., Zhang W., Cui Y., Luo L., Wang Y. Inner energy transfer and its influence on luminescence properties of $CaGa_2O_4$:Eu^{3+} reddish emission phosphors. *Optical Materials*, 2014, vol. 39, no. 11, pp. 1879—1882. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.04.028

4. Wang S, Chen W., Zhou D., Qiu J., Xu X., Yu X. Long persistent properties of $CaGa_2O_4$:Bi^{3+} at different ambient temperature. *The American Ceramic Society*, 2017, vol. 100, no. 8, pp. 3514—3521. DOI: 10.1111/jace.14875

5. Patent 2381048 (RF). *Lyuminestsentnyi sostav dlya skrytoi markirovki, protivopozharnaya kompozitsiya i sposob identifikatsii markirovki protivopozharnykh kompozitsii s ispol'zovaniem lyuminestsentnogo sostava dlya skrytoi markirovki* [Luminescent composition for hidden marking, fire–fighting composition and a method for identifying marking of fire–prevention compositions using a luminescent composition for hidden marking]. L. N. Smirnov, V. A. Bolsukhin, D. G. Snegirev, M. Yu. Ovsyannikov, S. V. Bazhenov, N. P. Kopylov, 2010.

6. Patent 2546465 (RF). *Priznak podlinnosti v vide lyuminofora* [Sign of authenticity in the form of a phosphor]. T. Giring, P. Kersten, U. Magg, G. Graufol'g, 2015. (In Russ.)

7. Pominova D. V. *Ap–konversionnoe preobrazovanie lazernogo izlucheniya kristallicheskimi biomarkerami, soderzhashchimi iony Yb^{3+}–Er^{3+}* [Up–conversion of laser radiation by crystalline biomarkers containing Yb^{3+}– Er^{3+} ions]: Diss. ... Cand. Sci. (Phys.–Math.)]. Moscow, 2017. 124 p. (In Russ.)

8. Georgobiani A. N., Gutan V. B., Manashirov O. Y. Synthesis and study of IR luminescence of Ln_2O_2S:Yb (Ln = Y, La, Gd) under laser excitation. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, 2010, vol. 37, no. 10, pp. 304—308. DOI: 10.3103/S1068335610100027

9. Rai M., Mishra K., Rai S. B., Paulramasamy M. Tailoring UV–blue sensitization effect in enhancing near infrared emission in X,Yb^{3+}:$CaGa_2O_4$ (X = 0, Eu^{3+}, Bi^{3+}, Cr^{3+}) phosphor for solar energy conversion. *Materials Research Bulletin*, 2018, vol. 105, pp. 192—201. DOI: 10.1016/j.materresbull.2018.04.051

10. Rai M., S. K. Singh, P. Morthekai Laser–induced excited–state crossover and spectral variation of Cr^{3+} in the high–crystal–field environment of $CaGa_2O_4$. *Optics Letters*, 2016, vol. 41, no. 15, pp. 3635—3638. DOI: 10.1364/OL.41.003635

11. Qin X., Li Y., Zhang R., Ren J., Gecevicius M., Wu Y., Sharafudeen K., Dong G., Zhou S., Ma Z., Qiu J. Hybrid coordination–network–engineering for bridging cascaded channels to activate long persistent phosphorescence in the second biological window. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, no. 1, pp. 20275. DOI: 10.1038/srep20275

12. Ikonnikov D. A. *Spektry pogloshcheniya, lyuminestsentsii i apkonversionnye svoistva redkozemel'nykh ionov v boratakh, ftoridakh i molibdatakh* [Absorption spectra, luminescence and upconversion properties of rare earth ions in borates, fluorides and molybdates: Diss. ... Cand. Sci. (Phys.–Math.)]. Krasnoyarsk, 2018, 133 p. (In Russ.)

13. Baklanova Y. V., Enyashin A. N., Maksimova L. G., Tyutyunnik A. P. Sensitized IR luminescence in $Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$:Nd^{3+}, Ho^{3+} under 808 nm laser excitation. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, pp. 6959—6967. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.01.128

14. Hu M., Wang Y., Zhu Z., You Z., Li J., Yu C. Investigation of mid–IR luminescence properties in Dy^{3+}/Tm^{3+}–codoped LaF_3 single crystals. *J. Luminescence*, 2019, vol. 207, pp. 226—230. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.11.027

15. David P. S., Panigrahi P., Nagarajan G. S. Enhanced near IR downconversion luminescence in Eu^{3+}–Yb^{3+} co–doped V activated ZnO host: An effort towards efficiency enhancement in Si–Solar cells. *Materials Letters*, 2019, vol. 249, pp. 9—12. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.03.046

16. Mar'ina U. A., Mar'in A. P., Vorob'ev V. A. Synthesis and study of the luminescent properties of $CaSnO_3$:Yb^{3+}, RE^{3+} (RE = Er, Ho, Tm). *Vestnik Severo–Kavkazskogo federalnogo universiteta = Newsletter of North–Caucasus Federal University*, 2017, no. 2, pp. 21—26 (In Russ.)

17. Mar'ina U. A., Vorob'ev V. A., Mar'in A. P., Pigulev R. V. Investigation of the luminescence of calcium stannate $CaSnO_3$:Yb^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+} in the region of 2000 nm under IR excitation. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki*, 2019, no. 5, pp. 413—419. (In Russ.)

18. Mar'ina U. A., Mar'in A. P., Vorob'ev V. A. Synthesis of the $CaSnO_3$:Yb^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+} system and investigation of its luminescent properties under IR excitation. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2017, vol. 20, no. 1, pp. 43—48. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-45-50

19. Mar'ina U. A. *Razrabotka tekhnologii sinteza i issledovanie lyuminoforov na osnove $CaSnO_3$, $BaSnO_3$, $SrSnO_3$, aktivirovannykh redkozemel'nymi ionami* [Development of synthesis technology and study of phosphors based on $CaSnO_3$, $BaSnO_3$, $SrSnO_3$, activated by rare–earth ions: Diss ... Cand. Sci. (Eng.)]. Novocherkassk, 2018, 184 p. (In Russ.)

20. Jiang F., Jiang P., Yue M., Gao W., Cong R., Yang T. Temperature–induced phase transitions for stuffed tridymites $SrGa_2O_4$ and $CaGa_2O_4$. *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, vol. 254, pp. 195—199. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.07.024

21. Ahrens L. H. The use of ionization potentials. Part l. Ionic radii of the elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1952, vol. 2, no. 3, pp. 155—169. DOI: 10.1016/0016-7037(52)90004-5

22. Mar'ina U. A., Vorob'ev V. A., Mar'in A. P. IR luminescence of $CaGa_2O_4$:Yb^{3+} excited by 940 and 980 nm radiation. *Modern Electronic Materials*, 2020, vol. 6, no. 1, pp. 31—36. DOI: 10.3897/j.moem.6.1.55165

23. Gorobets B. S., Rogozhin B. S. Spektry lyuminestsentsii mineralov [Spectra of luminescence of minerals]. Moscow: Izdatel'skiy dom VIMS, 2001, 316 p. (In Russ.)

24. Kazankin O. N., Markovskii L. Ya., Mironov I. A., Pekerman F. M., Petoshina L. N. *Neorganicheskie lyuminofory* [Inorganic phosphors]. Leningrad: Khimiya, 1975, 192 p. (In Russ.)

25. Fok M. V. *Vvedenie v kinetiku lyuminestsentsii kristallofosforov* [Introduction to the kinetics of luminescence of crystalline phosphors]. Moscow: Nauka, 1964, 284 p. (In Russ.)

26. Shendrick R. Yu. *Mekhanizmy perenosa vozbuzhdeniya v kristallakh shchelochno–zemel'nykh ftoridov, aktivirovannykh ionami tseriya i prazeodima* [Excitation transfer mechanisms in alkaline–earth fluoride crystals activated by cerium and praseodymium ions: Diss. ... Cand. Sci. (Phys.–Math.)]. Irkutsk, 2011, 147 p. (In Russ.)

27. Nalbantov N. N. *Issledovanie energeticheskikh kharakteristik gradientnykh lazernykh kristallov s dvoinym legirovaniem* [Investigation of the energy characteristics of double doped gradient laser crystals]. Krasnodar: FGBOU VPO "KubGU", 2014, 46 p. (In Russ.)

28. Medintz I., Hildebrandt N. FRET – Förster Resonance Energy Transfer: From Theory to Applications. John Wiley & Sons, Inc., 2013, 815 p.

29. Guzik M., Tomaszewicz E., Guyot Y., Legendziewicz J., Boulon G. Spectroscopic properties, concentration quenching and Yb^{3+} site occupations in vacancied scheelite–type molybdates. *Journal of Luminescence*, 2016, vol. 169, pp. 755—764. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.02.043

30. Guzik M., Bieza M., Tomaszewicz E., Guyot Y., Boulon G. Research on the Yb^{3+} ion activated cubic molybdates and molybdato–tungstates for optical transparent ceramics. *Quantum Nano–Photonics*, 2017, ch. 17, pp. 315—354. DOI: 10.1007/978-94-024-1544-5_17

31. Jiang C., Song P. Spectral Properties of Ytterbium-Doped Glasses. In: Nonlinear-Emission Photonic Glass Fiber and Waveguide Devices. Cambrige: Cambrige University Press, 2019, pp. 16—64. DOI: 10.1017/9781108290074.004

32. Klimin S. A., Popova M. N., Chukalina E. P., Malkin B. Z., Zakirov A. R., Antic–Fidancev E., Goldne Ph., Aschehoug P., Dhalenne G. Stark structure of the Yb^{3+} ion levels in $(Yb_xY_{1-x})_2Ti_2O_7$ and the crystal field in rare–earth titanates with a pyrochlore structurex. *Physics of the Solid State*, 2005, vol. 47, no. 8, pp. 1425—1430. DOI: 10.1134/1.2014481

33. Shimin L., Gaoling Z., Yang L., Hao Y., Jianxun W., Gaorong H. Optical absorption and emission properties of Er^{3+} doped mixed alkali borosilicate glasses. *Optical Materials*, 2008, vol. 30, pp. 1393—1398. DOI:10.1016/j.optmat.2007.08.002

34. Strohhofer C., Polman A. Absorption and emission spectroscopy in Er^{3+}–Yb^{3+} doped aluminum oxide waveguides. *Optical Materials*, 2003, vol. 21, pp. 705—712. DOI: 10.1016/s0925-3467(02)00056-3

Received June 29, 2020