

УДК 666.1.535.37

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ОКСИФТОРИДНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO-Y}_2\text{O}_3$ , АКТИВИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ $\text{Er}_2\text{O}_3$ И $\text{Yb}_2\text{O}_3$

© 2022 г. Н. М. Кожевникова\*

Байкальский институт природопользования СО Российской академии наук, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

\*e-mail: nicas@binm.ru

Поступила в редакцию 15.02.2022 г.

После доработки 08.06.2022 г.

Принята к публикации 09.06.2022 г.

Разработаны и синтезированы оксифторидные стекла в системе  $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO-Y}_2\text{O}_3$  при различном соотношении исходных компонентов. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства стекол, активированных оксидами  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . По данным рентгенофазового анализа все образцы рентгеноаморфны, определена температура стеклования ( $t_g$ ). Изучение локальной структуры методом ИК-спектроскопии показало, что стекла независимо от состава содержат сложные полиборатные анионы, образованные  $[\text{BO}_3]$ - и  $[\text{BO}_4]$ -группами, также происходит встраивание висмута в сетку стекла с образованием связей  $\text{Bi-O-Si}$  и сеткообразователей в виде  $[\text{BiO}_6]$ -групп.

**Ключевые слова:** стекла, ИК-спектроскопия, редкоземельные ионы, ап-конверсионные люминофоры

**DOI:** 10.31857/S0002337X22080061

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется развитию физико-химической базы направленного рационального поиска и разработки новых материалов на основе стекол с необходимыми спектрально-люминесцентными свойствами, которые обладают относительно низкими температурами синтеза и позволяют вводить большие концентрации редкоземельных активаторов [1–7]. За последние годы стекла, особенно оксидные и оксифторидные, вызывают повышенный интерес из-за нелинейных оптических свойств, которые важны для создания широкополосных инфракрасных лазеров, устройств оптической памяти, для записи и сохранения информации. Ап-конверсионные люминофоры, преобразующие возбуждающее инфракрасное излучение в видимое на основе оксидных и оксифторидных стекол, нашли практическое применение в солнечных батареях, для получения люминесцирующих покрытий светодиодов и трехмерных многоцветных дисплеев, активных элементов лазеров, для биомедицинской визуализации. Для этих целей используются фториды, оксифториды, оксидные матрицы, легированные редкоземельными элементами (РЗЭ) [1–5]. Система  $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO-Y}_2\text{O}_3$  позволяет получать стекла составов широкого диапазона.

Целью данной работы является получение оксифторидных стекол системы  $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZnO-Y}_2\text{O}_3$  с различным соотношением компонентов, легированных оксидами  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , изучение их физико-химических и спектрально-люминесцентных свойств для использования в качестве ап-конверсионных люминофоров. Сведения об изучении люминесцентных свойств в этой системе в литературе отсутствуют.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Успешное развитие современной техники и технологии во многом обусловлено разработками новых высокоэффективных функциональных материалов, значительная часть которых относится к стеклам, которые играют двойную роль нелинейной и усилительной среды и обладают технологическими преимуществами синтеза [1–15]. Особый интерес с точки зрения создания люминофоров представляют стекла, допированные РЗЭ. Наиболее подходящими матрицами для РЗЭ являются стекла, содержащие оксиды тяжелых металлов, в частности  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [1, 8, 9, 13]. В стеклах полосы поглощения более широкие за счет неоднородного уширения. Оксифторидные стекла сочетают в себе достоинства оксидных стекол (химическую и термическую стабильность) и фторидных (высокие квантовые выходы и широкие

**Таблица 1.** Состав образцов стекол и температура стеклования

Обозначение	Состав, масс. %	$t_g$ , °C
Ст-1	20CaF <sub>2</sub> –12SiO <sub>2</sub> –15B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –15Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –8TiO <sub>2</sub> –10ZnO–8Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –8Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –4Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	525
Ст-2	22CaF <sub>2</sub> –12SiO <sub>2</sub> –13B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –15Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –8TiO <sub>2</sub> –10ZnO–10Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –8Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –2Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	536
Ст-3	18CaF <sub>2</sub> –14SiO <sub>2</sub> –14B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –16Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –8TiO <sub>2</sub> –10ZnO–10Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –9Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –1Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	539

полосы поглощения). Они обладают высокими показателями преломления, высокой плотностью, протяженной областью прозрачности в видимом и ИК-диапазонах [2–6]. Стекла, содержащие B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnO, характеризуются значительными областями стеклообразования, что позволяет варьировать их состав и свойства. Соактивирование стекол ионами висмута Vi<sup>3+</sup> и РЗЭ приводит к увеличению квантового выхода люминесценции за счет перехода энергии с возбужденных уровней Vi<sup>3+</sup> на R<sup>3+</sup> [1, 6, 8, 9, 12].

Оксифторидные боросиликатные стекла имеют каркасную структуру с большим размером пустот, что облегчает зародышеобразование кристаллической фазы и в то же время ограничивает размеры образующихся частиц, что позволяет влиять на свойства люминофора посредством варьирования состава стекол и термообработки [2–6]. Оксифторидные стекла характеризуются широкими областями стеклообразования, уникальными оптическими свойствами и возможностями практического применения в таких областях, как оптика, квантовая электроника, лазерные технологии [2–7, 12–15].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза стекол использовали Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> квалификации “ос. ч.”, а также H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO и CaF<sub>2</sub> “х. ч.” и “ч. д. а.”, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> “ос. ч.” с содержанием основного компонента 99.999%. Исходные реактивы, взятые в соответствующих пропорциях, тщательно перемешивали со спиртом в агатовой ступке до получения однородной гомогенной смеси, просушивали при температуре 100–150°C и плавляли в керамическом тигле при 850–950°C. Плавление проводили в течение 6–8 ч до полной гомогенизации расплава. Охлаждение проводилось инерционно вместе с печью. Синтез стекол в системе CaF<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–ZnO–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводился для трех составов, представленных в табл. 1.

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker AXS с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения в области углов  $2\theta = 10^\circ\text{--}40^\circ$ . Точность определения углов составляла 0.021°. Для идентификации фаз использовали базу данных ICDD 2003 г. Температуру стеклования ( $t_g$ ) определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на синхронных термо-

аналитических комплексах NETZSCH STA 449F1. Навеску (15–20 мг) измельченного образца помещали в специальные платиновые тигли. В качестве эталона использовали пустой платиновый тигель, прокаленный при 1200°C до постоянной массы. Нагрев образцов проводили со скоростью 10°C/мин до температуры 1200°C (точность определения температуры ±1°C).

Структурные особенности полученных стекол изучали методом инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на спектрометре ALPHA (Bruker, Германия) в диапазоне волновых чисел 4000–600 см<sup>-1</sup> с приставкой НПВО (кристалл ZnSe), в области 400–2000 см<sup>-1</sup> исследования проводили на порошках, спрессованных в таблетки с KBr. Отнесение полос в ИК-спектрах к тем или иным структурным элементам кристаллической решетки и локальной структуры стекол осуществляли в соответствии с известными данными [2, 8–11].

Люминесцентные характеристики образцов люминофоров с различной концентрацией оксидов эрбия и иттербия измерены на спектрометре Ocean Optics QE 65000. Для возбуждения люминесценции в ИК-диапазоне использовали InGaAs-лазерный диод,  $\lambda_{\text{возб}} = 977$  нм (0.5 Вт/см<sup>2</sup>). Схема реализации ап-конверсии в системе ионов Yb<sup>3+</sup>–Er<sup>3+</sup> представлена в работах [16, 17]. Энергетический выход ап-конверсионной люминесценции измерен в видимом диапазоне спектра с помощью интегрирующей сферы. Возбуждающее излучение вводилось внутрь сферы и фокусировалось на образце (размер пятна 1 см<sup>2</sup>). Приемником излучения являлся кремниевый фотодатчик TSL237 с диапазоном чувствительности 300–1100 нм. Интенсивность возбуждающего пучка измерялась как с помощью сферы, так и с помощью термпарного измерителя мощности лазерного излучения ИМО-2М. Интенсивность ап-конверсии измеряли через фильтр СЗС25, отсекающий инфракрасное излучение лазера 977 нм. Преобразование показаний TSL237 в мощность излучения осуществлялось с помощью лазера 536 нм через ослабляющий фильтр HC13 с измеренной мощностью. Энергетический выход ап-конверсионной люминесценции ( $B_{en}$ ) определялся как отношение излученной мощности к поглощенной ( $P_{em}/P_{abs}$ ). Поглощенную мощность рассчитывали как разницу между рассеянием от стандартного рассеивающего образца, не содер-

жащего легирующих ионов, и от исследуемого образца. Времена жизни ап-конверсионной люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  определены в люминофоре с максимальным значением  $B_{en} = 0.39\%$  при переходах между уровнями  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (зеленая область спектра) и  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (красная область спектра) с использованием интегрирующей сферы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все образцы синтезированных стекол:  $20\text{CaF}_2-12\text{SiO}_2-15\text{B}_2\text{O}_3-15\text{Bi}_2\text{O}_3-8\text{TiO}_2-10\text{ZnO}-8\text{Y}_2\text{O}_3-8\text{Yb}_2\text{O}_3-4\text{Er}_2\text{O}_3$  (Ст-1),  $22\text{CaF}_2-12\text{SiO}_2-13\text{B}_2\text{O}_3-15\text{Bi}_2\text{O}_3-8\text{TiO}_2-10\text{ZnO}-10\text{Y}_2\text{O}_3-8\text{Yb}_2\text{O}_3-2\text{Er}_2\text{O}_3$  (Ст-2),  $18\text{CaF}_2-14\text{SiO}_2-16\text{B}_2\text{O}_3-14\text{Bi}_2\text{O}_3-8\text{TiO}_2-10\text{ZnO}-10\text{Y}_2\text{O}_3-9\text{Yb}_2\text{O}_3-1\text{Er}_2\text{O}_3$  (Ст-3), в которых оксид  $\text{Y}_2\text{O}_3$  был частично замещен на лазерно-активные оксиды  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , рентгеноаморфны, о чем свидетельствует отсутствие дифракционных пиков и наличие гало шириной  $10^\circ-20^\circ$  (рис. 1). Температура стеклования стекол указана в табл. 1, с увеличением содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaF}_2$  параметр  $t_g$  возрастает.

В ИК-спектрах стекол Ст-1, Ст-2, Ст-3, снятых в диапазоне  $400-2000\text{ см}^{-1}$  (рис. 2), доминирует интенсивная полоса поглощения в области  $800-1100\text{ см}^{-1}$  с максимумом  $896\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям  $\text{Bi}-\text{O}$  в  $[\text{BiO}_6]$ -полиэдрах [9]. Кроме того, в спектрах можно выделить еще три менее интенсивные полосы с максимумами около  $673, 1239, 1353\text{ см}^{-1}$ . Полоса в области  $620-720\text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям  $\text{B}-\text{O}-\text{B}$  в  $[\text{BO}_3]$ -треугольниках, присутствие бора в четверной координации подтверждают полосы с максимумами  $932$  и  $976\text{ см}^{-1}$ . Полоса около  $766\text{ см}^{-1}$  относится к связи  $=\text{B}-\text{O}-\text{B}=\text{}$ , в которой кислородный мостик находится между тригональным и тетрагональным атомами бора [4-6]. Полоса в области  $1200-1500\text{ см}^{-1}$  имеет сложную форму и является суперпозицией двух компонент – полосы поглощения с максимумом  $1239\text{ см}^{-1}$  и линии вблизи  $1320\text{ см}^{-1}$ , первая компонента соответствует асимметричным бор-кислородным колебаниям в  $[\text{BO}_3]$ -треугольниках, вторая –  $\text{Bi}-\text{O}^-$ -валентным колебаниям в  $\text{BiO}_3$ . Полоса с максимумом  $867\text{ см}^{-1}$  относится к симметричным валентным колебаниям в  $[\text{BiO}_6]$ -полиэдрах. Деформационные колебания концевых группировок  $\text{Si}-\text{O}^-$  связаны с полосой около  $818\text{ см}^{-1}$ , колебания связей  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$  в островных группах  $[\text{SiO}_4]$  соответствуют области с максимумом при  $932\text{ см}^{-1}$  [9], к которой также относятся бор-кислородные колебания в тетраэдрах  $[\text{BO}_4]$ . Полосы в области  $450-460\text{ см}^{-1}$  обусловлены деформационными колебаниями

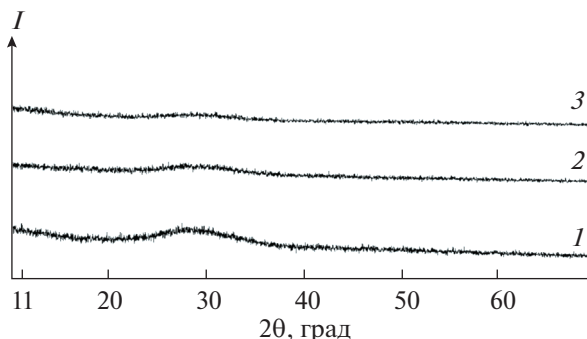


Рис. 1. Рентгенограммы стекол Ст-1 (1), Ст-2 (2), Ст-3 (3).

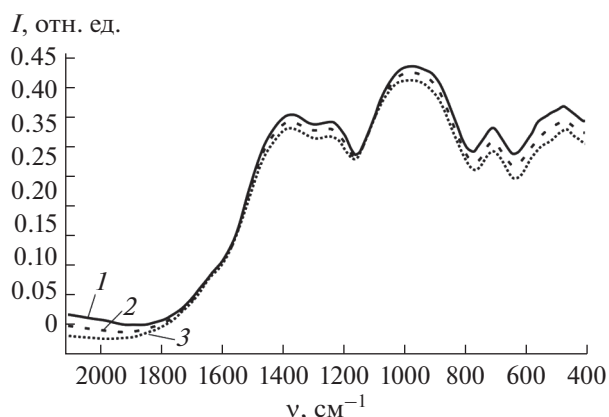
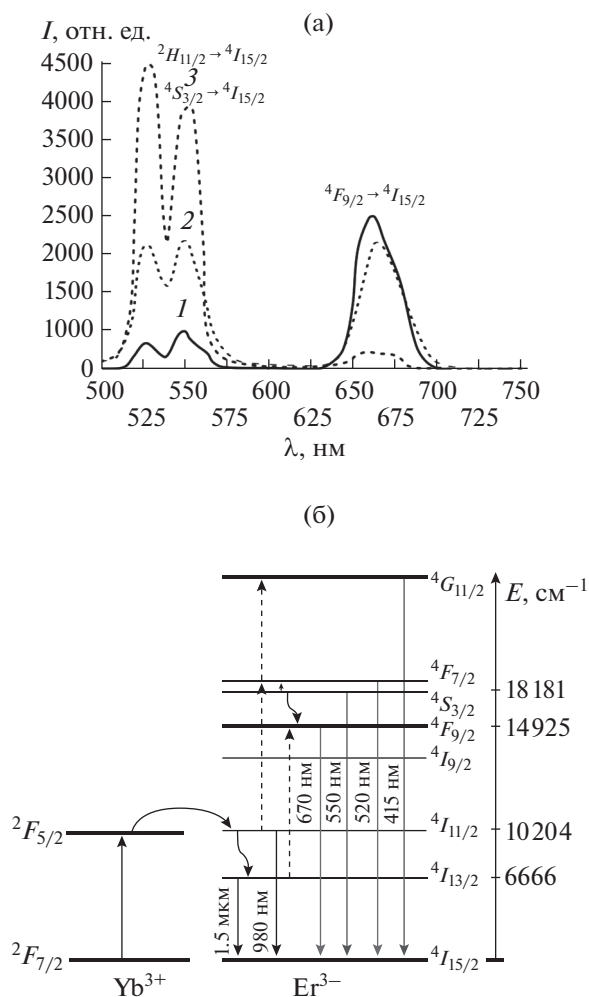


Рис. 2. ИК-спектры стекол Ст-1 (1), Ст-2 (2), Ст-3 (3).

$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -мостиков и колебаниями связей  $\text{Zn}-\text{O}$  [5-7]. Полосы с максимумами  $668$  и  $689\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к колебаниям  $\text{Si}-\text{O}$  и  $\text{Bi}-\text{O}$  в  $\text{BiO}_3$ -пирамидах, полосы около  $545\text{ см}^{-1}$  принадлежат колебаниям связей  $\text{Ca}-\text{F}$  [8-11]. Анализ ИК-спектров полученных стекол показал, что основное состояние ионов висмута в системах – октаэдрическое с образованием групп  $[\text{BiO}_6]$ , тогда заряд ионов висмута –  $\text{Bi}^{3+}$ . Это позволяет предположить, что  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  выступает в качестве стеклообразующего оксида с формированием висмутатной структурной сетки из деформированных октаэдрических групп  $[\text{BiO}_6]$  и происходит образование  $\text{Bi}-\text{O}-\text{Si}$ -связей. Стекла независимо от состава содержат сложные полиборатные анионы, образованные  $[\text{BO}_3]$ - и  $[\text{BO}_4]$ -группами, происходит встраивание висмута в сетку стекла с образованием связей  $\text{Bi}-\text{O}-\text{Si}$  и сеткообразователей в виде  $[\text{BiO}_6]$ -групп [5].

В [18, 19] ап-конверсионной люминесценцией принято называть люминесценцию, которая приводит к образованию кванта света с большей энергией, чем энергия кванта возбуждения. Ап-конверсионная люминесценция в ионах РЗЭ возни-

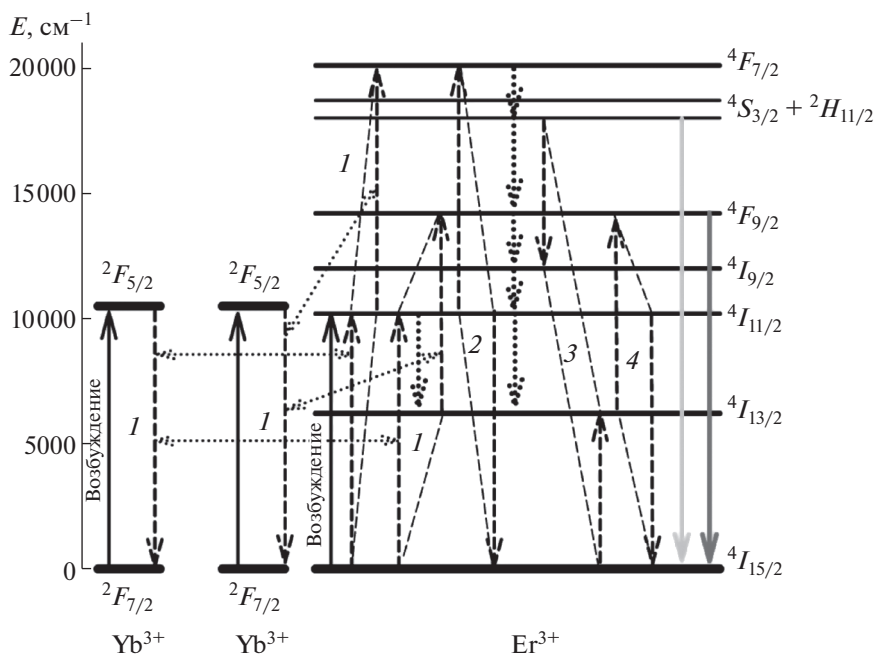


**Рис. 3.** Спектры люминесценции образцов люминофоров на основе оксифторидных стекол Ст-1 (1), Ст-2 (2), Ст-3 (3) с разной концентрацией ионов активаторов (а) и схема реализации ап-конверсии в системе  $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  по данным [16] (б).

кает в результате процессов, протекающих как внутри одного иона, так и благодаря кооперативным межионным взаимодействиям с суммированием энергии. Ионы иттербия-донора обладают высоким эффективным сечением поглощения в ИК-области. Энергетические состояния эрбия-акцептора обладают длительным временем жизни, поэтому ион-донор может безызлучательно передать на долгоживущее состояние акцептора сразу несколько поглощенных фотонов, что приведет к увеличению энергии возбужденного метастабильного состояния и, соответственно, уменьшению длины волны люминесценции. Происхождение наблюдаемых полос при возбуждении ( $\lambda_{\text{возб}} = 977 \text{ нм}$ ) в спектрах ап-конверсионной люминесценции могут быть объяснены следующим образом (рис. 3). После двухстадийного последовательного возбуждения ионов  $\text{Er}^{3+}$  до уровня  $4F_{7/2}$  в

результате безызлучательных релаксаций происходит заселение возбужденных уровней  $2H_{11/2}$ ,  $4S_{3/2}$ ,  $4F_{9/2}$ ,  $4I_{9/2}$ , что приводит к ап-конверсионной люминесценции в области 500–700 нм [2, 3, 18–20]. Спектры люминесценции обладают средней полосой излучения при 525 нм, интенсивной полосой излучения при 550 нм в зеленой области и средней полосой излучения при 663 нм в красной области спектра. Полосы излучения при 525 и 550 нм в зеленой области спектра соответствуют переходам  $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  и  $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  в ионах  $\text{Er}^{3+}$ , а излучение при 663 нм в красной области спектра связано с переходом  $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ . Ионы-активаторы  $\text{Er}^{3+}$  являются центрами люминесценции люминофора, а сенсбилизирующее действие ионов  $\text{Yb}^{3+}$  увеличивает интенсивность ап-конверсионной люминесценции благодаря эффективной передаче энергии от  $\text{Yb}^{3+}$  к  $\text{Er}^{3+}$  и более высокому коэффициенту поглощения иттербия по сравнению с эрбием. Вследствие низкой заселенности уровня  $4F_{9/2}$  наиболее вероятным каналом возбуждения является заселение вышележащих уровней из более заселенного  $4S_{3/2}$  через перенос энергии от иона  $\text{Yb}^{3+}$  с последующим распадом этих высоколежащих уровней в  $2H_{9/2}$  [13, 14]. При переходе с высоколежащих уровней энергии может происходить видимая люминесценция. Более высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов  $\text{Yb}^{3+} : \text{Er}^{3+}$ , равным 9 : 1, другие отношения концентраций ионов иттербия и эрбия не являются оптимальными. Высокое содержание ионов иттербия и низкое содержание ионов эрбия способствуют повышению интенсивности ап-конверсионной люминесценции, что обусловлено эффективным переносом энергии от иона иттербия к иону эрбия. Экспериментальные значения для энергетического выхода ( $B_{\text{en}}$ ) составляют для Ст-1 0.17%, Ст-2 0.21%, Ст-3 0.39%. Времена жизни ап-конверсионной люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в люминофоре с максимальным значением  $B_{\text{en}} = 0.39\%$  при переходах  $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  и  $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  (зеленая область спектра) и  $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  (красная область спектра) составили  $51 \pm 5$  и  $22 \pm 3$  мкс. На рис. 4 [20] приведена схема энергетических уровней  $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  и указаны основные процессы кооперативного межионного взаимодействия с суммированием энергии, которые могут приводить к заселению уровней  $2H_{11/2} + 4S_{3/2}$  и  $4F_{9/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ .

Наиболее эффективными механизмами заселения вышележащих электронных уровней  $2H_{11/2} + 4S_{3/2}$  и  $4F_{9/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  в исследуемых материалах могут быть нелинейные ап-конверсионные механизмы 1 (рис. 4), в результате которых энергия двух возбужденных ионов  $\text{Yb}^{3+}$  передается одному иону  $\text{Er}^{3+}$ , находящемуся в основном состо-



**Рис. 4.** Схема энергетических уровней и основные безызлучательные кооперативные процессы между ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  по данным [20]: 1 –  $2 \times ({}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+})) + ({}^4I_{15/2} - {}^4I_{11/2}, {}^4I_{11/2} - {}^4F_{7/2}) / ({}^4I_{15/2} - {}^4I_{11/2}, {}^4I_{13/2} - {}^4F_{9/2})$  ( $\text{Er}^{3+}$ ), ап-конверсия; 2 –  ${}^4I_{11/2} - {}^4F_{7/2} + {}^4I_{11/2} - {}^4I_{15/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ), ап-конверсия; 3 –  ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{9/2} + {}^4I_{15/2} - {}^4I_{13/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ), кросс-релаксация; 4 –  ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{9/2} + {}^4I_{11/2} - {}^4I_{15/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ), ап-конверсия.

янии  ${}^4I_{15/2}$ , и 2, в результате которого два иона  $\text{Er}^{3+}$  в возбужденном состоянии  ${}^4I_{11/2}$  разменивают свою энергию, при этом один из ионов  $\text{Er}^{3+}$  переходит в вышележащее состояние  ${}^4F_{7/2}$  [21]. Однако в результате конкурирующего безызлучательного механизма кросс-релаксации 3 (рис. 4) происходит эффективная разгрузка состояний  ${}^2H_{11/2} + {}^4S_{3/2}$ . Электронный уровень  ${}^4F_{9/2}$  может эффективно заселяться как за счет спонтанного распада ионов  $\text{Er}^{3+}$  с уровней  ${}^2H_{11/2} + {}^4S_{3/2}$ , так и за счет нелинейного ап-конверсионного взаимодействия 4 (рис. 4) [21].

Ст-2, 0.39% – Ст-3. Времена жизни ап-конверсионной люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в люминофоре с максимальным значением  $B_{en} = 0.39\%$  при переходах  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  составили  $51 \pm 5$  и  $22 \pm 3$  мкс.

**БЛАГОДАРНОСТЬ**

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0273-2021-0008).

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП БНЦ СО РАН.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Исследована видимая люминесценция  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  (525–550 и 663 нм) в стеклах, легированных  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , при возбуждении светом с длиной волны 977 нм. Образцы стекол Ст-1–Ст-3 обладают высокой интенсивностью переходов  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  в ионах  $\text{Er}^{3+}$  и широкими полосами люминесценции. Более высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов  $\text{Yb}^{3+} : \text{Er}^{3+}$ , равным 9 : 1, другие отношения концентраций ионов иттербия и эрбия не являются оптимальными. Экспериментальные значения для энергетического выхода ( $B_{en}$ ) для активированных стекол составляют: 0.17% – Ст-1, 0.21% –

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Kaewako J., Boonin K., Yasaka P. et al.* Optical and Luminescence Characteristics of  $\text{Eu}^{3+}$  Doped Zinc Bismuth Borate (ZBB) Glasses for Red Emitting Device // Mater. Res. Bull. 2015. V. 71. P. 37–41.
2. *Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I.* Transparent Oxyfluoride Glass Ceramics // J. Fluorine Chem. 2015. V. 172. P. 22–50.
3. *Gugov I., Mueller M., Ruessel C.* Transparent Oxyfluoride Glass Ceramics Co-Doped with  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  – Crystallization and Upconversion Spectroscopy // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 1001–1007.
4. *Rault G., Adam J.L., Smektala F., Lucas J.* Fluoride Glass Compositions for Waveguide Applications // J. Fluorine Chem. 2001. V. 110. № 2. P. 165–173.

5. *Aseev V.A., Kolobkova E.V., Nekrasova Yu.A. et al.* Oxyfluoride Glasses for Red Phosphors // *Mater. Phys. Mech.* 2013. V. 17. P. 135–141.
6. *Polishchuk S.A., Ignat'eva L.N., Marchenco Yu.V. et al.* Oxyfluoride Glasses // *Glass Phys. Chem.* 2011. V. 37. № 3. P. 1–20.
7. *Лойко П.А., Рачковская Г.Е., Захаревич Г.Б. и др.* Новые люминесцирующие оксифторидные стекла с ионами европия и иттербия // *Стекло и керамика.* 2014. № 2. С. 3–6.
8. *Laczka M., Stoch L., Gorecki J.* Bismuth-Containing Glasses as Materials for Optoelectronics // *J. Alloys Compd.* 1992. V. 186. P. 279–291.
9. *Oprea I., Hesse H., Betler K.* Optical Properties of Bismuth Borate Glasses // *Opt. Mater.* 2004. V. 26. P. 235–237.
10. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 269 с.
11. *Власов А.Г., Флоринская В.А., Венедиктов А.А. и др.* Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов. Л.: Химия, 1972. 304 с.
12. *Bale S., Rahman S., Awasthi A.M., Sathe V.* Role of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Content on Physical, Optical and Vibrational Studies in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--B}_2\text{O}_3$  Glasses // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 460. P. 699–703.
13. *Yasaka P., Boonin K., Limsuwan P. et al.* Physical, Structural and Luminescence Properties of  $\text{ZnO--Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$  Glass System // *Appl. Mech. Mater.* 2013. V. 431. P. 8–13.
14. *Левицкий И.А., Дяденко М.В., Папко Л.Ф.* Получение оптических стекол на основе системы  $\text{BaO--La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$  // *Стекло и керамика.* 2011. № 10. С. 3–6.
15. *Князян Н.Б.* Оксифторидные боросиликатные стекла // *Химические и экологические технологии.* 2012. Вып. 15. № 2. С. 1–23.
16. *Кузнецова Ю.О.* Передача электронного возбуждения в ап-конверсионных наночастицах, содержащих редкоземельные ионы // *Изв. Самарского науч. центра РАН.* 2013. Т. 15. № 4. С. 112–115.
17. *Жукова Е.В., Сиротина В.А., Севостьянова Т.С. и др.* Свинцовые оксифторидные боросиликатные стекла, активированные редкоземельными элементами // *Успехи в химии и хим. технологии.* 2016. Т. 30. № 3. С. 108–110.
18. *Овсянкин В.В., Феофилов П.П.* Кооперативная сенсibilизация люминесценции в кристаллах, активированных редкоземельными ионами // *Письма в ЖЭТФ.* 1966. Т. 4. Вып. 11. С. 471–474.
19. *Auzel F.* Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. № 1. P. 139–173.
20. *Крутько В.А., Рябова А.В., Комова М.Г., Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Лощенов В.Б.* Синтез и люминесценция ультрадисперсных соединений  $\text{Gd}_{11}\text{SiP}_3\text{O}_{26}$ ,  $\text{Gd}_{14}\text{B}_6\text{Ge}_2\text{O}_{34}$ , активированных ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  для диагностики рака // *Неорган. материалы.* 2013. Т. 49. № 1. С. 45–51.
21. *Лазер на кристаллах иттрий-алюминиевого граната* // *Тр. ИОФАН.* 1989. Т. 19. С. 5–68.