

УДК 666.1. 535.37

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

© 2024 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 04.03.2024 г.

После доработки 16.04.2024 г.

Принята к публикации 17.04.2024 г.

Разработаны и синтезированы оксифторидные стекла в системе  $\text{BaF}_2\text{--BaO--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Y}_2\text{O}_3$  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 стекол 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  $\text{Bi--O--Si}$ -связей и сеткообразователей в виде  $[\text{BiO}_6]$ -групп.

**Ключевые слова:** система  $\text{BaF}_2\text{--BaO--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Y}_2\text{O}_3$ , стекла, ИК-спектроскопия, редкоземельные ионы, ап-конверсионные люминофоры

**DOI:** 10.31857/S0002337X24060108, **EDN:** MRWCOA

## 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 ионами [1–5].

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 однородностью размеров и технологическими преимуществами синтеза [1–17]. Особый интерес с точки зрения создания люминофоров представляют стекла, допированные редкоземельными элементами (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 полосы поглощения). Такие стекла обладают высокими показателями преломления, высокой плотностью, протяженной областью прозрачности в видимом и ИК-диапазонах [2–6]. Стекла, содержащие  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}$ , характеризуются значительными областями стеклообразования, что позволяет варьировать их состав и свойства. Со-активирование стекол ионами висмута  $\text{Bi}^{3+}$  и РЗЭ

приводит к увеличению квантового выхода люминесценции за счет перехода энергии с возбужденных уровней  $\text{Bi}^{3+}$  на  $\text{R}^{3+}$  [1, 6, 8, 9, 12]. Изучение влияния висмутсодержащих стекол и оксидов РЗЭ перспективно для создания эффективных ап-конверсионных люминофоров.

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, 12–17].

Целью данной работы является получение оксифторидных стекол системы  $\text{BaF}_2\text{--BaO--SiO}_2\text{--V}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Y}_2\text{O}_3$  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.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза стекол использовали  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  квалификации “ос.ч.”, а также  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{BaF}_2$  квалификации “х.ч.” и “ч.д.а.”,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  “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  $\text{BaF}_2\text{--BaO--SiO}_2\text{--V}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Y}_2\text{O}_3$  проводился для трех составов (табл. 1).

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker AXS с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения в области углов  $2\theta = 10^\circ\text{--}40^\circ$ . Точность определения углов составляла  $0.021^\circ$ . Для идентификации фаз использовали базу данных ICDD 2003 г. Температуру стеклования ( $t_g$ ) определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии на синхронных термоаналитических 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 с точностью определения температуры  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Изучение структурных особенностей полученных стекол выполнено методом инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на спектрометре ALPHA (Bruker, Германия) в диапазоне волновых чисел 4000–600  $\text{cm}^{-1}$  на приставке НПВО (кристалл  $\text{ZnSe}$ ) в области 400–2000  $\text{cm}^{-1}$ , 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,  $\lambda_{\text{возб}} = 977 \text{ нм}$  (0.5 Вт/см<sup>2</sup>). Схема реализации ап-конверсии в системе ионов  $\text{Yb}^{3+}\text{--Er}^{3+}$  представлена в работе [16]. 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 с помощью как сферы, так и

Таблица 1. Состав образцов стекол и температура стеклования

Обозначение	Состав, мас. %	$t_g$ , °C
Ст-1	25BaF <sub>2</sub> –8BaO–10SiO <sub>2</sub> –12V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –15Bi <sub>2</sub> O <sub>3</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>	532
Ст-2	27BaF <sub>2</sub> –10BaO–9SiO <sub>2</sub> –10V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –16Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –8ZnO–10Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –8Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –2Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	539
Ст-3	28BaF <sub>2</sub> –7BaO–10SiO <sub>2</sub> –10V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –18Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –7ZnO–10Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –9Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –1Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	545

термопарного 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 (ватты) осуществлялось с помощью лазера 536 нм через ослабляющий фильтр НС13 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 образца, не содержащего легирующих ионов, и от исследуемого образца. Времена жизни ап-конверсионной люминесценции ионов  $Er^{3+}$  определены в люминофоре с максимальным значением  $B_{en} = 0.46\%$  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:  $25BaF_2 - 8BaO - 10SiO_2 - 12B_2O_3 - 15Bi_2O_3 - 10ZnO - 8Y_2O_3 - 8Yb_2O_3 - 4Er_2O_3$  (Ст-1),  $27BaF_2 - 10BaO - 9SiO_2 - 10B_2O_3 - 16Bi_2O_3 - 8ZnO - 10Y_2O_3 - 8Yb_2O_3 - 2Er_2O_3$  (Ст-2),  $28BaF_2 - 7BaO - 10SiO_2 - 10B_2O_3 - 18Bi_2O_3 - 7ZnO - 10Y_2O_3 - 9Yb_2O_3 - 1Er_2O_3$  (Ст-3), в которых оксид  $Y_2O_3$  был частично замещен на лазерно-активные оксиды  $Er_2O_3$  и  $Yb_2O_3$ , рентгеноаморфны, о чем свидетельствует отсутствие дифракционных пиков и наличие широкой линии (гало,  $10^\circ - 20^\circ$ ) (рис. 1). Температура стеклования стекол указана в таблице, с увеличением содержания  $Bi_2O_3$  и  $BaF_2$  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  $Bi-O$  в  $[BiO_6]$ -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  $B-O-B$  в  $[BO_3]$ -треугольниках, присутствие бора в четверной координации подтверждают полосы с максимумами  $932$  и  $976\text{ см}^{-1}$ . Полоса около  $766\text{ см}^{-1}$  относится к  $B-O-B$ -связи, 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 компонентов: полосы поглощения с максимумом  $1239\text{ см}^{-1}$  и линии вблизи  $1320\text{ см}^{-1}$ , первая компонента соответствует асимметричным бор-кислородным колебаниям в  $[BO_3]$ -треугольниках, вторая – валентным колебаниям в  $BiO_3$ . Полоса с максимумом  $867\text{ см}^{-1}$  относится к симметричным валентным колебаниям в  $[BiO_6]$ -полиэдрах. Деформационные колебания концевых группировок  $Si-O^-$  связаны с полосой около  $818\text{ см}^{-1}$ , колебания связей  $O-Si-O$  в островных группах  $[SiO_4]$  соответствуют области с максимумом при  $932\text{ см}^{-1}$  [9], к которой также относятся бор-кислородные колебания в тетраэдрах  $[BO_4]$ . Полосы в области  $450 - 460\text{ см}^{-1}$  обусловлены деформационными колебаниями  $Si-O-Si$ -мостиков и колебаниями  $Zn-O$ -связей [5-7]. Полосы с максимумами  $668$  и  $689\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к колебаниям  $Si-O$  и  $Bi-O$  в  $BiO_3$ -пирамидах, полосы около  $545\text{ см}^{-1}$  принадлежат колебаниям  $Ba-F$ -связей [8-11]. Анализ ИК-спектров полученных стекол показал, что основное состояние ионов висмута в системах октаэдрическое с образованием групп  $[BiO_6]$ . Тогда заряд ионов висмута  $3+$ , что позволяет отнести  $Bi_2O_3$  к стеклообразую-

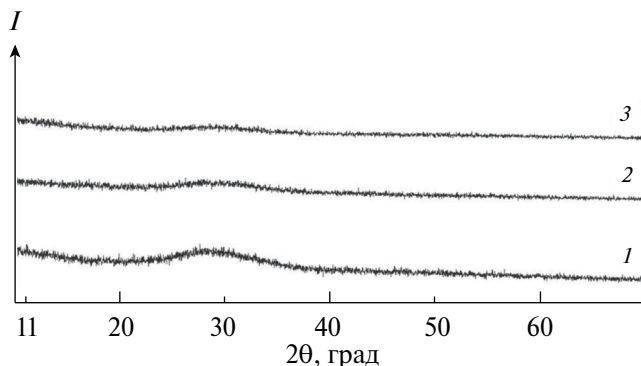


Рис. 1. Рентгенограммы стекол Ст-1 (1), Ст-2 (2), Ст-3 (3).

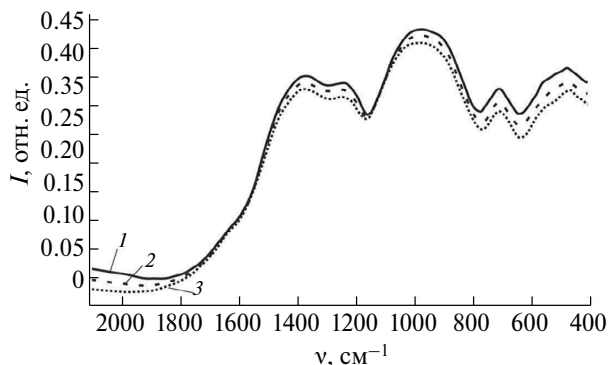


Рис. 2. ИК-спектры стекол Ст-1 (1), Ст-2 (2), Ст-3 (3).

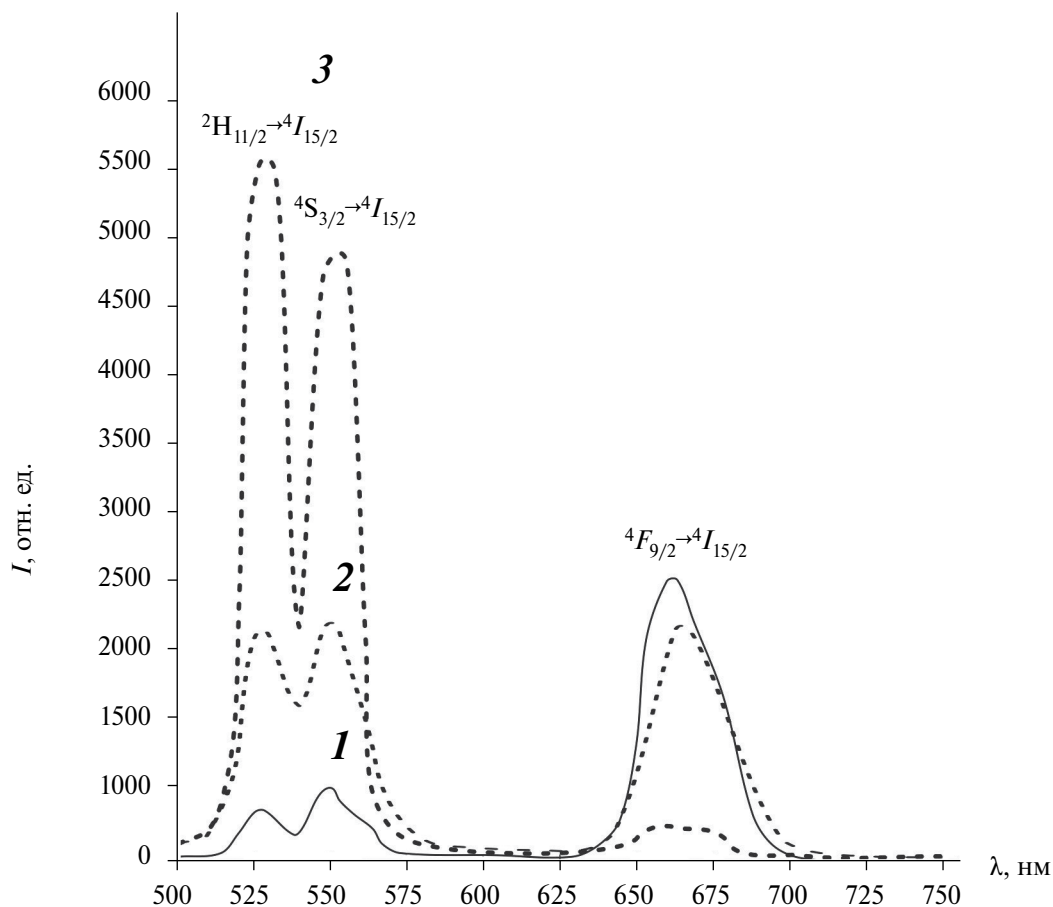


Рис. 3а. Спектры люминесценции образцов люминофоров на основе оксифторидных стекол Ст-1 (1), Ст-2 (2), Ст-3 (3) с разной концентрацией ионов активаторов.

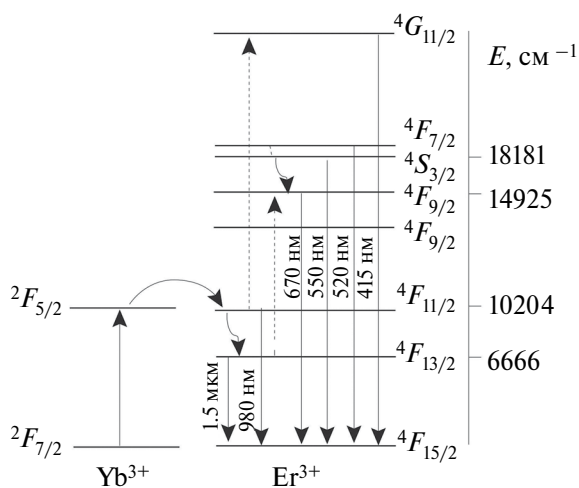
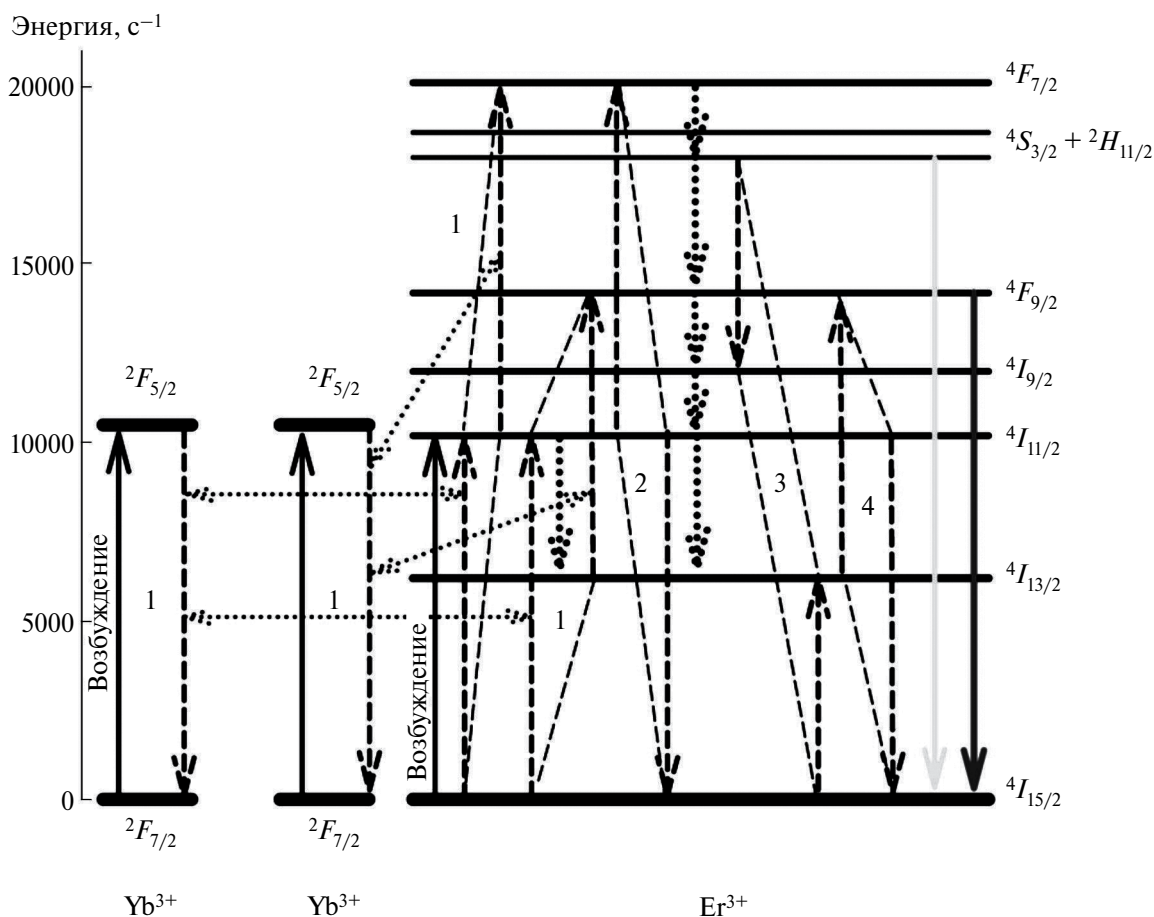


Рис. 3б. Схема реализации ап-конверсии в системе ионов  $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  по данным [16].

шему оксиду с формированием висмутатной структурной сетки из деформированных октаэдрических групп  $[\text{BiO}_6]$  и образованием связей  $\text{Bi}-\text{O}-\text{Si}$ . Также стекла независимо от состава содержат сложные полиборатные анионы, образованные  $[\text{BO}_3]$ - и  $[\text{BO}_4]$ -группами, при этом 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 работах [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 редкоземельных ионах возникает в результате как процессов, протекающих внутри одного иона, так и благодаря кооперативным межйонным взаимодействиям с суммированием энергии. Ионы иттербия-донора обладают высоким эффективным



**Рис. 4.** Схема энергетических уровней и основные безызлучательные кооперативные процессы между ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  по данным [21]:

- 1 –  $2x({}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + ({}^4I_{15/2} - {}^4I_{11/2}, {}^4I_{11/2} - {}^4F_{7/2}) / ({}^4I_{15/2} - {}^4I_{11/2}, {}^4I_{13/2} - {}^4F_{9/2})(\text{Er}^{3+})$ , 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.

сечением поглощения в ИК-области. Энергетические состояния иона 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. 3а). После двухстадийного последовательного возбужде-

ния 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, 18–21]. Спектры люминесценции обладают средней полосой излучения на 525 нм, полосой сильной интенсивности на 550 нм в зеленой области и средней полосой излучения на 663 нм в красной области спектра. Полосы излучения на 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 на 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 сенсibiliзирующее действие ионов  $\text{Yb}^{3+}$  увеличивает интенсивность ап-конверсионной люминесценции благодаря эффективной передаче энергии от  $\text{Yb}^{3+}$  к  $\text{Er}^{3+}$  и более высокого коэффициента поглощения иттербия по сравнению с эрбием. Вследствие низкой населенности уровня  ${}^4F_{9/2}$  наиболее вероятным каналом возбуждения является заселение вышележащих уровней из более заселенного уровня  ${}^4S_{3/2}$  через перенос энергии от иона  $\text{Yb}^{3+}$  с последующим распадом этих высоко лежащих уровней в  ${}^2H_{11/2}$  [13,14]. При переходе с высоко лежащих 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 энергетического выхода ( $B_{en}$ ) для активированных стекол составляют: 0.24% для Ст-1, 0.28% для Ст-2, 0.46% для Ст-3. Времена жизни ап-конверсионной люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в люминофоре с максимальным значением  $B_{en} = 0.43\%$  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) составили  $53 \pm 5$  и  $23 \pm 3$  мкс. На рис. 3б [21] приведена схема энергетических уровней ионов  $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  и указаны основные процессы кооперативного межйонного 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 процессы 1 (рис. 4), в результате которых энергия двух возбужденных ионов  $\text{Yb}^{3+}$  передается одному иону  $\text{Er}^{3+}$ , находящемуся в основном состоянии  ${}^4I_{15/2}$ , и процесс 2, в результате которого два иона  $\text{Er}^{3+}$  в возбужденном состоянии  ${}^4I_{11/2}$  разменивают свою энергию, в результате чего один из них переходит в вышележащее состояние  ${}^4F_{7/2}$  [21]. При этом 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 за счет как спонтанного распада ионов  $\text{Er}^{3+}$  с уровней  ${}^2H_{11/2} + {}^4S_{3/2}$ , так и нелинейного ап-конверсионного взаимодействия 4 (рис. 4) [21].

## 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 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 энергетического выхода ( $B_{en}$ ) для активированных стекол составляют: 0.24% (Ст-1), 0.28% (Ст-2), 0.46% (Ст-3). Времена жизни ап-конверсионной люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в люминофоре с максимальным значением  $B_{en} = 0.46\%$  при переходах между уровнями  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  составили  $56 \pm 5$  и  $24 \pm 3$  мкс.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у нее нет конфликта интересов.

## 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., Ignateva 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., Панко 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 сенсибилизация 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. *Казарян А.К., Тимофеев Ю.Р., Фок М.В.* Антистоксовое преобразование излучения в люминофорах с редкоземельными ионами // *Тр. ФИАН.* 1986. Т. 175. С. 4–65.
21. *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.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X13010041>