

УДК 535.37, 535.33

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ СОСТАВА $35\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}40\text{PbO-}25\text{Ga}_2\text{O}_3$, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В.А. Клинков^a, А.В. Семенча^a, В.А. Асеев^b, Н.Т. Сударь^a

^a Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251, Российская Федерация

^b Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

Адрес для переписки: klinkovvictor@yandex.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 07.11.17, принята к печати 30.12.17

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-1-8

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Клинков В.А., Семенча А.В., Асеев В.А., Сударь Н.Т. Спектрально-люминесцентные свойства стекол на основе состава $35\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}40\text{PbO-}25\text{Ga}_2\text{O}_3$, активированных ионами редкоземельных элементов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2018. Т. 18. № 1. С. 1–8. doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-1-8

Аннотация

Выполнены исследования стекол на основе оксидов тяжелых металлов Bi_2O_3 и PbO . Рассматривается возможность их использования в апконверсионных датчиках температуры, основанных на измерении отношения пиков люминесценции ионов Er^{3+} в области 500–700 нм. Объектом исследования был состав стекла $35\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}40\text{PbO-}25\text{Ga}_2\text{O}_3$ (мол.%), также были синтезированы образцы стекла, активированные ионами Er^{3+} и соактивированные ионами Yb^{3+} и Nd^{3+} . С целью получения спектров апконверсионной люминесценции активированных стекол в области 500–700 нм синтез был проведен в тиглях из кварцевого стекла, в отличие от классически применяемых для синтеза стекол данного класса тиглей из платины. Использование кварцевого тигля позволило расширить рабочий спектральный диапазон стекол в видимой области. Измерены спектры поглощения в видимом и инфракрасном диапазонах, проведена оценка содержания ОН групп в стекле на основе коэффициента поглощения в области 3 мкм. Полученное значение коэффициента поглощения существенно меньше, чем для целого ряда оксидных многокомпонентных стекол. Спектры люминесценции регистрировались при возбуждении титан-сапфировым лазером с длиной волны 975 нм. Предложен механизм, описывающий природу пиков люминесценции с максимумами около 531, 552 и 665 нм. Для образца стекла, содержащего ионы Er^{3+} и Yb^{3+} , наблюдалось увеличение интенсивности полосы в красной области спектра относительно полос с максимумами около 531, 552 нм, что было объяснено переносом энергии возбуждения от ионов Yb^{3+} ионам Er^{3+} . Полученные результаты указывают на принципиальную возможность использования в качестве чувствительного элемента для оптических люминесцентных датчиков температуры стекол исследованного состава при проведении синтеза в кварцевом тигле.

Ключевые слова

люминесцентные свойства, редкоземельные ионы, спектры поглощения, стекла на основе оксидов тяжелых металлов, активированные стекла, спектральные свойства, перенос энергии возбуждения, иттербий, неодим

SPECTRAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF DOPED AND CO-DOPED GLASSES BASED ON $35\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}40\text{PbO-}25\text{Ga}_2\text{O}_3$ COMPOSITION

V.A. Klinkov^a, A.V. Semencha^a, V.A. Aseev^b, N.T. Sudar^a

^a Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, 195251, Russian Federation

^b ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

Corresponding author: klinkovvictor@yandex.ru

Article info

Received 07.11.17, accepted 30.12.17

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-1-8

Article in Russian

For citation: Klinkov V.A., Semencha A.V., Aseev V.A., Sudar N.T. Spectral and luminescent properties of doped and co-doped glasses based on $35\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}40\text{PbO-}25\text{Ga}_2\text{O}_3$ composition. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2018, vol. 18, no. 1, pp. 1–8 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-1-8

Abstract

The paper deals with research of glasses based on heavy metal oxides Bi_2O_3 and PbO . We consider the application possibility of glasses mentioned above for the upconversion temperature sensors based on the ratio measurement of the luminescence peaks of Er^{3+} ions in the 500–700 nm region. The glass composition of $35\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}40\text{PbO-}25\text{Ga}_2\text{O}_3$ (mol. %) was considered as

the object of the study; glass samples doped with Er^{3+} ions and co-doped with Yb^{3+} and Nd^{3+} ions were also synthesized. In order to obtain the upconversion luminescence spectra of doped glasses in the 500–700 nm spectral region, the synthesis was carried out in quartz glass crucibles in contrast to platinum crucibles usually used for the synthesis of this type of glasses. The quartz crucible application enabled extension of the operational spectral range of glasses in the visible region. Absorption spectra in the visible and infrared bands were measured, and the OH group content in the glass was estimated on the basis of the absorption coefficient in the region around 3 μm . The obtained value of the absorption coefficient is substantially smaller than for a number of oxide multicomponent glasses. The luminescence spectra were recorded at excitation by a titanium-sapphire laser with 975 nm wavelength. We proposed a mechanism for description of the nature of the luminescence peaks with maxima about 531, 552 and 665 nm. A band intensity increase in the red spectral region relative to bands with maxima about 531, 552 nm was observed for a glass sample containing Er^{3+} and Yb^{3+} ions that was explained by the energy transfer from Yb^{3+} ions to Er^{3+} ions. The results obtained demonstrate possibility in principle to use the investigated glass composition as a sensitive element for optical luminescent sensors when synthesizing in a quartz crucible.

Keywords

luminescent properties, rare-earth ions, absorption spectra, glasses based on heavy metal oxides, doped glasses, spectral properties, excitation energy transfer, ytterbium, neodymium

Введение

Неорганические стекла, активированные редкоземельными ионами, последние годы неизменно являются объектом научных исследований в связи с широким спектром применения данных материалов в медицине [1, 2], волоконной оптике [3], термометрии [4], интегральной электронике и оптических линиях связи. Среди редкоземельных элементов в качестве активаторной добавки к стеклам наиболее широкое применение получили ионы эрбия Er^{3+} . На сегодняшний день в телекоммуникационных системах используются широкополосные волоконные усилители, активированные ионами Er^{3+} и соактивированные ионами иттербия Yb^{3+} [5]. Другой важной областью применения материалов, содержащих ионы Er^{3+} , стали апконверсионные температурные датчики: при возбуждении на длине волны 975 нм материалы, активированные ионами Er^{3+} , имеют группы полос люминесценции в области 500–700 нм. Температурные апконверсионные оптические датчики получили широкое распространение и в некоторых областях техники вытеснили классические датчики температуры за счет высокой точности, помехоустойчивости, высокой чувствительности и отсутствия влияния электромагнитных полей. Ионы Er^{3+} получили широкое применение в температурных датчиках в качестве активаторной добавки в стекла и стеклокерамики благодаря наличию термически связанных энергетических уровней ${}^2\text{H}_{11/2}$ и ${}^4\text{S}_{3/2}$, населенность которых подчиняется распределению Больцмана. Как было показано в исследовании [6], важную роль в температурной чувствительности оптического датчика играет стеклообразная матрица. В связи с этим ведутся исследования разнообразных активированных и соактивированных стеклообразных систем в качестве чувствительного элемента. Так, были исследованы силикатные, фторидные, фосфатные, теллуридные и халькогенидные системы. Было установлено, что преимущество имеют стеклообразные системы, обладающие меньшим значением высокочастотной границы колебательного спектра. Однако до сих пор вопрос выбора стеклообразной матрицы в качестве чувствительного элемента для апконверсионного температурного датчика остается открытым.

Объектом исследования был выбран состав стекла на основе стеклообразной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$. Стекла указанной тройной системы имеют широкое окно прозрачности (0,4–8,0 мкм), высокий показатель преломления (более 1,9), высокую плотность (более 6,0 г/см³), а также значение высокочастотной границы колебательного спектра ω_{max} , равное 780 см⁻¹, что меньше, чем у силикатных (1100 см⁻¹ [7]), германатных (880 см⁻¹ [8]) и боратных (1400 см⁻¹ [9, 10]) стеклообразных систем.

Стекла указанной системы, в связи с высокой химической коррозионностью расплава стекла к материалу тигля, используемого при синтезе, имеют различную коротковолновую границу пропускания, в частности, при использовании тиглей из платины – около 650 нм, золота – 550 нм, корунда – 550 нм и кварцевого стекла – 500 нм [11]. В подавляющем большинстве публикаций проводятся исследования стекол указанной системы, синтезированных в платиновых тиглях.

На сегодняшний день в литературе отсутствуют данные об изучении спектров апконверсии активированных стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ в спектральной области от 500 нм. С целью получения спектров апконверсионной люминесценции в области от 500 нм синтез стекол проводился в кварцевых тиглях. В работе рассматриваются спектры поглощения и апконверсионной люминесценции образцов стекол, активированных и соактивированных ионами редкоземельных элементов.

Объект исследования и методика эксперимента

В качестве матрицы был выбран состав 35 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-40PbO-25Ga}_2\text{O}_3$ (мол.%), который имеет низкую склонность к кристаллизации при медленном охлаждении на воздухе. Составы и названия образцов исследуемых стекол приведены в таблице.

В исследовании использовались оксиды редкоземельных элементов: Er_2O_3 , Nd_2O_3 , Yb_2O_3 . Исходные реактивы Bi_2O_3 , PbO , Ga_2O_3 имели маркировку «ОСЧ». Синтез стекол проводился при температуре 900°C без перемешивания в открытом тигле в течение 45 мин. Расплав стекломассы вырабатывался на

нагретую до температуры $300 \pm 10^\circ\text{C}$ стальную пластину, далее проводился отжиг в муфельной печи при $T=300^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Регистрация спектров оптического поглощения в области длин волн 400–2500 нм проводилась на спектрофотометре Perkin-Elmer LLC, Lambda 900, в области длин волн 2500–6000 нм – на инфракрасном Фурье-спектрометре ФСМ 1201. В качестве источника возбуждения использовался непрерывный титан-сапфировый лазер с длиной волны 975 нм (модель 3900 Spectra Physics). Сигналы от приемника усиливались и обрабатывались с помощью цифрового синхронного усилителя (SR850 Stanford Research Systems). Спектры люминесценции регистрировались с использованием монохроматора (Acton-300) и фотоумножителя Hamamatsu R928. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Состав, мол. %	Содержание активатора, мас. %, сверх 100	Название образца
$35\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}40\text{PbO}\text{-}25\text{Ga}_2\text{O}_3$	–	BPG01
$35\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}40\text{PbO}\text{-}25\text{Ga}_2\text{O}_3$	0,2 Er_2O_3	BPG01+0,2 Er_2O_3
$35\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}40\text{PbO}\text{-}25\text{Ga}_2\text{O}_3$	0,2 Er_2O_3 + 0,2 Nd_2O_3	BPG01+0,2 Er_2O_3 +0,2 Nd_2O_3
$35\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}40\text{PbO}\text{-}25\text{Ga}_2\text{O}_3$	0,2 Er_2O_3 + 0,2 Yb_2O_3	BPG01+0,2 Er_2O_3 +0,2 Yb_2O_3

Таблица. Составы исследуемых стекол

Результаты измерений. Спектры пропускания и поглощения

На рис. 1 представлен спектр пропускания неактивированного образца стекла BPG01, синтезированного в кварцевом тигле. Видно, что окно прозрачности находится в области 0,5–4,5 мкм. Длинноволновая граница находится в области 4,5 мкм, что связано с присутствием кварца в сетке стекла. Коротковолновая граница находится в ожидаемой области – 500 нм, что соответствует литературным данным.

Обращает на себя внимание широкая полоса поглощения в области 3 мкм, которая связана с присутствием в структуре стекла ОН групп. Данная примесь характерна для многих оксидных многокомпонентных стекол.

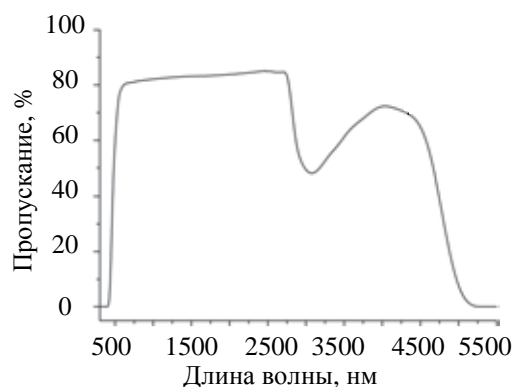


Рис. 1. Спектр оптического пропускания образца стекла состава $35\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}40\text{PbO}\text{-}25\text{Ga}_2\text{O}_3$

В ряде работ [12–14] проводится расчет коэффициента поглощения в области 3 мкм, обеспечиваемый ОН группами в стекле, при этом используется следующая формула:

$$\alpha_{\text{ОН}}[\text{см}^{-1}] = -\frac{1}{l} \ln \frac{T_b}{T},$$

где $\alpha_{\text{ОН}}$ – коэффициент поглощения ОН групп в области 3 мкм; l – толщина образца [см]; T_b – минимальное значение пропускания [%] около полосы поглощения ОН групп; T – минимальное значение пропускания в полосе поглощения.

С точки зрения люминесцентных свойств, примеси ОН групп являются тушителями люминесценции и негативно сказываются на кинетических и энергетических параметрах. Полученное значение $\alpha_{\text{ОН}}$ для стекла состава $35\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}40\text{PbO}\text{-}25\text{Ga}_2\text{O}_3$ составляет $0,284 \text{ см}^{-1}$. Стоит отметить, что вычисленное значение коэффициента поглощения существенно меньше, чем для оксифторидных ($1,09 \text{ см}^{-1}$ [14]), фтора-люминатных ($2,78 \text{ см}^{-1}$ [15]) и теллуридных ($0,60 \text{ см}^{-1}$ [16]) стекол, однако для бескислородных стеклообразных матриц содержание гидроксильных групп имеет меньшее значение. Таким образом, активированные стекла исследуемого состава имеют преимущество перед многими классами оксидных многокомпонентных стекол с точки зрения люминесцентных свойств.

Спектры поглощения исследуемых образцов в диапазоне 500–1100 нм представлены на рис. 2. Как можно заметить, образец исходного неактивированного стекла не имеет полос поглощения; для активированных образцов имеются характерные полосы, связанные с внутриконтинуальными переходами редкоземельных ионов.

Для всех образцов, содержащих ионы эрбия Er^{3+} , были получены полосы поглощения, максимумы которых расположены около 523, 546, 653, 802 нм. Данные полосы связаны с переходами из основного $^4\text{I}_{15/2}$ на возбужденные состояния, на уровни $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$ соответственно. Положение данных полос при введении соактиватора не изменяется. Помимо этого, на спектрах всех активированных образцов, кроме образца $\text{BPG01}+0,2\text{Er}_2\text{O}_3+0,2\text{Yb}_2\text{O}_3$, имеется полоса поглощения в области 980 нм, связанная с переходом $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$. Стоит отметить, что данная полоса поглощения, хоть и имеет малую ширину и интенсивность, но превышает таковую в области 800 нм, что делает целесообразным использование в качестве накачки источника возбуждения с длиной волны около 980 нм.

На спектре поглощения образца $\text{BPG01}+0,2\text{Er}_2\text{O}_3+0,2\text{Nd}_2\text{O}_3$, помимо полос поглощения ионов эрбия имеются связанные с присутствием ионов неодима Nd^{3+} полосы поглощения в области 587 и 752 нм. Данные полосы соответствуют энергетическим переходам $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ и $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$. Кроме этого, незначительно увеличилась интенсивность и ширина полосы поглощения в области 800 нм, поскольку неодим имеет полосу поглощения в области 808 нм, соответствующую переходу $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$. Таким образом, поглощение около 800 нм связано с поглощением обоих редкоземельных активаторов. Введение неодима в качестве сенсбилизатора позволяет повысить сечение поглощения рассматриваемой полосы и, тем самым, для соактивированного неодимом образца в качестве источника возбуждения становится возможным использовать источник как с длиной волны около 808 нм, так и с 980 нм.

Введение в состав стекла соактиватора иттербия приводит к появлению интенсивной широкой полосы поглощения в области 980 нм, которая существенно превышает поглощения ионов эрбия и перекрывает его полосу $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$. Указанная полоса поглощения соответствует переходу иттербия $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$. Поскольку ширина полосы поглощения иттербия составляет около 100 нм, это повышает эффективность поглощения энергии возбуждения и расширяет спектральный диапазон (870–1100 нм) источников, которые могут применяться для данной цели. Указанный факт позволяет использовать в качестве источника накачки широкодоступные высокоомощные компактные лазерные диоды. По сравнению с остальными образцами, у образца $\text{BPG01}+0,2\text{Er}_2\text{O}_3+0,2\text{Yb}_2\text{O}_3$ самая широкая полоса поглощения, а значит, создание на основе данного состава оптоволоконных лазеров позволит достичь большей эффективности при меньшей длине волокна [17].

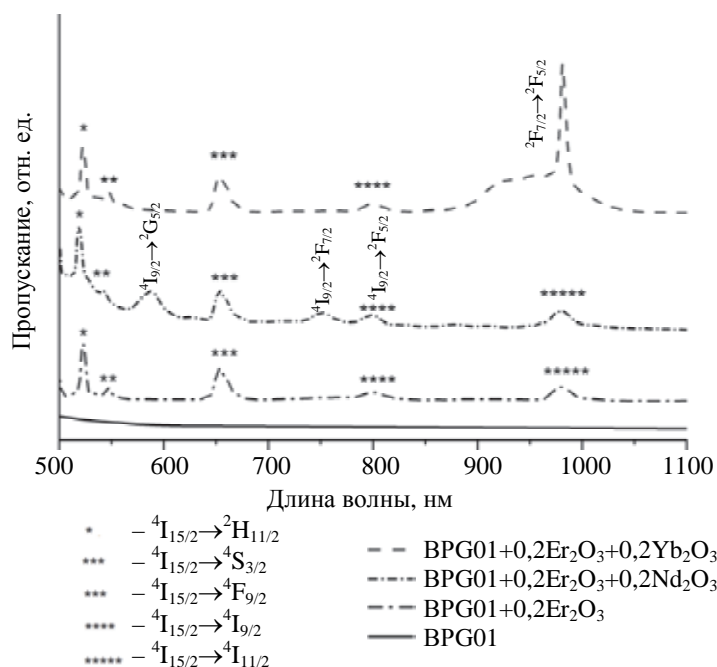


Рис. 2. Спектры поглощения исследуемых образцов.
Спектры смещены по вертикали для наглядности

Результаты измерений. Спектры люминесценции

Спектры видимой люминесценции активированных и соактивированных стекол представлены на рис. 3. Схема энергетических уровней иона Er^{3+} и механизмы переноса энергии возбуждения для образца $\text{BPG01}+0,2\text{Er}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 4. Все образцы имеют две группы полос в области 500–700 нм, соответствующие энергетическим переходам иона Er^{3+} $^4\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Энергетический переход с уровней $^4\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ в основное состояние $^4\text{I}_{15/2}$ обуславливает пики люминесценции с максимумами около 531 и 552 нм. Населенность уровней $^4\text{H}_{11/2}$ и $^4\text{S}_{3/2}$ достигается с участием уровня $^4\text{F}_{7/2}$ с помощью механизмов переноса энергии [18].

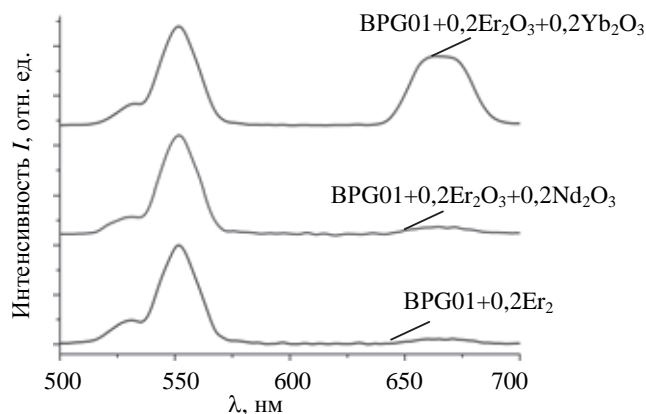


Рис. 3. Спектры видимой люминесценции активированных и соактивированных образцов стекол, нормированных на максимум интенсивности каждого спектра. Спектры смещены по вертикали для наглядности

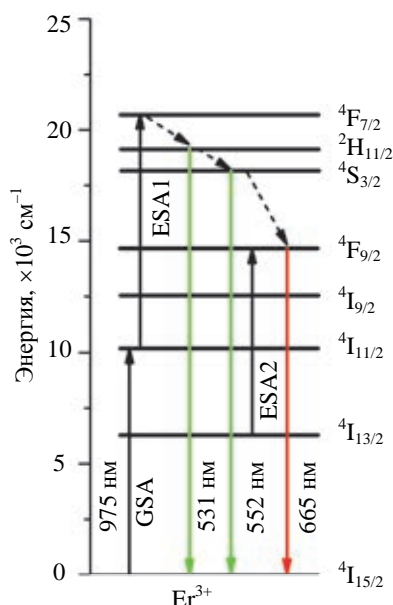
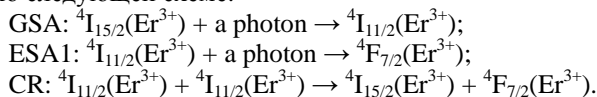


Рис. 4. Схема энергетических уровней иона Er^{3+} и механизмы переноса энергии возбуждения для образца $BPG01+0,2Er_2O_3$ при возбуждении на длине волны 975 нм

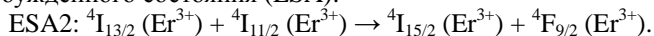
Рассмотрим более подробно данный процесс, состоящий из следующих механизмов: поглощение из основного состояния (ground state absorption – GSA), поглощение из возбужденного состояния (excited state absorption – ESA), кросс-релаксация (cross relaxation – CR). Заселение уровня ${}^4F_{7/2}$ может происходить по следующей схеме:



С энергетического уровня ${}^4F_{7/2}$ ионы эрбия Er^{3+} безызлучательно релаксируют на уровни ${}^4H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$ благодаря малой ширине энергетической щели между уровнями. Далее происходит излучательный переход в основное состояние: ${}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ с люминесценцией в зеленой области спектра.

Красная полоса люминесценции с максимумом около 665 нм может быть связана с несколькими механизмами заселения уровня ${}^4F_{9/2}$. Первый механизм связан с безызлучательным переходом ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ за счет многофононной релаксации. Стоит отметить, что вероятность данного процесса крайне мала, поскольку энергетический зазор между уровнями ${}^4S_{3/2}$ и ${}^4F_{9/2}$ составляет около 3200 cm^{-1} , а энергия фононов для данного класса стекол не превышает 800 cm^{-1} [11], это означает, что по меньшей мере 4 фонона должны быть вовлечены в данный процесс.

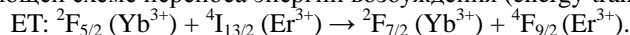
Второй, наиболее вероятный, механизм заселения уровня ${}^4F_{9/2}$ может быть объяснен поглощением из возбужденного состояния (ESA):



Для образца $BPG01+0,2Er_2O_3+0,2Yb_2O_3$ относительная интенсивность красной полосы люминесценции (650–675 нм) существенно увеличивается, что свидетельствует об участии ионов Yb^{3+} в заселении

уровня ${}^4F_{9/2}$. Схема энергетических уровней и механизмы переноса энергии возбуждения от ионов Yb^{3+} ионам Er^{3+} для образца $\text{BPG01}+0,2\text{Er}_2\text{O}_3+0,2\text{Yb}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 5.

В присутствии ионов иттербия Yb^{3+} энергетический уровень ${}^4F_{9/2}$ преимущественно заселяется по следующей схеме переноса энергии возбуждения (energy transfer – ET) от ионов Yb^{3+} ионам Er^{3+} :



В образце $\text{BPG01}+0,2\text{Er}_2\text{O}_3+0,2\text{Nd}_2\text{O}_3$ не наблюдается явных изменений в спектре видимой люминесценции. Данный факт может свидетельствовать об отсутствии переноса энергии возбуждения между ионами Nd^{3+} и Er^{3+} на уровни энергии ${}^4H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$ при использовании в качестве источника возбуждения лазера с длиной волны 975 нм.

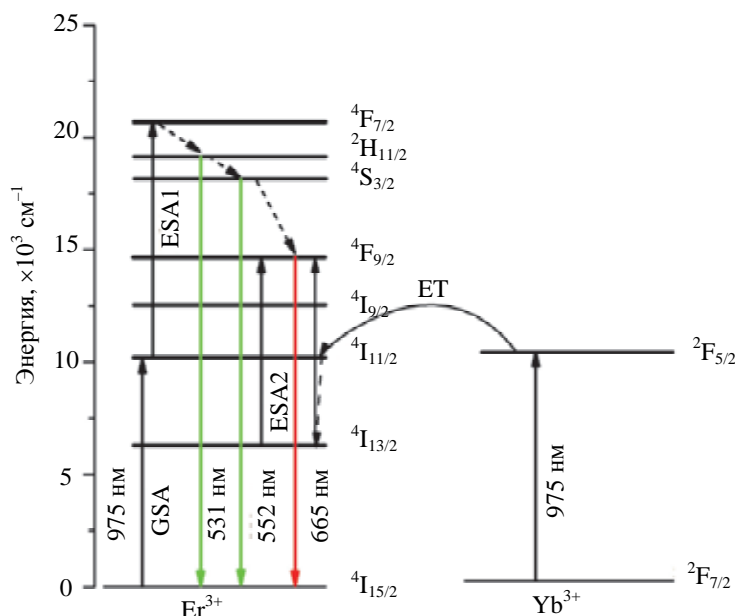


Рис. 5. Схема энергетических уровней и механизмы переноса энергии возбуждения для соактивированного $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ образца $\text{BPG01}+0,2\text{Er}_2\text{O}_3+0,2\text{Yb}_2\text{O}_3$

Заключение

Проведены исследования спектрально-люминесцентных свойств стекол состава $35\text{Bi}_2\text{O}_3-40\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3$, активированных и соактивированных редкоземельными ионами. Синтез стекол осуществлялся в кварцевых тиглях с целью расширения окна прозрачности в видимой области (по сравнению с литературными данными при синтезе в платиновых тиглях). Установлено, что данные стекла обладают окном прозрачности 500–4500 нм, что позволяет для образцов, активированных ионами Er^{3+} , получить спектры апконверсионной люминесценции. Спектр поглощения неактивированного стекла имеет широкую полосу поглощения в области 3 мкм, связанную с присутствием ОН групп. Расчет содержания ОН групп в образце неактивированного стекла проведен по значениям коэффициента поглощения в области 3 мкм, в соответствии с принятым в литературе методом. Полученное значение составляет $0,284 \text{ см}^{-1}$, что с точки зрения люминесцентных свойств свидетельствует о преимуществе активированных стекол исследуемого состава перед оксифторидными, фторалюминатными и теллуритными стеклами.

Подробно рассмотрены спектры поглощения в видимом диапазоне активированных и соактивированных образцов. Образец, содержащий ионы Yb^{3+} , имеет интенсивную широкую полосу поглощения в области 980 нм, связанную с энергетическим переходом ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$. Установлено, что введение в качестве соактиватора ионов Nd^{3+} позволяет повысить сечение поглощения в области 800 нм. Однако механизм переноса энергии возбуждения от ионов Nd^{3+} к ионам Er^{3+} требует дальнейшего изучения.

Получены спектры апконверсионной люминесценции для активированных ионами Er^{3+} и соактивированных ионами $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ образцов в видимом диапазоне, с максимумами в области 531, 552 и 665 нм. Предложен механизм, описывающий природу данных полос на основе схемы энергетических уровней ионов Er^{3+} . Для образца $\text{BPG01}+0,2\text{Er}_2\text{O}_3+0,2\text{Yb}_2\text{O}_3$ повышение относительной интенсивности полосы в красной области спектра объяснено переносом энергии возбуждения от ионов Yb^{3+} ионам Er^{3+} .

Таким образом, для образцов стекол состава $35\text{Bi}_2\text{O}_3-40\text{PbO}-25\text{Ga}_2\text{O}_3$, активированных ионами Er^{3+} и соактивированных ионами $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$, получены спектры апконверсионной люминесценции в области от 500 нм, благодаря проведению синтеза в тиглях из кварцевого стекла. Полученный результат позволяет в дальнейшем исследовать данные стекла с точки зрения чувствительного элемента для оптических люминесцентных датчиков температуры.

Литература

1. Arunkumar S., Marimuthu K. Spectroscopic properties of Er³⁺ doped bismuth lead telluroborate glasses for 1.53 μm optical amplifiers // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. V. 627. P. 54–68. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.12.016
2. Cai M., Wei T., Zhou B., Tian Y., Zhou J., Xu S., Zhang J. Analysis of energy transfer process based emission spectra of erbium doped germanate glasses for mid-infrared laser materials // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. V. 626. P. 165–172. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.11.077
3. Mori A., Sakamoto T., Shikano K., Kobayashi K., Hoshino K., Shimizu M. Gain flattened Er³⁺-doped tellurite fibre amplifier for WDM signals in the 1581-1616 nm wavelength region // *Electronics Letters*. 2000. V. 36. N 7. P. 621–622. doi: 10.1049/el:20000504
4. Manzani D., da Silveira Petrucu J.F., Nigoghossian K., Cardoso A.A., Ribeiro S.J.L. A portable luminescent thermometer based on green upconversion emission of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite glass // *Scientific Reports*. 2017. V. 7. Art. 41596. doi: 10.1038/srep41596
5. Lunter S.G., Fyodorov Yu.K. Development of erbium laser glasses // *Proc. F. Simp. Light Materials, Laser Technology Material for Optic Telecommun*. 1994. V. 2. P. 327–333.
6. Leon-Luis S.F., Rodriguez-Mendoza U.R., Haro-Gonzalez P., Martin I.R., Lavin V. Role of the host matrix on the thermal sensitivity of the Er³⁺ luminescence in optical temperature sensors // *Sensors and Actuators B*. 2012. V. 174. P. 176–186. doi: 10.1016/j.snb.2012.08.019
7. Kityk I.V., Wasylak J., Kucharski J., Dorosz, D. PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃-BaO-Dy³⁺ glasses for IR luminescence // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2002. V. 297. N 2-3. P. 285–289. doi: 10.1016/S0022-3093(01)00930-9
8. Gong H., Yang D., Zhao D., Pun E.Y.B., Lin H. Upconversion color tenability and white light generation in Tm³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺ doped aluminum germanate glasses // *Optical Materials*. 2010. V. 32. N 4. P. 554–559. doi: 10.1016/j.optmat.2009.11.013
9. Yang Y., Zhang M., Yang Z., Fu Z. Violet and visible up-conversion emission in Yb³⁺/Ho³⁺ co-doped germanium borate glasses // *Journal of Luminescence*. 2010. V. 130. N 10. P. 1711–1716. doi: 10.1016/j.jlumin.2010.03.037
10. Miguel A., Morea R., Arriandiaga M.A., Hernandez M., Ferrer F.J. et al. Structural, optical, and spectroscopic properties of Er³⁺-doped TeO₂-ZnO-ZnF₂ glass-ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2014. V. 34. N 15. P. 3959–3968. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.05.001
11. Lezal D., Pedlikova J., Kostka P., Bludska J., Poulain M., Zavadil J. Heavy metal oxide glasses: preparation and physical properties // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001. V. 284. N 1-3. P. 288–295. doi: 10.1016/S0022-3093(01)00425-2
12. Ragin T., Zmojda J., Kochanowicz M., Miluski P., Jelen P., Sitarz M., Dorosz D. Enhanced mid-infrared 2.7 μm luminescence in low hydroxide bismuth-germanate glass and optical fiber co-doped with Er³⁺/Yb³⁺ + ions // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017. V. 457. P. 169–174. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.12.001
13. Tian Y., Xu R., Hu L., Zhang J. 2.7 μm fluorescence radiative dynamics and energy transfer between Er³⁺ and Tm³⁺ ions in fluoride glass under 800 nm and 980 nm excitation // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2012. V. 113. N 1. P. 87–95. doi: 10.1016/j.jqsrt.2011.09.016
14. Wang P.F., Li W.N., Peng B., Lu M. Effect of dehydration techniques on the fluorescence spectral features and OH absorption of heavy metals containing fluoride tellurite glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012. V. 358. N 4. P. 788–793. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.029
15. Huang F., Ma Y., Liu L., Hu L., Chen D. Enhanced 2.7 μm emission of Er³⁺-doped low hydroxyl fluoroaluminate-tellurite glass // *Journal of Luminescence*. 2015. V. 158. P. 81–85. doi: 10.1016/j.jlumin.2014.09.031
16. Massera J., Haldeman A., Jackson J., Rivero-Baleine C., Petit L., Richardson K. Processing of tellurite-based glass with low OH content // *Journal of the American Ceramic Society*. V. 94. N 1. P. 130–136. doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04031.x
17. Bocharova T.V., Vlasova A.N., Karapetyan G.O., Maslennikova

References

1. Arunkumar S., Marimuthu K. Spectroscopic properties of Er³⁺ doped bismuth lead telluroborate glasses for 1.53 μm optical amplifiers. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 627, pp. 54–68. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.12.016
2. Cai M., Wei T., Zhou B., Tian Y., Zhou J., Xu S., Zhang J. Analysis of energy transfer process based emission spectra of erbium doped germanate glasses for mid-infrared laser materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 626, pp. 165–172. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.11.077
3. Mori A., Sakamoto T., Shikano K., Kobayashi K., Hoshino K., Shimizu M. Gain flattened Er³⁺-doped tellurite fibre amplifier for WDM signals in the 1581-1616 nm wavelength region. *Electronics Letters*, 2000, vol. 36, no. 7, pp. 621–622. doi: 10.1049/el:20000504
4. Manzani D., da Silveira Petrucu J.F., Nigoghossian K., Cardoso A.A., Ribeiro S.J.L. A portable luminescent thermometer based on green upconversion emission of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite glass. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, art. 41596. doi: 10.1038/srep41596
5. Lunter S.G., Fyodorov Yu.K. Development of erbium laser glasses. *Proc. F. Simp. Light Materials, Laser Technology Material for Optic Telecommun*, 1994, vol. 2, pp. 327–333.
6. Leon-Luis S.F., Rodriguez-Mendoza U.R., Haro-Gonzalez P., Martin I.R., Lavin V. Role of the host matrix on the thermal sensitivity of the Er³⁺ luminescence in optical temperature sensors. *Sensors and Actuators B*, 2012, vol. 174, pp. 176–186. doi: 10.1016/j.snb.2012.08.019
7. Kityk I.V., Wasylak J., Kucharski J., Dorosz, D. PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃-BaO-Dy³⁺ glasses for IR luminescence. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, vol. 297, no. 2-3, pp. 285–289. doi: 10.1016/S0022-3093(01)00930-9
8. Gong H., Yang D., Zhao D., Pun E.Y.B., Lin H. Upconversion color tenability and white light generation in Tm³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺ doped aluminum germanate glasses. *Optical Materials*, 2010, vol. 32, no. 4, pp. 554–559. doi: 10.1016/j.optmat.2009.11.013
9. Yang Y., Zhang M., Yang Z., Fu Z. Violet and visible up-conversion emission in Yb³⁺/Ho³⁺ co-doped germanium borate glasses. *Journal of Luminescence*, 2010, vol. 130, no. 10, pp. 1711–1716. doi: 10.1016/j.jlumin.2010.03.037
10. Miguel A., Morea R., Arriandiaga M.A., Hernandez M., Ferrer F.J. et al. Structural, optical, and spectroscopic properties of Er³⁺-doped TeO₂-ZnO-ZnF₂ glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, vol. 34, no. 15, pp. 3959–3968. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.05.001
11. Lezal D., Pedlikova J., Kostka P., Bludska J., Poulain M., Zavadil J. Heavy metal oxide glasses: preparation and physical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, vol. 284, no. 1-3, pp. 288–295. doi: 10.1016/S0022-3093(01)00425-2
12. Ragin T., Zmojda J., Kochanowicz M., Miluski P., Jelen P., Sitarz M., Dorosz D. Enhanced mid-infrared 2.7 μm luminescence in low hydroxide bismuth-germanate glass and optical fiber co-doped with Er³⁺/Yb³⁺ + ions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, vol. 457, pp. 169–174. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.12.001
13. Tian Y., Xu R., Hu L., Zhang J. 2.7 μm fluorescence radiative dynamics and energy transfer between Er³⁺ and Tm³⁺ ions in fluoride glass under 800 nm and 980 nm excitation. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2012, vol. 113, no. 1, pp. 87–95. doi: 10.1016/j.jqsrt.2011.09.016
14. Wang P.F., Li W.N., Peng B., Lu M. Effect of dehydration techniques on the fluorescence spectral features and OH absorption of heavy metals containing fluoride tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, vol. 358, no. 4, pp. 788–793. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.029
15. Huang F., Ma Y., Liu L., Hu L., Chen D. Enhanced 2.7 μm emission of Er³⁺-doped low hydroxyl fluoroaluminate-tellurite glass. *Journal of Luminescence*, 2015, vol. 158, pp. 81–85. doi: 10.1016/j.jlumin.2014.09.031
16. Massera J., Haldeman A., Jackson J., Rivero-Baleine C., Petit L., Richardson K. Processing of tellurite-based glass with low OH content. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 1, pp. 130–136. doi: 10.1111/j.1551-

- O.N., Sirotkin S.A., Tagil'tseva N.O. Influence of small additives of rare-earth elements on the structure of fluorophosphate glasses // *Glass Physics and Chemistry*. 2010. V. 36. N 3. P. 286–293. doi: 10.1134/S108765961003003X
18. Klinkov V.A., Semencha A.V., Tsimerman E.A. Advanced materials for fiber communication systems // *Lecture Notes in Computer Science*. 2017. V. 10531. P. 184–195. doi: 10.1007/978-3-319-67380-6_17
- 2916.2010.04031.x
17. Bocharova T.V., Vlasova A.N., Karapetyan G.O., Maslennikova O.N., Sirotkin S.A., Tagil'tseva N.O. Influence of small additives of rare-earth elements on the structure of fluorophosphate glasses. *Glass Physics and Chemistry*, 2010, vol. 36, no. 3, pp. 286–293. doi: 10.1134/S108765961003003X
18. Klinkov V.A., Semencha A.V., Tsimerman E.A. Advanced materials for fiber communication systems. *Lecture Notes in Computer Science*, 2017, vol. 10531, pp. 184–195. doi: 10.1007/978-3-319-67380-6_17

Авторы

Кликов Виктор Артемович – аспирант, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251, Российская Федерация, Scopus ID: 56711881900, ORCID ID: 0000-0002-5527-7256, klinkovvictor@yandex.ru

Семенча Александр Вячеславович – кандидат химических наук, доцент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251, Российская Федерация, Scopus ID: 10241799200, vil-l@yandex.ru

Асеев Владимир Анатольевич – кандидат физико-математических наук, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 7004254881, Aseev@oi.ifmo.ru

Сударь Николай Тобисович – доктор физико-математических наук, доцент, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251, Российская Федерация, Scopus ID: 57194240725, sudar53@mail.ru

Authors

Victor A. Klinkov – postgraduate, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, 195251, Russian Federation, Scopus ID: 56711881900, ORCID ID: 0000-0002-5527-7256, klinkovvictor@yandex.ru

Alexander V. Semencha – PhD, Associate Professor, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, 195251, Russian Federation, Scopus ID: 10241799200, vil-l@yandex.ru

Vladimir A. Aseev – PhD, Associate Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 7004254881, Aseev@oi.ifmo.ru

Nikolay T. Sudar – D.Sc., Associate Professor, Professor, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, 195251, Russian Federation, Scopus ID: 57194240725, sudar53@mail.ru