

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ИТТРИЕМ В ПРИСУТСТВИИ МЕДИ ЛИБО ВИСМУТА

© 2023 г. М. А. Гирсова¹, *, Г. Ф. Головина¹, Л. Н. Куриленко¹, И. Н. Анфимова¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: girsovama@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.07.2023 г.

После доработки 02.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Синтезированы композиционные материалы (КМ) на основе матриц из пористых стекол, активированные иттрием в присутствии меди либо висмута. Установлено, что образцы КМ в зависимости от состава обладают УФ, сине-зеленой, красной и инфракрасной люминесценцией, обусловленной присутствием различных центров, в том числе Bi^{3+} и Cu^{+} ионов, F центров в Y_2O_3 , молекулярных ионов O_3^{-2} , ассоциированных с катионными вакансиями Y^{3+} .

Ключевые слова: композиционные материалы, пористое стекло, висмут, медь, иттрий, оптическая спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, люминесценция

DOI: 10.31857/S0132665123600486, EDN: YUGEFJ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время возрос интерес к объемным металлическим стеклам (bulk metallic glasses) и материалам, активированным одновременно иттрием и медью либо иттрием и висмутом, в связи с возможностью их применения в сенсорных приложениях (например, датчики влажности), в фотокатализе, в дисплейных технологиях (для создания дисплеев с полевой эмиссией (field-emission displays (FEDs)), высокоэффективных светоизлучающих диодов (light-emitting diodes (LEDs)), включая белые светодиоды (white LEDs)), благодаря тому, что такого рода материалы обладают превосходными люминесцентными свойствами [1–15].

Известно, что одновременное присутствие оксида иттрия и меди либо оксида иттрия и висмута в материале при вариации их концентрации и соотношения ($\text{Y}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ либо $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$) приводит к изменению интенсивности полос поглощения и люминесценции, связанных с ионами меди либо висмута в разных степенях окисления [1, 3, 6, 10, 11, 13, 15]. Спектральные и люминесцентные свойства материалов, активированных одновременно иттрием и медью либо иттрием и висмутом, чувствительны также к режиму их тепловой обработки [13–15].

Изучение влияния оксида иттрия на изменение валентного состояния висмута и меди в материалах представляет интерес в связи с изменением их спектральных и люминесцентных свойств в UV-VIS-NIR диапазоне спектра. В настоящей работе проведено комплексное исследование синтезированных композиционных материалов на основе пористого стекла, активированных иттрием в присутствии меди либо висмута,

методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, оптической спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, включая ближнюю ИК область, люминесцентной спектроскопии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются композиционные материалы (КМ) на основе пористых стекол (ПС 8В-НТ), активированные иттрием в присутствии меди либо висмута. Образцы были в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин (размером $15 \times 15 \times 1.5 \pm 0.15$ мм). Образцы ПС-8В-НТ-120 (средний диаметр пор в диапазоне 3–5 нм, пористость ~30%) состава по анализу, мас. %: 0.30 Na₂O, 3.14 В₂O₃, 0.11 Al₂O₃, 96.45 SiO₂ были получены по методике [16]. Образцы КМ получены путем пропитки при комнатной температуре в водно-солевых растворах гексагидрата нитрата иттрия в присутствии пентагидрата нитрата висмута либо тригидрата нитрата меди (массовое соотношение (1 : 1) нитратов в растворах было одинаковым) с последующей сушкой при 50°C. Образцы КМ были подвергнуты тепловой обработке (по специально разработанному режиму [17]) в воздушной атмосфере при 650°C в течение 120 мин. Обозначение синтезированных образцов в зависимости от состава пропитывающих растворов: Cu/Y, Bi/Y. При приготовлении растворов для синтеза композиционных материалов использовали реактивы: 6-водный нитрат иттрия Y(NO₃)₃·6H₂O (“х. ч.”, 99.3%), 5-водный нитрат висмута Bi(NO₃)₃·5H₂O (“ч. д. а”, 99.5%), 3-водный нитрат меди Cu(NO₃)₂·3H₂O (“ч.”, 98.2%). Разложение азотнокислых солей (термолиз) до оксидов происходит при разных температурах: при 440–700°C (Bi(NO₃)₃·5H₂O)^{1, 2}, выше 420°C (Y(NO₃)₃·6H₂O)¹, выше 170°C (Cu(NO₃)₂·3H₂O)¹.

Содержание висмута и меди по данным химического анализа в образцах КМ составляло ~1.5 мас. % (в пересчете на Bi₂O₃) и ~0.9 мас. % (в пересчете на CuO). Содержание висмута и меди в КМ было определено методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCE 3000 (Thermo Fisher Scientific). Стандартное квадратичное отклонение составляло 0.2–0.6%.

Элементный состав композитов изучен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Измерены линейные профили концентрации элементов с шагом 20–40 мкм. Измерения проводились на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500, оборудованном энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью 10 мм² и разрешающей способностью 138 eV (для MnK_α)). Образцы композитов запрессовывали в полимерные шайбы, полировали и напыляли углеродом. Измерения проводили на плоскопараллельных пластинах толщиной 1.50 ± 0.15 мм.

Исследования КМ методом ИК спектроскопии были проведены с помощью спектрофотометра SPECORD M-80 (Carl Zeiss JENA) в области частот 1000–400 см⁻¹ со спектральным разрешением 4 см⁻¹. Измерения проводили при комнатной температуре на образцах в виде таблеток диаметром 13 мм, спрессованных из смеси порошков КМ с КВг. Для изготовления таблеток была использована пресс-форма ПФ-13 в условиях вакуумной откачки (давление в вакуумной системе не более 20 мм рт. ст.). ИК спектры пропускания были измерены несколько раз для каждого образца.

Исследования КМ методом ближней ИК спектроскопии выполнены с помощью спектрофотометра ФСМ-2211 (“ИНФРАСПЕК”, Россия) со спектральным разреше-

¹ Лидин Р.А. Константы неорганических веществ: справочник / Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. М.: Дрофа, 2008. 685 с. С. 86, 104, 188.

² Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2001. 360 с. С. 122–137.

нием 2 см^{-1} . Исследования КМ методом оптической спектроскопии проведены на спектрофотометре СФ-2000 (наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм). Исследованы спектральные зависимости оптической плотности КМ в спектральном диапазоне $250\text{--}1100 \text{ нм}$. Исследования КМ методом люминесцентной спектроскопии были выполнены с помощью спектрофлуориметра RF 6000, SHIMADZU Corp. (источник возбуждения — ксеноновая лампа 150 Вт). Исследования КМ методами ближней ИК спектроскопии, оптической спектроскопии, люминесцентной спектроскопии проводили на образцах толщиной $1.50 \pm 0.15 \text{ мм}$ при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ЭДС исследованы КМ в зависимости от их состава (Cu/Y, Bi/Y). Следует отметить, что концентрация натрия, алюминия была нулевой, а бор и азот методом ЭДС не определяются. Ранее в нашей работе [18] было установлено, что в образцах КМ Bi/Y распределение кислорода ($49.63\text{--}52.31 \text{ мас. \%}$, среднее значение: $50.52 \pm 0.31 \text{ мас. \%}$) и кремния ($42.60\text{--}45.72 \text{ мас. \%}$, среднее значение: $43.62 \pm 0.24 \text{ мас. \%}$) довольно равномерное по всей толщине. Висмут в КМ распределен неравномерно ($0.00\text{--}4.56 \text{ мас. \%}$, среднее значение: $3.04 \pm 0.27 \text{ мас. \%}$) по толщине образцов, а иттрий ($0.83\text{--}2.49 \text{ мас. \%}$, среднее значение: $1.73 \pm 0.30 \text{ мас. \%}$) наоборот, почти равномерно, за исключением поверхностного слоя ($\sim 100 \text{ мкм}$) [18]. На характерных спектрах элементного состава центральной части образцов КМ Bi/Y обнаружены пики, соответствующие основным компонентам (сильные пики — Si, O), слабые и сильные пики висмута в интервале энергий $\sim 1.5\text{--}3.2 \text{ кэВ}$, слабые и сильные пики иттрия — $\sim 1.5\text{--}2.0$ и $\sim 15.0\text{--}17.0 \text{ кэВ}$.

Данные, полученные методом ЭДС, для КМ Cu/Y представлены на рис. 1. В образцах КМ Cu/Y распределение кислорода ($48.73\text{--}50.41 \text{ мас. \%}$, среднее значение: $49.56 \pm 0.36 \text{ мас. \%}$) и кремния ($42.23\text{--}44.04 \text{ мас. \%}$, среднее значение: $43.12 \pm 0.28 \text{ мас. \%}$) довольно равномерное по всей толщине. Медь в КМ Cu/Y распределена почти равномерно ($0.00\text{--}1.32 \text{ мас. \%}$, среднее значение: $1.00 \pm 0.12 \text{ мас. \%}$) по толщине образцов, за исключением поверхностного слоя ($\sim 50 \text{ мкм}$). Нулевые значения концентрации иттрия (рис. 1а) указывают на то, что иттрий не был обнаружен из-за того, что его содержание было ниже предела чувствительности прибора. Распределение иттрия является неравномерным ($0.00\text{--}1.35 \text{ мас. \%}$, среднее значение: $0.69 \pm 0.37 \text{ мас. \%}$) по толщине КМ Cu/Y. На характерных спектрах элементного состава центральной части образцов КМ Cu/Y обнаружены пики, соответствующие основным компонентам (сильные пики — Si, O), слабые и сильные пики меди в интервале энергий $\sim 0.5\text{--}1.0$ и $8.0\text{--}9.0 \text{ кэВ}$, слабые и сильные пики иттрия — $\sim 1.5\text{--}2.0$ и $\sim 15.0\text{--}17.0 \text{ кэВ}$.

Таким образом, при одинаковой концентрации вводимых солей в водные растворы и одинаковой тепловой обработке КМ (при 650°C) обнаружено, что содержание меди и иттрия в КМ Cu/Y ниже, чем содержание висмута и иттрия в КМ Bi/Y.

На рис. 2 представлен ИК спектр пропускания ($1000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$) КМ Cu/Y при 650°C . Видны полосы поглощения при $916, 804, 676, 668, 620, 604, 584, 572, 552, 544, 472, 456 \text{ см}^{-1}$. Для КМ Bi/Y (при 650°C) данные, полученные методом ИК спектроскопии в области частот $1000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$, опубликованы в [19]. Были обнаружены полосы поглощения при $920, 804, 676, 636, 592, 468, 408 \text{ см}^{-1}$.

На ИК спектрах всех КМ обнаружены фундаментальные полосы при $920\text{--}916, 804, 676, 592\text{--}584, 472\text{--}468 \text{ см}^{-1}$. Перегибы на кривых при 920 и 916 см^{-1} , возможно, связаны с валентными колебаниями B—O—Si связей ν (B—O—Si) [20, 21]. Сильная полоса при 804 см^{-1} может относиться к валентным колебаниям Si—O—Si связей ν (Si—O—Si) между тетраэдрами и к колебаниям Y—O [20, 21]. Полосу при 676 см^{-1} следует приписывать к симметричным валентным колебаниям Si—O—Si структурных единиц ν_s (Si—O—Si), к валентным колебаниям B—O—Si связей ν (B—O—Si), а также может относиться к

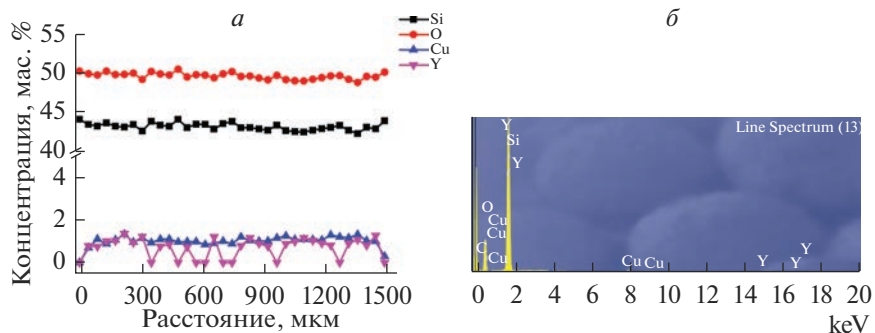


Рис. 1. Концентрационные профили элементов по толщине образцов и характерный спектр элементного состава центральной части образцов КМ Cu/Y, термообработанных при 650°C (по данным ЭДС).

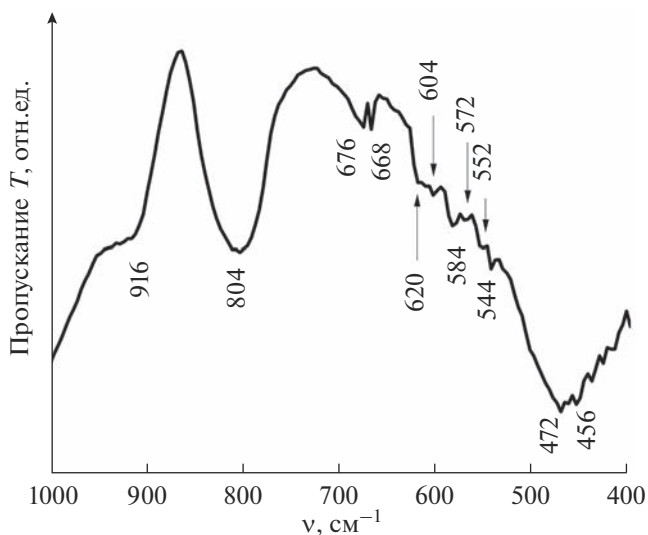


Рис. 2. ИК спектр пропускания (1000–400 см⁻¹) КМ Cu/Y, термообработанного при 650°C.

Bi–O–Si связями для КМ Bi/Y [20, 22, 23]. Перегибы на кривых при 592 и 584 см⁻¹, скорее всего, обусловлены наличием валентных колебаний Si–O–Si связей ν (Si–O–Si) и колебаниям Y–O связей в Y₂O₃ [24, 25]. Полоса при 592 см⁻¹ у КМ Bi/Y, возможно, вызвана колебаниями Bi–O–Bi связей в [BiO₆] структурных единицах, колебаниями катионов Bi³⁺ в [BiO₆] и/или [BiO₃] структурных единицах [22, 23], а полоса при 584 см⁻¹ обнаруженная у КМ Cu/Y может быть связана с валентными колебаниями Cu–O [4, 26].

Полосы при 472 и 468 см⁻¹, скорее всего, относятся к деформационным δ(Si–O–Si) и маятниковым колебаниям Si–O–Si, к деформационным колебаниям O–Si–O связей δ(O–Si–O) и Si–O связей δ(Si–O), а также к колебаниям Y–O связей в Y₂O₃ и к асимметричным валентным колебаниям Si–O–Y структурных единиц ν_{ас} (Si–O–Y) [20, 21, 27]. Полоса при 468 см⁻¹ у КМ Bi/Y может быть также связана с колебанием

Bi—O—Bi и Bi—O связей в $[\text{BiO}_6]$ структурных единицах [22, 23]. Кроме того, полосы при 584 и 472 см^{-1} у КМ Cu/Y, возможно, появляются из-за колебаний связей в наночастицах CuO [26].

Две дополнительные полосы при 636 и 408 см^{-1} были обнаружены у КМ Bi/Y. Первая полоса, скорее всего, обусловлена симметричными валентными колебаниями Si—O—Si связей ν_s (Si—O—Si) [24], а вторая полоса — колебаниями Bi—O—Bi и Bi—O связей в $[\text{BiO}_6]$ структурных единицах; деформационными колебаниями Si—O—Si $\delta(\text{Si—O—Si})$, Si—O $\delta(\text{Si—O})$ и Y—O $\delta(\text{Y—O})$ связей [22, 23, 28].

Для КМ Cu/Y установлено наличие семи дополнительных полос при 668, 620, 604, 572, 552, 544, 456 см^{-1} . Полоса при 668 см^{-1} , возможно, относится к колебанию Si—Si связей, к нейтральным кислородным вакансиям, которые описываются как $\equiv\text{Si—Si}\equiv$ [29]. Полосу при 620 см^{-1} , скорее всего, следует приписывать к колебанию связей в CuO и валентным колебаниям Y—O связей в Y_2O_3 , а слабую полосу при 604 см^{-1} — к колебаниям в CuO [30–34]. Полосы при 572, 552, 544, 456 см^{-1} , скорее всего, указывают на колебания Y—O связей в Y_2O_3 , а слабые полосы при 544 и 456 см^{-1} , возможно, связаны с колебаниями связей в CuO [35–38].

На рис. 3 представлены ИК спектры пропускания КМ Cu/Y при 50 и 650°C в разных спектральных областях частот: 11000–9000 и 9000–4000 см^{-1} . Для КМ Cu/Y при 50°C видны полосы поглощения при 7447, 7320, 7087, 6850, 5583, 5243, 4423 см^{-1} . С повышением температуры тепловой обработки у КМ Cu/Y обнаружены полосы при 10757, 8131, 7443, 7332, 7155, 5281, 4537 см^{-1} . Для КМ Bi/Y при 50 и 650°C данные, полученные методом ИК спектроскопии в указанных областях частот, были опубликованы в [18]. Для КМ Bi/Y при 50°C обнаружены полосы поглощения при 10448, 8703, 7430, 7330, 7072, 6859, 5600, 5237, 4415 см^{-1} , а для КМ Bi/Y при 650°C — при 10752, 10484, 8645, 8136, 7332, 7133, 6873, 5274, 4531 см^{-1} [18].

У всех КМ обнаружены три фундаментальные полосы в областях частот 7332–7320, 7155–7072, 5281–5237 см^{-1} . Полосы при 7332–7320 и 7155–7072 см^{-1} , возможно, связаны с обертоном валентного колебания свободных OH групп $2\nu(\text{OH})$ и Si—OH групп $\nu(\text{Si—OH})$ [39, 40]. Полосы при 5281–5237 см^{-1} следует отнести к сочетанию деформационных и валентных колебаний воды ($\delta + \nu$) H_2O и гидроксильных групп ($\delta + \nu$) OH [39, 40]. У большинства КМ (кроме КМ Cu/Y при 50°C) обнаружены полосы в областях частот 10757–10752 см^{-1} (~930 нм) и 10484–10448 см^{-1} (~954–957 нм), которые, скорее всего, связаны со вторым обертоном валентных колебаний свободных групп OH [41, 42]. Полосы при 10484–10448 см^{-1} , возможно, приписать к колебанию решетки в Y_2O_3 [43]. Кроме того, полосы при 10752, 10484, 10448 см^{-1} , обнаруженные у КМ Bi/Y, могут относиться к поглощению Bi^+ ионов (электронный переход $^3P_0 \rightarrow ^3P_1$) и Bi^0 (электронный переход $^4S_{3/2} \rightarrow ^2D_{3/2}(1)$) [44, 45]. Слабая полоса при 10757 см^{-1} (КМ Cu/Y при 650°C), возможно, связана с октаэдрической координацией Cu^{2+} ионов в КМ с сильным тетрагональным искажением (электронный переход $^2B_{2g} \rightarrow ^2B_{1g}$) [46].

Слабые дополнительные полосы поглощения при 8703 и 8645 см^{-1} (~1149 и ~1157 нм) у КМ Bi/Y, скорее всего, могут быть приписаны к сочетанию обертонов валентных колебаний OH групп ($2\nu_3 + 2\nu_1$) OH [41]. Слабые полосы при 8136 см^{-1} (~1229 нм) у КМ Bi/Y при 650°C и при 8131 см^{-1} (~1230 нм) у КМ Cu/Y при 650°C, возможно, относятся к сочетанию валентных колебаний OH групп ($2\nu_3 + \nu_1$) OH, к сочетанию первого обертона валентных колебаний свободных OH групп и валентных колебаний Si—O

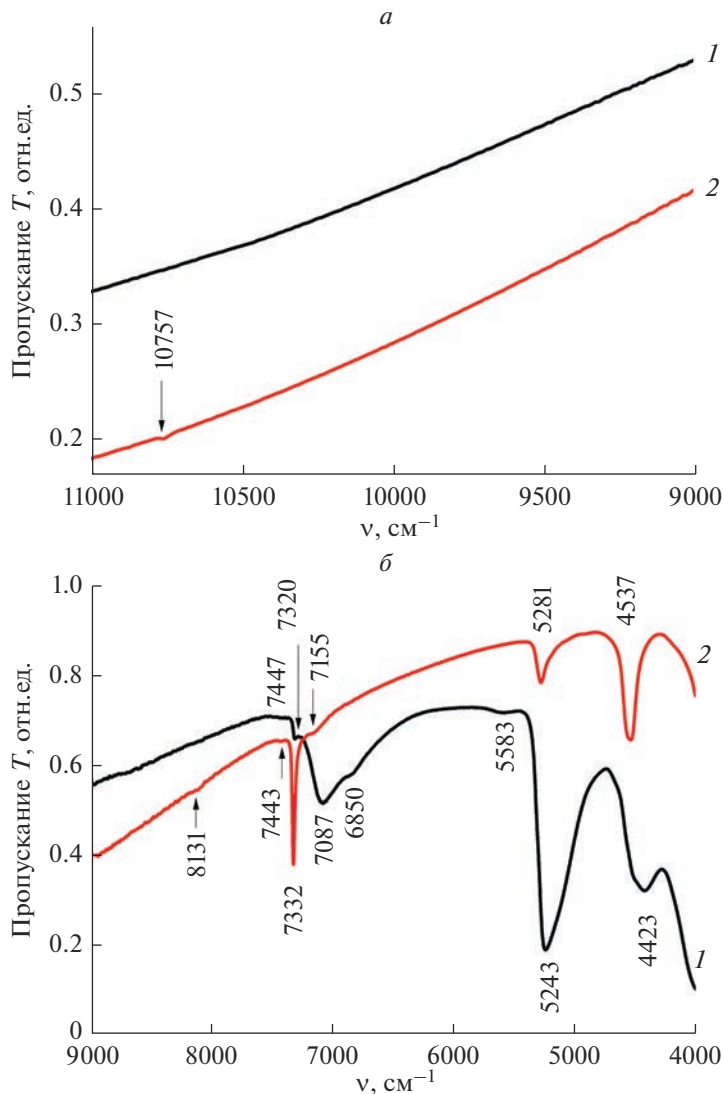


Рис. 3. ИК спектры пропускания КМ Cu/Y, термообработанных при 50°C (1) и 650°C (2), в областях частот 11000–9000 cm^{-1} (а) и 9000–4000 cm^{-1} (б).

связей $2\nu(\text{OH}_{\text{CB}}) + \nu(\text{Si-O})$ [41, 42]. Помимо этого, полоса при 8131 cm^{-1} может быть связана с Cu^{2+} ионами в КМ (электронный переход ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2B_{1g}$) [46].

Полоса при 7430 cm^{-1} (~ 1346 нм), наблюдаемая у КМ Bi/Y при 50°C, и полосы при 7447 cm^{-1} (~ 1343 нм) и 7443 cm^{-1} (~ 1344 нм) у КМ Cu/Y при 50 и 650°C соответственно, могут быть обусловлены обертонами валентного колебания OH групп ($2\nu_3$) OH [41]. Полосы при 6859 cm^{-1} (~ 1458 нм) у КМ Bi/Y при 50°C, при 6873 cm^{-1} (~ 1455 нм) у КМ Bi/Y при 650°C и при 6850 cm^{-1} (~ 1460 нм) у КМ Cu/Y при 50°C, возможно, связаны с поглощением гидроксильных групп $2\nu(\text{OH})$ и сочетанием деформационных и валент-

ных колебаний воды ($\delta + \nu$) H_2O [39, 40]. У высушенных образцов (при 50°C) обнаружены полосы при 5600 см^{-1} ($\sim 1786\text{ нм}$) у КМ Bi/Y и при 5583 см^{-1} ($\sim 1791\text{ нм}$) у КМ Cu/Y, скорее всего, относятся к сочетанию деформационных и валентных колебаний воды ($\delta + \nu$) H_2O [40]. В низкочастотной области у КМ происходит смещение полос поглощения с повышением температуры тепловой обработки ($50 \rightarrow 650^\circ\text{C}$) от $4423\text{--}4415\text{ см}^{-1}$ ($\sim 2261\text{--}2265\text{ нм}$) до $4537\text{--}4531\text{ см}^{-1}$ ($\sim 2204\text{--}2207\text{ нм}$). При этом положение полос поглощения у КМ в зависимости от состава не меняется. Полосы при $4537\text{--}4531\text{ см}^{-1}$ следует относить к валентным колебаниям OH групп $\nu(\text{OH})$ и Na–OH групп $\nu(\text{Na–OH})$, к деформационным колебаниям Si–OH групп $\delta(\text{Si–OH})$ [39, 40, 47]. Полосы при $4423\text{--}4415\text{ см}^{-1}$ обусловлены деформационными колебаниями Si–OH групп $\delta(\text{Si–OH})$, валентными колебаниями OH групп $\nu(\text{OH})$, а также полоса при 4415 см^{-1} может быть связана с поглощением димеров Bi_2^{2+} и Bi^+ ионов (электронный переход $^3P_0 \rightarrow ^3P_1$) [39, 45, 48]. Таким образом, тепловая обработка КМ приводит к большим изменениям спектральных свойств по сравнению с влиянием состава КМ.

На рис. 4 представлен спектр оптической плотности КМ Cu/Y при 650°C в спектральном диапазоне $380\text{--}900\text{ нм}$. Обнаружена широкая полоса поглощения с максимумом при 763 нм ($\sim 13\,106\text{ см}^{-1}$), которая может быть связана с Cu^{2+} ионами в КМ (электронный переход $^2E_g \rightarrow ^2B_{1g}$) [46]. Для КМ Bi/Y при 650°C в указанном спектральном диапазоне характерны полосы поглощения при 395 , 473 , 740 нм (данные опубликованы в [18]). Первая полоса, возможно, относится к Bi^{3+} ионам (электронный переход $^1D_2 \rightarrow ^3P_2$), к Bi_5^{3+} поликатионам, к димерам висмута и сферическим коллоидным частицам висмута; вторая полоса – к Bi^{2+} ионам (электронный переход $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}(2)$), к Bi^+ ионам (электронный переход $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$), к димерам висмута и Bi^0 (электронный переход $^4S_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$); третья полоса – к Bi_5^{3+} поликатионам, к димерам висмута и к Bi^+ ионам (электронный переход $^3P_0 \rightarrow ^3P_1$) (обзор в [18]).

Спектры УФ, видимой и ИК люминесценции (в диапазоне $220\text{--}830\text{ нм}$) образцов КМ Bi/Y и КМ Cu/Y при $\lambda_{\text{возб}} = 200$, 280 , 330 нм представлены на рис. 5 и 6.

При $\lambda_{\text{возб}} = 200\text{ нм}$ (рис. 5а, б) на спектрах люминесценции КМ Bi/Y присутствует УФ полоса с максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 365\text{ нм}$, а также серия узких полос люминесценции в области $700\text{--}780\text{ нм}$ с основным максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 730\text{ нм}$. При $\lambda_{\text{возб}} = 280\text{ нм}$ (рис. 5в) на спектре люминесценции КМ Bi/Y обнаружена УФ люминесценция ($\lambda_{\text{люм}} = 321$, 360 нм) и синяя люминесценция ($\lambda_{\text{люм}} = 445\text{ нм}$). При $\lambda_{\text{возб}} = 330\text{ нм}$ (рис. 5г) на спектре люминесценции КМ Bi/Y видна УФ люминесценция ($\lambda_{\text{люм}} = 363\text{ нм}$) и фиолетово-синяя люминесценция ($\lambda_{\text{люм}} = 413$, 436 нм).

У КМ Cu/Y при $\lambda_{\text{возб}} = 200\text{ нм}$ (рис. 6а–в) обнаружена УФ люминесценция с серией узких полос с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 235$, 243 , 249 , 261 , 367 нм , а также сине-зеленая люминесценция в области $410\text{--}550\text{ нм}$ с серией узких линий, из которых две основные наблюдаем при $\lambda_{\text{люм}} = 493$ и 511 нм . У КМ Cu/Y при $\lambda_{\text{возб}} = 280\text{ нм}$ (рис. 6г) была выявлена узкая полоса ИК люминесценции с максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 775\text{ нм}$. У КМ Cu/Y при $\lambda_{\text{возб}} = 330\text{ нм}$ (рис. 6д) обнаружена слабая полоса красной люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 712\text{ нм}$ и широкополосную ИК люминесценцию с максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 780\text{ нм}$.

Перейдем к анализу спектров люминесценции КМ Bi/Y и Cu/Y.

У всех КМ наблюдаем УФ люминесценцию при $\lambda_{\text{люм}} = 360\text{--}367\text{ нм}$ и серию узких полос красной и ИК люминесценции в области $700\text{--}780\text{ нм}$. УФ люминесценция может быть вызвана молекулярными ионами O_3^{-2} , ассоциированными с катионными ва-

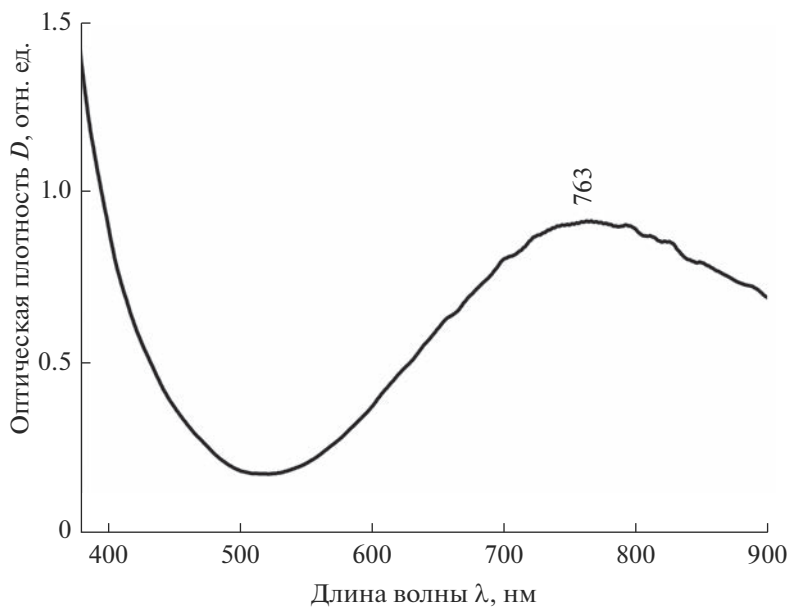


Рис. 4. Спектр оптической плотности КМ Cu/Y, термообработанного при 650°C.

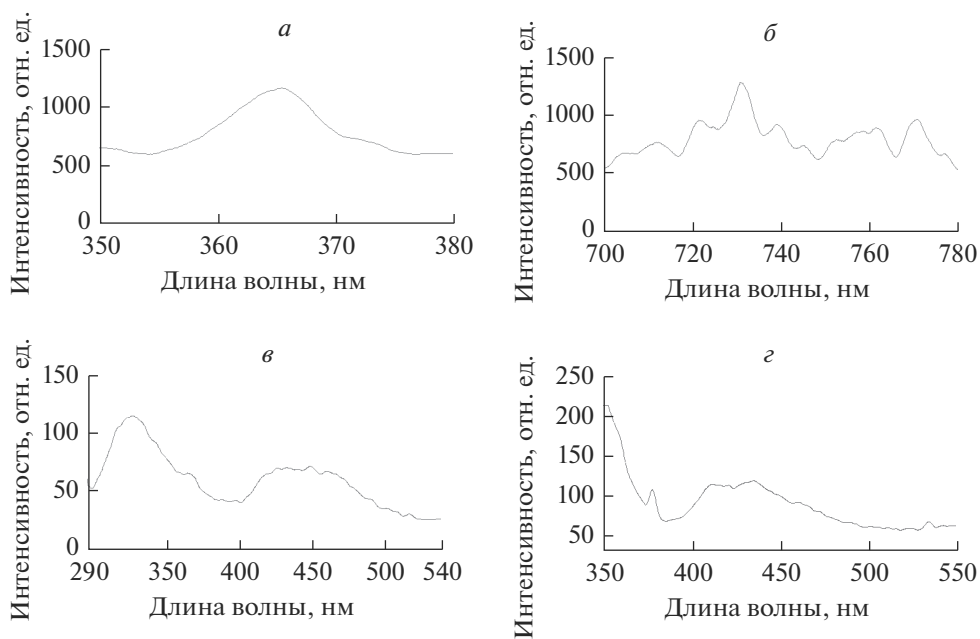


Рис. 5. Спектры люминесценции КМ Bi/Y, термообработанного при 650°C, в зависимости от длины волны возбуждения: (а, б) 200, (в) 280, (г) 330 нм.

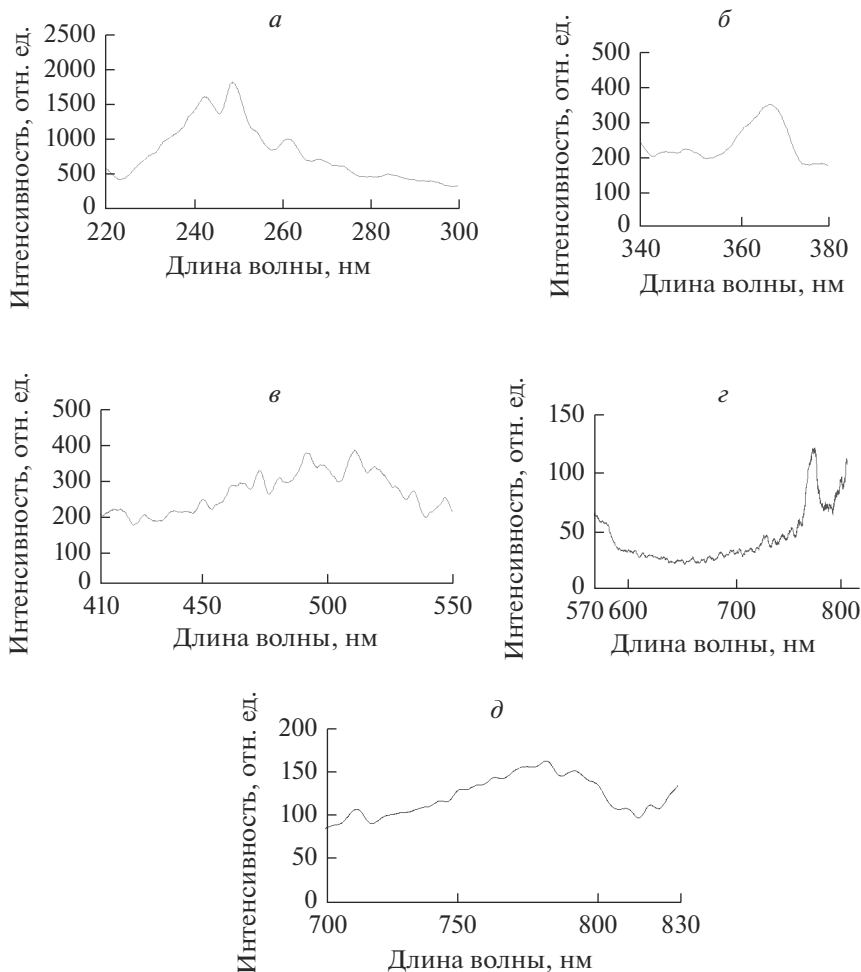


Рис. 6. Спектры люминесценции КМ Cu/Y, термообработанного при 650°C, в зависимости от длины волны возбуждения: (а–в) 200, (г) 280, (д) 330 нм.

кансиями Y^{3+} [49]. Серию узких полос в области 700–780 нм возможно приписать к излучению радикалов $Y=O$ [49, 50].

Дополнительная УФ полоса люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 321$ нм у КМ Bi/Y, скорее всего, связана с переходом $Bi^{3+} \rightarrow Y^{3+}$ и с Bi^{3+} парами [51, 52]. Широкая полоса синей люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 445$ нм у КМ Bi/Y, возможно, принадлежит ионам Bi^{3+} (электронный переход $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$) [53, 54]. Фиолетово-синяя люминесценция слабой интенсивности с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 413$ и 436 нм у КМ Bi/Y может быть отнесена к ионам Bi^{3+} (электронный переход $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$) [55, 56].

Обнаруженная у КМ Cu/Y серия узких полос УФ люминесценции в области 220–300 нм с основным максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 249$ нм может быть вызвана различными кремниевыми дефектными центрами и кислородными вакансиями в ПС-матрице [57, 58]. Сине-зеленая люминесценция с серией узких линий с двумя главными максиму-

мами при $\lambda_{\text{люм}} = 493$ и 511 нм, возможно, связана с F центрами в Y_2O_3 [49]. Кроме того, сине-зеленая люминесценция в области $410\text{--}550$ нм может относиться к Cu^+ ионам [59–61].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезированы композиционные материалы на основе матриц из пористых стекол, активированные иттрием в присутствии меди либо висмута.

Проведено исследование спектральных свойств композиционных материалов методами оптической, инфракрасной, энергодисперсионной и люминесцентной спектроскопии.

Установлено, что композиционные материалы в зависимости от их состава и длины волны возбуждения ($200\text{--}330$ нм) обладают люминесценцией в широком спектральном диапазоне от УФ до ближней ИК области, обусловленной присутствием различных люминесцентных центров, в том числе ионов меди и висмута, F центров в Y_2O_3 и кремниевых дефектных центров.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы признательны А.В. Антонову (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) за исследования композиционных материалов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Авторы благодарны д.х.н. Т.В. Антроповой за участие в изучении люминесцентных свойств композиционных материалов и обсуждении результатов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hashim A., Hadi A. Synthesis and characterization of ($\text{MgO}\text{--}\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}\text{CuO}$) nanocomposites for novel humidity sensor application // *Sensor Letters*. 2017. V. 15. № 10. P. 858–861. <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3900>
2. El-Sayed F., Ganesh V., Hussien M.S.A., AlAbdulaal T.H., Zahran H.Y., Yahia I.S., Abdel-wahab M.Sh., Shakir M., Bitla Y. Facile synthesis of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ nanocomposites for photodegradation of dyes/mixed dyes under UV- and visible light irradiation // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. V. 19. P. 4867–4880. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.163>
3. Marappa B., Pattar V., Rudresha M.S. Investigations of structural, optical and electrical properties of Cu^{2+} doped Y_2O_3 nanosheets // *Chemical Physics Letters*. 2019. V. 728. P. 67–61.
4. Chen C., Jia N., Song K., Zheng X., Lan Y., Li Y. Sulfur-doped copper-yttrium bimetallic oxides: A novel and efficient ozonation catalyst for the degradation of aniline // *Separation and Purification Technology*. 2020. V. 236. P. 116248. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116248>
5. Baulin O., Douillard T., Fabrègue D., Perez M., Pelletier J.-M., Bugnet M. Three-dimensional structure and formation mechanisms of Y_2O_3 hollow-precipitates in a Cu-based metallic glass // *Materials & Design*. 2019. V. 168. P. 107660. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107660>
6. Dai N., Wang Y., Xu B., Yang L., Luan H., Li J. Effect of yttrium oxide addition on absorption and emission properties of bismuth-doped silicate glasses // *Journal of Rare Earths*. 2012. V. 30. N 5. P. 418–421.
7. Feng Z., Lou B., Yin M., Yeung Y., Sun H.-T., Duan C.-K. First-Principles Study of Bi^{3+} -Related Luminescence and Electron and Hole Traps in $(\text{Y}/\text{Lu}/\text{La})\text{PO}_4$ // *Inorganic Chemistry*. 2021. V. 60.

- № 7. P. 4434–4446.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03217>
8. *Krasnikov A., Mihokova E., Nikl M., Zazubovich S., Zhydachevskyy Y.* Luminescence Spectroscopy and Origin of Luminescence Centers in Bi-Doped Materials // *Crystals*. 2020. V. 10. № 3. P. 208.
<https://doi.org/10.3390/cryst10030208>
 9. *Scarangella A., Fabbri F., Reitano R., Rossi F., Priolo F., Miritello M.* Visible emission from bismuth-doped yttrium oxide thin films for lighting and display applications // *Scientific Reports*. 2017. V. 7. P. 17325.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-17567-9>
 10. *Hughes M.A., McMaster R., Proctor J.E., Hewak D.W., Suzuki T., Ohishi Y.* High pressure photoluminescence of bismuth-doped yttria-alumina-silica glass // *High Pressure Research*. 2022. V. 42. № 1. P. 94–104.
<https://doi.org/10.1080/08957959.2022.2044031>
 11. *Li Q., Zhang B., Wei Z., He M., Wang H., Wei Z., Shi Z.* Effect of Bi³⁺ ion Concentration on Crystal Structure and Luminescent Properties of Blue-Green-Emitting Y₂O₃: Bi³⁺ Phosphors // *Functional Materials Letters*. 2020. V. 13. № 7. P. 2050036.
<https://doi.org/10.1142/s1793604720500368>
 12. *Singh O.S., Wangkhem R., Singh N.S.* Excitation and activator concentration induced color tuning and white light generation from Bi³⁺ sensitized Y₂O₃:Eu³⁺: Energy transfer studies // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. V. 875. P. 160059.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160059>
 13. *Jafer R.M., Swart H.C., Yousif A., Kumar V., Coetsee E.* The effect of annealing temperature on the luminescence properties of Y₂O₃ phosphor powders doped with a high concentration of Bi³⁺ // *Journal of Luminescence*. 2016. V. 180. P. 198–203.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.042>
 14. *Yousif A., Kumar V., Jafer R.M., Swart H.C.* The effect of different annealing temperatures on the structure and luminescence properties of Y₂O₃: Bi³⁺ thin film fabricated by RF magnetron sputtering // *Applied Surface Science*. 2017. V. 424. P. 407–411.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.001>
 15. *Korsunska N., Baran M., Poslishchuk Y., Kolomys O., Stara T., Kharchenko M., Gorban O., Strelchuk V., Venger Ye., Kladko V., Khomenkova L.* Structural and Luminescent Properties of (Y,Cu)-Codoped Zirconia Nanopowders // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2015. Vol. 4. № 9. P. N103–N110.
<https://doi.org/10.1149/2.0021509jss>
 16. *Antropova T., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova I., Vedishcheva N.* Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides // *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. V. 401. P. 139–141.
 17. Патент 2605711. Способ изготовления люминесцентного висмут-содержащего кварцционного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В.; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И.В. Гребеншикова. — № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36. — 17 с.
 18. *Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В.* Влияние соотношения Bi/Y на спектральные свойства висмутсодержащих композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол // *Физика и химия стекла*. 2022. Т. 48. № 5. С. 555–567.
<https://doi.org/10.31857/S0132665122600145>
 19. *Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н.* Инфракрасная спектроскопия композиционных материалов на основе высококремнеземных пористых стекол, активированных ионами висмута и иттрия // *Физика и химия стекла*. 2022. Т. 48. № 6. С. 746–752.
<https://doi.org/10.31857/S0132665122600418>
 20. *Husung R.D., Doremus R.H.* The infrared transmission spectra of four silicate glasses before and after exposure to water // *Journal of Materials Research*. 1990. V. 5. № 10. P. 2209–2217.
 21. *Reddy D.V.K., Taherunjisa Sk., Prasanna A.L., Rao T.S., Veeraiah N., Reddy M.R.* Enhancement of the red emission of Eu³⁺ by Bi³⁺ sensitizers in yttrium alumino bismuth borosilicate glasses // *Journal of Molecular Structure*. 2019. V. 1176. P. 133–148.
 22. *Hammad A.H., Abdelghany A.M., ElBatal H.A.* Thermal, Structural, and Morphological Investigations of Modified Bismuth Silicate Glass-Ceramics // *Silicon*. 2017. V. 9. P. 239–248.
 23. *Kundu R.S., Dult M., Punia R., Parmar R., Kishore N.* Titanium induced structural modifications in bismuth silicate glasses // *Journal of Molecular Structure*. 2014. V. 1063. P. 77–82.
 24. *Fuss T., Moguš-Milanković A., Ray C.S., Leshar C.E., Youngman R., Day D.E.* Ex situ XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. V. 352. P. 4101–4111.
 25. *Kumar G.R., Srikumar T., Krishna G.M., Baskaran G.S., Reddy A.S.S., Kumar V.R., Rao Ch.S.* The role of Ni²⁺ ions on structural and spectroscopic properties of Li₂O–ZrO₂–Y₂O₃–SiO₂ glass sys-

- tem // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018. V. 498. P. 372–379.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.025>
26. *Borghain K., Singh J.B., Rao M.V.R., Shripathi T., Mahamuni S.* Quantum size effects in CuO nanoparticles // *Physical Review B*. 2000. V. 61. № 16. P. 11093–11096.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.61.11093>
 27. *Romo F.C., Murillo A.G., Torres D.L., Castro N.C., Romero V.H., de la Rosa E., Febles V. G., Hernández M.G.* Structural and luminescence characterization of silica coated $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ nanopowders // *Opt. Mater.* 2010. V. 32. P. 1471–1479.
 28. *Haritha A.H., Rao R.R.* Sol-Gel synthesis and phase evolution studies of yttrium silicates // *Ceramics International*. 2019. V. 45. P. 24957–24964.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.157>
 29. *Luna-López J.A., Carrillo-López J., Aceves-Mijares M., Morales-Sánchez A., Falcony C.* FTIR and photoluminescence of annealed silicon rich oxide films // *Superficies y Vacío*. 2009. V. 22. № 1. P. 11–14.
 30. *Ananthamohan C., Hogarth C.A., Theocharis C.R., Yeates D.* Investigation of infrared absorption spectra of copper phosphate glasses containing some rare earth oxides // *Journal of Materials Science*. 1990. V. 25. P. 3956–3959.
<https://doi.org/10.1007/bf00582466>
 31. *Shanmugapriya T., Balavijayalakshmi J.* Role of graphene oxide/yttrium oxide nanocomposites as a cathode material for natural dye-sensitized solar cell applications // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2021. V. 16. № 2. P. e2598.
<https://doi.org/10.1002/apj.2598>
 32. *Stefan R., Culea E., Pascuta P.* The effect of copper ions addition on structural and optical properties of zinc borate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012. V. 358. № 4. P. 839–846.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.079>
 33. *Sable P., Thabet N., Yaseen J., Dharne G.* Effects on Structural Morphological and Optical Properties Pure and CuO/ZnO Nanocomposite // *Trends in Science*. 2022. V. 19. № 24. P. 3092/1–3092/10.
<https://doi.org/10.48048/tis.2022.3092>
 34. *Khlifi N., Mnif S., Nasr F.B., Fourati N., Zerrouki C., Chehimi M.M., Guermazi H., Aifa S., Guermazi S.* Non-doped and transition metal-doped CuO nanopowders: structure-physical properties and antiadhesion activity relationship // *RSC Advances*. 2022. V. 12. P. 23527–23543.
<https://doi.org/10.1039/d2ra02433k>
 35. *Rachna, Aghamkar P.* Morphological and optical investigation of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$ powder by wet chemical process // *Optical Materials*. 2013. V. 36. № 2. P. 337–341.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.09.019>
 36. *Liu T., Xu W., Bai X., Song H.* Tunable silica shell and its modification on photoluminescent properties of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}\text{/SiO}_2$ nanocomposites // *Journal of Applied Physics*. 2012. V. 111. № 6. P. 064312.
<https://doi.org/10.1063/1.3694767>
 37. *Iordanescu C.R., Tenciu D., Feraru I.D., Kiss A., Bercu M., Savastru D., Notonier R., Grigorescu C.E.A.* Structure and morphology of Cu-oxides films derived from PLD processes // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2011. V. 6. № 2. P. 863–868.
 38. *Aghazadeh M., Ghaemi M., Golikand A.N., Yousefi T., Jangju E.* Yttrium Oxide Nanoparticles Prepared by Heat Treatment of Cathodically Grown Yttrium Hydroxide // *International Scholarly Research Notices*. 2011. V. 2011. P. 542104/1–542104/6.
<https://doi.org/10.5402/2011/542104>
 39. *Gavrilkov T., Gnatyuk I., Puchkovska G., Baran J., Marchewka M., Morawska-Kowal T.* Application of NIR spectroscopic method to the study of porous glasses filled with liquid crystals // *Optica Applicata*. 2003. V. 33. № 1. P. 23–32.
 40. *Davis K.M., Tomozawa M.* An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996. V. 201. P. 177–198.
 41. *Humbach O., Fabian H., Grzesik U., Haken U., Heitmann W.* Analysis of OH absorption bands in synthetic silica // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996. V. 203. P. 19–26.
 42. *Никитин В.А., Сидоров А.Н., Карякин А.В.* Исследование адсорбции обычной и тяжелой воды на микропористом стекле по инфракрасным спектрам поглощения // *Журн. физической химии*. 1956. Т. 30. Вып. 1. С. 117–128.
 43. *Nigara Y.* Measurement of the Optical Constants of Yttrium Oxide // *Japanese Journal of Applied Physics*. 1968. V. 7. № 4. P. 404–408.
 44. *Peng M., Zollfrank C., Wondraczek L.* Origin of broad NIR photoluminescence in bismuthate glass and Bi-doped glasses at room temperature // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. V. 21, article 285106. P. 1–6.
 45. *Plotnichenko V.G., Philippovskiy D.V., Sokolov V.O., Golovanov V.F., Polyakova G.V., Lisitsky I.S., Dianov E.M.* Infrared luminescence in bismuth-doped AgCl crystals // *Optics Letters*. 2013. V. 38. № 16. P. 2965–2968.

46. *Bae B.-S., Weinberg M.C.* Optical absorption of copper phosphate glasses in the visible spectrum // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1994. V. 168. № 3. P. 223–231.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90333-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90333-6)
47. *Zotov N., Keppler H.* The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses // *American Mineralogist*. 1998. V. 83. № 7–8. P. 823–834.
48. *Sokolov V.O., Plotnichenko V.G., Dianov E.M.* Centers of near-IR luminescence in bismuth-doped TlCl and CsI crystals // *Optics Express*. 2013. V. 21. № 8. P. 9324–9332.
49. *Соломонов В.И., Осипов В.В., Шитов В.А., Лукьяшин К.Е., Бубнова А.С.* Собственные центры люминесценции керамических иттрий-алюминиевого граната и оксида иттрия // *Оптика и спектроскопия*. 2020. Т. 128. Вып. 1. С. 5–9.
<https://doi.org/10.21883/OS.2020.01.48831.117-19>
50. *Осипов В.В., Расулева А.В., Соломонов В.И.* Люминесценция оксида иттрия // *Оптика и спектроскопия*. 2008. Т. 105. № 4. С. 578–584.
51. *Boutinaud P.* On the luminescence of Bi^{3+} pairs in oxidic compounds // *Journal of Luminescence*. 2018. V. 197. P. 228–232.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.01.052>
52. *Boutinaud P.* Revisiting the Spectroscopy of the Bi^{3+} Ion in Oxide Compounds // *Inorganic Chemistry*. 2013. Vol. 52. P. 6028–6038.
<https://doi.org/10.1021/ic400382k>
53. *Zhou S., Jiang N., Zhu B., Yang H., Ye S., Lakshminarayana G., Hao J., Qiu J.* Multifunctional Bismuth-Doped Nanoporous Silica Glass: From Blue-Green, Orange, Red, and White Light Sources to Ultra-Broadband Infrared Amplifiers // *Advanced Functional Materials*. 2008. V. 18. № 9. P. 1407–1413.
54. *Krishnan M.L., Neethish M.M., Kumar V.V.R.K.* Structural and optical studies of rare earth-free bismuth silicate glasses for white light generation // *Journal of Luminescence*. 2018. V. 201. P. 442–450.
55. *Dan H.K., Phan A.-L., Ty N.M., Zhou D., Qiu J.* Optical bandgaps and visible/near-infrared emissions of Bi^{n+} -doped ($n = 1, 2$, and 3) fluoroaluminosilicate glasses via $\text{Ag}^+ - \text{K}^+$ ions exchange process // *Optical Materials*. 2021. Vol. 112. P. 110762/1–110762/8.
56. *Swart H.C., Kroon R.E.* Ultraviolet and visible luminescence from bismuth doped materials // *Optical Materials: X*. 2019. V. 2. P. 100025.
<https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100025>
57. *Skuja L.* Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998. V. 239. № 1–3. P. 16–48.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00720-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00720-0)
58. *Зацепин А.Ф.* Статика и динамика возбужденных состояний кислородно-дефицитных центров в SiO_2 // *Физика твердого тела*. 2010. Т. 52. Вып. 6. С. 1104–1114. [*Zatsepin A.F.* Statics and dynamics of excited states of oxygen-deficient centers in SiO_2 // *Physics of the Solid State*. 2010. V. 52. № 6. P. 1176–1187. DOI: 10.1134/S1063783410060107].
59. *Hamzaoui H.El., Ouerdane Y., Bigot L., Bouwmans G., Capoen B., Boukenter A., Girard S., Bouazaoui M.* Sol-gel derived ionic copper-doped microstructured optical fiber: a potential selective ultraviolet radiation dosimeter // *Optics Express*. 2012. V. 20. № 28. P. 29751–29760.
<https://doi.org/10.1364/oe.20.029751>
60. *Borsella E., Vecchio A.D., Garcia M.A., Sada C., Gonella F., Polloni R., Quaranta A., van Wilderen L.J.G.W.* Copper doping of silicate glasses by the ion-exchange technique: A photoluminescence spectroscopy study // *Journal of Applied Physics*. 2002. V. 91. № 1. P. 90–98.
<https://doi.org/10.1063/1.1421241>
61. *Švecová B., Vařák P., Vyřkáčková S., Nekvindová P., Macková A., Malinský P., Böttger R.* A study of the behaviour of copper in different types of silicate glasses implanted with Cu^+ and O^+ ions // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2017. V. 406. Part A. P. 193–198.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.03.042>