

## 10 Влияние химического состава пористой матрицы и атмосферы спекания на люминесцентные свойства висмутсодержащих композиционных материалов

© М.А. Гирсова, Т.В. Антропова, Г.Ф. Головина, И.Н. Анфимова, Л.Н. Куриленко

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: girsovama@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.08.2022 г.

В окончательной редакции 02.11.2022 г.

Принята к публикации 07.11.2022 г.

Исследованы спектрально-оптические и люминесцентные свойства висмутсодержащих композиционных материалов на основе матриц из высококремнеземных пористых стекол. Рассмотрены спектры люминесценции, спектры возбуждения люминесценции, инфракрасные спектры пропускания ( $8000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ) в зависимости от состава матриц разных типов и атмосферы спекания (азот, аргон) висмутсодержащих композиционных материалов. Установлено, что образцы висмутсодержащих композиционных материалов обладают УФ ( $\lambda_{\text{em}} = 350\text{ nm}$ ), сине-зеленой ( $\lambda_{\text{em}} = 410\text{--}550\text{ nm}$ ) и оранжево-красной ( $\lambda_{\text{em}} = 600\text{--}725\text{ nm}$ ) люминесценцией, возникающей из-за присутствия различных висмутовых активных центров. Анализ спектров, полученных методом ближней инфракрасной спектроскопии, демонстрирует формирование димеров висмута  $\text{Bi}^{2+}$  и висмутовых активных центров, ассоциированных с кремнием.

**Ключевые слова:** висмутсодержащие композиционные материалы, высококремнеземное пористое стекло, ближняя инфракрасная спектроскопия, люминесценция, висмутовые активные центры.

DOI: 10.21883/OS.2023.01.54542.4040-22

### Введение

Висмутсодержащие силикатные стекла представляют интерес в связи с тем, что обладают люминесценцией в широком спектральном диапазоне от ближней УФ области до ближней ИК области, включая диапазон  $1150\text{--}1800\text{ nm}$ , благодаря присутствию различных висмутовых активных центров (ВАЦ) [1–20]. Известны различные способы получения висмутсодержащих стеклообразных оптических материалов силикатных, алюмосиликатных, фосфатно-силикатных систем с люминесцентными свойствами. К таким способам получения относятся метод закалки расплава (варка из шихты, conventional melting-quenching technique) [2,3,13,14,18], порошковая технология (powder-in-tube) [10,12,17], метод осаждения из газовой фазы (методы модифицированного химического парофазного осаждения, Modified Chemical Vapor Deposition — MCVD) [10,11,17]. Указанные способы получения висмутсодержащих стекол предполагают проведение синтеза в условиях высокой температуры  $\sim 1050\text{--}2200^\circ\text{C}$  [2,3,10–14,17], что не позволяет регулировать степень окисления висмута и, следовательно, природу ВАЦ и характер люминесценции. Помимо этого, проведение синтеза материалов при высокой температуре приводит к повышению энергозатрат. При использовании традиционных методов синтеза существуют ограничения по концентрациям вводимого в силикатное стекло висмута (в пересчете на оксид  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ): она обычно не превышает 0.1 мас.% при использовании

powder-in-tube и MCVD-методов [10,12] и 2 mol.% при синтезе стекол методом варки из шихты [2,13,14].

Таким образом, важной задачей является подбор температурно-временных режимов синтеза, а также типа и морфологии стеклянной матрицы, в которой возможно эффективно контролировать формирование и распределение ВАЦ с определенной степенью окисления в наноразмерных структурах, избегая эффектов кластеризации и концентрационного тушения.

Перспективный способ получения люминесцентного висмутсодержащего материала на основе матриц из высококремнеземных пористых стекол, в которые внедряют соединения висмута из водно-солевых растворов, лишен указанных недостатков [1,4–9,15,16]. Висмутсодержащие материалы на основе пористых силикатных матриц обладают фотолюминесценцией в широком диапазоне от сине-зеленой до ближней ИК области спектра, обусловленной присутствием в стеклах различных ВАЦ, включая  $\text{Bi}^{3+}$ -,  $\text{Bi}^{2+}$ -,  $\text{Bi}^{+}$ -центры. Следует отметить, что данная технология получения позволяет варьировать в широких пределах параметры самой пористой матрицы, концентрацию вводимого в стекло висмута, осуществлять подбор атмосферы спекания (окислительная, восстановительная, инертная) и температурно-временных режимов синтеза [1,4–9,15,16].

Помимо подбора морфологии стеклянной матрицы для изготовления висмутсодержащих стеклообразных фотолюминофоров с улучшенными люминесцентными свойствами надо принимать во внимание и влияние

химического состава стекла. Известно, что введение в состав силикатной матрицы фосфора приводит к увеличению степени восстановления висмута в стекле, на что указывает потемнение стекол (от коричневого до черного цвета) по мере увеличения концентрации фосфора [1]. Введение дополнительных примесей в виде  $P_2O_5$  или ионов F на уровне долей или нескольких массовых процентов приводит к значительному изменению спектров люминесценции по сравнению с висмутсодержащими силикатными стеклами без дополнительных легирующих добавок (ВАЦ-Si) [10,17–20]. Особенность ВАЦ, формирующихся в фосфоросиликатных стеклах (ВАЦ-P), заключается в том, что для них характерны значительные стоксовские сдвиги большинства линий, что свидетельствует о существенном влиянии электрон-фононного взаимодействия по сравнению с ВАЦ-Si [10,17,20]. ВАЦ-P отличаются от ВАЦ-Si также значительно более сильной зависимостью спектра люминесценции от длины волны возбуждения для некоторых полос люминесценции [10,17].

В настоящей работе исследовано влияние химического состава матриц из высококремнеземных пористых стекол и атмосферы спекания висмутсодержащих композиционных материалов на их спектрально-оптические и люминесцентные свойства в УФ и видимом диапазонах спектра. Выбор атмосферы спекания (азот — восстановительная, аргон — инертная) обусловлен тем, что характер сосуществования оксидов висмута ( $BiO_2$ ,  $BiO$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Bi_2O_5$ ) различен в зависимости от атмосферы (азот/аргон) и температуры спекания, а концентрация различных ВАЦ напрямую зависит от значений равновесных парциальных давлений оксидов висмута [21,22].

## Характеристика объектов и методов исследования

Объектами исследования являлись образцы висмутсодержащих композиционных материалов (ВКМ) в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин (размером  $5-25 \times 5-15 \times 1.5 \pm 0.15$  мм). Образцы ВКМ были синтезированы путем пропитки матриц из высококремнеземных пористых стекол (ПС-матрицы) в водно-солевых растворах пентагидрата нитрата висмута с последующей термообработкой в соответствии с процедурой, использованной в [4–8]. Для синтеза ВКМ были использованы ПС-матрицы без добавок (далее ПС 8В-НТ) и с малыми добавками  $P_2O_5$  и фторид-ионов (далее ПС-НФФ), изготовленные по методике [23]. Использованные матрицы ПС 8В-НТ и ПС-НФФ обладают следующими параметрами пор: пористость  $W = 30\%$  и  $W = 30\%$ , удельная поверхность пор  $S_{уд.} = 200$  м<sup>2</sup>/г и  $S_{уд.} = 55$  м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор  $D = 3-5$  нм и  $D = 12$  нм соответственно [23]. В качестве образцов сравнения были изготовлены кварцоподобные стекла двух типов КС-8В-НТ и КС-НФФ, не содержащие висмута. Составы ПС-матриц и образцов КС приведены

в [4,23,24]. По данным химического анализа в исследуемых образцах ВКМ на основе матриц ПС-8В-НТ и ПС-НФФ содержится (в мас%) (1.13–1.18)  $Bi_2O_3$  и (1.78–1.96)  $Bi_2O_3$  соответственно.

Исследования ВКМ в сравнении с КС методом ближней ИК спектроскопии (рис. 1) были выполнены при комнатной температуре с помощью спектрофотометра ФСМ-2211 в области частот  $8000-4000$  см<sup>-1</sup> со спектральным разрешением  $2$  см<sup>-1</sup>. Измерения проводили на образцах ВКМ в форме плоскопараллельных пластин толщиной  $1.50 \pm 0.15$  мм.

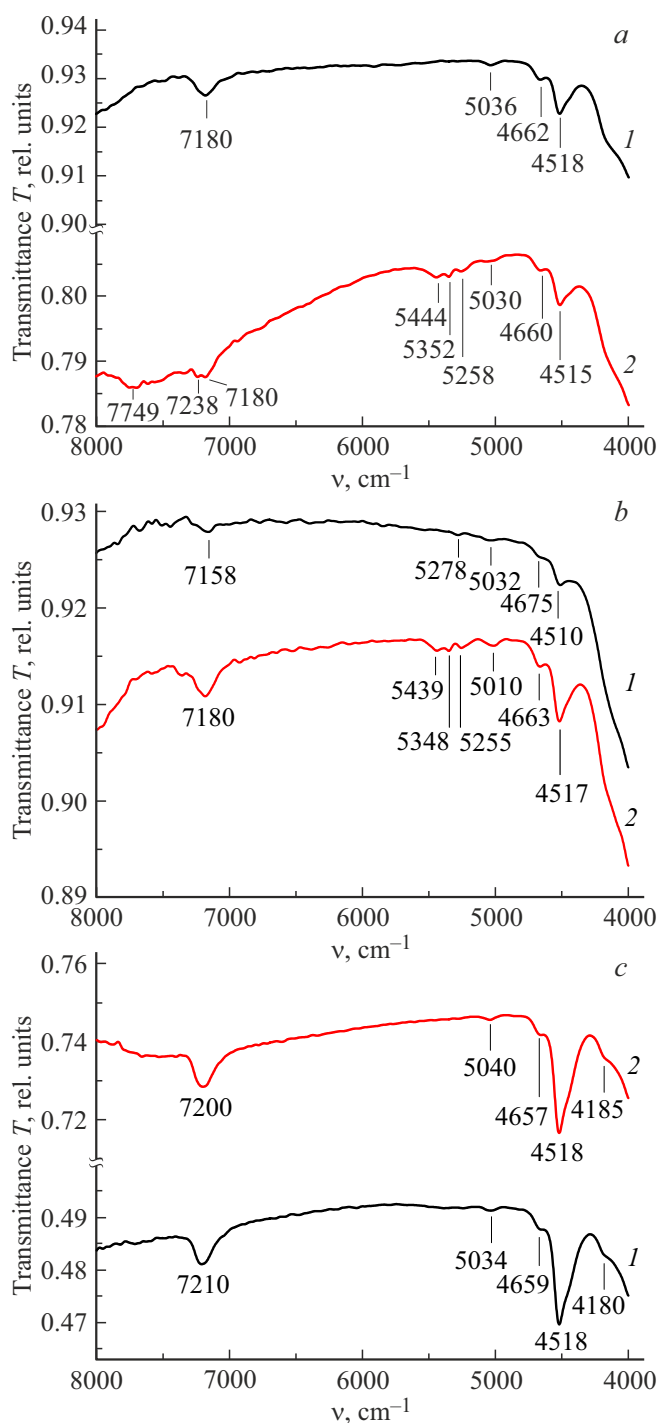
Спектры возбуждения люминесценции ВКМ при  $\lambda_{em} = 600$  нм (рис. 2) и спектры люминесценции ВКМ при  $\lambda_{ex} = 280$  нм (рис. 3) были измерены на образцах (в форме плоскопараллельных пластин толщиной  $1.50 \pm 0.15$  мм) при комнатной температуре с помощью оптического спектрофлюориметра FLSP920 (фирма Edinburgh Instruments) со спектральным разрешением  $10$  нм. Источником возбуждения служила ксеноновая лампа мощностью  $200$  W. С помощью монохроматора из спектра излучения лампы выделялась линия возбуждения. Диапазон длин волн возбуждения был ограничен областью от  $200$  до  $850$  нм. Исследуемый образец располагали таким образом, чтобы падающее возбуждающее излучение было перпендикулярно плоскости поверхности образца. Регистрация видимой и ИК люминесценции осуществлялась фотоэлектронными умножителями фирмы Hamamatsu в перпендикулярном направлении по отношению к направлению возбуждающего излучения. Спектральное разрешение в экспериментах по измерению спектров возбуждения и люминесценции выбиралось исходя из свойств образцов и регулировалось размером щелей монохроматоров (от  $4$  до  $10$  нм).

Спектры люминесценции КС-8В-НТ, КС-НФФ, ВКМ при  $\lambda_{ex} = 280$  нм и  $\lambda_{ex} = 350$  нм (рис. 4 и 5) были измерены на образцах (в форме плоскопараллельных пластин толщиной  $1.50 \pm 0.15$  мм) при комнатной температуре с помощью оптического спектрофлюориметра RF 6000 (SHIMADZU Corp.; источник возбуждения — ксеноновая лампа  $150$  W, спектральная ширина щели  $1.5-3.0$  нм).

## Результаты исследований

На рис. 1 представлены ИК спектры пропускания КС и ВКМ в диапазоне частот  $8000-4000$  см<sup>-1</sup> в зависимости от химического состава ПС-матрицы (ПС 8В-НТ или ПС-НФФ) и атмосферы спекания (азот, аргон). В таблице приведены полосы поглощения, обнаруженные у КС 8В-НТ, КС-НФФ и ВКМ в сравнении с ранее полученными данными [25,26].

У всех КС и ВКМ вне зависимости от состава ПС-матрицы и атмосферы спекания обнаружены две группы фундаментальных полос при  $4675-4657$  и  $4524-4510$  см<sup>-1</sup>. Для КС 8В-НТ и ВКМ на основе ПС 8В-НТ характерны дополнительные полосы в



**Рис. 1.** ИК спектры при 300 К КС (1) и ВКМ (2) на основе ПС-НФФ в зависимости от атмосферы спекания: аргон (а), азот (б); ВКМ на основе ПС-8В-НТ (с) в зависимости от атмосферы спекания: аргон (1), азот (2). Термообработка при 900 °С.

четырёх областях частот при 7238–7200, 7182–7176, 5040–5034, 4185–4180  $\text{cm}^{-1}$ . У ВКМ на основе ПС-НФФ и КС-НФФ обнаружены дополнительные полосы при 7749, 7238, 7180–7158, 5444–5439, 5352–5348, 5278–5255, 5036–5010, 4182  $\text{cm}^{-1}$ .

Видно, что у КС 8В-НТ и ВКМ на основе ПС 8В-НТ или ПС-НФФ (air) различий в положении полос поглощения не наблюдается, но обнаружено влияние химического состава матицы, которое проявляется в появлении дополнительных полос при 7238–7218 и 4182  $\text{cm}^{-1}$ . Влияние атмосферы спекания (air/ $\text{N}_2/\text{Ar}$ ) у ВКМ на основе ПС 8В-НТ обнаружено только в сравнении ( $\text{N}_2/\text{Ar}$ ) с воздушной атмосферой. В случае КС и ВКМ на основе ПС-НФФ (таблица, рис. 1) по положению полос поглощения прослеживается влияние двух факторов, а именно влияние типа образца (КС или ВКМ) и (в случае ВКМ) влияние атмосферы спекания (air,  $\text{N}_2$  или Ar), что оказывается более существенным по сравнению с ВКМ на основе ПС 8В-НТ.

Наблюдаемые слабые полосы при 5040–5010  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sim 1984\text{--}1996\text{ nm}$ ) и при 4675–4657  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sim 2139\text{--}2147\text{ nm}$ ) могут быть приписаны к молекулам воды, координационно связанным с примесными атомами бора, и к  $\nu(\text{B}^{\text{III}}\text{--OH})$  соответственно [23,25,26]. Полосы при 4522–4510  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sim 2211\text{--}2217\text{ nm}$ ), скорее всего, относятся к валентным колебаниям ОН-групп ( $\nu(\text{OH})$ ), к деформационным колебаниям Si–ОН-групп ( $\delta(\text{Si--OH})$ ), к валентным колебаниям Na–ОН-групп ( $\nu(\text{Na--OH})$ ), связаны с сочетанием деформационных и валентных Si–ОН-групп ( $(\delta + \nu)\text{Si--OH}$ ) [23,25,26].

Дополнительные полосы низкой интенсивности, наблюдаемые у ВКМ на основе ПС-НФФ ( $\text{N}_2/\text{Ar}$ ) при 5444 ( $\sim 1837$ ), 5439 ( $\sim 1839$ ), 5352 ( $\sim 1868$ ) и 5348  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sim 1870\text{ nm}$ ), могут быть приписаны к сочетанию валентных и деформационных колебаний Si–ОН-групп ( $(\nu + \delta)\text{Si--OH}$ ) [27]. У КС-НФФ ( $\text{N}_2$ ) и ВКМ на основе ПС-НФФ ( $\text{N}_2/\text{Ar}$ ) обнаружены полосы при 5278 ( $\sim 1895$ ), 5258 ( $\sim 1902$ ) и 5255  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sim 1903\text{ nm}$ ), они могут относиться к поглощению гидроксильных групп и адсорбированных на поверхности молекул воды, а также сочетанию деформационных и валентных колебаний воды ( $(\delta + \nu)\text{H}_2\text{O}$ ) [23,25,26].

У большинства КС и ВКМ обнаружены фундаментальные полосы при 7238–7200 и 7182–7158  $\text{cm}^{-1}$ . Полосы в области частот 7238–7200  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sim 1382\text{--}1389\text{ nm}$ ) могут относиться к валентным колебаниям В–ОН-групп, где бор находится в тройной координации ( $\nu(\text{B}^{\text{III}}\text{--OH})$ ), а также к висмутовым активным центрам, ассоциированным с кремнием (ВАЦ-Si) [20,23,25,26,28]. Полосы при 7182–7158  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sim 1392\text{--}1397\text{ nm}$ ), возможно, связаны с поглощением гидроксильных групп и адсорбированных на поверхности молекул воды, а также с ВАЦ-Si [20,23,25,26,28].

Дополнительная слабая полоса у ВКМ на основе ПС-НФФ (Ar) при 7749  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sim 1291\text{ nm}$ ) скорее всего связана с поглощением адсорбированных на поверхности молекул воды, включая модификацию воды  $\text{HD}^{16}\text{O}$ , и с центрами  $\text{Bi}\cdots\equiv\text{Si--Si}\equiv$  в  $\text{SiO}_2$  (ВАЦ-Si) [29,30]. Наблюдаемые дополнительные полосы у ВКМ на основе ПС 8В-НТ ( $\text{N}_2/\text{Ar}$ ) при 4185 ( $\sim 2390$ ) и 4180  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sim 2392\text{ nm}$ ), а также у КС-НФФ и ВКМ на основе ПС-НФФ (air) при 4182  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sim 2391\text{ nm}$ ), скорее всего

связаны с валентными колебаниями ОН-групп ( $\nu(\text{OH})$ ) с низкой частотой вибрацией решетки [23] и с поглощением димеров висмута  $\text{Bi}_2^+$  [31].

Следует отметить, что различий у образцов ВКМ на основе ПС-8В-НТ (рис. 1, *c*) в зависимости от атмосферы спекания ( $\text{N}_2/\text{Ar}$ ) не наблюдается. ИК спектры пропускания КС 8В-НТ в зависимости от атмосферы спекания не отличаются от спектра КС 8В-НТ (air) по данным [26].

Таким образом, у ВКМ установлено присутствие дополнительных полос при 7749, 7238–7200, 7182–7158  $\text{cm}^{-1}$ , которые связаны с наличием висмутовых активных центров, ассоциированных с кремнием, а при 4185, 4182, 4180  $\text{cm}^{-1}$  — с поглощением димеров висмута  $\text{Bi}_2^+$ .

На рис. 2 представлены спектры возбуждения люминесценции ВКМ в зависимости от атмосферы спекания ( $\text{N}_2/\text{Ar}$ ) и типа ПС-матрицы (8В-НТ, НФФ). Положение полос в спектрах возбуждения красной люминесценции, принадлежащей ионам двухвалентного висмута, у ВКМ вне зависимости от присутствия в них примесей фосфат- и фторид-ионов практически одинаково. На спектрах возбуждения люминесценции ( $\lambda_{\text{em}} = 600 \text{ nm}$ ) отчетливо видны полосы при 240–250 (край полосы), 350 и 465 nm (рис. 2, *a*), а также полосы при 240–250 (край полосы), 310 ( $\text{N}_2$ ), 320 (Ar) и 465 nm (рис. 2, *b*). Однако интенсивность полос на спектрах возбуждения люминесценции у образцов ВКМ на основе ПС-НФФ существенно выше (рис. 2, *b*). При этом для них характерно появление дополнительных четко выраженных полос при 310 ( $\text{N}_2$ ) и 320 nm (Ar). Полосы с максимумами 240–250 (край полосы) описываются электронным переходом  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$  ионов  $\text{Bi}^{3+}$ , а полосы при 310, 320, 350 nm относятся к ионам  $\text{Bi}^{3+}$  (электронный переход  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ ), полоса при 465 nm относится к ионам  $\text{Bi}^{2+}$  (электронный переход  $^2P_{1/2} \rightarrow ^3P_{3/2}(2)$ ) [32,33]. Схожие результаты были обнаружены в работе [4] у образцов ВКМ на основе ПС-8В-НТ, термообработанных при 870°C в воздушной атмосфере.

Сравнение спектров возбуждения люминесценции разных образцов ВКМ указывает на то, что для получения интенсивной красной люминесценции предпочтительно проведение термообработки (спекания) ВКМ на основе матриц ПС-НФФ в атмосфере азота. Из полученных данных следует, что ПС-НФФ-матрица может быть перспективной для получения активных сред с повышенной долей висмутовых активных центров в предположении того, что в формировании активных центров участвует восстановленная форма висмута [8]. Таким образом, установлено, что в ПС-НФФ-матрице процесс трансформации  $\text{Bi}^{3+}$  в  $\text{Bi}^{2+}$  происходит эффективнее, чем в ПС-8В-НТ-матрице (при прочих равных условиях).

При  $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$  образцы КС 8В-НТ ( $870 \pm 10^\circ\text{C}$ , воздушная атмосфера) излучают в области 320 nm [4], а при  $\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$  образцы КС 8В-НТ ( $890 \pm 10^\circ\text{C}$ , воздушная атмосфера) излучают в УФ области (край полосы при  $\sim 350 \text{ nm}$ ) [5]. УФ люминесценция при

320–350 nm, возможно, связана с кремниевыми дефектными центрами ( $=\text{Si}^0$ ) в кремнеземной матрице стекла (электронный переход  $S_1 \rightarrow S_0$ ) [5,34]. У композитов на основе ПС-8В-НТ люминесценция в указанном диапазоне не наблюдалась.

На рис. 3 представлены спектры люминесценции КС НФФ в зависимости от атмосферы спекания (air/ $\text{N}_2$ /Ar) при  $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$  и  $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$ .

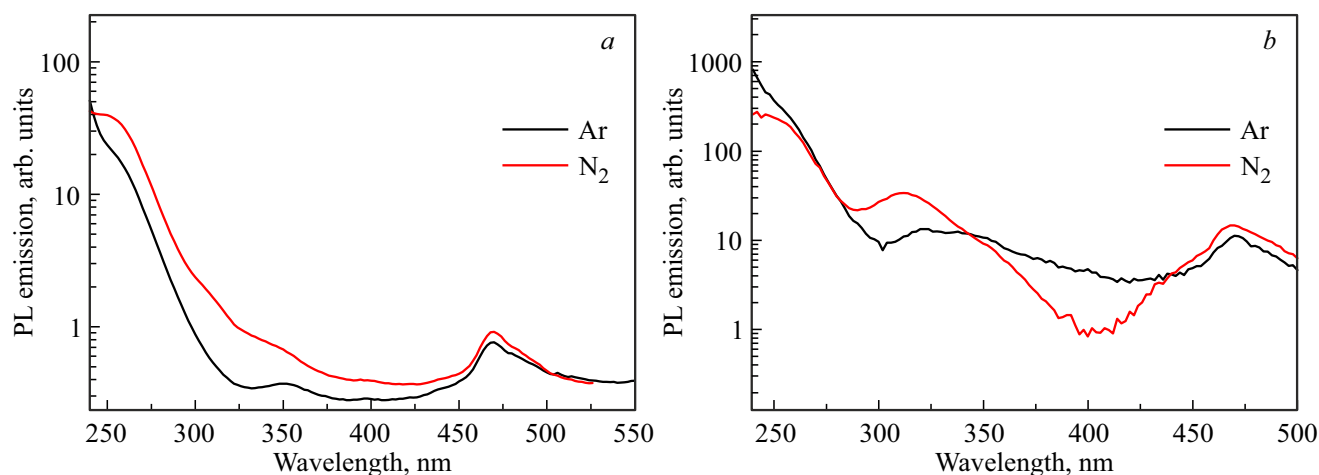
При  $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$  для образцов в ряду КС НФФ ( $870 \pm 10^\circ\text{C}$ , air) — КС НФФ ( $890 \pm 10^\circ\text{C}$ , Ar) — КС НФФ ( $890 \pm 10^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ ) видны полосы люминесценции с максимумами при 415, 435, 510 nm — 417, 436, 508 nm — 415, 435, 509 nm соответственно. Интенсивность полос люминесценции у КС НФФ ( $\text{N}_2$ ) в  $\sim 2$  раза выше по сравнению с КС НФФ (air/Ar). Установлено, что изменений в характере спектров люминесценции в зависимости от атмосферы спекания не происходит.

С повышением длины волны возбуждения при  $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$  обнаружены полосы люминесценции у образцов КС НФФ ( $870 \pm 10^\circ\text{C}$ , air) — КС НФФ ( $890 \pm 10^\circ\text{C}$ , Ar) — КС НФФ ( $890 \pm 10^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ ) с максимумами вблизи 413, 435, 557 nm — 413, 437, 557, 566 nm — 405, 457, 557, 568 nm соответственно. Интенсивность полос люминесценции у КС НФФ ( $\text{N}_2$ ) выше, и слабые полосы люминесценции в области 550–570 nm более четко выражены.

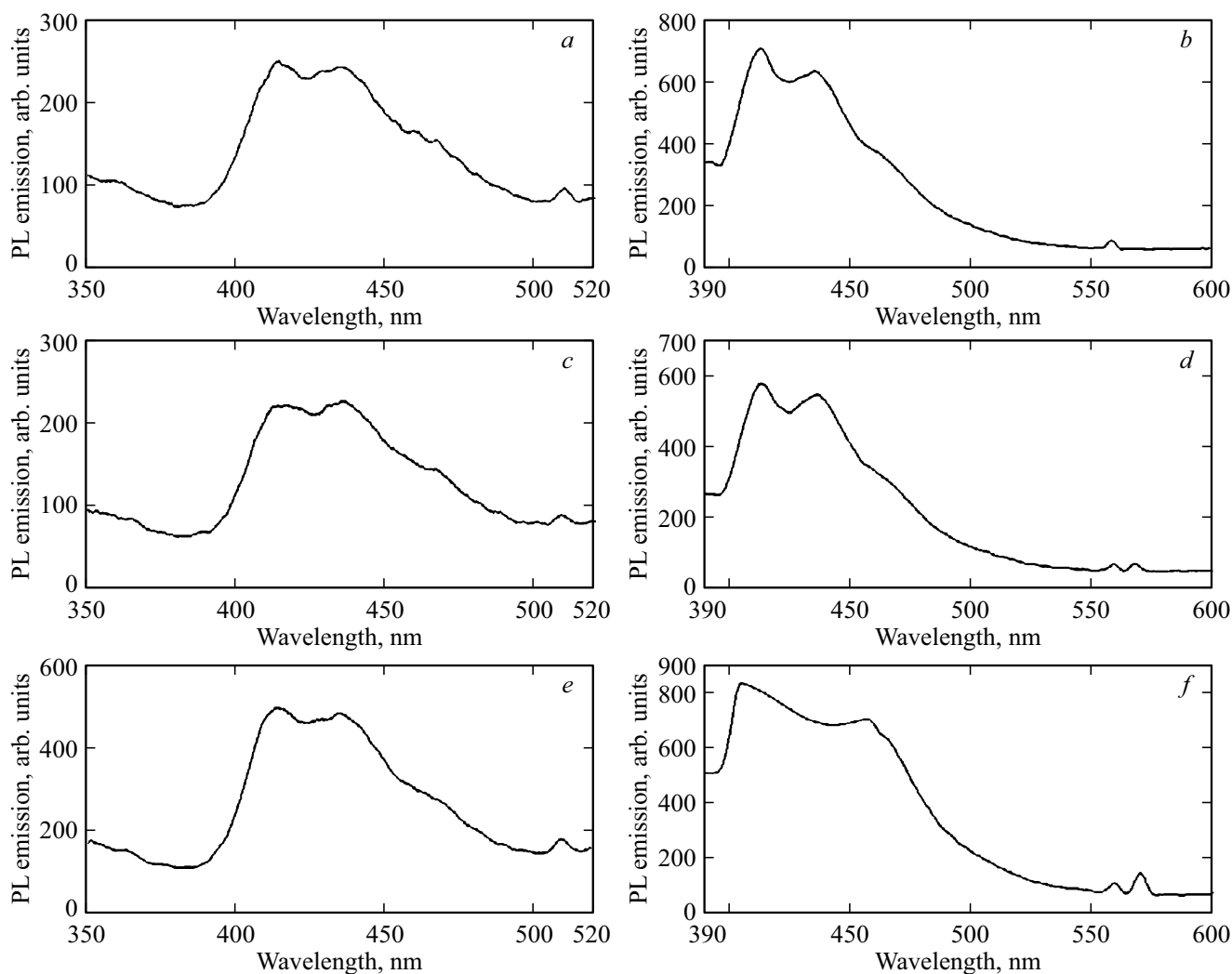
Полосы люминесценции при 405–417 nm, скорее всего, связаны с внутренним дефектом  $\text{O}_2^-$  (обзор в [35]). Полоса при 457 nm (КС НФФ,  $\text{N}_2$ ), возможно, относится к SiODC-центрам (электронный переход  $T_1 \rightarrow S_0$ ) [34]. Узкие полосы при 435–437 и 457 nm могут быть связаны с дефектами  $\text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{Si}=\text{O}_3$  [36]. Наблюдаемая люминесценция при 508–510 nm связана с кремниевыми дефектными центрами ( $=\text{Si}^0$ ) в кремнеземной матрице стекла (электронный переход  $T_1 \rightarrow S_0$ ) [34]. Слабая полоса при 557 nm, возможно, связана с недостатком кислорода или  $E'$ -центрами (положительно заряженные кислородные вакансии) [36]. Полосы при 566 и 568 nm ( $\sim 2.2 \text{ eV}$ ) могут относиться к междоузельному кислороду  $\text{O}_2^-$  или к samozахваченному экситону [37].

Ранее было установлено, что при  $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$  образцы КС 8В-НТ ( $870 \pm 10^\circ\text{C}$ , air) обладают люминесценцией в широкой спектральной области 400–550 nm со слабым пиком при 450 nm из-за дефектов сетки стекла (см. обзор в [38]).

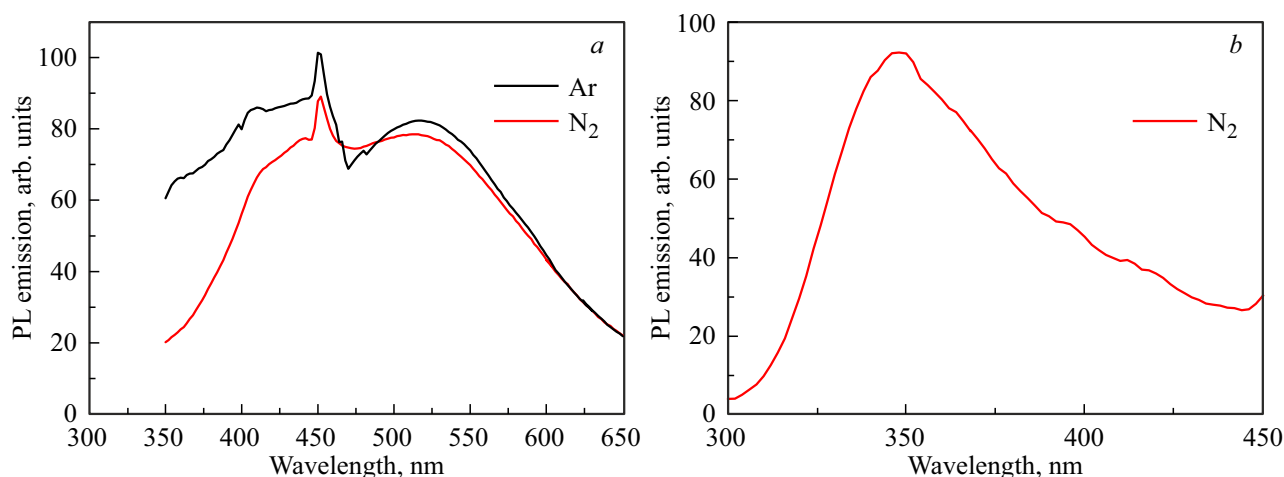
На рис. 4 представлены спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$ ) у образцов ВКМ в зависимости от атмосферы спекания ( $\text{N}_2/\text{Ar}$ ) и типа ПС-матрицы (8В-НТ, НФФ). Видно, что у серии ВКМ на основе ПС-8В-НТ можно наблюдать две полосы около 450 и 510–550 nm (синяя и зеленая люминесценция) (рис. 4, *a*), которые принадлежат одному ВАЦ (ионы  $\text{Bi}^{3+}$ , электронный переход  $^3P_{1,0} \rightarrow ^1S_0$ ) [9,33,39]. Влияния атмосферы спекания не наблюдается. При этом для образцов ВКМ на основе ПС-НФФ ( $\text{N}_2$ ) характерна люминесценция в ближней УФ области — на спектре можно наблюдать полосу около 350 nm (рис. 4, *b*), которая соот-



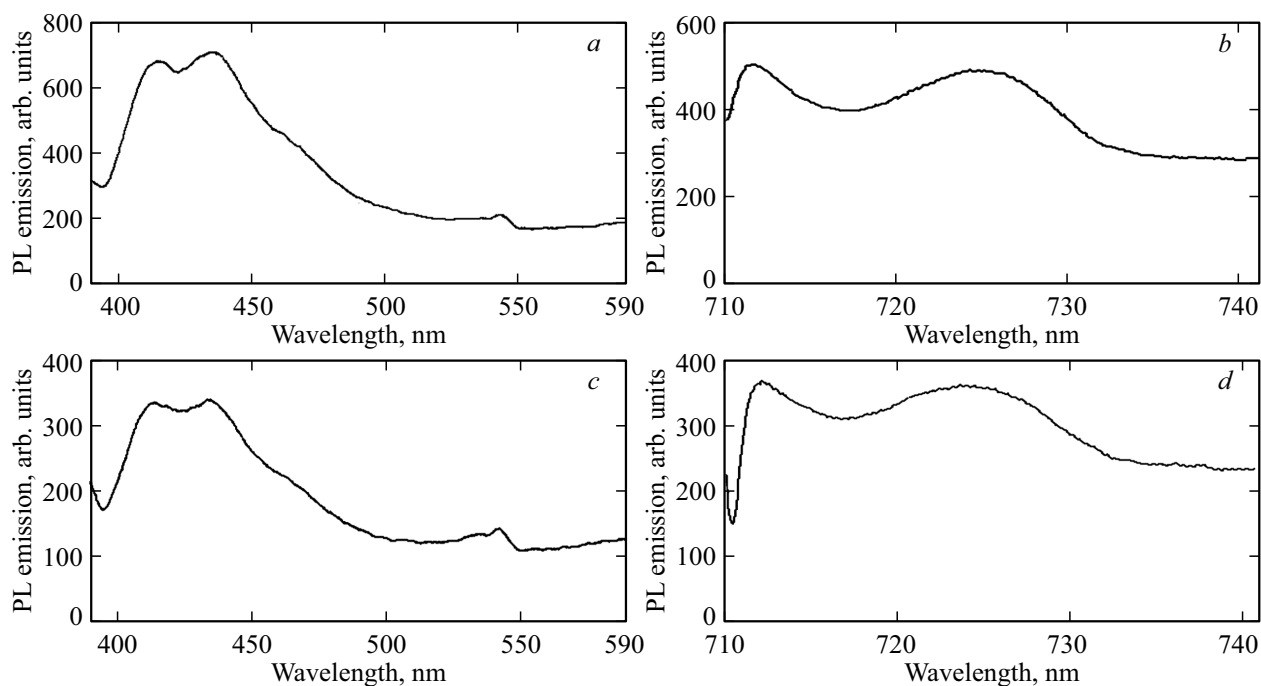
**Рис. 2.** Спектры возбуждения люминесценции ВКМ (термообработка при  $900^{\circ}\text{C}$ ) в зависимости от атмосферы спекания (аргон, азот) и типа матрицы (*a* — ПС-8В-НТ, *b* — ПС-НФФ) ( $\lambda_{\text{em}} = 600 \text{ nm}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ).



**Рис. 3.** Спектры люминесценции КС-НФФ (термообработка при  $870\text{--}900^{\circ}\text{C}$ ) в зависимости от атмосферы спекания: *a, b* — воздух; *c, d* — аргон; *e, f* — азот (*a, c, e* —  $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ; *b, d, f* —  $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ).



**Рис. 4.** Спектры люминесценции ВКМ (термообработка при 900°C) в зависимости от атмосферы спекания (аргон, азот) и типа матрицы (*a* — ПС-8В-НТ, *b* — ПС-НФФ) ( $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ).



**Рис. 5.** Спектры люминесценции ВКМ (термообработка при 900°C; атмосфера спекания — азот) в зависимости от типа матрицы (*a, b* — ПС-8В-НТ, *c, d* — ПС-НФФ) ( $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ).

ветствует электронному переходу  ${}^3P_{1,0} \rightarrow {}^1S_0$  ионов  $\text{Bi}^{3+}$  [10,14,33,40].

При сопоставлении рис. 4 и 5 ( $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ ) видно, что с увеличением длины волны возбуждения ( $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ ) в спектрах люминесценции ВКМ в зависимости от типа ПС-матрицы (8В-НТ, НФФ) различий в форме спектров люминесценции ВКМ и положения полос люминесценции не наблюдается, а меняется только интенсивность люминесценции. Обнаружены полосы синие-зеленой и красной люминесценции с максимумами вблизи 415, 435, 543, 712 и 725 nm (ВКМ на основе ПС-8В-НТ) и 413, 433, 543, 712 и 725 nm (ВКМ на основе

ПС-НФФ). Полосы синие-зеленой люминесценции соответствуют электронному переходу  ${}^3P_{0,1} \rightarrow {}^1S_0$  ионов  $\text{Bi}^{3+}$  [4,5,9,14,18,32,33]. Полосы красной люминесценции при 712 и 725 nm связаны с электронным переходом  ${}^3P_2 \rightarrow {}^3P_0$  ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и с электронным переходом  ${}^3P_{3/2}(1) \rightarrow {}^2P_{1/2}$  ионов  $\text{Bi}^{2+}$  [5,10,14,18,33,40,41].

Таким образом, более высокая эффективность преобразования  $\text{Bi}^{3+}$  в ионы  $\text{Bi}^{2+}$  в композитах на основе ПС-НФФ-матрицы по сравнению с ПС-8В-НТ-матрицей может быть связана с имеющимися структурными отличиями матриц. Косвенно данное предположение следует

Полосы поглощения (в диапазоне 8000–4000 см<sup>-1</sup>), обнаруженные у кварцoidных стекол и висмутсодержащих композиционных материалов в зависимости от их условий получения

Обозначение стекол и композитов	Положение полос поглощения, см <sup>-1</sup>										
КС 8В-НТ (875 ± 5°C, air) [25]		7238	7176						4665	4522	
ВКМ 8В-НТ (875 ± 5°C, air) [25]		7218	7182						4663	4522	
КС НФФ (870 ± 5°C, air) [24]			7176						4663	4520	4182
ВКМ НФФ (870 ± 5°C, air) [24]			7168						4667	4524	4182
КС НФФ (890 ± 10°C, Ar)			7180				5036		4662	4518	
ВКМ НФФ (890 ± 10°C, Ar)	7749	7238	7180	5444	5352	5258	5030		4660	4515	
ВКМ 8В-НТ (890 ± 10°C, Ar)		7210					5034		4659	4518	4180
КС НФФ (890 ± 10°C, N <sub>2</sub> )			7158				5032		4675	4510	
ВКМ НФФ (890 ± 10°C, N <sub>2</sub> )			7180	5439	5348	5255	5010		4663	4517	
ВКМ 8В-НТ (890 ± 10°C, N <sub>2</sub> )		7200					5040		4657	4518	4185

из сравнения спектров возбуждения люминесценции (рис. 2).

## Заключение

Синтезированы образцы висмутсодержащих композиционных материалов (ВКМ) на основе матриц из высококремнеземных пористых стекол, которые были подвергнуты термической обработке в атмосфере азота или аргона при 890 ± 10°C в течение 15 min.

Исследования висмутсодержащих композиционных материалов методом ближней ИК спектроскопии выявили в них наличие висмутовых активных центров, ассоциированных с кремнием, и димеров висмута Bi<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Показано, что висмутсодержащие композиционные материалы обладают УФ, сине-зеленой и оранжево-красной люминесценцией, которая связана с наличием различных висмутовых активных центров (ионов Bi<sup>3+</sup>, Bi<sup>2+</sup> и Bi<sup>+</sup>) в композитах.

Установлено, что в ПС-НФФ-матрице процесс трансформации Bi<sup>3+</sup> в Bi<sup>2+</sup> происходит эффективнее, чем в ПС-8В-НТ-матрице (при прочих равных условиях). Поэтому для получения интенсивной красной люминесценции ВКМ предпочтительно использование матриц ПС-НФФ и проведение термообработки (спекания) ВКМ в атмосфере азота.

Получено экспериментальное подтверждение того, что процесс восстановления ионов Bi<sup>3+</sup> в синтезированных ВКМ в существенной степени одновременно зависит от химического состава матрицы, а также от температурных режимов и окислительно-восстановительных условий обработки композитов.

## Благодарность

Авторы признательны сотруднику НЦВО РАН д.ф.-м.н. С.В. Фирстову за измерение спектров люминесценции и возбуждения люминесценции образцов на оптическом спектрофлуориметре FLSP920 (фирма Edinburgh Instruments).

## 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] D. Zhang, S. Wang, Y. Liu, W. Su, N. Zhang, Z. Liu, Z. Wang, L. Yang, J. Qiu. *Ceramics International*, **47** (23), 32619 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.08.157
- [2] S. Xiang, M. Zhang, T. Zeng, J. Chen, F. Zhang. *Micromachines*, **13** (6), 921 (2022). DOI: 10.3390/mi13060921
- [3] M.L. Krishnan, M.M. Neethish, V.V. Ravi Kanth Kumar. *J. Lumin.*, **201**, 442 (2018). DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.05.023
- [4] С.В. Фирстов, М.А. Гирсова, Е.М. Дианов, Т.В. Антропова. *Физика и химия стекла*, **40** (5), 689 (2014). [S.V. Firstov, M.A. Girsova, E.M. Dianov, T.V. Antropova. *Glass Physics and Chemistry*, **40** (5), 521 (2014). DOI: 10.1134/S1087659614050046].
- [5] М.А. Гирсова, С.В. Фирстов, Т.В. Антропова. *Физика и химия стекла*, **45** (2), 111 (2019). DOI: 10.1134/S0132665119020069 [M.A. Girsova, S.V. Firstov, T.V. Antropova. *Glass Physics and Chemistry*, **45** (2), 98 (2019). DOI: 10.1134/S1087659619020068].
- [6] Т.В. Антропова, М.А. Гирсова, И.Н. Анфимова, Г.Ф. Головина, Л.Н. Куриленко, С.В. Фирстов. Патент РФ № 2605711 (2016).
- [7] М.А. Гирсова, С.В. Фирстов, И.Н. Анфимова, Г.Ф. Головина, Л.Н. Куриленко, Т.Г. Костырева, И.Г. Полякова, Т.В. Антропова. *Физика и химия стекла*, **38** (S6), 861 (2012).
- [8] М.А. Гирсова, Т.В. Антропова, И.Н. Анфимова, Г.Ф. Головина, Л.Н. Куриленко. Заявка на патент РФ на изобретение № 2022113023; заявл. 13.05.2022.

- [9] S. Zhou, N. Jiang, B. Zhu, H. Yang, S. Ye, G. Lakshminarayana, J. Hao, J. Qiu. *Advanced Functional Materials*, **18** (9), 1407 (2008). DOI: 10.1002/adfm.200701290
- [10] Е.Г. Фирстова, И.А. Буфетов, В.Ф. Хопин, В.В. Вельмискин, С.В. Фирстов, Г.А. Буфетова, К.Н. Нишев, А.Н. Гурьянов, Е.М. Дианов. *Квант. электрон.*, **45** (1), 59 (2015). [E.G. Firstova, I.A. Bufetov, V.F. Khopin, V.V. Vel'miskin, S.V. Firstov, G.A. Bufetova, K.N. Nishchev, A.N. Gur'yanov, E.M. Dianov. *Quantum Electronics*, **45** (1), 59 (2015). DOI: 10.1070/QE2015v045n01ABEH015624].
- [11] E.H. Sekiya, K. Saito. *Key Engineering Materials*, **702**, 91 (2016). DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.702.91
- [12] И.А. Буфетов, С.Л. Семенов, В.В. Вельмискин, С.В. Фирстов, Г.А. Буфетова, Е.М. Дианов. *Квант. электрон.*, **40** (7), 639 (2010). [I.A. Bufetov, S.L. Semenov, V.V. Vel'miskin, S.V. Firstov, G.A. Bufetova, E.M. Dianov. *Quantum Electronics*, **40** (7), 639 (2010). DOI: 10.1070/QE2010v040n07ABEH014350].
- [13] R. Wan, Z. Song, Y. Li, Y. Zhou, Q. Liu, J. Qiu, Z. Yang, Z. Yin. *J. Appl. Phys.*, **117**, 053107 (2015). DOI: 10.1063/1.4907565
- [14] H.K. Dan, A.-L. Phan, N.M. Ty, D. Zhou, J. Qiu. *Optical Materials*, **112**, 110762 (2021). DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110762
- [15] L.D. Iskhakova, V.M. Mashinsky, F.O. Milovich, V.V. Vel'miskin, E.A. Plastinin, S.V. Firstov, M.V. Lukashova, P.A. Somov, E.M. Dianov. *J. Non-Crystalline Solids*, **503–504**, 28 (2019). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.09.022
- [16] Д.Н. Втюрина, А.Н. Романов, К.С. Зараменских, М.Н. Васильева, З.Т. Фаттахова, Л.А. Трусов, П.А. Лойко, В.Н. Корчак. *Химическая физика*, **35** (3), 26 (2016). DOI: 10.7868/S0207401X16030122 [D.N. Vtyurina, A.N. Romanov, K.S. Zaramenskikh, M.N. Vasil'eva, Z.T. Fattakhova, L.A. Trusov, P.A. Loiko, V.N. Korchak. *Russ. J. Physical Chemistry B*, **10** (2), 211 (2016). DOI: 10.1134/S1990793116020123].
- [17] S.V. Firstov, V.F. Khopin, I.A. Bufetov, E.G. Firstova, A.N. Guryanov, E.M. Dianov. *Optics Express*, **19** (20), 19551 (2011). DOI: 10.1364/OE.19.019551
- [18] B. Xu, D. Tan, S. Zhou, Z. Hong, K.N. Sharafudeen, J. Qiu. *Optics Express*, **20** (27), 29105 (2012). DOI: 10.1364/OE.20.029105
- [19] H.El. Hamzaoui, C. Kinowski, I. Razdobreev, A. Cassez, G. Bouwmans, B. Prochet, B. Caroen, M. Bouzaoui. *Physica Status Solidi A*, **216** (3), 1800411 (2019). DOI: 10.1002/pssa.201800411
- [20] E.M. Dianov. *Light: Science & Applications*, **1**, e12 (2012). DOI: 10.1038/lssa.2012.12
- [21] X. Jiang, A. Jha. *Optical Materials*, **33** (1), 14 (2010). DOI: 10.1016/j.optmat.2010.07.011
- [22] В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, Г.К. Моисеев, С.Г. Бахвалов, С.А. Истомин, Э.А. Пастухов. *Висмутсодержащие материалы: строение и физико-химические свойства* (УрО РАН, Екатеринбург, 2000), с. 422–443.
- [23] М.А. Гирсова, Г.Ф. Головина, Л.Н. Куриленко, И.Н. Анфимова. *Физика и химия стекла*, **46** (6), 560 (2020). DOI: 10.31857/S0132665120060086 [M.A. Girsova, G.F. Golovina, L.N. Kurilenko, I.N. Anfimova. *Glass Physics and Chemistry*, **46** (6), 531 (2020). DOI: 10.1134/S1087659620060085].
- [24] М.А. Гирсова, Л.Н. Куриленко, И.Н. Анфимова, М.Ю. Арсентьев, Л.Ф. Дикая, Е.А. Семенова. *Изв. АН. Сер. хим.*, **5**, 920 (2020). [M.A. Girsova, L.N. Kurilenko, I.N. Anfimova, M.Yu. Arsent'ev, L.F. Dikaya, E.A. Semenova. *Russian Chemical Bulletin*, **69** (5), 920 (2020). DOI: 10.1007/s11172-020-2849-9].
- [25] М.А. Гирсова, Г.Ф. Головина. *Физика и химия стекла*, **44** (6), 599 (2018). DOI: 10.1134/S0132665118060070 [M.A. Girsova, G.F. Golovina. *Glass Physics and Chemistry*, **44** (6), 569 (2018). DOI: 10.1134/S1087659618060068].
- [26] М.А. Гирсова, Г.Ф. Головина, И.Н. Анфимова, Л.Н. Куриленко. *Физика и химия стекла*, **44** (5), 464 (2018). DOI: 10.7868/S0132665118050025 [M.A. Girsova, G.F. Golovina, I.N. Anfimova, L.N. Kurilenko. *Glass Physics and Chemistry*, **44** (5), 381 (2018). DOI: 10.1134/S1087659618050061].
- [27] D.P. Zarubin. *Physics and Chemistry of Glasses*, **40** (4), 184 (1999).
- [28] A.V. Kir'yanov, S.H. Siddiki, Y.O. Barmenkov, D. Dutta, A. Dhar, S. Das, M.C. Paul. *Optical Materials Express*, **7** (10), 3548 (2017). DOI: 10.1364/OME.7.003548
- [29] V.O. Sokolov, V.G. Plotnichenko, E.M. Dianov. *Optical Materials Express*, **3** (8), 1059 (2013). DOI: 10.1364/OME.3.001059
- [30] R.A. Toth. *J. Molecular Spectroscopy*, **186** (1), 66 (1997). DOI: 10.1006/jmmsp.1997.7398
- [31] V.G. Plotnichenko, V.O. Sokolov, D.V. Philippovskiy, I.S. Lisitsky, M.S. Kouznetsov, K.S. Zaramenskikh, E.M. Dianov. *Opt. Lett.*, **38** (3), 362 (2013). DOI: 10.1364/OL.38.000362
- [32] J.F. Liu. *Optik*, **126** (23), 4115 (2015). DOI: 10.1016/j.ijleo.2015.07.207
- [33] M. Puchalska, E. Zych, P. Bolek. *J. Alloys and Compounds*, **806**, 798 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.07.307
- [34] V.O. Sokolov, V.B. Sulimov. *Physica Status Sol. B*, **186** (1), 185 (1994). DOI: 10.1002/pssb.2221860115
- [35] M.A. García, S.E. Paje, M.A. Villegas, J. Llopis. *Materials Lett.*, **43** (1–2), 23 (2000). DOI: 10.1016/S0167-577X(99)00224-4
- [36] J.A.L. López, J.C. López, D.E.V. Valerdi, G.G. Salgado, T. Díaz-Becerril, A.P. Pedraza, F.J.F. Gracia. *Nanoscale Research Lett.*, **7**, 604 (2012). DOI:10.1186/1556-276x-7-604
- [37] A.J. Miller, R.G. Leisure, V.A. Mashkov, F.L. Galeener. *Phys. Rev. B*, **53** (14), R8818 (1996). DOI: 10.1103/physrevb.53.r8818
- [38] T.V. Antropova, M.A. Girsova, I.N. Anfimova, I.A. Drozdova. *J. Lumin.*, **193**, 29 (2018). DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.09.005
- [39] F. Kang, M. Peng. *Dalton Transactions*, **43**, 277 (2014). DOI: 10.1039/c3dt51183a
- [40] W. Wang, C. Jiang. *J. Alloys and Compounds*, **820**, 153169 (2020). DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153169
- [41] R. Cao, F. Zhang, C. Liao, J. Qiu. *Optics Express*, **21** (13), 15728 (2013). DOI: 10.1364/OE.21.015728