

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 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 Bi_2O_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 Bi^{3+} -, Bi^{2+} -, 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 $S_{уд} = 200$ м²/г и $S_{уд} = 55$ м²/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⁻¹ со спектральным разрешением 2 см⁻¹. Измерения проводили на образцах ВКМ в форме плоскопараллельных пластин толщиной 1.50 ± 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 ± 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 ± 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⁻¹ 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⁻¹. Для КС 8В-НТ и ВКМ на основе ПС 8В-НТ характерны дополнительные полосы в

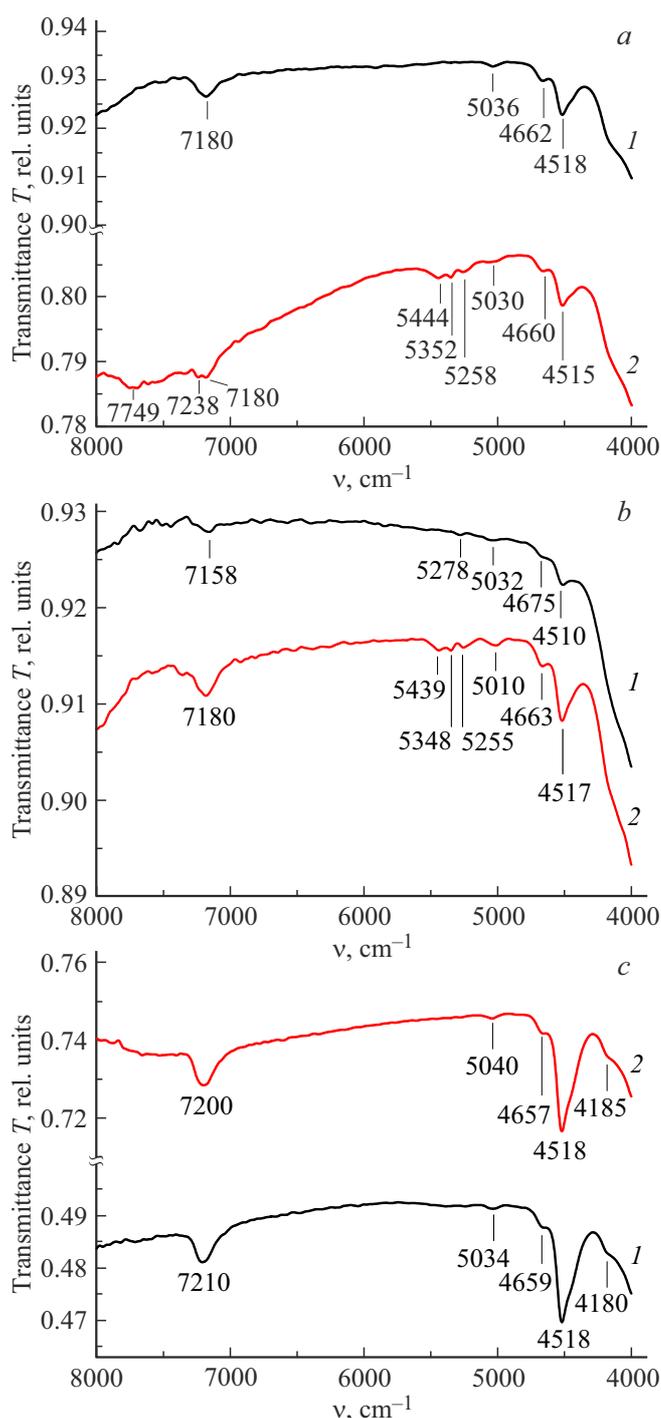


Рис. 1. ИК спектры при 300 К КС (1) и ВКМ (2) на основе ПС-НФФ в зависимости от атмосферы спекания: аргон (а), азот (б); ВКМ на основе ПС-8В-НТ (с) в зависимости от атмосферы спекания: аргон (1), азот (2). Термообработка при 900 °С.

четырёх областях частот при 7238–7200, 7182–7176, 5040–5034, 4185–4180 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 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 матрицы, которое проявляется в появлении дополнительных полос при 7238–7218 и 4182 cm^{-1} . Влияние атмосферы спекания (air/ N_2 /Ar) у ВКМ на основе ПС 8В-НТ обнаружено только в сравнении (N_2 /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, N_2 или Ar), что оказывается более существенным по сравнению с ВКМ на основе ПС 8В-НТ.

Наблюдаемые слабые полосы при 5040–5010 cm^{-1} (~ 1984 – 1996 nm) и при 4675–4657 cm^{-1} (~ 2139 – 2147 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 cm^{-1} (~ 2211 – 2217 nm), скорее всего, относятся к валентным колебаниям ОН-групп ($\nu(\text{OH})$), к деформационным колебаниям Si–ОН-групп ($\delta(\text{Si}-\text{OH})$), к валентным колебаниям Na–ОН-групп ($\nu(\text{Na}-\text{OH})$), связаны с сочетанием деформационных и валентных Si–ОН-групп ($(\delta + \nu)\text{Si}-\text{OH}$) [23,25,26].

Дополнительные полосы низкой интенсивности, наблюдаемые у ВКМ на основе ПС-НФФ (N_2 /Ar) при 5444 (~ 1837), 5439 (~ 1839), 5352 (~ 1868) и 5348 cm^{-1} (~ 1870 nm), могут быть приписаны к сочетанию валентных и деформационных колебаний Si–ОН-групп ($(\nu + \delta)\text{Si}-\text{OH}$) [27]. У КС-НФФ (N_2) и ВКМ на основе ПС-НФФ (N_2 /Ar) обнаружены полосы при 5278 (~ 1895), 5258 (~ 1902) и 5255 cm^{-1} (~ 1903 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 cm^{-1} . Полосы в области частот 7238–7200 cm^{-1} (~ 1382 – 1389 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 cm^{-1} (~ 1392 – 1397 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 cm^{-1} (~ 1291 nm) скорее всего связана с поглощением адсорбированных на поверхности молекул воды, включая модификацию воды HD^{16}O , и с центрами $\text{Bi} \cdots \equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ в SiO_2 (ВАЦ-Si) [29,30]. Наблюдаемые дополнительные полосы у ВКМ на основе ПС 8В-НТ (N_2 /Ar) при 4185 (~ 2390) и 4180 cm^{-1} (~ 2392 nm), а также у КС-НФФ и ВКМ на основе ПС-НФФ (air) при 4182 cm^{-1} (~ 2391 nm), скорее всего

связаны с валентными колебаниями ОН-групп ($\nu(\text{OH})$) с низкой частотой вибрацией решетки [23] и с поглощением димеров висмута Bi_2^+ [31].

Следует отметить, что различий у образцов ВКМ на основе ПС-8В-НТ (рис. 1, *c*) в зависимости от атмосферы спекания (N_2/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 cm^{-1} , которые связаны с наличием висмутовых активных центров, ассоциированных с кремнием, а при 4185, 4182, 4180 cm^{-1} — с поглощением димеров висмута Bi_2^+ .

На рис. 2 представлены спектры возбуждения люминесценции ВКМ в зависимости от атмосферы спекания (N_2/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 фосфата 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 (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 (N_2) и 320 nm (Ar). Полосы с максимумами 240–250 (край полосы) описываются электронным переходом $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ ионов Bi^{3+} , а полосы при 310, 320, 350 nm относятся к ионам Bi^{3+} (электронный переход $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$), полоса при 465 nm относится к ионам 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 Bi^{3+} в 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/ 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 ($890 \pm 10^\circ\text{C}$, 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 (N_2) в ~ 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 ($890 \pm 10^\circ\text{C}$, 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 (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 O_2^- (обзор в [35]). Полоса при 457 nm (КС НФФ, 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 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 (N_2/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 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 (N_2) характерна люминесценция в ближней УФ области — на спектре можно наблюдать полосу около 350 nm (рис. 4, *b*), которая соот-

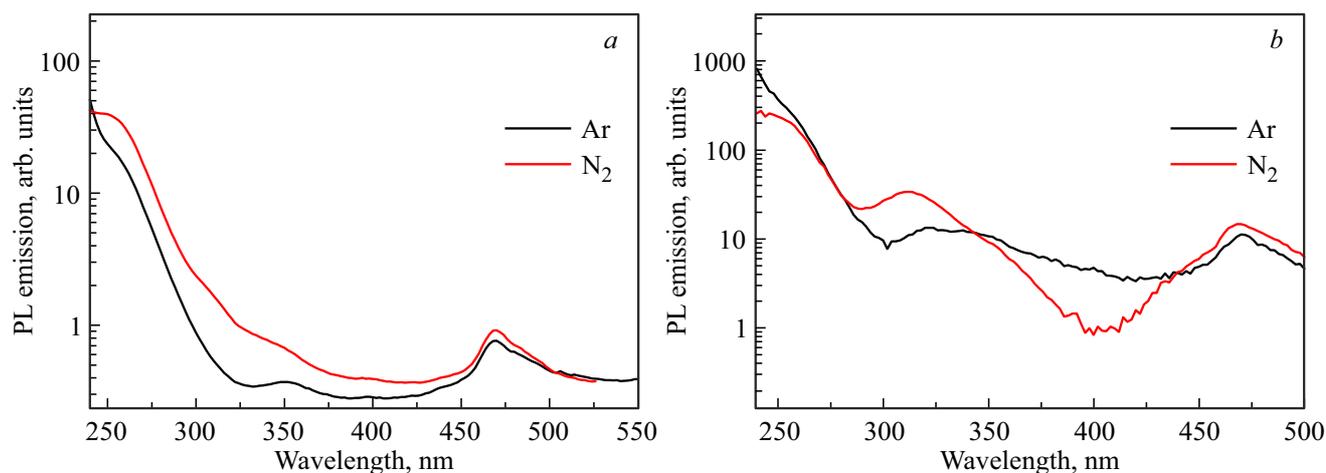


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции ВКМ (термообработка при 900°C) в зависимости от атмосферы спекания (аргон, азот) и типа матрицы (*a* — ПС-8В-НТ, *b* — ПС-НФФ) ($\lambda_{\text{em}} = 600 \text{ nm}$, $T = 300 \text{ K}$).

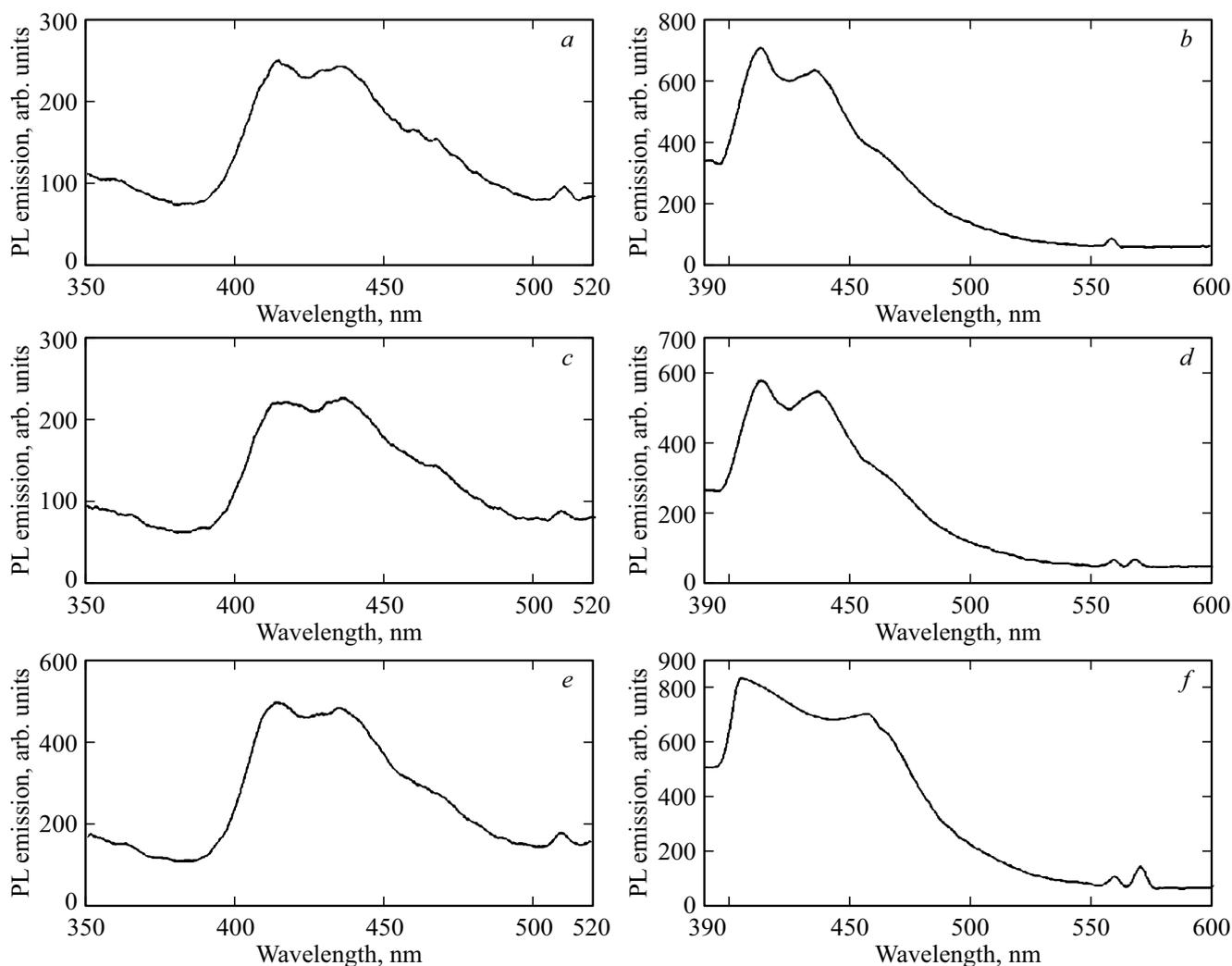


Рис. 3. Спектры люминесценции КС-НФФ (термообработка при $870\text{--}900^{\circ}\text{C}$) в зависимости от атмосферы спекания: *a, b* — воздух; *c, d* — аргон; *e, f* — азот (*a, c, e* — $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$, $T = 300 \text{ K}$; *b, d, f* — $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$,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

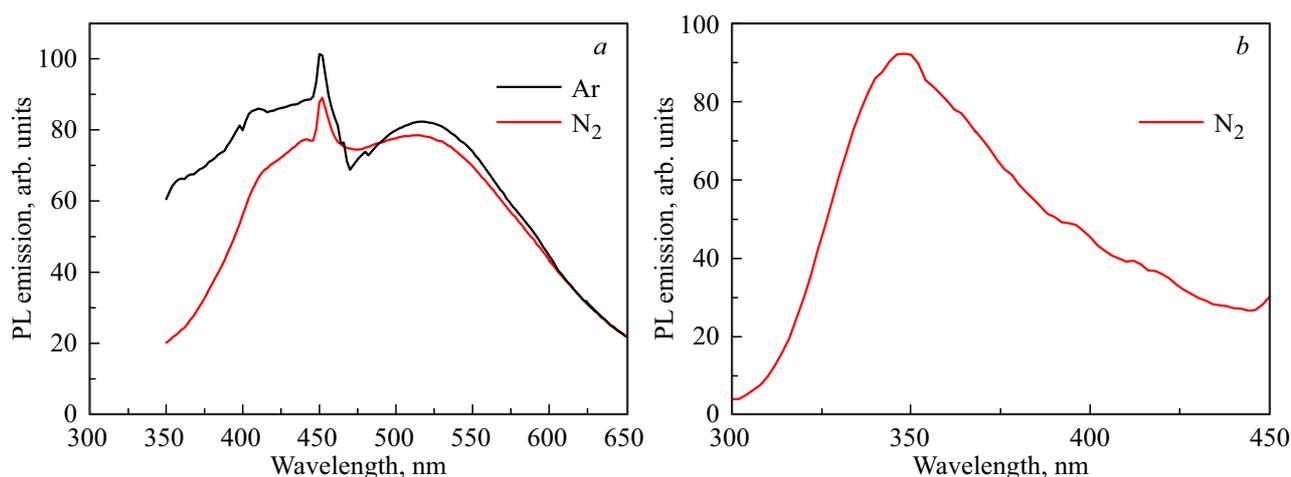


Рис. 4. Спектры люминесценции ВКМ (термообработка при 900°C) в зависимости от атмосферы спекания (аргон, азот) и типа матрицы (*a* — ПС-8В-НТ, *b* — ПС-НФФ) ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$, $T = 300 \text{ K}$).

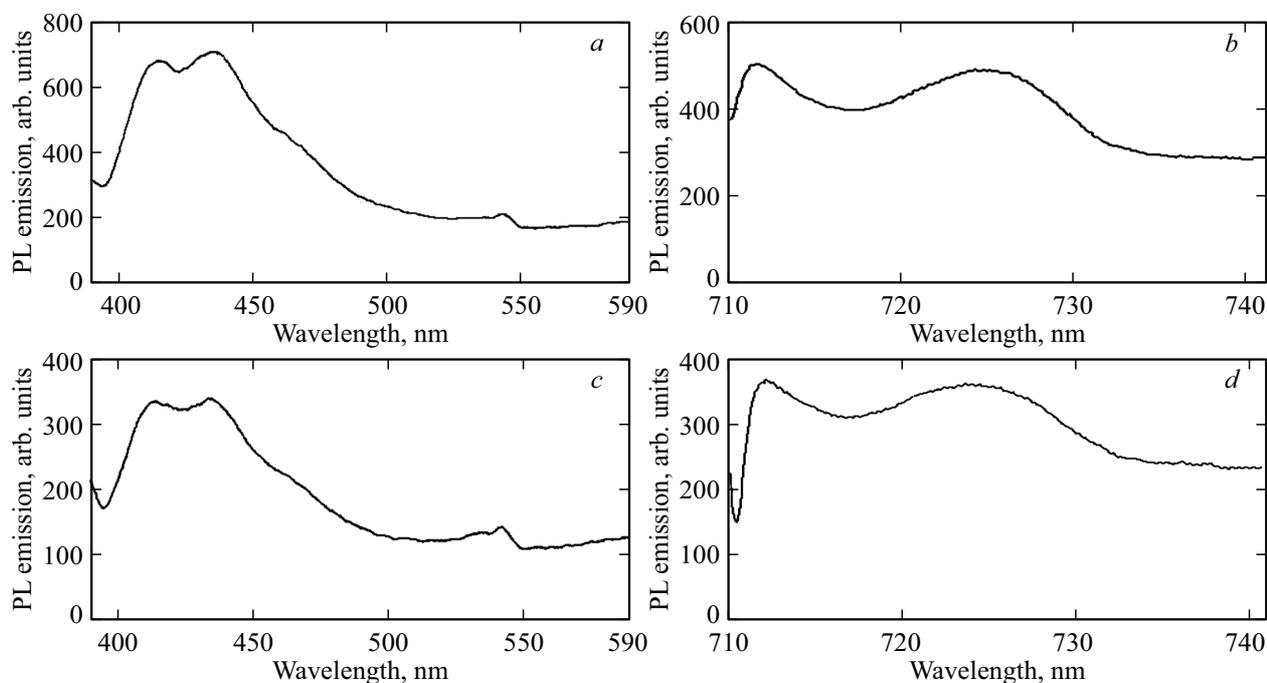


Рис. 5. Спектры люминесценции ВКМ (термообработка при 900°C ; атмосфера спекания — азот) в зависимости от типа матрицы (*a, b* — ПС-8В-НТ, *c, d* — ПС-НФФ) ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, $T = 300 \text{ K}$).

ветствует электронному переходу ${}^3P_{1,0} \rightarrow {}^1S_0$ ионов 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 сине-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 сине-зеленой люминесценции соответствуют электронному переходу ${}^3P_{0,1} \rightarrow {}^1S_0$ ионов 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 Bi^{3+} и с электронным переходом ${}^3P_{3/2}(1) \rightarrow {}^2P_{1/2}$ ионов Bi^{2+} [5,10,14,18,33,40,41].

Таким образом, более высокая эффективность преобразования Bi^{3+} в ионы 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⁻¹), обнаруженные у кварцoidных стекол и висмутсодержащих композиционных материалов в зависимости от их условий получения

Обозначение стекол и композитов	Положение полос поглощения, см ⁻¹										
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 ₂)			7158				5032		4675	4510	
ВКМ НФФ (890 ± 10°C, N ₂)			7180	5439	5348	5255	5010		4663	4517	
ВКМ 8В-НТ (890 ± 10°C, N ₂)		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 Bi₂⁺.

Показано, что висмутсодержащие композиционные материалы обладают УФ, сине-зеленой и оранжево-красной люминесценцией, которая связана с наличием различных висмутовых активных центров (ионов Bi³⁺, Bi²⁺ и Bi⁺) в композитах.

Установлено, что в ПС-НФФ-матрице процесс трансформации Bi³⁺ в Bi²⁺ 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 Bi³⁺ 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. Firsov, 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. Firsov, 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/jmsp.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