

УДК 666.189.24: 628.9.037

**ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ВІ/У НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ
СВОЙСТВА ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ**

© 2024 Гирсова М. А.*, Анфимова И. Н., Куриленко Л. Н., Антропова Т. В.

*Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2***e-mail: girsovama@yandex.ru*

Поступила в редакцию 28.03.24

После доработки 8.07.24

Принята к публикации 9.07.24

Синтезированы висмутсодержащие композиционные материалы с переменным содержанием оксида иттрия путем пропитки матриц из силикатных пористых стекол в подкисленных водно-солевых растворах $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в присутствии $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с их последующей тепловой обработкой при 650°C или 870°C и исследованы их люминесцентные свойства. Установлено, что синтезированные материалы обладают фотолюминесценцией в широком спектральном диапазоне (230–900 нм) благодаря присутствию различных активных центров ($=\text{Si}^0$, $\text{Y}^{3+}-\text{O}_3^{2-}$, Si-ВАЦ (висмутовые активные цен-

тры, ассоциированные с кремнием), радикалы $\begin{array}{c} \cdots \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \text{Y}=\text{O}$, Bi^{3+} , Bi^{2+} ионы,

Bi^{3+} пары, кремнекислородные дефекты), а также благодаря переходу $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$ ММСТ (metal-to-metal charge transfer), вследствие чего могут рассматриваться в качестве новых перспективных неорганических люминофоров.

Ключевые слова: композиционные материалы, высококремнеземное пористое стекло, висмут, иттрий, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0132665124030075, **EDN:** PMVUDI

ВВЕДЕНИЕ.

Висмутсодержащие стекла и композиционные стекломатериалы обладают люминесценцией в широком спектральном диапазоне от ближней УФ до ближней ИК области благодаря разным состояниям висмута: ионы, димеры, кластеры и наночастицы висмута [1–6]. Люминесценция ионов Bi^{3+} связана с электронным переходом $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ [7], который обусловлен спин-орбитальным взаимодействием, приводящим к смешению уровней синглетного и триплетного состояний (см. обзор в [8]).

Известно, что повышению интенсивности люминесценции способствует легирование материалов Y_2O_3 и Bi^{3+} [9, 10], где оксид иттрия выступает в роли основного оксида, а ионы висмута – в роли солегирующего агента, например, при соотношении $\text{Bi}/\text{Y} 0.002\text{--}0.02$ [10]. Иттрий относится к d-элементам, но в общем случае не рассматривается в качестве светоизлучающего [11]. Исключение

составляет собственная эмиссия Y_2O_3 , связанная с триплет-синглетной излучательной релаксацией автолокализованных и свободных экситонов [12]. Однако, оксид иттрия может выступать как основной материал (host material [10]) для редкоземельных либо переходных элементов и полученные таким образом фотолюминофоры интересны для решения практических задач наномедицины (тераностика, биосенсорика), оптики, опто- и микроэлектроники и др. [11, 13–15]. Материалы, активированные ионами висмута и иттрия [1, 2, 3, 4, 15, 16–18], могут быть применены для создания широкополосных волоконных усилителей, для светодиодов (light-emitting diodes, LEDs), для дисплейных приложений (плоскопанельные дисплеи (FPD), светоизлучающие (LED) и полевые эмиссионные дисплеи (FED)), для технологий мультиплексирования с разделением каналов (frequency division multiplexing (FDM), time division multiplexing (TDM), wavelength division multiplexing (WDM)), в элементах солнечных батарей и др. [1, 10, 16, 17, 19, 20].

Люминесцентные свойства такого рода материалов зависят от введенной концентрации висмута и иттрия, от их соотношения в материале ($Y_2O_3: Bi^{3+}$ и $Bi_2O_3: Y^{3+}$) [2, 3, 7, 10, 20–24], а также от режима тепловой обработки [1, 18, 24].

В последнее время появилось много работ, посвященных исследованию процессов переноса заряда «металл – металл» (MMCT (metal-to-metal charge transfer) transitions) в различных неорганических носителях [25, 26], в том числе, активированных ионами Bi^{3+} и Y^{3+} , например, в таких соединениях, как $Y_2O_3: Bi$, $YPO_4: Bi$, $YVO_4: Bi$, $YOF: Bi$, $Y_2SiO_5: Bi$ и др. [1, 7, 14, 19, 21, 22, 27, 28]. При одновременном введении в материалы ионов иттрия и висмута, ионы Bi^{3+} могут замещать Y^{3+} в кристаллической решетке Y_2O_3 благодаря близким ионным радиусам ($Bi^{3+} = 1,170 \text{ \AA}$, $Y^{3+} = 1,019 \text{ \AA}$ [21]. Солегирирование висмутом иттрий-содержащих материалов, обладающих менее выраженными люминесцентными свойствами, приводит к усилению этих свойств благодаря появлению висмутовых активных центров.

Известно, что ионы Bi^{3+} в кубической структуре оксида иттрия могут занимать разные структурные позиции и имеют разную пространственную симметрию: C_2 и S_6 (далее эти центры будут обозначены как $Bi(C_2)$ и $Bi(S_6)$ центры) [1, 7, 10, 15, 19].

Для $Bi(C_2)$ центров уровень 3P_1 расщепляется на три подуровня (3A , 3B и 3V), а для $Bi(S_6)$ центров – на два подуровня (3A_u и 3E_u) [1, 7, 15]. Такое расщепление обусловлено воздействием электростатического кристаллического поля, которое образуется зарядовым распределением вблизи иона, зависящим от зарядового состояния лиганда и кристаллической симметрии [29], например, иона Bi^{3+} в окружении ионов кислорода [1].

Для $Bi(S_6)$ характерна люминесценция при 370 нм ($^3A_u \rightarrow ^1A_g$) и 409–410 нм ($^3E_u \rightarrow ^1A_g$), а для $Bi(C_2)$ центров – при 486–500 нм ($^3B \rightarrow ^1A$) [1, 7, 15, 19].

Следует отметить, что влияние кристаллического поля на физико-химические свойства материалов характерно и для соединений, содержащих редкоземельные элементы [29, 30].

В развитие проведенного нами ранее исследования спектрально-оптических свойств композиционных стекломатериалов на основе пористых стекол, соактивированных висмутом и иттрием [31–33] в настоящей работе проведены исследования таких материалов методом люминесцентной спектроскопии в зависимости от их состава (концентрация $Bi(NO_3)_3$ и $Y(NO_3)_3$ в пропитывающем растворе, соотношение Bi/Y в материале) и режима тепловой обработки. Следует отметить, что, в отличие от упомянутых литературных данных, в нашем случае основным

допантом пористой силикатной матрицы является висмут (в форме оксидов, что было подтверждено ранее в наших работах [31–33]), а оксид иттрия – солегирующим компонентом. При этом формирование композитной солегированной фазы происходит в условиях ограниченной геометрии (в наноразмерных порах матрицы).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Объектами исследования являются композиционные материалы (КМ) на основе высококремнеземных пористых стекол (ПС-8В-НТ), активированных ионами висмута и иттрия. Использованы образцы ПС-8В-НТ в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин (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 [32].

Для получения КМ ПС-матрицы были пропитаны в водно-солевых растворах пентагидрата нитрата висмута в присутствии гексагидрата нитрата иттрия с последующей сушкой при 50°C. Массовое соотношение нитратов Bi/Y в пропитывающем растворе составляло 1:1 либо 10:1, в соответствии, с чем принято обозначение синтезированных образцов Bi/Y, либо 10Bi//Y. При приготовлении пропитывающих растворов использовали реактивы: 6-водный нитрат иттрия Y(NO₃)₃·6H₂O («хч», 99.3%), 5-водный нитрат висмута Bi(NO₃)₃·5H₂O («чда», 99.5%). После сушки образцы КМ были подвергнуты тепловой обработке в воздушной атмосфере при температуре T_{т.о.} 650 или 870°C в соответствии с процедурой, использованной в [32]. При 870–900°C происходит схлопывание пор в использованных ПС-матрицах и в КМ на их основе в результате вязкого течения в каркасе ПС [34], благодаря чему получают высокремнеземные (кварцоподобные) стекла (КС-8В-НТ) и монолитные КМ.

Содержание висмута в образцах КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y по данным химического анализа составляло ~ 1.4–1.5 мас. % (в пересчете на Bi₂O₃). Содержание висмута в КМ было определено методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре iCE3000 (Thermo Fisher Scientific). Стандартное квадратичное отклонение составляло 0.2–0.6%.

По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) содержание иттрия в образцах КМ Bi/Y составляло 0.83–2.49 мас. % (среднее значение: 1.73 ± 0.30 мас. %) [32], а содержание иттрия в образцах КМ 10Bi/Y было на уровне чувствительности прибора (<0.1–0.2 мас. %). На спектре ЭДС центральной части образцов КМ 10Bi/Y при 650°C обнаружены пики, соответствующие основным компонентам (сильные пики – Si, O), слабые и сильные пики висмута и иттрия (рис. 1).

Для исследования синтезированных композитов методом люминесцентной спектроскопии был использован спектрофлуориметр RF 6000, SHIMADZU Corp. (источник возбуждения – ксеноновая лампа 150 Вт) на образцах толщиной 1.50 ± 0.15 мм при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.

Ранее было установлено, что у исходных матриц ПС-8В-НТ, а также у КС-8В-НТ наблюдается УФ люминесценция при 320–350 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 250, 280, 300$ нм) и сине-зеленая люминесценция при 400–550 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) [5, 6], (см. обзор в [35]). Наблюдаемая УФ люминесценция может быть связана с центрами (=Si⁰)

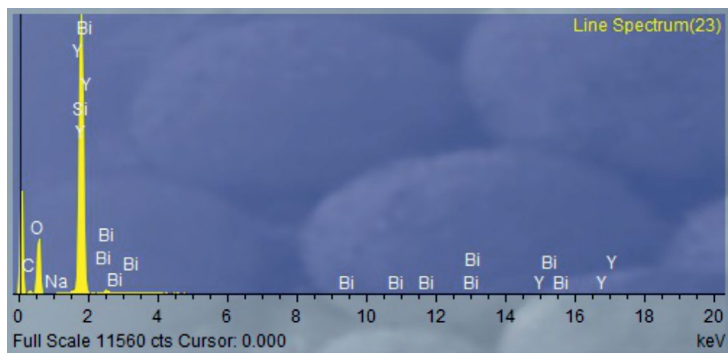


Рисунок 1. Спектр ЭДС (центральной части) образцов KM 10Bi/Y при 650°C.

(электронный переход), а сине-зеленая люминесценция с нейтральными вакансиями кислорода $O_3 \equiv Si-Si \equiv O_3$ (the neutral oxygen vacancy, NOV) и центрами ($=Si^0$) (электронный переход) (см. обзор в [35]).

Результаты предварительного исследования люминесцентных свойств KM Bi/Y ($T_{т.о.} = 650^\circ C$) [31] показали, что в зависимости от длины волны возбуждения ($\lambda_{возб} = 200, 280, 330$ нм) KM обладают УФ люминесценцией ($\lambda_{люм} = 365$ нм при $\lambda_{возб} = 200$ нм; $\lambda_{люм} = 321, 360$ нм при $\lambda_{возб} = 280$ нм; $\lambda_{люм} = 363$ нм при $\lambda_{возб} = 330$ нм), фиолетово-синей люминесценцией ($\lambda_{люм} = 413, 436$ нм при $\lambda_{возб} = 330$ нм; $\lambda_{люм} = 445$ нм при $\lambda_{возб} = 280$ нм); красной и инфракрасной люминесценцией (в области 700–780 нм с основным максимумом при $\lambda_{люм} = 730$ нм при $\lambda_{возб} = 200$ нм).

На рис. 2 представлены спектры люминесценции KM Bi/Y ($T_{т.о.} = 870^\circ C$) в зависимости от длины волны возбуждения ($\lambda_{возб} = 200, 280, 330$ нм) в спектральном диапазоне 200–900 нм.

При $\lambda_{возб} = 200$ нм (рис. 2 а, б) на спектре люминесценции присутствует две УФ полосы с максимумами при $\lambda_{люм} = 250$ нм и $\lambda_{люм} = 365$ нм, а также серия узких полос красной и инфракрасной люминесценции в области 700–780 нм с основным максимумом при $\lambda_{люм} = 732$ нм. При $\lambda_{возб} = 280$ нм (рис. 2 в) на спектре обнаружена только одна узкая интенсивная полоса инфракрасной люминесценции ($\lambda_{люм} = 778$ нм). При $\lambda_{возб} = 330$ нм (рис. 2 г–е) на спектре люминесценции обнаружена УФ люминесценция ($\lambda_{люм} = 378$ нм), фиолетово-синяя люминесценция ($\lambda_{люм} = 410$ нм) и инфракрасная люминесценция ($\lambda_{люм} = 775$ нм, в области 850–900 нм).

Следует отметить, что с повышением температуры тепловой обработки у серии KM Bi/Y происходит резкое увеличение интенсивности полос люминесценции, смещение полос люминесценции (363→378 нм; 413, 436→410 нм), а также появление дополнительных полос люминесценции при $\lambda_{люм} = 250, 775, 778$ нм и в области 850–900 нм. Кроме того, обращаем внимание, что при $\lambda_{возб} = 280$ нм у KM Bi/Y ($T_{т.о.} = 870^\circ C$) не проявляется УФ и фиолетово-синяя люминесценция по сравнению с KM Bi/Y ($T_{т.о.} = 650^\circ C$).

На рисунке 3 представлены спектры люминесценции KM 10Bi/Y ($T_{т.о.} = 650^\circ C$) в зависимости от длины волны возбуждения ($\lambda_{возб} = 200, 280, 330$ нм). Сопоставление со спектрами люминесценции KM Bi/Y ($T_{т.о.} = 650^\circ C$) [31] показывает, что при уменьшении концентрации иттрия в образцах KM (при прочих равных условиях синтеза) наблюдается следующее. При $\lambda_{возб} = 200$ нм (рис. 3 а) на спектре

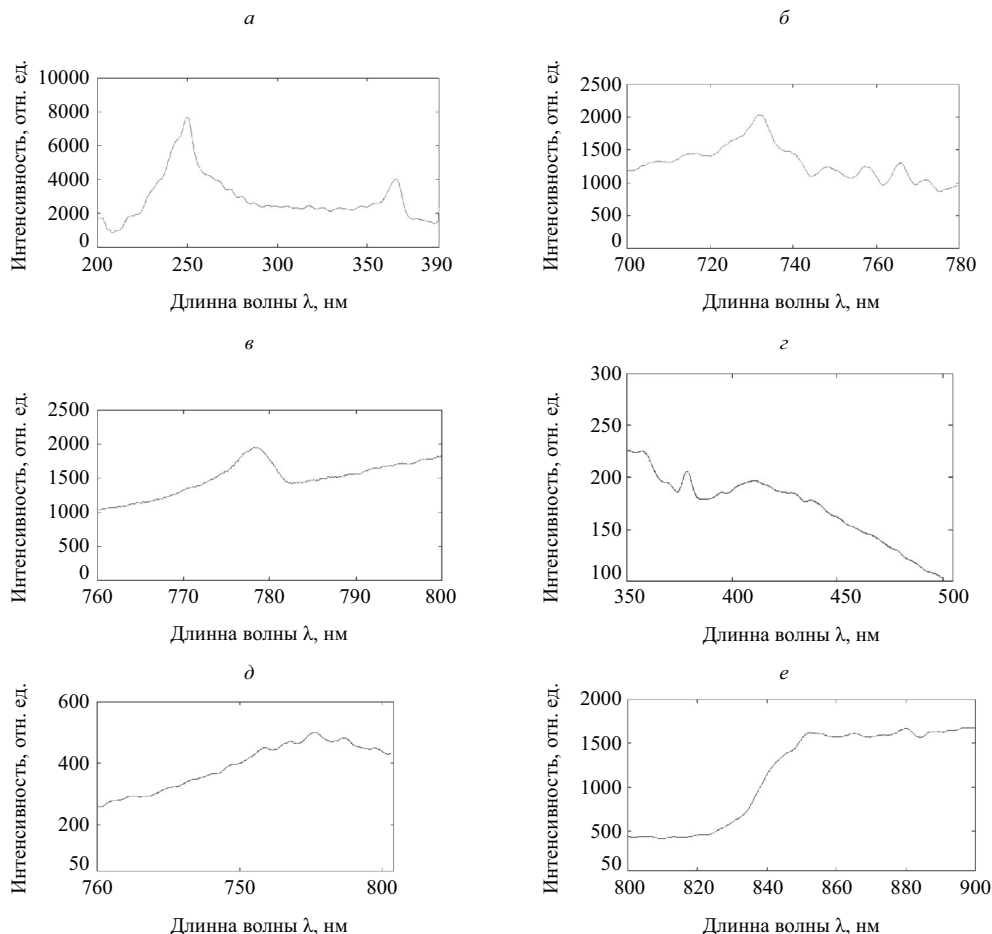


Рисунок 2. Спектры люминесценции КМ Bi/Y, термобработанного при 870°C, в зависимости от длины волны возбуждения: (а, б) 200, (в) 280, (г–е) 330 нм.

люминесценции присутствует одна узкая УФ полоса с частотным максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 363, 365, 367$ нм. Интенсивность самой УФ полосы сохраняется по сравнению с КМ Bi/Y. Люминесценция в области 700–780 нм у КМ 10Bi/Y не обнаружена. При $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм (рис. 3 б) на спектре люминесценции КМ 10Bi/Y видна узкая УФ полоса слабой интенсивности при $\lambda_{\text{люм}} = 325$ нм. При УФ люминесценции при 360 нм и фиолетово-синяя люминесценция при 445 нм у КМ 10Bi/Y не проявляется по сравнению с КМ Bi/Y. При $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм (рис. 3 в) на спектре люминесценции КМ 10Bi/Y обнаружена слабая полоса УФ люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 377$ нм и полосы фиолетово-синей люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 415, 432$ нм. Форма спектра люминесценции у КМ 10Bi/Y схожа с КМ Bi/Y, а полосы люминесценции имеют одинаковую интенсивность.

Рассмотрим влияние температуры тепловой обработки (650 или 870°C) серии КМ 10Bi/Y на примере длины волны возбуждения при $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм. На рис. 4 представлены спектры люминесценции КМ 10Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$). На рис. 4 а видна узкая полоса УФ люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 378$ нм, а также широкая полоса

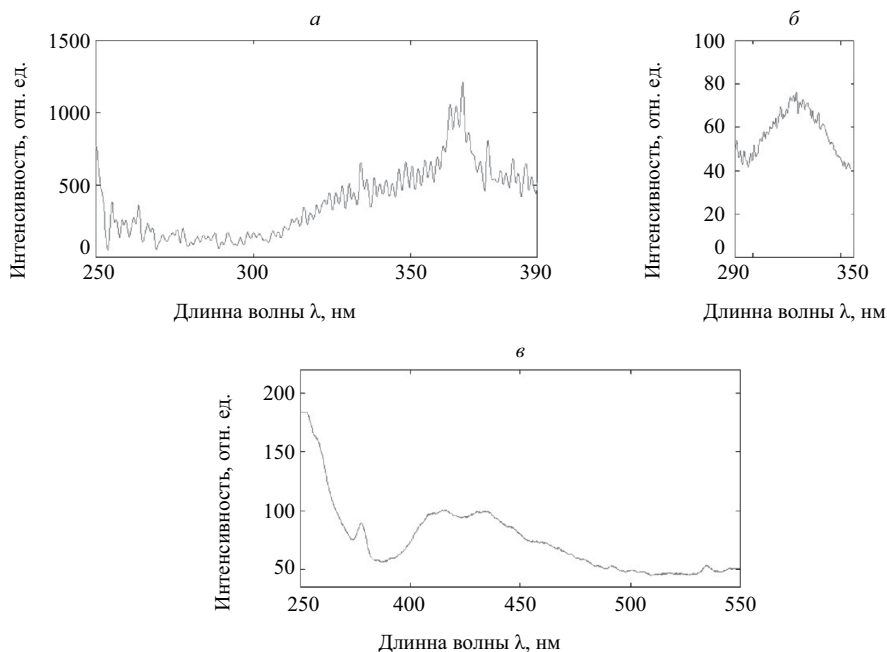


Рисунок 3. Спектры люминесценции КМ 10Bi/Y, термобработанного при 650°C, в зависимости от длины волны возбуждения: (а) 200, (б) 280, (в) 330 нм.

фиолетово-синей люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 410$ нм. Следует отметить, что при сравнении КМ 10Bi/Y при 870°C (рис. 4 а) и 650°C (рис. 3 в) происходит изменение формы спектра (пропадает полоса при $\lambda_{\text{люм}} = 432$ нм), а интенсивность полос увеличивается $\sim$ в 2 раза. Кроме того, для КМ 10Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$) характерны полосы ИК люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 778, 855, 870$ нм (рис. 4 б, в).

Следует отметить, что при $T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$ форма полос ИК люминесценции для КМ Bi/Y (рис. 2 д, е) и КМ 10Bi/Y (рис. 4 б, в) была схожей, но их интенсивность была выше $\sim$ в 1.5 раза у КМ Bi/Y.

На рисунке 5 представлены спектры люминесценции КМ двух серий (10Bi/Y и Bi/Y) в зависимости от температуры тепловой обработки при $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм. На рис. 5 а для КМ 10Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$) обнаружены полосы фиолетово-синей люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 390, 414, 434$ нм, а также узкая полоса зеленой люминесценции $\lambda_{\text{люм}} = 540$ нм. Аналогичные полосы фиолетово-синей и зеленой люминесценции характерны для КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$): $\lambda_{\text{люм}} = 390, 414, 438, 542$ нм (рис. 5 б). Следует отметить, что форма спектров и положение полос люминесценции не меняется, а интенсивность полос люминесценции немного увеличивается с повышением концентрации иттрия в КМ.

При повышении температуры тепловой обработки КМ на спектрах люминесценции КМ 10Bi/Y (рис. 5 в, г) и КМ Bi/Y (рис. 5 д, е) происходят следующие изменения. При $T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$ на спектрах КМ 10Bi/Y обнаружены полосы фиолетово-синей люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 390, 412, 434$ нм, зеленой люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 540$ нм и ИК люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 868$ нм, а для КМ Bi/Y – при $\lambda_{\text{люм}} = 390, 410, 435, 540, 868$ нм соответственно. Видно, что положение полос люминесценции сохраняется вне зависимости от концентрации иттрия в КМ.

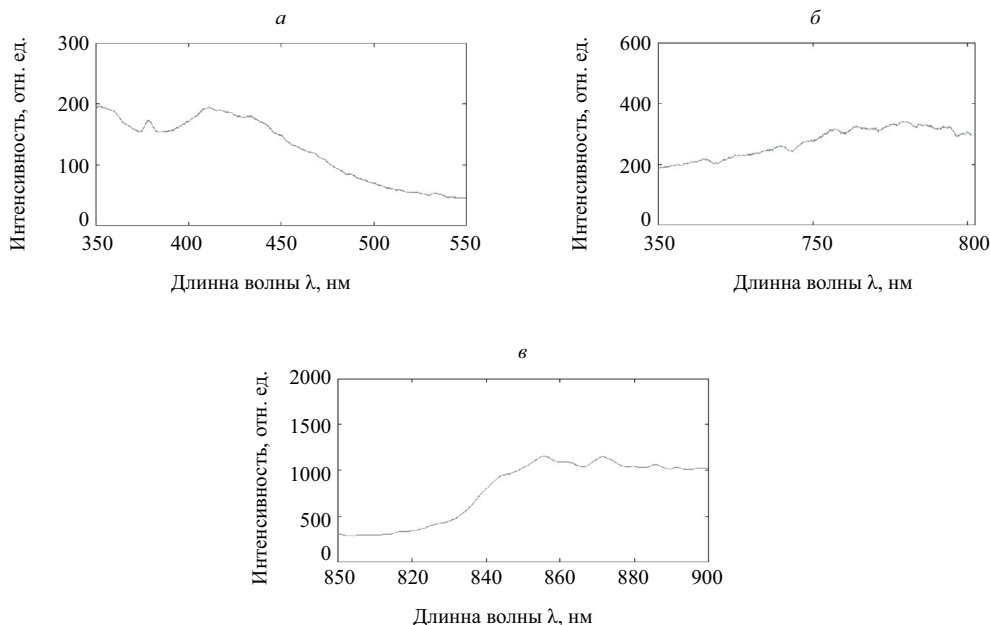


Рисунок 4. Спектры люминесценции (при $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм) КМ 10Bi/Y, термобработанного при 870°C , в спектральных диапазонах 350–550 нм (а) и 700–900 (б, в).

Следует отметить, что интенсивность полос УФ люминесценции повышается в ~ 1.2 раза, а интенсивность фиолетово-синей и зеленой люминесценции повышается в ~ 1.1 раза с увеличением концентрации иттрия в КМ при $T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$.

Влияние режима тепловой обработки КМ проявляется в появлении дополнительной полосы ИК люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 868$ нм, а также в изменении интенсивности полос УФ, фиолетово-синей и зеленой люминесценции. Видно, что с повышением температуры тепловой обработки КМ от 650 до 870°C интенсивность УФ люминесценции увеличивается у КМ 10Bi/Y и у КМ Bi/Y, интенсивность фиолетово-синей и зеленой люминесценции при этом увеличивается только у КМ 10Bi/Y, а у КМ Bi/Y – не претерпевает практически никаких изменений.

Следует отметить, что с повышением концентрации иттрия в КМ при $T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$ наблюдается снижение интенсивности УФ, фиолетово-синей, зеленой и БИК люминесценции в ~ 1.3 , ~ 1.6 – 1.7 , ~ 1.1 и ~ 1.1 раза соответственно.

На рисунке 6 представлены спектры люминесценции КМ двух серий (10Bi/Y и Bi/Y) в зависимости от температуры тепловой обработки (650 , 870°C) при $\lambda_{\text{возб}} = 514$ нм. Для КМ 10Bi/Y (650°C) характерны полосы ИК люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 771$ нм и в области 850 – 900 нм, а для КМ Bi/Y (650°C) – при $\lambda_{\text{люм}} = 768$ нм и широкая полоса в области 850 – 900 нм. С повышением температуры тепловой обработки КМ положение полос ИК люминесценции не изменяется. Для КМ 10Bi/Y (870°C) видны полосы при $\lambda_{\text{люм}} = 770$ нм и широкая полоса в области 850 – 900 нм, а для КМ Bi/Y (870°C) – при $\lambda_{\text{люм}} = 770$ нм и широкая полоса в области 850 – 900 нм. Следует отметить, что меняется интенсивность полос люминесценции в зависимости от состава КМ и режима тепловой обработки. С повышением температуры тепловой обработки КМ происходит снижение

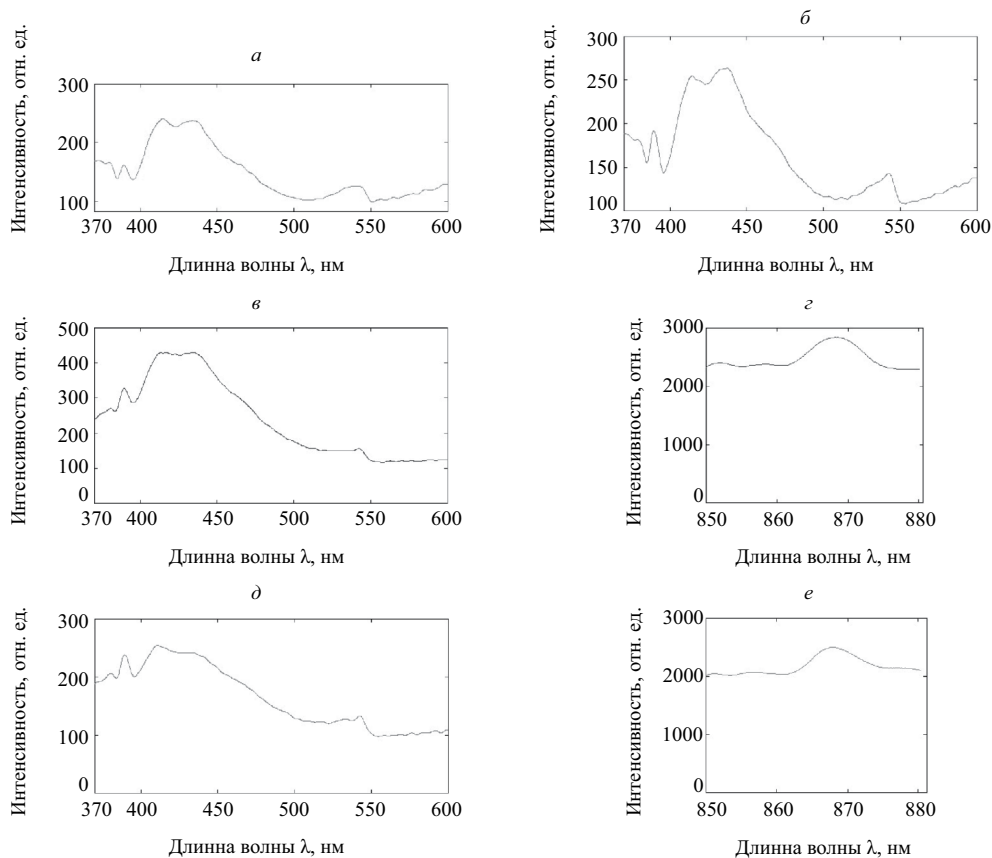


Рисунок 5. Спектры люминесценции (при $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм) КМ 10Bi/Y (а, в, г) и КМ Bi/Y (б, д, е) в зависимости от режима тепловой обработки: (а, б) 650°C, (в–е) 870°C.

интенсивности полос люминесценции. Следует отметить, что интенсивность полосы люминесценции при ~ 770 нм снижается более существенно у КМ Bi/Y по сравнению с КМ 10Bi/Y, а в области 850–900 нм — наблюдаем одинаковое снижение (вне зависимости от состава КМ). С увеличением концентрации иттрия в образцах КМ при $T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$ интенсивность полосы люминесценции при ~ 770 нм увеличивается в ~ 2.7 раза, а при 870°C — в ~ 1.4 раза. Интенсивность широкой полосы люминесценции в области 850–900 нм с ростом концентрации иттрия в образцах КМ при $T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$ увеличивается незначительно в ~ 1.1 раза, а с повышением температуры — влияние концентрации иттрия не проявляется.

Таким образом, наблюдаемое снижение или сохранение интенсивности люминесценции в образцах КМ (при $T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$) с увеличением концентрации иттрия в них (рис. 5 и 6) может быть обусловлено с происходящими изменениями в структуре матрицы КМ (схлопывание пор), с влиянием кремне-кислородных дефектов в кремнеземной матрице на люминесцентные свойства (см. обзор в [35]), а также тем, что более высокая концентрация иттрия в КМ препятствует образованию ионов висмута более низкой валентности [3].

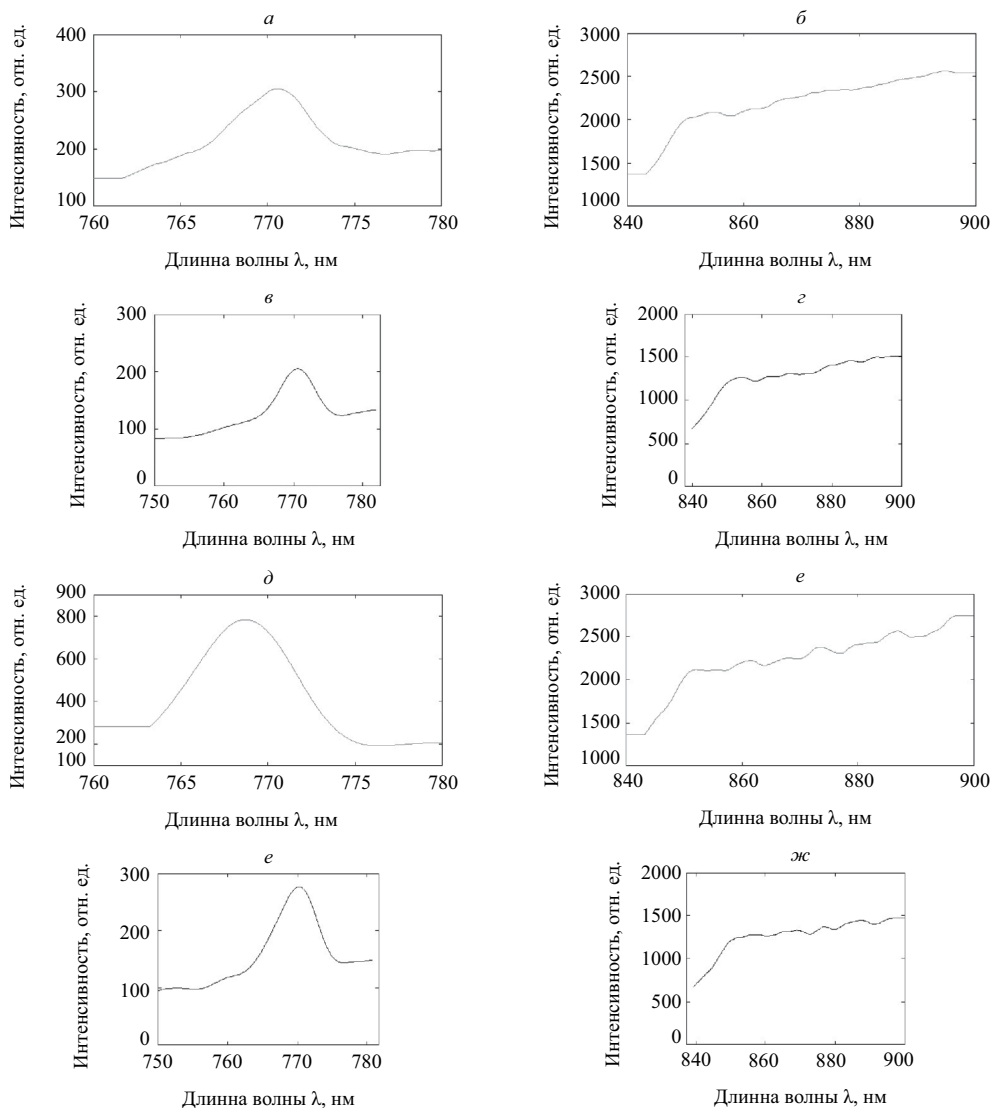


Рисунок 6. Спектры люминесценции (при $\lambda_{\text{возб}} = 514$ нм) КМ 10Bi/Y (а–г) и КМ Bi/Y (д–з) в зависимости от режима тепловой обработки: (а, б, д, е) 650°C, (в, г, ж, з) 870°C.

В связи с этим рассмотрим подробнее серию КМ Bi/Y. На рисунке 7 представлены спектры люминесценции КМ Bi/Y в зависимости от температуры тепловой обработки (650, 870°C) при $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм. На рис. 7 а для КМ Bi/Y (650°C) обнаружены полосы фиолетово-синей люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 414, 434$ нм. С повышением температуры тепловой обработки у КМ Bi/Y при 870°C происходят существенные изменения в спектрах люминесценции (рис. 7 б–з). Обнаружены полосы фиолетово-синей люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 405, 458$ нм, а также видна узкая полоса зеленой люминесценции $\lambda_{\text{люм}} = 555$ нм и полосы ИК люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 770, 852$ нм. Следует отметить, что с повышением температуры

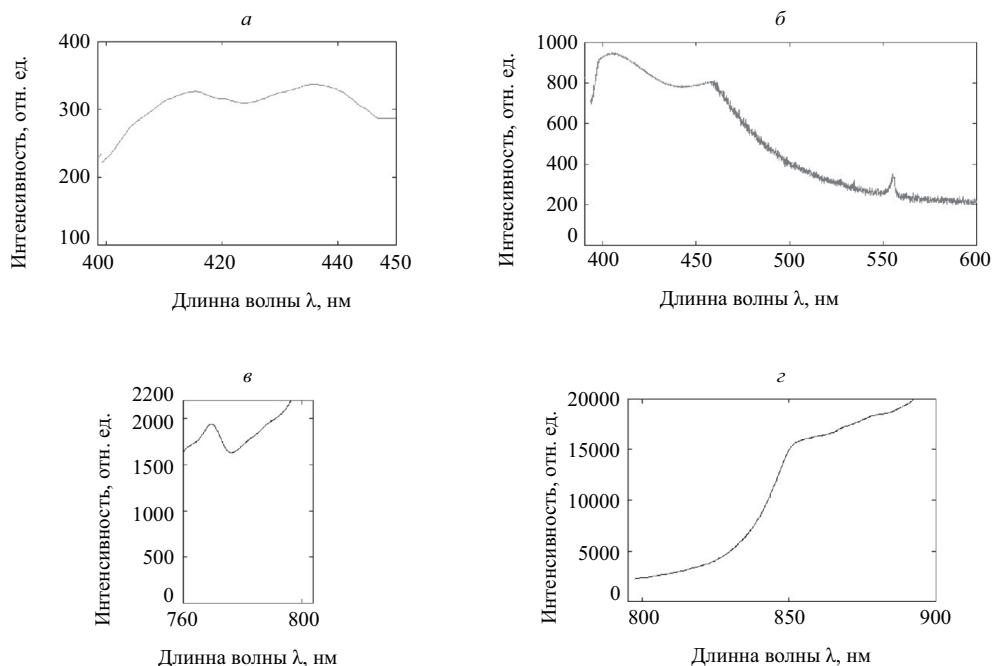


Рисунок 7. Спектры люминесценции (при $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм) КМ Bi/Y в зависимости от режима тепловой обработки: (а) 650°C, (б–г) 870°C.

тепловой обработки интенсивность полос фиолетово-синей люминесценции у КМ Bi/Y существенно возрастает, а также появляются дополнительные полосы зеленой и ИК люминесценции.

На рисунке 8 представлены спектры люминесценции КМ Bi/Y (870°C) в зависимости от длины волны возбуждения ($\lambda_{\text{возб}} = 220, 300$ нм). При $\lambda_{\text{возб}} = 220$ нм (рис. 8 а–в) на спектре люминесценции обнаружены две узкие интенсивные полосы УФ люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 238$ нм и $\lambda_{\text{люм}} = 248$ нм, а также УФ полосу более низкой интенсивности при $\lambda_{\text{люм}} = 365$ нм и узкую интенсивную полосу ИК люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 878$ нм. При $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм (рис. 8 г–е) на спектре люминесценции видна полоса красной люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 625$ нм, а также две интенсивные полосы ИК люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 805$ и в области 850–900 нм.

На рисунке 9 представлен в качестве типичного спектр возбуждения люминесценции КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$) при $\lambda_{\text{люм}} = 770$ нм. Видны две узкие полосы при $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм, $\lambda_{\text{возб}} = 514$ нм., что подтверждается согласуется со спектрами люминесценции КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$) (рис. 2 д, рис. 6 ж).

Перейдем к анализу спектров люминесценции.

Видно, что только для КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$) характерна УФ люминесценция при $\lambda_{\text{люм}} = 250$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм) и при $\lambda_{\text{люм}} = 238, 248$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 220$ нм), которая, возможно, связана с изолированными Bi^{3+} ионами (А band, электронный переход $^3\text{P}_{0,1} \rightarrow ^1\text{S}_0$) [27, 28, 36].

При $\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм у КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650$ либо 870°C) и КМ 10Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$) обнаружена УФ люминесценция с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 363\text{--}367$ нм.

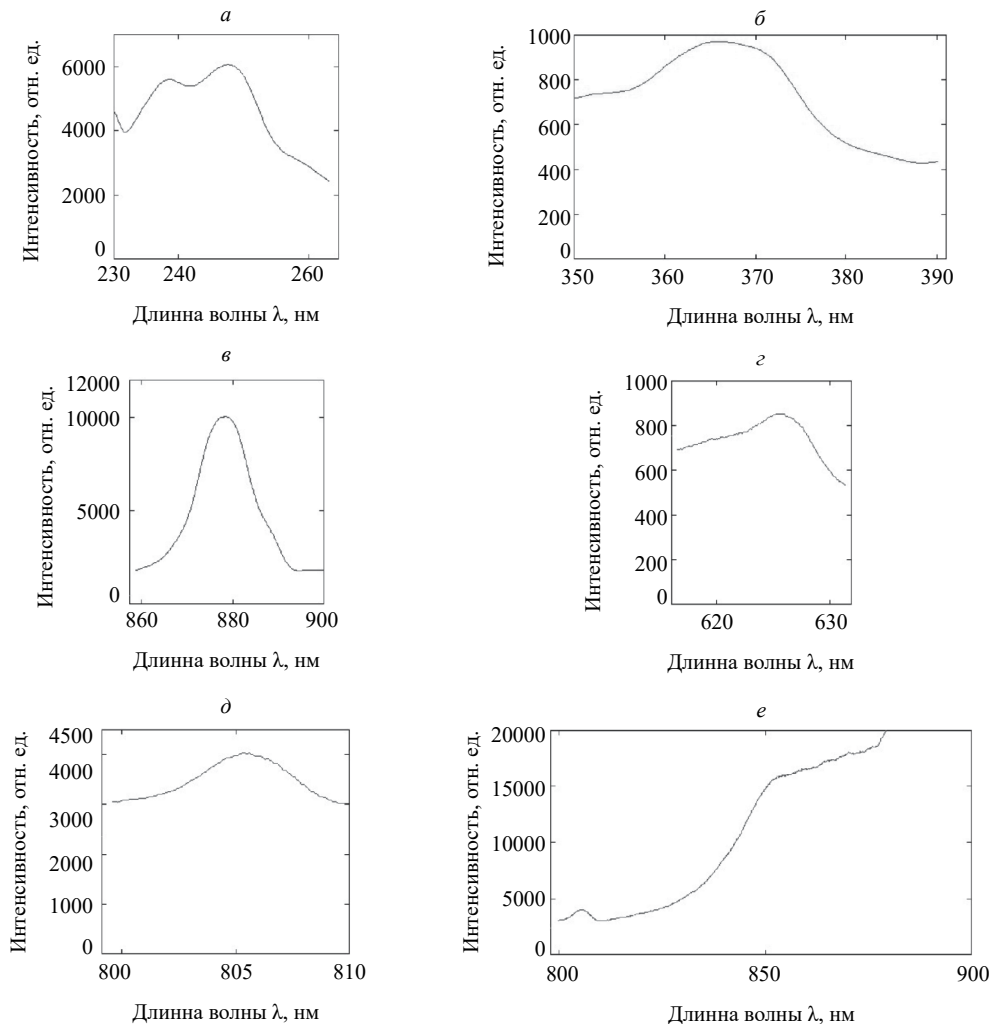


Рисунок 8. Спектры люминесценции КМ Bi/Y, термобработанного при 870°C, в зависимости от длины волны возбуждения: (а–в) 220, (г–е) 300 нм.

Помимо этого, УФ люминесценция при $\lambda_{\text{люм}} = 360\text{--}365$ нм характерна для КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$) при $\lambda_{\text{возб}} = 220$ нм и для КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$) при $\lambda_{\text{возб}} = 280$ и $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм. Узкие полосы УФ люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 360\text{--}367$ нм, скорее всего, могут возникать вследствие излучения дырочным центром O_3^{2-} , ассоциированным с катионными вакансиями Y^{3+} ($\text{Y}^{3+}\text{--O}_3^{2-}$) в оксиде иттрия, а также Bi^{3+} ионами с пространственной симметрией S_6 (электронный переход ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$) и характерны для солегированного оксида иттрия (кубическая модификация) [10, 37–39].

Дополнительные УФ полосы люминесценции с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 321, 325$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм) у КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$), возможно, относятся к Bi^{3+} парам ($[\text{Bi}^{3+}]^{\text{P}}$ pairs), к Si^0 центрам (электронный переход), к переходу $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$ ММСТ, к Bi^{3+} ионам (A band, электронный переход ${}^3\text{P}_{0,1} \rightarrow {}^1\text{S}_0$)

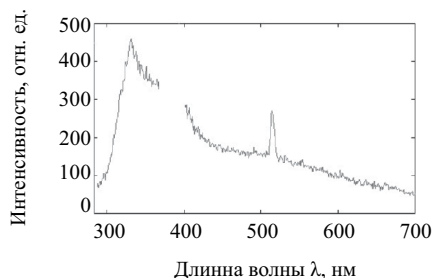


Рисунок 9. Спектр возбуждения люминесценции КМ Bi/Y, термобработанного при 870°C, при $\lambda_{\text{люм}} = 770$ нм

[21, 27, 31, 40]. Узкие УФ полосы люминесценции слабой интенсивности при $\lambda_{\text{люм}} = 377\text{--}378$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм) у КМ Bi/Y (870°C) и КМ 10Bi/Y (650, 870°C), следует приписывать к Bi^{3+} ионам с пространственной симметрией S_6 (электронный переход ${}^3A_u \rightarrow {}^1S_0$ (1A_g)) [7].

При $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм у КМ наблюдаются полосы фиолетово-синей люминесценции с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 410\text{--}415$, $432\text{--}436$ нм. При $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм у КМ сохраняется положение полос люминесценции с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 410\text{--}414$, $434\text{--}438$ нм, а также появляется дополнительная полоса при $\lambda_{\text{люм}} = 390$ нм. Фиолетово-синяя люминесценция с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 390$, $410\text{--}415$, $432\text{--}438$ нм может быть связана с Bi^{3+} ионами с пространственной ромбоэдрической симметрией S_6 (электронный переход ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$) [15, 17, 39]. Ранее было показано [31], что при $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм для КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$) характерна широкая полоса синей люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 445$ нм из-за ионов Bi^{3+} (электронный переход ${}^3P_{0,1} \rightarrow {}^1S_0$) [5, 41]. Следует отметить, что для КМ 10Bi/Y (650, 870°C) и КМ Bi/Y (870°C) при $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм фиолетово-синяя люминесценция не наблюдалась.

При $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм у КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650$ либо 870°C) обнаружены с полосы фиолетово-синей люминесценции с максимумами в диапазоне $\lambda_{\text{люм}} = 405$, 414 , 434 , 458 нм. Полосы при 405 , 414 нм следует связать с присутствием Bi^{3+} ионов с пространственной симметрией S_6 (центросимметричная, ромбоэдрическая симметрия) (электронный переход 3P_1 (3E_u) $\rightarrow {}^1S_0$) [7, 17, 19], с внутренним дефектом в SiO_2 (в кремнеземной матрице) [42]. Полосы при 434 , 458 нм могут относиться к SiODC центрам (электронный переход $T_1 \rightarrow S_0$) и к дефектам $\text{O}_3\equiv\text{Si-Si}\equiv\text{O}_3$ (нейтрально заряженные кислородные вакансии, neutral charged oxygen vacancies (NOV)), а также приписываются ионам Bi^{3+} (электронный переход ${}^3P_{0,1} \rightarrow {}^1S_0$) [40, 41, 43, 44].

У всех КМ видны слабые полосы зеленой люминесценции с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 540\text{--}542$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм), а также для КМ Bi/Y (870°C) при $\lambda_{\text{люм}} = 555$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм), которые, возможно, связаны с кремниевыми дефектными центрами ($=\text{Si}^0$) (электронный переход $T_1 \rightarrow S_0$), с недостатком кислорода, с $E'\delta$ центрами (положительно заряженные кислородные вакансии), с ионами Bi^{3+} с пространственной моноклинной симметрией C_2 (электронный переход 3P_1 (3B) $\rightarrow {}^1S_0$), с междоузельным кислородом в кремнеземной матрице

стекла, с радикалами $\cdots\text{O}-\text{Y}=\text{O}$ в оксиде иттрия, с рекомбинационным излучением донорно-акцепторных пар $\text{Y}^{3+}-\text{O}_3^{2-}$ [6, 17, 37, 39, 40, 43–47].

Оранжевая люминесценция при $\lambda_{\text{люм}} = 625$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм) у КМ Bi/Y (870°C), может быть приписана к Bi^{2+} ионам (электронный переход $^2\text{P}_{3/2}(1) \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$), к радикалам $\begin{array}{c} \cdots \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Y}=\text{O} \end{array}$ в оксиде иттрия, к дефектам, ассоциированным с кислородом, в оксиде иттрия, к немостиковым кислородным дырочным центрам (NBOHCs, nonbridging oxygen hole center, $\equiv\text{Si}-\text{O}^\cdot$) [3, 41, 37, 47, 48–51].

Серия узких полос красной и ближней инфракрасной (БИК) люминесценции в области 700–780 нм с максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 730$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм) у КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650$, либо 870°C), возможно, связана с Bi^{2+} ионами (электронный переход $^2\text{P}_{3/2}(1) \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$), с радикалами $\begin{array}{c} \cdots \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Y}=\text{O} \end{array}$ в оксиде иттрия, с излучательной рекомбинацией в донорно-акцепторных парах $\text{Y}^{3+}-\text{O}^{2-}$, с различными кремневыми кислородно-дефицитными центрами (silicon oxygen-deficient centers) [6, 31, 37, 43, 52–55].

У всех КМ видны полосы слабой интенсивности БИК люминесценции с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 768\text{--}771$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 514$ нм). При $T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$ обнаружены полосы при $\lambda_{\text{люм}} = 770\text{--}778$ нм у КМ Bi/Y (при $\lambda_{\text{возб}} = 280, 330, 370$ нм) и у КМ 10Bi/Y при $\lambda_{\text{люм}} = 778$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм). Узкие полосы БИК люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 768\text{--}778$ нм, скорее всего, относятся к радикалам $\begin{array}{c} \cdots \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Y}=\text{O} \end{array}$ в оксиде иттрия, к Bi^{2+} ионам [47, 56].

Широкая полоса БИК люминесценции с максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 805$ нм у КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$) при $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм, скорее всего, вызвана радикалами $\begin{array}{c} \cdots \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Y}=\text{O} \end{array}$ в оксиде иттрия, висмутовыми активными центрами, ассоциированными с кремнием (Si-ВАЦ), с Bi^{2+} ионами; [47, 53, 56].

При $\lambda_{\text{возб}} = 514$ нм у всех КМ были обнаружены широкие полосы БИК люминесценции в области $\lambda_{\text{люм}} = 850\text{--}900$ нм. Кроме того, полосы в указанном диапазоне с максимумами при ~ 850 и ~ 870 нм выявлены у КМ Bi/Y (870°C) и КМ 10Bi/Y (870°C) при других длинах волн возбуждения ($\lambda_{\text{возб}} = 220, 300, 330, 350, 370$ нм). Полосы БИК люминесценции в области 850–900 нм могут быть приписаны к излучательной рекомбинации электронно-дырочных пар, связанных в экситоны, которые возбуждаются на отдельных нанокристаллах кремния; к радикалам $\begin{array}{c} \cdots \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Y}=\text{O} \end{array}$ в оксиде иттрия, к Si-ВАЦ, к ионам висмута [47, 48, 56–58].

На спектре возбуждения БИК люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 770$ нм (рисунок 9) отчетливо видны две полосы с максимумами при 330 и 514 нм, которые соответствуют электронным переходам: $^2\text{P}_{1/2} \rightarrow ^2\text{P}_{3/2}(2)$ и $^2\text{P}_{1/2} \rightarrow ^2\text{P}_{3/2}(1)$, характерным для Bi^{2+} ионов [54, 56].

Согласно [56] обнаружение полос ИК люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 770\text{--}778$ нм при других длинах волн возбуждения (при $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм и $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм) (рис. 2 в, рис. 7 в) также связано с Bi^{2+} ионами (электронные переходы ($^2\text{P}_{1/2} \rightarrow ^2\text{S}_{1/2}$) и ($^2\text{P}_{1/2} \rightarrow ^2\text{P}_{3/2}(2)$ соответственно).

Таким образом, установлено, что у КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y, содержащих $\sim 1.4\text{--}1.5$ мас. % Bi_2O_3 , наблюдается УФ, фиолетово-синяя, зеленая, оранжевая, красная и инфракрасная люминесценция в зависимости от их состава и режима тепловой обработки.

Показано, что с повышением концентрации иттрия в КМ при $T_{т.о.} = 650^{\circ}\text{C}$ было обнаружено только увеличение интенсивности люминесценции, а при $T_{т.о.} = 870^{\circ}\text{C}$ – интенсивность люминесценции КМ снижалась либо увеличивалась, а также не изменялась. С чем связан такой характер изменения интенсивности люминесценции КМ при $T_{т.о.} = 870^{\circ}\text{C}$, когда происходят существенные изменения в структуре материала (схлопывание пор, материал становится монолитным) в данной работе не установлен, что требует дальнейшего изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Синтезированы образцы композиционных материалов на основе матриц из высококремнеземных пористых стекол, активированных ионами висмута и иттрия, которые были подвергнуты тепловой обработке в воздушной атмосфере при 650 или 870°C.

Результаты исследования синтезированных композиционных материалов методом люминесцентной спектроскопии показали, что для них характерна люминесценция в широком спектральном диапазоне от 230 до 900 нм, благодаря чему они являются новыми перспективными твердотельными люминофорами.

Обнаружено, что повышение температуры тепловой обработки синтезированных композитов приводит к появлению дополнительных полос УФ и ИК люминесценции, а также приводит к изменению интенсивности полос УФ, фиолетово-синей, зеленой, ИК люминесценции.

Установлено, что с увеличением концентрации иттрия в синтезированных композитах при 650°C интенсивность полос УФ, фиолетово-синей, зеленой и ИК люминесценции увеличивается (при $\lambda_{\text{возб}} = 280, 330, 350, 514 \text{ нм}$).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы признательны А. В. Антонову (Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А. П. Карпинского, Санкт-Петербург) за исследование композиционных материалов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (Государственная регистрация № 1021050501068–5–1.4.3 (проект FFEM-2022-0004) и № 1023032900385-8-1.4.3 (Тематика 3: «Физико-химия и технология ликвидующих щелочноборосиликатных стекол, легированных переходными металлами, и новых полифункциональных пористых и нанокомпозитных стекломатериалов на их основе»)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Swart H. C., Kroon R. E. Ultraviolet and visible luminescence from bismuth doped materials // Optical Materials: X. 2019. V. 2, article 100025, pp. 1–22.

2. *Hughes M. A., Suzuki T., Ohishi Y.* Spectroscopy of bismuth-doped lead–aluminum–germanate glass and yttrium–aluminum–silicate glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010. V. 356. N44–49. P. 2302–2309.
3. *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. N5. P. 418–421.
4. *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. N1. P. 94–104.
5. *Фирстов С. В., Гирцова М. А., Дианов Е. М., Антропова Т. В.* Люминесцентные свойства термоиндуцированных активных центров в кварцовидных стеклах, активированных висмутом // *Физ. и хим. стекла*. 2014. Т. 40. № 5. С. 689–695. [*Firstov S. V., Girsova M. A., Dianov E. M., Antropova T. V.* Luminescent properties of thermoinduced active centers in quartz-like glass activated by bismuth // *Glass Physics and Chemistry*. 2014. V. 40. N5. P. 521–525].
6. *Гирцова М. А., Фирстов С. В., Антропова Т. В.* Влияние концентрации висмута и тепловой обработки на свойства висмут-содержащих высококремнеземных стекол. II. Люминесцентные свойства // *Физика и химия стекла*. 2019. Т. 45. № 2. С. 111–119.
7. [*Girsova M. A., Firstov S. V., Antropova T. V.* The influence of the bismuth concentration and heat treatment on the properties of bismuth-containing high-silica glass: II. Luminescence properties // *Glass Physics and Chemistry*. 2019. V. 45. N2. P. 98–103].
8. *Li Q., Zhang B., Wei Z., He M., Wang H., Wei Z., Shi Z.* Effect of Bi^{3+} ion concentration on crystal structure and luminescent properties of blue–green-emitting Y_2O_3 : Bi^{3+} phosphors // *Functional Materials Letters*. 2020. V. 13. N7, article 2050036, pp. 1–7.
9. *Черненко К. А.* Люминесцентные и сцинтилляционные процессы в оксидных матрицах / Дисс. канд. физ.-мат. наук. Санкт-Петербург, 2016. 150 с. С. 35–37, 97–130.
10. *Choi H., Cho S. H., Khan S., Lee K.-R., Kim S.* Roles of an oxygen Frenkel pair in the photoluminescence of Bi^{3+} -doped Y_2O_3 : computational predictions and experimental verifications // *J. Mater. Chem. C*. 2014. V. 2. P. 6017–6024.
11. *Meng L., Xu W., Zhang Q.* Optical and structural properties of down-conversion Bi doped Y_2O_3 films for potential application in solar cell // *Applied Surface Science*. 2017. V. 409. P. 187–193.
12. *Nambu K., Hayasaka H., Yamamoto T., Yoshida H.* Photoluminescence properties of undoped and Si^{4+} -doped polycrystalline Y_2O_3 phosphors prepared by flash-sintering // *Applied Physics Express*. 2019. V. 12. N7, article 075504, pp. 1–4.
13. *Zatsepin A., Kuznetsova Y., Zatsepin D., Wong C.-H., Law W.-C., Tang C.-Y., Gavrilov N.* Exciton Luminescence and Optical Properties of Nanocrystalline Cubic Y_2O_3 Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering // *Nanomaterials*. 2022. V. 12, article 2726, pp. 1–14.
14. *Chiechio R. M., Battaglia R., Caponnetto A., Butera E., Franzò G., Reitano R., Purrello M., Ragusa M., Barbagallo D., Barbagallo C., Pietro C. D., Marchi V., Faro M. J. L., Contino A., Maccarrone G., Musumeci P.* Er: Y_2O_3 and Nd: Y_2O_3 Nanoparticles: Synthesis, Pegylation, Characterization and Study of Their Luminescence Properties // *Chemosensors*. 2023. V. 11, article 20, pp. 1–14.
15. *Hyun J.-Y., Kim K.-H., Kim J.-P., Im W.-B., Linganna K., Choi J.-H.* Enhancement of Luminescence Efficiency of Y_2O_3 Nanophosphor via Core/Shell Structure // *Nanomaterials*. 2021. V. 11, article 1563, pp. 1–11.
16. *Lee E., Terblans J. J., Swart H. C.* The effect of pH on the luminescence properties of Y_2O_3 : Bi phosphor powders synthesised using co-precipitation // *Vacuum*. 2018. V. 157. P. 237–242.
17. *Dan H. K., Le D.-N., Nguyen-Truong H. T., Tap T. D., Vinh H. X., Ty N. M., Wang R., Zhou D., Qiu J.* Effects of Y^{3+} on the enhancement NIR emission of Bi^{3+} - Er^{3+} co-doped in transparent silicate glass-ceramics for Erbium-doped fiber amplifier (EDFA) // *Journal of Luminescence*. 2020. V. 219, article 116942.
18. *Scarangella A., Reitano R., Priolo F., Miritello M.* Bismuth doping of silicon compatible thin films for telecommunications and visible light emitting devices // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019. V. 92. P. 47–57.

19. *Yousif A., Jafer R. M., Som S., Duvenhage M. M., Coetsee E., Swart H. C.* The effect of different annealing temperatures on the structure and luminescence properties of Y_2O_3 : Bi^{3+} thin films fabricated by spin coating // *Applied Surface Science*. 2016. V. 365. P. 93–98.
20. *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, article 17325, pp. 1–9.
21. *Kang F., Zhang Y., Peng M.* Controlling the energy transfer via multi luminescent centers to achieve white light/tunable emissions in a single-phased X2-Type Y_2SiO_5 : Eu^{3+} , Bi^{3+} phosphor for ultraviolet converted LEDs // *Inorganic Chemistry*. 2015. V. 54. P. 1462–1473.
22. *Saeed N. A. M., Coetsee E., Kroon R. E., Bettinelli M., Swart H. C.* Photoluminescence of Bi^{3+} doped in YOF phosphor as an activator // *Optical Materials*. 2021. V. 119, article 111291, pp. 1–11.
23. *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, article 208, pp. 1–53.
24. *Liu X., Deng H., Yao W., Jiang Q., Shen J.* Preparation and photocatalytic activity of Y-doped Bi_2O_3 // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. V. 651. P. 135–142.
25. *Jafer R. M., Swart H. C., Yousif A., Kumar V., Coetsee E.* The effect of annealing temperature on the luminescence properties of Y_2O_3 phosphor powders doped with a high concentration of Bi^{3+} // *Journal of Luminescence*. 2016. V. 180. P. 198–203.
26. *Shanmugapriya I. G., Mukherjee S., Muñoz A., Vaitheeswaran G., Natarajan S.* Exploration of Metal-Metal Charge Transfer (MMCT) and its Effect in Generating New Colored Compounds in Mixed Metal Oxides // *European J. of Inorganic Chemistry*. 2023. V. 26. N34, article e202300468.
27. *Dey S., Ricciardo R. A., Cuthbert H. L., Woodward P. M.* Metal-to-Metal Charge Transfer in AWO_4 ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{or Zn}$) Compounds with the Wolframite Structure // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 4394–4399.
28. *Boutinaud P.* On the luminescence of Bi^{3+} pairs in oxidic compounds // *Journal of Luminescence*. 2018. V. 197. P. 228–232.
29. *Srivastava A. M., Camardello S. J.* Concentration dependence of the Bi^{3+} luminescence in LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$) // *Optical Materials*. 2015. V. 39. P. 130–133.
30. *Андреефф А., Каун Л. П., Фрауенхейм Т., Липпольд Б., Матц В.* Изучение эффектов кристаллического поля в интерметаллических редкоземельных соединениях методом неупругого рассеяния нейтронов // *Физика элементарных частиц и атомного ядра*. 1981. Т. 12. Вып. 2. С. 277–323. [*Andreeff A., Kaun L. P., Frauenheim T., Lippold B., Matz W.* Study of effects of the crystal field in intermetallic rare-earth compounds by inelastic neutron scattering // *Soviet Journal of Particles and Nuclei*. 1981. V. 12. N2. P. 277–323].
31. *Волков Д. В., Демидов А. А., Колмакова Н. П., Такунов Л. В.* Эффекты кристаллического поля в редкоземельных ферроборатах $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, где $R = \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$ // *Физика твердого тела*. 2008. Т. 50. Вып. 9. С. 1613–1616. [*Volkov D. V., Demidov A. A., Kolmakova N. P., Takunov L. V.* Crystal field effects in rare-earth ferrobates $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ with $R = \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{or Er}$ // *Physics of the Solid State*. 2008. V. 50. N9. P. 1677–1680].
32. *Гирсова М. А., Головина Г. Ф., Куриленко Л. Н., Анфимова И. Н.* Спектральные свойства наноструктурированных композиционных стекломатериалов, активированных иттрием в присутствии меди либо висмута // *Физика и химия стекла*. 2023. Т. 49. № 6. С. 619–631. [*Girsova M. A., Golovina G. F., Kurilenko L. N., Anfimova I. N.* Spectral properties of nanostructured composite glass materials activated by yttrium in the presence of copper or bismuth // *Glass Physics and Chemistry*. 2023. V. 49. N6. P. 625–634].
33. *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. [*Girsova M. A., Golovina G. F., Anfimova I. N., Kurilenko L. N.,*

- Antropova T. V.* Effect of the Bi/Y Ratio on the Spectral Properties of Bismuth-Containing Composite Materials Based on Silicate Porous Glasses // *Glass Physics and Chemistry*. 2022. V. 48. N5. P. 384–393].
34. *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. [*Girsova M. A., Golovina G. F., Kurilenko L. N.* Infrared spectroscopy of composite materials based on high-silica porous glasses activated by bismuth and yttrium ions // *Glass Physics and Chemistry*. 2022. V. 48. N6. P. 588–593].
35. *Antropova T. V., Drozdova I. A.* Sintering of the optical porous glasses // *Optica Applicata*. 2003. V. 33. N1. P. 13–22.
36. *Гирсова М. А., Куриленко Л. Н., Анфимова И. Н., Антропова Т. В.* Люминесцентные свойства композиционных материалов на основе пористых стекол, активированных серебром и лантаном // *Физика и химия стекла*. 2023. Т. 49. № 6. С. 597–605. [*Girsova M. A., Kurilenko L. N., Anfimova I. N., Antropova T. V.* Luminescent properties of composite materials based on porous glasses activated by silver and lanthanum // *Glass Physics and Chemistry*. 2023. V. 49. N6. P. 557–563].
37. *Awatere R. H. P., Niemeijer-Berghuijs L. C., Dorenbos P.* Luminescence and charge carrier trapping in YPO_4 : Bi // *Optical Materials*. 2017. V. 66. P. 351–355.
38. *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. [*Solomonov V. I., Osipov V. V., Shitov V. A., Luk'yashin K. E., Bubnova A. S.* Intrinsic Luminescence Centers in Yttrium–Aluminum Garnet and Yttrium Oxide Ceramics // *Optics and Spectroscopy*. 2020. V. 128. N1. P. 1–5.].
39. *Konrad A., Herr U., Tidecks R., Kummer F., Samwer K.* Luminescence of bulk and nanocrystalline cubic yttria // *Journal of Applied Physics*. 2001. V. 90. N7. P. 3516–3523.
40. *Jafer R. M., Coetsee E., Yousif A., Kroon R. E., Ntwaeaborwa O. M., Swart H. C.* X-ray photoelectron spectroscopy and luminescent properties of Y_2O_3 : Bi^{3+} phosphor // *Applied Surface Science*. 2015. V. 332. P. 198–204.
41. *Sokolov V. O., Sulimov V. B.* Theory of Twofold Coordinated Silicon and Germanium Atoms in Solid Silicon Dioxide // *Phys. Stat. Sol. B*. 1994. Vol. 186. N3. P. 185–198.
42. *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.
43. *García M., Paje S., Villegas M., Llopis J.* Characteristic UV luminescence from sol–gel silica coatings // *Materials Letters*. 2000. V. 43. P. 23–26.
44. *López J. A. L., López J. C., Valerdi D. E. V., Salgado G. G., Díaz-Becerril T., Pedraza A. P., Gracia F. J. F.* Morphological, compositional, structural, and optical properties of Si-nc embedded in SiO_x films // *Nanoscale Research Letters*. 2012. V. 7. N1, article 604, pp. 1–10.
45. *Gong-Ru L., Chung-Jung L., Chi-Kuan L., Li-Jen C., Yu-Lun C.* Oxygen defect and Si nanocrystal dependent white-light and near-infrared electroluminescence of Si-implanted and plasma-enhanced chemical-vapor deposition-grown Si-rich SiO_2 // *Journal of Applied Physics*. 2005. V. 97, article 094306, pp. 1–8.
46. *Singh O. S., Wangkhem R., Singh N. S.* Excitation and activator concentration induced color tuning and white light generation from Bi^{3+} sensitized Y_2O_3 : Eu^{3+} : Energy transfer studies // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. V. 875. P. 160059/1–160059/12.
47. *Miller A. J., Leisure R. G., Mashkov V. A., Galeener F. L.* Dominant role of E' centers in x-ray-induced, visible luminescence in high-purity amorphous silicas // *Physical Review B*. 1996. V. 53. N14. P. R8818–R8820.
48. *Осипов В. В., Расулева А. В., Соломонов В. И.* Люминесценция оксида иттрия // *Оптика и спектроскопия*. 2008. Т. 105. № 4. С. 578–584. [*Osipov V. V., Rasuleva A. V.*

- Solomonov V. I.* Luminescence of Pure Yttria // Optics and Spectroscopy. 2008. V. 105. N4. P. 524–530].
49. *Gui S. C. R., Imakita K., Fujii M., Bai Z., Hayashi S.* Near infrared photoluminescence from bismuth-doped nanoporous silica thin films // Journal of Applied Physics. 2013. V. 114. N3. P. 033524/1–033524/5.
50. *Kenyon A. J., Trwoga P. F., Pitt C. W.* The origin of photoluminescence from thin films of silicon-rich silica // Journal of Applied Physics. 1996. V. 79. N12. P. 9291–9300.
51. *Skuja L.* Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide. // Journal of Non-Crystalline Solids. 1998. Vol. 239. N1–3. P. 16–48.
52. *Huang H., Sun X., Wang S., Liu Y., Li X., Liu J., Lee S.-T.* Strong red emission of pure Y_2O_3 nanoparticles from oxygen related defects // Dalton Transactions. 2011. V. 40. N43. P. 11362–11366.
53. *Бордун О. М.* Влияние кислородных вакансий на спектры люминесценции тонких пленок Y_2O_3 // Журнал прикладной спектроскопии. 2002. Т. 69. № 3. С. 371–374. [*Bordun O. M.* Influence of oxygen vacancies on the luminescence spectra of Y_2O_3 thin films // Journal of Applied Spectroscopy. 2002. V. 69. N3. P. 430–433].
54. *Veber A., Cicconi M. R., Puri A., de Ligny D.* Optical Properties and Bismuth Redox in Bi-Doped High-Silica Al–Si Glasses // The Journal of Physical Chemistry C. 2018. V. 122. P. 19777–19792.
55. *Ren J., Dong G., Xu S., Bao R., Qiu J.* Inhomogeneous Broadening, Luminescence Origin and Optical Amplification in Bismuth-Doped Glass // The Journal of Physical Chemistry A. 2008. V. 112. N14. P. 3036–3039.
56. *Fujimoto Y., Nakatsuka M.* Infrared Luminescence from Bismuth-Doped Silica Glass // Japanese Journal of Applied Physics. 2001. V. 40. Part 2. N3B. P. L279–L281.
57. *Firstov S. V., Khopin V. F., Bufetov I. A., Firstova E. G., Guryanov A. N., Dianov E. M.* Combined excitation-emission spectroscopy of bismuth active centers in optical fibers // Optics Express. 2011. V. 19. N20. P. 19551–19561.
58. *Индутный И. З., Михайловская Е. В., Шепелявый П. Е., Данько В. А.* Видимая фотолюминесценция селективно травленных пористых nc-Si-SiO_x-структур // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. Вып. 2. С. 218–222. [*Indutnyi I. Z., Michailovska E. V., Shepeliavyy P. E., Dan'ko V. A.* Visible photoluminescence of selectively etched porous nc-Si-SiO_x structures // Semiconductors. 2010. V. 44. N2. P. 206–210].
59. *Rong Gui S. C., Imakita K., Fujii M., Bai Z., Hayashi S.* Luminescence properties of Bi-doped oxidized porous silicon thin films // Optical Materials. 2012. V. 34. N7. P. 1161–1164.