

УДК 666.189.24: 543.421/.424: 543.422.3: 535.37

ФОТОЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, СОАКТИВИРОВАННЫХ Cu^{2+} И Y^{3+} : СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. Гирсова М. А.*, Головина Г. Ф., 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 24.07.24 г.

После доработки 27.08.24 г.

Принята к публикации 13.09.24 г.

Синтезированы композиционные материалы на основе матриц из высококремнеземных пористых стекол, активированных ионами Cu^{2+} и Y^{3+} . Изучено влияние состава композитов (концентрация и соотношение введенной меди и иттрия) и температуры их тепловой обработки (в диапазоне 50–870 °C) на их спектральные свойства. При исследовании образцов методами оптической и ИК спектроскопии обнаружены полосы поглощения, связанные с Cu^{2+} ионами и обусловленные колебаниями Y–O связей в Y_2O_3 . Установлено, что в зависимости от условий синтеза полученные материалы обладают УФ, сине-зеленой и ИК люминесценцией, обусловленной присутствием различных активных центров (дефекты и кислородные вакансии

в CuO , Cu^{2+} ионы, радикалы $\cdots\text{O} \cdots$ –Y=O и F центры в Y_2O_3 , $=\text{Si}^0$ центры, E'

центры ($\text{O}_3 \equiv \text{Si}$), нейтральные вакансии кислорода ($\text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{Si}=\text{O}_3$), немости-ковые кислородные дефектные центры в кремнеземной матрице стекла).

Ключевые слова: композиционные материалы, пористое стекло, медь, иттрий, фотолюминофоры, оптическая UV-VIS-NIR спектроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, люминесценция

DOI: 10.31857/S0132665124050038, **EDN:** NSSHUZ

ВВЕДЕНИЕ.

В настоящее время повышен интерес к получению новых композиционных материалов, пленок, цеолитов, керамик и стекол, содержащих в своем составе одновременно оксиды меди и иттрия [1–9], а также к синтезу оксидов $\text{CuO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ (без примесей), в том числе CuYO_2 [10–16]. Это обусловлено актуальностью использования таких материалов и оксидов в фотокатализе, в диодах с полупроводниковым p-n переходом (p-YCuO/n-Si), в солнечных элементах, тонкопленочных транзисторах, оптоэлектронных устройствах, а также в качестве антибактериальных покрытий и катализаторов, в производстве водорода [2, 4–6, 10, 12, 14, 17].

Известно, что в композиционных материалах, пленках, нанопорошках и нанол листах (nanosheets) возможны два варианта соактивирования оксидов: Y_2O_3 : CuO

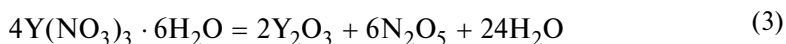
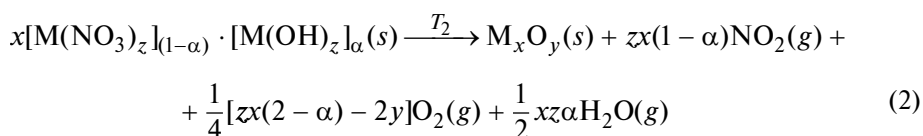
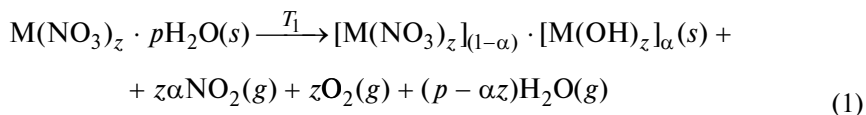
и $\text{CuO} : \text{Y}_2\text{O}_3$, где основным оксидом может быть как редкоземельный оксид, так и полупроводниковый оксид р-типа соответственно [2, 4, 6, 11, 16]. Соотношение и концентрация вводимых оксидов (Y_2O_3 , CuO , Cu_2O) при синтезе чистых нанопорошков и нанолитов, а также при получении многокомпонентных материалов влияют на структуру, спектральные, фотокаталитические, механические и электрические свойства получаемых материалов [1, 2, 4, 6, 8, 11, 16, 18]. Кроме того, на структуру и свойства смешанных оксидов $\text{CuO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ и материалов, которые их содержат, существенное влияние оказывает режим тепловой обработки [1, 5, 9, 15, 16, 18].

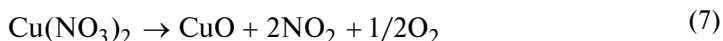
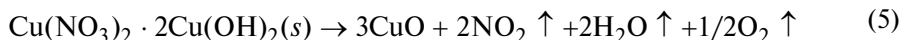
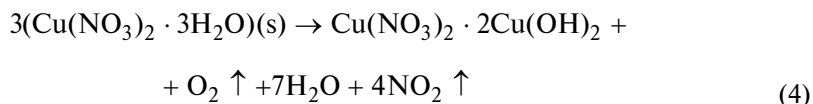
В настоящей работе методами UV-VIS-NIR оптической и люминесцентной спектроскопии проведено исследование композиционных материалов, синтезированных на основе матриц из высококремнеземного пористого стекла, которые были активированы ионами Cu^{2+} и Y^{3+} , в зависимости от условий их получения (влияние состава материала и режима его тепловой обработки).

Объекты и методы исследования. Объектами исследования являются композиционные материалы (КМ) на основе матриц из высококремнеземного пористого стекла (ПС) 8В-НТ-120, активированные ионами Cu^{2+} и Y^{3+} . Образцы ПС в форме плоскопараллельных полированных пластин размером $(15 \times 15 \times 1.5)$ мм³, обладающие средним диаметром пор 3–5 нм, пористостью ~ 30% и составом по анализу, мас. %: 0.30 Na_2O , 3.14 B_2O_3 , 0.11 Al_2O_3 , 96.45 SiO_2 , были изготовлены по методике [19]. Образцы КМ были получены путем пропитки образцов ПС при комнатной температуре в смешанных водно-солевых растворах 0.5–1.00 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 0.3–0.6 М $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с последующей сушкой при 50 °С. Масовое соотношение солей в пропитывающих растворах варьировалось следующим образом: 1 : 1, 1 : 2, 2 : 1, в соответствии с чем принято обозначение синтезированных образцов КМ: Cu/Y , $\text{Cu}/2\text{Y}$, $2\text{Cu}/\text{Y}$. При приготовлении растворов для синтеза КМ использовали реактивы: 3-водный нитрат меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ («ч», 98.2%), 6-водный нитрат иттрия $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («х.ч.», 99.3%).

Образцы КМ были подвергнуты тепловой обработке в воздушной атмосфере при температуре 650, 800 или 870 °С в течение 15–120 мин. Следует отметить, что при 870–900 °С происходит схлопывание пор в матрицах ПС 8В-НТ-120 и в КМ на их основе в результате вязкого течения в каркасе ПС [20], благодаря чему получают высокремнеземные (так называемые кварцоидные) стекла (КС-8В-НТ) и монолитные КМ.

Известно, что разложение обводненных азотнокислых солей (термолиз) до образования оксидов происходит по следующим реакциям (1–7) [21–25]:





Полное разложение $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до оксида Y_2O_3 происходит при 450–600 °С, а $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ до CuO – при 400–600 °С [15, 22, 25, 26]. Для формирования чистых фаз смешанных оксидов типа $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ необходимы более высокие температуры (800–1200 °С) [15].

Содержание меди в образцах КМ было определено методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3000 (Thermo Fisher Scientific) (среднее квадратическое отклонение 0.1–0.5%) и составляло 0.61–1.21 мас. % (в пересчете на CuO).

Элементный состав композитов изучен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Измерены линейные профили концентрации элементов с шагом 20–50 мкм. Измерения проводились на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500, оборудованном энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью 10 мм² и разрешающей способностью 138 eV (для MnK_α)). Образцы КМ запрессовывали в полимерные шайбы, полировали и напыляли углеродом. Измерения проводили на плоскопараллельных пластинах толщиной 1.50 ± 0.15 мм.

Исследования пропускания КМ методом ИК спектроскопии были проведены с помощью ИК спектрометра SPECORD M-80 (Carl Zeiss JENA) в области частот 4000–400 см^{–1} со спектральным разрешением 4 см^{–1}. Измерения проводили при комнатной температуре на образцах в виде таблеток диаметром 13 мм, спрессованных из смеси порошков КМ с КВг. Для изготовления таблеток была использована пресс-форма ПФ-13 в условиях вакуумной откачки (давление в вакуумной системе не более 20 мм рт. ст.). ИК спектры пропускания были измерены несколько раз для каждого образца.

Исследования пропускания КМ методом ближней ИК спектроскопии выполнены с помощью ИК Фурье-спектрометра ФСМ-2211 («ИНФРАСПЕК», Россия) в области частот 11000–4000 см^{–1} со спектральным разрешением 2 см^{–1}.

Исследования оптической плотности КМ в области длин волн (270–1000) нм проведены на УВИ-спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ «Спектр», Россия) (наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм).

Для исследования синтезированных композитов методом люминесцентной спектроскопии был использован спектрофлуориметр RF 6000 (SHIMADZU Corp., Япония) (источник возбуждения – ксеноновая лампа 150 Вт).

Исследования КМ методами оптической, ближней инфракрасной и люминесцентной спектроскопии проводили на образцах толщиной 1.50 ± 0.15 мм при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рисунок 1 демонстрирует результаты исследования синтезированных образцов КМ методом ЭДС в зависимости от их состава (Cu/Y, Cu/2Y, 2Cu/Y) при 870 °С. На рис. 1а, в, д показано распределение компонентов по толщине образцов, на рис. 1б, г, е представлены ЭДС спектры.

Следует отметить, что концентрация натрия, алюминия была нулевой, а легкие элементы бор и азот, как известно, методом ЭДС не определяются. Во всех образцах КМ распределение кислорода и кремния являлось почти равномерным по всей толщине образцов. Медь распределена довольно равномерно по толщине образцов КМ (вне зависимости от состава), за исключением поверхностного слоя (~ 90 мкм) из-за краевого эффекта, характерного для пластин ПС. Распределение иттрия является неравномерным по толщине всех КМ, причем периодически отмечаются значения его концентрации, близкие к нулю (табл. 1), что на пределе чувствительности прибора ($0.1\text{--}0.2$ мас. %).

На ЭДС спектрах центральной части образцов КМ обнаружены пики, соответствующие основным компонентам (сильные пики — Si, O), слабые и сильные пики меди в интервале энергий $\sim 0.5\text{--}1.0$ и $8.0\text{--}9.0$ кэВ, слабые и сильные пики иттрия — $\sim 1.5\text{--}2.0$ и $\sim 15.0\text{--}17.0$ кэВ, что согласуется с данными [2, 11, 27].

В табл. 1 представлены сводные данные элементного анализа образцов КМ по данным ЭДС. Указаны пределы обнаружения и средние значения концентраций элементов с указанием погрешности определения концентрации каждого элемента (в мас. %).

Ранее в работе [28] было установлено, что в образцах КМ Cu/Y (при 650 °С) распределение меди по толщине образцов было достаточно равномерным (среднее значение: 1.00 ± 0.12 мас. %), за исключением поверхностного слоя (~ 50 мкм), а распределение иттрия — неравномерным (среднее значение: 0.69 ± 0.37 мас. %). Установлено, что с повышением температуры тепловой обработки распределение иттрия и меди по толщине образцов не изменяется, а концентрация изменяется в пределах погрешности.

На рис. 2 и 3 представлены ИК-спектры пропускания КМ в области частот $4000\text{--}400$ см⁻¹ в зависимости от их состава и температуры тепловой обработки $T_{\text{т.о.}}$, равной 650 °С или 870 °С. Предварительные данные для КМ Cu/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650$ °С), полученные методом ИК-спектроскопии в области частот $1000\text{--}400$ см⁻¹, опубликованы в [28]. На рис. 2а представлены уточненные данные в более широком диапазоне частот.

На ИК-спектрах КМ, подвергнутых тепловой обработке при 650 °С, вне зависимости от их состава обнаружены полосы поглощения в областях частот: 1644–1628, 1416–1392, 1104–1100, 916, 808–804, 676, 616–604, 580–568, 476–464 см⁻¹. Выявлены дополнительные полосы при 3832, 3812, 3764, 3504, 3484, 3448 см⁻¹, которые наблюдаются у всех КМ при 650 °С, но с большим смещением полос относительно более низких частот: 1644–1628, 1416–1392, 616–604, 580–568, 476–464 см⁻¹. Дополнительные полосы слабой интенсивности при 1692 и 1676 см⁻¹

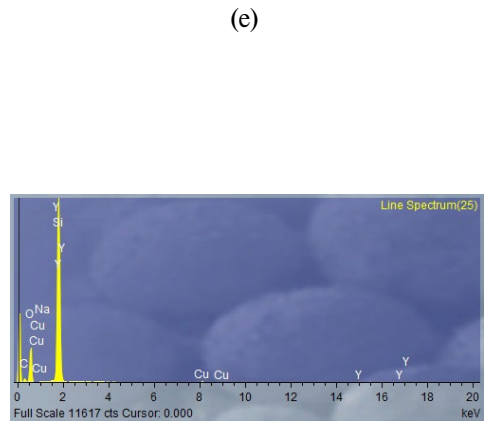
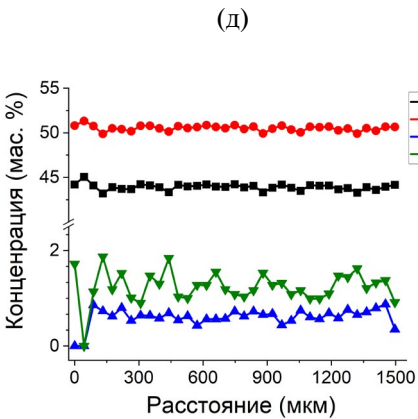
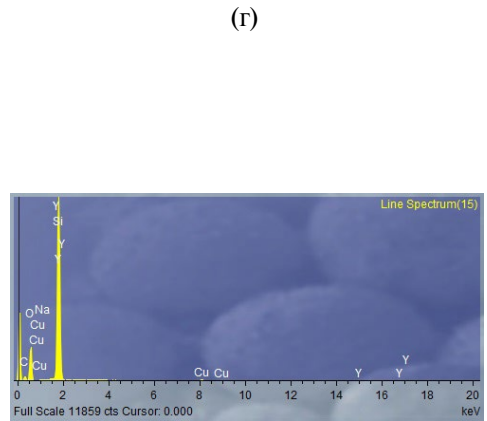
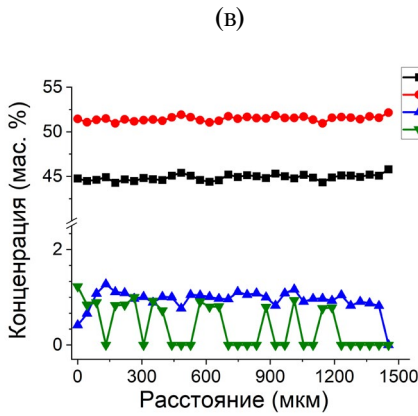
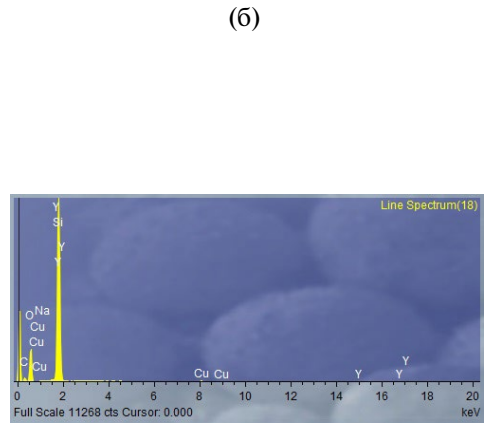
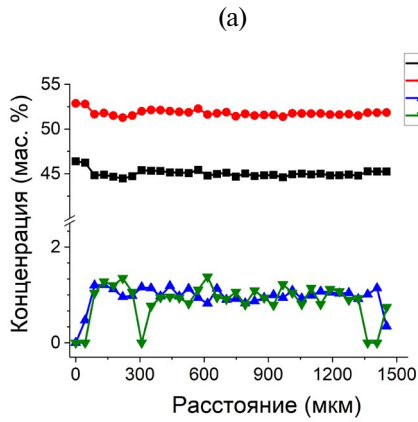


Рис. 1. Распределение элементов по толщине образцов (а, в, д) и ЭДС спектры (б, г, е) центральной части образцов КМ, термообработанных при 870 °С, в зависимости от состава КМ: (а, б) Cu/Y, (в, г) 2Cu/Y, (д, е) Cu/2Y.

Таблица 1. Элементный анализ образцов КМ (при 870 °С) по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Образцы КМ	Пределы обнаружения, мас. % (среднее значение, мас. %)			
	Si	O	Cu	Y
Cu/Y	44.47–46.40 (45.04 ± 0.30)	51.27–52.86 (51.79 ± 0.38)	0.00–1.21 (0.95 ± 0.14)	0.00–1.38 (0.86 ± 0.37)
2Cu/Y	44.28–45.78 (44.88 ± 0.29)	50.94–52.16 (51.47 ± 0.37)	0.00–1.27 (0.94 ± 0.14)	0.00–1.23 (0.38 ± 0.36)
Cu/2Y	43.18–45.06 (43.91 ± 0.28)	49.88–51.32 (50.52 ± 0.37)	0.00–0.87 (0.60 ± 0.12)	0.00–1.87 (1.24 ± 0.38)

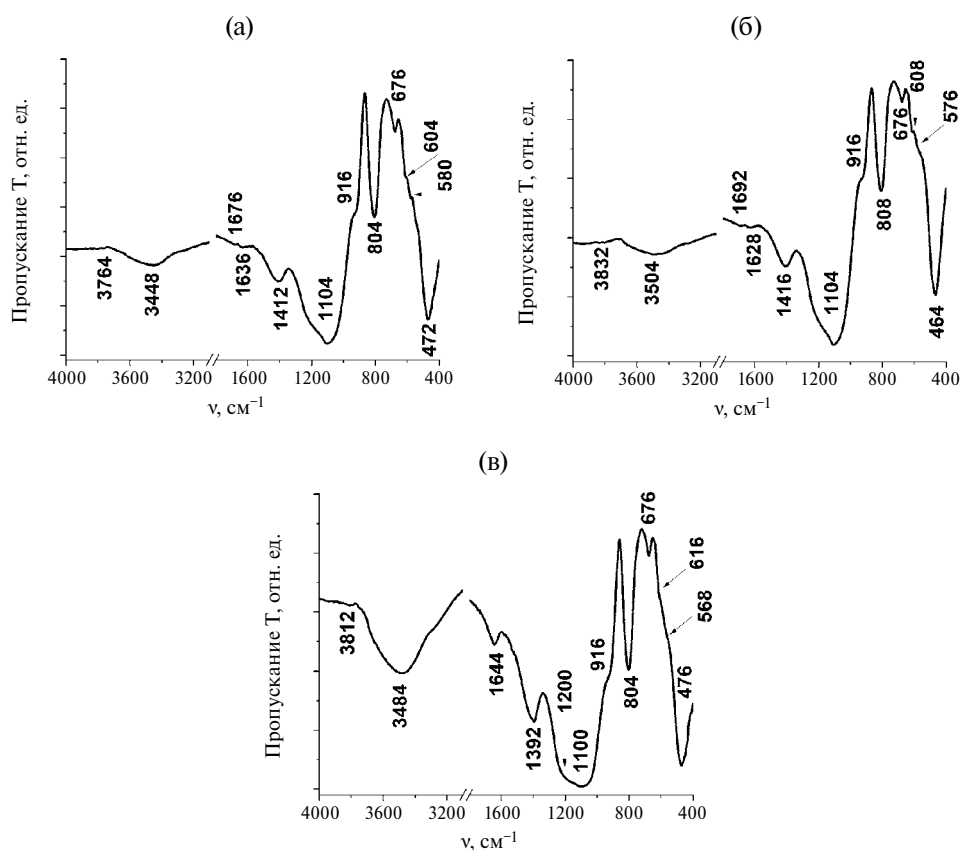


Рис. 2. ИК-спектры пропускания (4000–400 см⁻¹) КМ, термообработанных при 650 °С, в зависимости от состава КМ: (а) Cu/Y, (б) 2Cu/Y, (в) Cu/2Y.

идентифицированы у КМ 2Cu/Y и КМ Cu/Y соответственно, то есть у образцов с одинаковым содержанием меди, но вариацией концентрации иттрия (в 2 раза). Дополнительная сильная полоса при 1200 см⁻¹ наблюдается у КМ Cu/2Y с более высоким содержанием иттрия и меньшей концентрацией меди. Следует отметить, что с увеличением концентрации иттрия в КМ (при одинаковом содержании

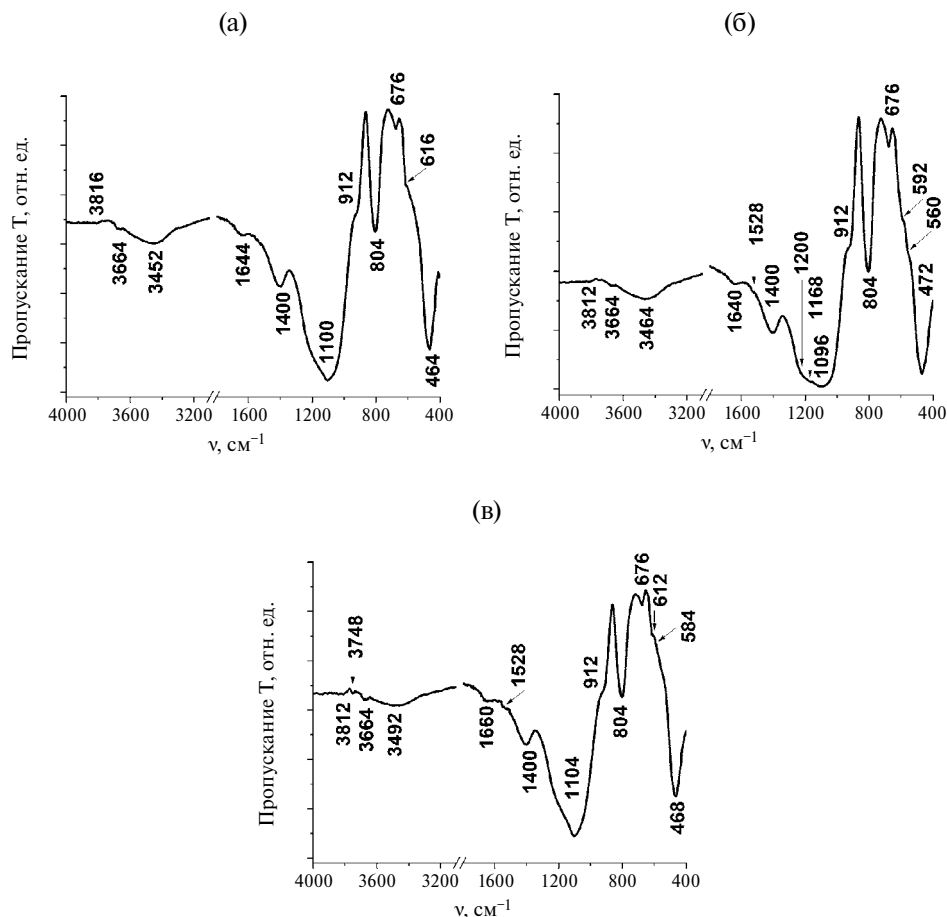


Рис. 3. ИК-спектры пропускания (4000–400 см⁻¹) КМ, термообработанных при 870 °С, в зависимости от состава КМ: (а) Cu/Y, (б) 2Cu/Y, (в) Cu/2Y.

меди) в большинстве случаев смещение полос поглощения происходит в сторону более низкой области частот (кроме 1636–1628, 580–576, 472–464 см⁻¹). Аналогичный характер смещения поглощения наблюдается у КМ с повышением содержания меди (кроме 1412–1392, 580–568 см⁻¹).

С повышением температуры тепловой обработки КМ (870 °С, вне зависимости от состава КМ) на ИК-спектрах видны полосы поглощения при: 3816–3812, 3664, 1400, 1104–1096, 912, 804, 676, 472–464 см⁻¹. Выявлены дополнительные полосы при 3492, 3464, 3452, 1660, 1644–1640 см⁻¹, которые наблюдаются у всех КМ при 870 °С, но с большим смещением полос. Дополнительные полосы слабой интенсивности при 3748 и 1528 см⁻¹ идентифицированы у КМ Cu/2Y и у КМ 2Cu/Y, КМ Cu/2Y соответственно. Дополнительные сильные полосы при 1200, 1168 см⁻¹ видны у КМ 2Cu/Y. Снижение концентрации меди в образцах КМ приводит к расщеплению одной полосы при 616 см⁻¹, которая обнаружена у КМ Cu/Y, на две полосы: 612 и 584 см⁻¹ у КМ Cu/2Y. С понижением концентрации иттрия

в указанной выше области частот появляются две новые полосы поглощения при 592 и 560 см^{-1} у КМ 2Cu/Y.

Перейдем к описанию обнаруженных полос поглощения в области частот 4000–400 см^{-1} . Отметим, что в области частот 3100–1800 см^{-1} полосы, характерные для структурных единиц кремнекислородного каркаса ПС-матриц и введенных оксидов меди и иттрия, не наблюдаются.

Полосы слабой интенсивности в области частот 3832–3812 см^{-1} могут быть обусловлены сочетанием симметричных валентных колебаний ОН групп $\nu_s(\text{ОН})$ и деформации кручения (torsion) ОН в SiOH группах $\gamma(\text{SiOH})$, а также могут быть связаны с поглощением молекулярной воды [29]. Полосы при 3764, 3748 и 3664 см^{-1} следует отнести к колебанию SiOH групп [30]. Полосы в области частот 3504–3448 см^{-1} , скорее всего, следует связать с валентными колебаниями молекулярной воды $\nu(\text{H}_2\text{O})$ [29–31]. Полосы в области частот 1692–1628 см^{-1} , возможно, обусловлены деформационными колебаниями молекулярной воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$ и деформационными колебаниями SiOH групп $\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{H})$ [29, 31, 32]. Перегибы на кривых при 1528 см^{-1} могут быть связаны с колебанием SiOH и Si–O[–] групп [32, 33]. Сильные полосы в области частот 1416–1392 см^{-1} можно отнести к Si–O[–] группам, к валентным колебаниям бороксольных колец, к валентным колебаниям В–О связей $\nu(\text{В}-\text{О})$ [30, 31, 33, 34]. Широкие полосы поглощения в области частот 1200–1096 см^{-1} и узкие полосы при 1104–1100 см^{-1} , скорее всего, вызваны асимметричными валентными колебаниями Si–O–Si связей $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ [33]. Перегибы на кривых при 916 и 912 см^{-1} могут соответствовать валентным колебаниям В–O–Si связей $\nu(\text{В}-\text{O}-\text{Si})$ и валентным колебаниям Y–O–Y связей $\nu(\text{Y}-\text{O}-\text{Y})$ [30, 35]. Узкие сильные полосы при 808–804 см^{-1} , возможно, связаны с валентными колебаниями Si–O–Si связей $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ между тетраэдрами, с колебаниями Y–O [30, 36]. Полоса при 676 см^{-1} , скорее всего, относится к валентным колебаниям В–O–Si связей $\nu(\text{В}-\text{O}-\text{Si})$, к немостиковым колебаниям кислорода Si–O и к колебаниям, связанным с дефектами в виде нейтральных вакансий кислорода, $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ [30, 31, 37]. Перегибы на кривых в области частот 616–604 см^{-1} могут быть связаны с присутствием CuO, с валентными колебаниями Cu–O связей $\nu(\text{Cu}-\text{O})$, с валентными колебаниями Y–O связей $\nu(\text{Y}-\text{O})$ в Y_2O_3 и с симметричными валентными колебаниями Si–O–Si связей $\nu_s(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ [38–42]. Перегибы на кривых при 592, 584–576, 568, 560 см^{-1} , скорее всего, соответствуют валентным колебаниям Y–O связей $\nu(\text{Y}-\text{O})$ в Y_2O_3 и валентным колебаниям Cu–O связей $\nu(\text{Cu}-\text{O})$, а также являются характерными для наночастиц CuO [35, 36, 43–47]. Сильные полосы в области частот 476–464 см^{-1} могут быть вызваны наличием наночастиц CuO, а также, возможно, связаны с валентными колебаниями Cu–O связей $\nu(\text{Cu}-\text{O})$, с деформационными колебаниями Y–O $\delta(\text{Y}-\text{O})$ связей в Y_2O_3 , с деформационными колебаниями Si–O–Si связей $\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$, O–Si–O связей $\delta(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$ и Si–O связей $\delta(\text{Si}-\text{O})$ [30, 31, 35, 36, 41, 42, 44, 46–48].

Все обнаруженные у композитов ИК спектральные полосы с их отнесением сведены в табл. 2.

На рис. 4–7 представлены ИК спектры пропускания КМ в зависимости от состава (Cu/Y, 2Cu/Y, Cu/2Y) и режима тепловой обработки (50, 650, 800, 870 °C) в двух спектральных областях частот: 11000–9000 и 9000–4000 см^{-1} . Ранее данные для КМ Cu/Y (при 50 и 650 °C) в области частот 11000–4000 см^{-1} , были опубликованы в [28]. Сводные данные (положение полос поглощения) представлены в табл. 3.

Таблица 2. Положение полос поглощения (в диапазоне 4000–400 см⁻¹), обнаруженных у композиционных материалов, и их отнесение

Полосы, см ⁻¹	Отнесение
3832–3812 (сл)	Колебания $\nu_s(\text{OH})$, $\gamma(\text{SiOH})$, поглощение молекулярной воды
3764–3664 (сл)	Колебания SiOH групп
3504–3448 (С)	Колебания $\nu(\text{H}_2\text{O})$
1692–1628 (С, сл)	Колебания $\delta(\text{H}_2\text{O})$ и $\delta(\text{Si-O-H})$
1528 (сл)	Колебания SiOH и Si-O ⁻ групп
1416–1392 (С)	Колебания Si-O ⁻ групп, $\nu(\text{B-O})$ связей, валентные колебания бороксольных колец
1200–1096 (С)	Колебания $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ связей
916–912 (сл)	Колебания $\nu(\text{B-O-Si})$, $\nu(\text{Y-O-Y})$ связей
808–804 (С)	Колебания Y-O, $\nu(\text{Si-O-Si})$ между тетраэдрами
676 (С)	Колебания $\nu(\text{B-O-Si})$ связей, Si-O, $\equiv\text{Si-Si}\equiv$
616–604 (сл)	Колебания $\nu(\text{Cu-O})$, $\nu(\text{Y-O})$ в Y_2O_3 , $\nu_s(\text{Si-O-Si})$, наличие CuO
592–560 (сл)	Колебания $\nu(\text{Cu-O})$, $\nu(\text{Y-O})$ в Y_2O_3 , наличие наночастиц CuO
476–464 (С)	Колебания $\nu(\text{Cu-O})$, $\delta(\text{Y-O})$ в Y_2O_3 , наличие наночастиц CuO, $\delta(\text{Si-O-Si})$, $\delta(\text{O-Si-O})$, $\delta(\text{Si-O})$

Примечание. Условные обозначения качественных характеристик полос: С – сильная, сл – слабая.

Перейдем к описанию обнаруженных полос поглощения в области частот 11000–4000 см⁻¹.

Полосы поглощения в областях частот 7336–7318, 7187–7087, 5285–5243 см⁻¹ обнаружены на ИК спектрах всех синтезированных КМ вне зависимости от их состава и температуры тепловой обработки. Полосы при 7336–7318 см⁻¹ (~ 1363–1367 нм), скорее всего, связаны с валентными колебаниями Si–ОН групп $\nu(\text{Si-OH})$ и обертоном свободных ОН групп $2\nu(\text{OH})$ [29, 49, 50]. Полосы при 7187–7087 см⁻¹ (~ 1391–1411 нм) следует отнести к обертонам валентных колебаний ОН групп молекул адсорбированной воды $2\nu(\text{OH})$ и к валентным колебаниям Si–ОН групп $\nu(\text{Si-OH})$ [29, 49, 51]. Полосы при 5285–5243 см⁻¹ (~ 1892–1907 нм) можно приписать сочетанию деформационных и валентных колебаний воды $(\delta + \nu)\text{H}_2\text{O}$ и гидроксильных групп $(\delta + \nu)\text{OH}$ [29, 32, 49–51].

Полосы слабой интенсивности при 10761–10756 см⁻¹ (~ 929–930 нм), которые были установлены только для КМ, подвергнутых тепловой обработке при 650 °С (вне зависимости от состава), и для КМ Cu/2Y ($T_{\text{т.о.}} = 800$ °С) могут быть вызваны вторым обертоном валентных колебаний свободных групп ОН $3\nu(\text{OH}_{\text{св}})$ и октаэдрической координацией Cu²⁺ ионов с сильным тетрагональным искажением (электронный переход ${}^2\text{B}_{2g} \rightarrow {}^2\text{B}_{1g}$) [52, 53]. Слабая дополнительная полоса поглощения при 8679 см⁻¹ (~ 1152 нм), обнаруженная у КМ Cu/2Y при 50 °С, возможно, относится к сочетанию обертонов валентных колебаний ОН групп и SiO₄ тетраэдров ($2\nu_3 \text{ OH} + \nu_1 \text{ SiO}_4$) [52]. Слабые полосы при 8137–8131 см⁻¹ (~ 1229–1230 нм), выявленные у КМ при 650 °С (вне зависимости от состава), скорее всего, связаны с сочетанием обертонов валентных колебаний ОН групп и SiO₄ тетраэдров ($2\nu_3 \text{ OH} + \nu_1 \text{ SiO}_4$), а также с Cu²⁺ ионами (электронный переход ${}^2\text{A}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{1g}$) [52, 53]. Дополнительные полосы слабой интенсивности в области частот 7456–7419 см⁻¹ (~ 1341–1348 нм), наблюдаемые у КМ Cu/Y и 2Cu/Y (при 50 и 650 °С),

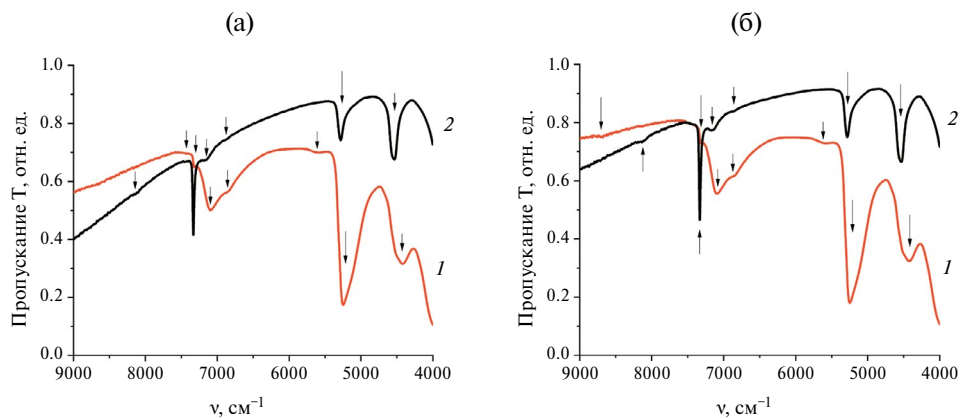


Рис. 4. ИК спектры пропускания (9000–4000 cm^{-1}) КМ, термообработанных при 50 °C (1) и 650 °C (2), в зависимости от состава КМ: (а) 2Cu/Y, (б) Cu/2Y.

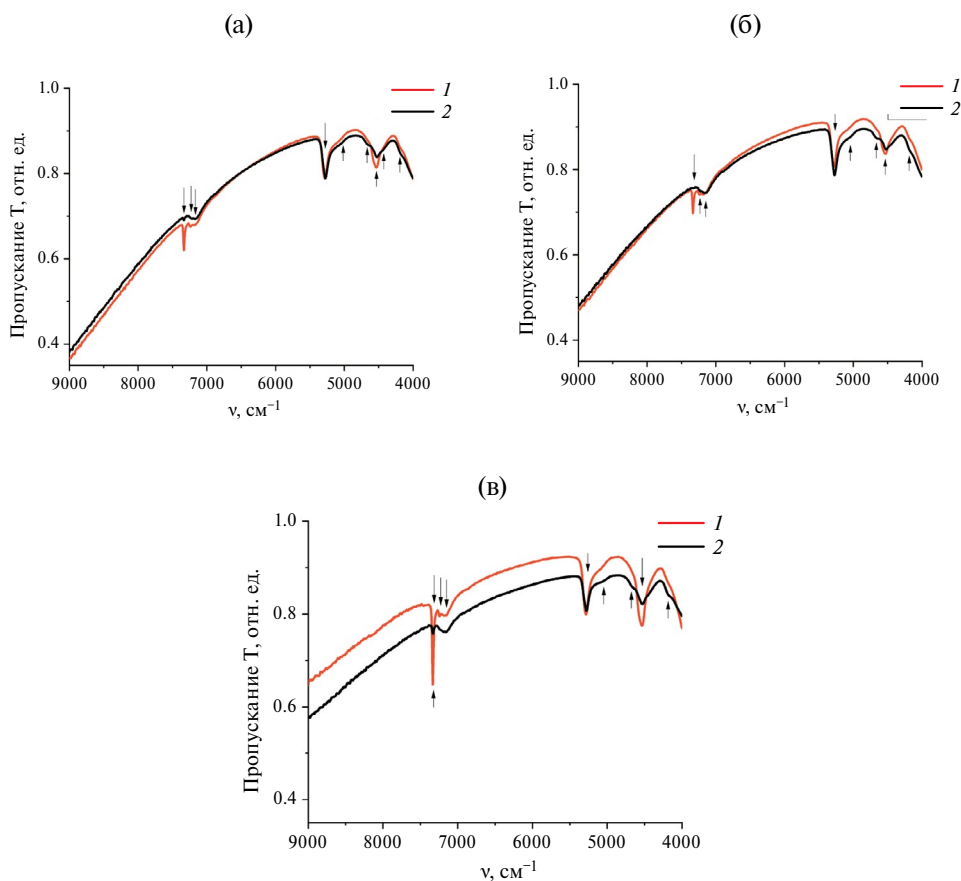


Рис. 5. ИК-спектры пропускания (9000–4000 cm^{-1}) КМ, термообработанных при 800 °C (1) и 870 °C (2), в зависимости от состава КМ: (а) Cu/Y, (б) 2Cu/Y, (в) Cu/2Y.

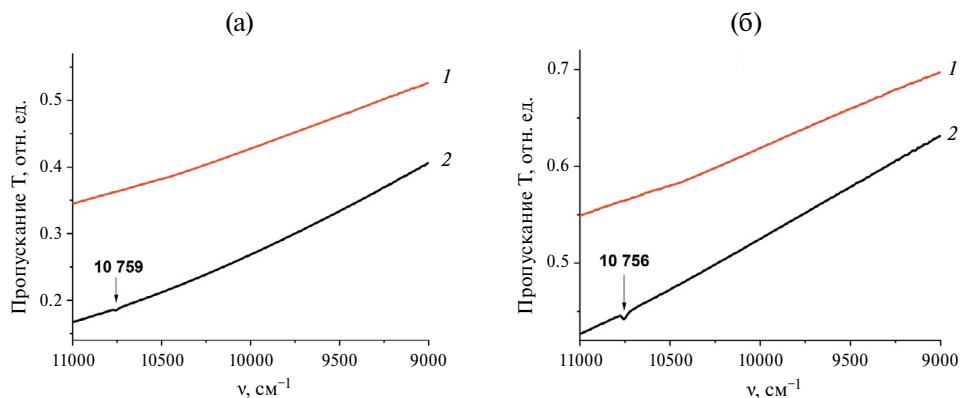


Рис. 6. ИК-спектры пропускания (11000–4000 cm^{-1}) КМ, термообработанных при 50 °С (1) и 650 °С (2), в зависимости от состава КМ: (а) 2Cu/Y, (б) Cu/2Y.

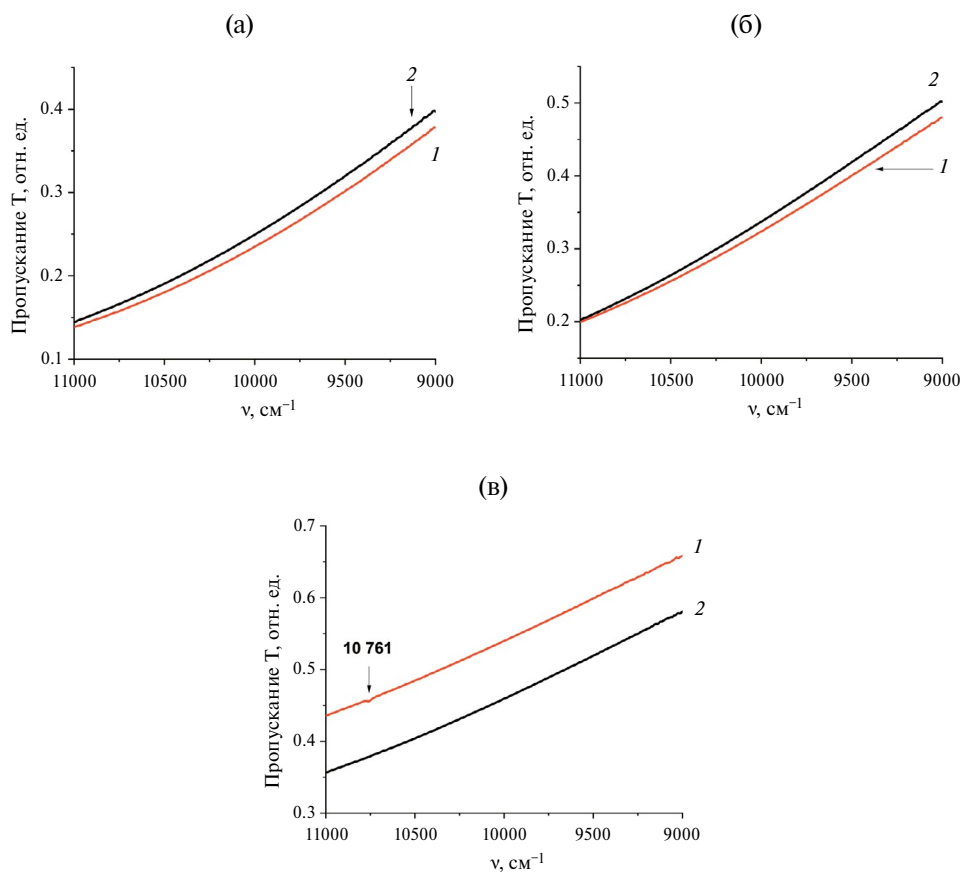


Рис. 7. ИК-спектры пропускания (11000–4000 cm^{-1}) КМ, термообработанных при 800 °С (1) и 870 °С (2), в зависимости от состава КМ: (а) Cu/Y, (б) 2Cu/Y, (в) Cu/2Y.

Таблица 3. Положение полос поглощения (в диапазоне 11000–9000 см⁻¹), обнаруженных у композиционных материалов

Состав КМ (температура тепловой обработки, °С)											
Cu/Y (50) по данным [28]	Cu/Y (650) по данным [28]	Cu/Y (800)	Cu/Y (870)	2Cu/Y (50)	2Cu/Y (650)	2Cu/Y (800)	2Cu/Y (870)	Cu/2Y (50)	Cu/2Y (650)	Cu/2Y (800)	Cu/2Y (870)
Положение полос поглощения, см ⁻¹ (интенсивность полос, отн. ед.)											
	10757 (0.20)				10759 (0.19)				10756 (0.44)	10761 (0.46)	
								8679 (0.75)			
	8131 (0.54)				8136 (0.56)				8137 (0.73)		
7447 (0.70)	7443 (0.65)			7419 (0.70)	7456 (0.67)						
7320 (0.65)	7332 (0.38)	7334 (0.62)	7335 (0.69)	7319 (0.65)	7333 (0.42)	7333 (0.70)	7336 (0.76)	7318 (0.73)	7332 (0.47)	7334 (0.65)	7333 (0.76)
		7239 (0.68)	7214 (0.69)			7236 (0.74)	7227 (0.75)			7244 (0.80)	
7087 (0.51)	7155 (0.67)	7178 (0.68)	7170 (0.69)	7094 (0.50)	7152 (0.67)	7187 (0.74)	7143 (0.75)	7093 (0.56)	7167 (0.77)	7153 (0.80)	7161 (0.76)
6850 (0.58)				6837 (0.57)	6850 (0.75)			6845 (0.62)	6855 (0.84)		
5583 (0.71)				5608 (0.70)				5593 (0.73)			
5243 (0.19)	5281 (0.78)	5282 (0.79)	5276 (0.79)	5248 (0.17)	5283 (0.74)	5282 (0.81)	5273 (0.79)	5249 (0.18)	5284 (0.75)	5285 (0.80)	5277 (0.81)
		5070 (0.88)	5034 (0.87)			5062 (0.90)	5055 (0.87)			5080 (0.90)	5055 (0.87)
			4665 (0.87)				4663 (0.87)				4670 (0.86)
	4537 (0.65)	4533 (0.81)	4527 (0.84)		4535 (0.68)	4533 (0.84)	4525 (0.85)		4533 (0.67)	4534 (0.78)	4530 (0.82)
4423 (0.32)			4445 (0.85)	4421 (0.32)				4425 (0.32)			
			4182 (0.85)				4187 (0.85)				4184 (0.84)

возможно, соответствуют обертонам валентного колебания ОН групп ($2\nu_3$ ОН) [52]. Помимо этого, слабые полосы при $7244\text{--}7214\text{ см}^{-1}$ ($\sim 1380\text{--}1386\text{ нм}$), обнаруженные у всех КМ при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также у КМ Cu/Y и КМ 2Cu/Y при $870\text{ }^{\circ}\text{C}$, могут быть обусловлены обертонами валентного колебания ОН групп ($2\nu_3$ ОН) и валентными колебаниями В–ОН групп ($\nu(\text{B}^{\text{III}}\text{--OH})$), где бор находится в тройной координации [29, 52, 54]. Полосы при $6855\text{--}6837\text{ см}^{-1}$ ($\sim 1459\text{--}1463\text{ нм}$), наблюдаемые у всех КМ при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также у КМ 2Cu/Y и КМ Cu/2Y ($T_{\text{т.о.}} = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$), следует отнести к поглощению гидроксильных групп $2\nu(\text{OH})$ и сочетанию деформационных и валентных колебаний воды ($\delta + \nu$) H_2O [29, 49]. У высушенных образцов КМ при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вне зависимости от состава) обнаружены слабые полосы при $5608\text{--}5583\text{ см}^{-1}$ ($\sim 1783\text{--}1791\text{ нм}$), которые, скорее всего, соответствуют сочетанию деформационных и валентных колебаний воды ($\delta + \nu$) H_2O [29]. Появление дополнительных полос при $5080\text{--}5034\text{ см}^{-1}$ ($\sim 1969\text{--}1987\text{ нм}$), которые в виде перегибов на кривых обнаружены у всех КМ при $T_{\text{т.о.}} = 800$ и $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вне зависимости от состава), может быть приписано молекулам воды, координационно связанным с примесными атомами бора, и сочетанию валентных и деформационных колебаний воды ($\delta + \nu$) H_2O [29, 54]. Для КМ при $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вне зависимости от состава) характерно наличие полос при $4670\text{--}4663\text{ см}^{-1}$ ($\sim 2141\text{--}2145\text{ нм}$), которые, возможно, обусловлены сочетанием валентных колебаний гидроксильных групп и Si–O–Si связей ($\nu(\text{OH}) + \nu_3(\text{Si--O--Si})$), а также колебаниями В–ОН групп, где бор находится в тройной координации $\nu(\text{B}^{\text{III}}\text{--OH})$ [49, 55, 56]. В результате тепловой обработки КМ при $650\text{--}870\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вне зависимости от состава) появляются дополнительные узкие полосы поглощения в низкочастотной области при $4537\text{--}4525\text{ см}^{-1}$ ($\sim 2204\text{--}2210\text{ нм}$), которые можно связать с сочетанием валентных колебаний ОН групп и деформационных колебаний Si–ОН групп ($\nu(\text{OH}) + \delta(\text{Si--OH})$), а также с валентными колебаниями Na–ОН групп $\nu(\text{Na--OH})$ [29, 49, 50, 57]. Полосы поглощения при $4425\text{--}4421\text{ см}^{-1}$ ($\sim 2260\text{--}2262\text{ нм}$), которые видны у высушенных КМ при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вне зависимости от состава), а также слабый перегиб на кривой при 4445 см^{-1} ($\sim 2250\text{ нм}$) у КМ Cu/Y (при $870\text{ }^{\circ}\text{C}$) следует отнести к сочетанию валентных колебаний ОН групп и деформационных колебаний Si–ОН групп ($\nu(\text{OH}) + \delta(\text{Si--OH})$) [49]. Перегибы на кривых при $4187\text{--}4182\text{ см}^{-1}$ ($\sim 2388\text{--}2391\text{ нм}$), которые появляются только у КМ, подвергнутых тепловой обработке при $870\text{ }^{\circ}\text{C}$, возможно, обусловлены валентными колебаниями ОН групп ($\nu(\text{OH})$) [55].

Следует отметить, что на появление дополнительных полос поглощения и изменения их положения в области частот $11000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ больше влияет режим тепловой обработки КМ, чем их состав.

Все обнаруженные у композитов ИК полосы с их отнесением сведены в табл. 4.

На рис. 8 представлены спектры оптической плотности КМ в зависимости от их состава и режима тепловой обработки в спектральном диапазоне $270\text{--}1000\text{ нм}$. Данные для КМ Cu/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$) в диапазоне $380\text{--}900\text{ нм}$ опубликованы в [28].

Для всех синтезированных КМ вне зависимости от их состава и режима тепловой обработки видны широкие полосы поглощения с максимумами при $745\text{--}799\text{ нм}$. Следует отметить, что с повышением температуры тепловой обработки КМ возрастает интенсивность указанных полос поглощения. Этого не наблюдается у КМ Cu/Y и 2Cu/Y при $T_{\text{т.о.}} = 870\text{ }^{\circ}\text{C}$ по сравнению с тепловой обработкой при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, что может быть связано с большей концентрацией меди в образцах. Помимо этого, температура тепловой обработки КМ в ряду ($50 \rightarrow 650 \rightarrow 800 \rightarrow 870\text{ }^{\circ}\text{C}$) оказывает влияние на смещение максимума полосы поглощения: для КМ

Таблица 4. Положение полос поглощения (в диапазоне 11000–9000 см⁻¹), обнаруженных у композиционных материалов, и их отнесение

Полосы, см ⁻¹	Отнесение
10761–10756 (сл)	Колебания $3\nu(\text{OH}_{\text{CB}})$ и Cu^{2+} ионов (электронный переход ${}^2\text{B}_{2g} \rightarrow {}^2\text{B}_{1g}$)
8679 (сл)	Колебания $2\nu_3$ OH групп + $2\nu_1$ SiO ₄ тетраэров
8137–8131 (сл)	Колебания $2\nu_3$ OH групп + ν_1 SiO ₄ тетраэров, Cu^{2+} ионов (электронный переход ${}^2\text{A}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{1g}$)
7456–7419 (сл)	Колебания $2\nu_3$ OH групп
7336–7318 (С, сл)	Колебания $\nu(\text{Si}-\text{OH})$ и $2\nu(\text{OH})$
7244–7214 (сл)	Колебания $2\nu_3$ OH групп и $\nu(\text{B}^{\text{III}}-\text{OH})$ групп
7187–7087 (С, сл)	Колебания $\nu(\text{Si}-\text{OH})$ и $2\nu(\text{OH})$
6855–6837 (сл)	Колебания $2\nu(\text{OH})$ групп и $(\delta + \nu)$ H ₂ O
5608–5583 (сл)	Колебания $(\delta + \nu)$ H ₂ O
5285–5243 (С)	Колебания $(\delta + \nu)$ H ₂ O и $(\delta + \nu)$ OH
5080–5034 (сл)	Колебания $(\delta + \nu)$ H ₂ O и молекул воды, координационно связанных с примесными атомами бора
4670–4663 (сл)	Колебания $\nu(\text{OH}) + \nu_3(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$, $\nu(\text{B}^{\text{III}}-\text{OH})$ групп
4537–4525 (С)	Колебания $\nu(\text{OH}) + \delta(\text{Si}-\text{OH})$ групп, $\nu(\text{Na}-\text{OH})$ групп
4445, 4425–4421 (С)	Колебания $\nu(\text{OH}) + \delta(\text{Si}-\text{OH})$ групп
4187–4182 (сл)	Колебания $\nu(\text{OH})$

Примечание. Условные обозначения качественных характеристик полос: С – сильная, сл – слабая.

Cu/Y с повышением температуры в указанном ряду максимум смещается следующим образом: 790 → 767 → 776 → 769 нм, для КМ 2Cu/Y: 792 → 769 → 745 → 774 нм, для КМ Cu/2Y: 799 → 785 → 755 → 783 нм.

Для КМ Cu/Y (вне зависимости от режима тепловой обработки) обнаружен край широкой полосы поглощения в УФ диапазоне спектра при 270–320 нм, интенсивность которой снижается с повышением $T_{\text{т.о.}}$, за исключением 800 °С. У КМ Cu/Y при $T_{\text{т.о.}} = 650$ °С виден слабый максимум при 282 нм, а при 800 °С – при 307 нм. Помимо этого, для КМ Cu/Y при $T_{\text{т.о.}} = 650$ °С обнаружены дополнительные УФ полосы поглощения при 342 и 354 нм, а при дальнейшем повышении $T_{\text{т.о.}} = 800$ °С и 870 °С видны полосы с максимумами при 341, 363, 376 нм и 343, 357, 367 нм соответственно.

На спектрах КМ 2Cu/Y (вне зависимости от режима тепловой обработки) также обнаружен край широкой полосы поглощения в УФ диапазоне спектра при 270–320 нм, интенсивность которой изменяется с ростом температуры тепловой обработки. Видны слабо выраженные максимумы при 289 и 308 нм (при $T_{\text{т.о.}} = 800$ °С), а также при 283 и 308 нм (при $T_{\text{т.о.}} = 870$ °С). Помимо этого, для КМ 2Cu/Y установлены дополнительные УФ полосы поглощения при 341, 355 нм (при 650 °С); при 341, 363, 376 нм (при 800 °С) и при 340, 356, 363 нм (при 870 °С).

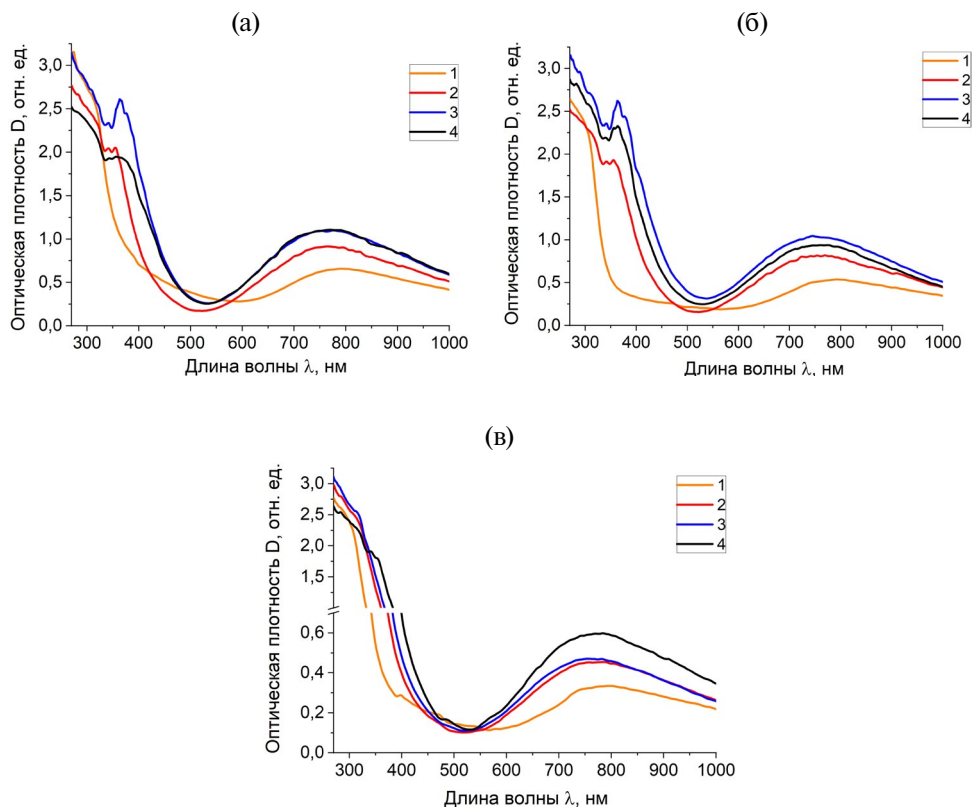


Рис. 8. Спектры оптической плотности КМ в зависимости от их состава: (а) Cu/Y, (б) 2Cu/Y, (в) Cu/2Y и режима тепловой обработки: 1 – 50, 2 – 650, 3 – 800, 4 – 870 °С.

На спектрах КМ Cu/2Y (вне зависимости от режима тепловой обработки) также обнаружен край широкой полосы поглощения в УФ диапазоне спектра при 270–320 нм, интенсивность которой изменяется с ростом температуры тепловой обработки. Видны слабые максимумы при 284 нм (при $T_{\text{т.о.}} = 650$ °С), при 313 нм (при $T_{\text{т.о.}} = 800$ °С), при 283 и 313 нм (при $T_{\text{т.о.}} = 870$ °С). При $T_{\text{т.о.}} = 870$ °С обнаружены дополнительные УФ полосы поглощения при 340 и 355 нм. В видимом диапазоне спектра видна слабая полоса при 398 нм у высушенных КМ Cu/2Y.

Перейдем к описанию обнаруженных полос поглощения.

Полосы с максимумами при 745–799 нм ($\sim 13\,423\text{--}12\,516\text{ см}^{-1}$) следует связывать с Cu^{2+} ионами (электронный переход ${}^2E_g \rightarrow {}^2B_{1g}$) [53, 58]. Полосы в УФ диапазоне спектра (широкая полоса при 270–320 нм, включая слабые максимумы при 282, 283, 284, 289, 307, 308, 313 нм) могут быть обусловлены переносом заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, а также присутствием Y_2O_3 [59, 60]. Дополнительные УФ полосы поглощения при 340–376 нм и слабая полоса при 398 нм, скорее всего, связаны с присутствием наночастиц CuO и переносом заряда «лиганд – металл» (LMCT) между изолированным ионом Cu^{2+} и поверхностным кислородом ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$) [43].

На рис. 9 представлены спектры люминесценции в диапазоне 210–900 нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм) образцов КМ Cu/Y, 2Cu/Y, Cu/2Y (на примере тепловой обработки при 870 °С).

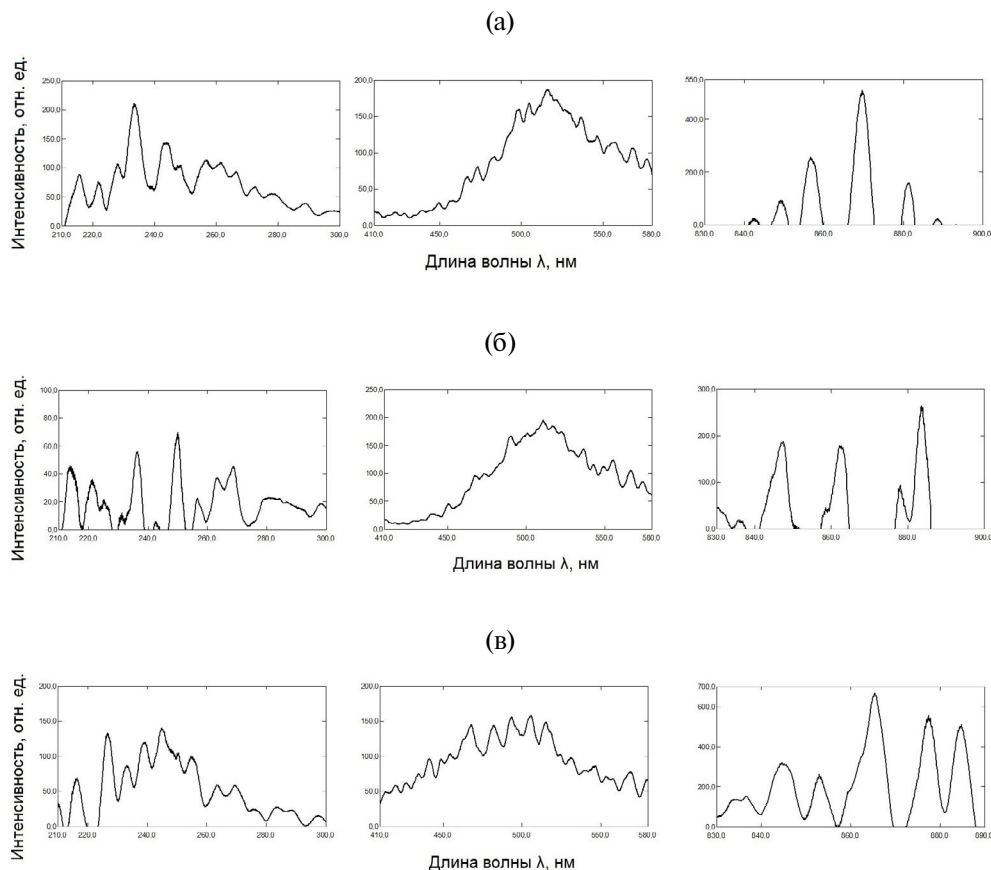


Рис. 9. Спектры люминесценции КМ (при $\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм), термообработанных при 870 °С, в зависимости от их состава: (а) Cu/Y, (б) 2Cu/Y, (в) Cu/2Y.

Обнаружена серия узких полос УФ-люминесценции в области 210–300 нм с основными максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 227\text{--}250$ нм, которая, возможно, связана с кремниевыми кислородно-дефицитными центрами SiODC (электронный переход $S_1 \rightarrow S_0$) [61, 62]. Синие-зеленая люминесценция в области 410–560 нм с серией узких линий с главными максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 493\text{--}516$ нм, скорее всего,

относится к F центрам и к радикалам $\begin{smallmatrix} \cdots\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \cdots\text{O} \end{smallmatrix} - \text{Y}=\text{O}$ в Y_2O_3 , к дефектам и кислород-

ным вакансиям в CuO, к Cu^{2+} ионам, к $=\text{Si}_0$ центрами (электронный переход $T_1 \rightarrow S_0$), к нейтральными вакансиями кислорода $\text{O}_3=\text{Si}-\text{Si}=\text{O}_3$ (the neutral oxygen vacancy, NOV), к E' центрам ($\text{O}_3=\text{Si}\cdot$) [18, 27, 61, 63–68]. Полосы ИК-люминесценции в области 830–900 нм с главными максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 847\text{--}885$ нм, сле-

дует приписать радикалам $\begin{smallmatrix} \cdots\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \cdots\text{O} \end{smallmatrix} - \text{Y}=\text{O}$ в оксиде иттрия, а также с немостиковыми

кислородными дефектами в кремнеземной матрице (nonbridging oxygen defects, NBO) [65, 69].

Следует отметить, что восстановления Cu^{2+} до Cu^+ ионов ($\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$) в КМ, скорее всего, не происходит, поскольку для этого необходимы более высокие температуры тепловой обработки КМ (выше 1000°C) [70, 71].

Видно, что с повышением концентрации иттрия в КМ наблюдается увеличение интенсивности УФ-люминесценции (210–300 нм) и ИК-люминесценции (830–900 нм), а интенсивность сине-зеленой люминесценции (410–560 нм) остается неизменной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезированы композиционные материалы на основе матриц из пористых стекол, активированных ионами меди и иттрия.

Проведено исследование спектральных свойств синтезированных стекломатериалов в зависимости от их состава (Cu/Y , 2Cu/Y , Cu/2Y) и температуры тепловой обработки $T_{\text{т.о.}}$ в интервале $50\text{--}870^\circ\text{C}$.

Обнаружено, что синтезированные композиты, соактивированные Cu^{2+} и Y^{3+} , обладают фотолюминесценцией в широком спектральном диапазоне (210–900 нм), благодаря чему представляют собой новые перспективные стеклообразные фотолюминофоры.

Установлено, что с увеличением концентрации иттрия в синтезированных композитах при $T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$ интенсивность ультрафиолетовой (210–300 нм) и инфракрасной люминесценции (830–900 нм) увеличивается.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы признательны А. В. Антонову (Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, Санкт-Петербург) за исследования 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 ликвидирующих 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. Xiao Z., Geng H., Sun C., Jia P., Luo H. Effect of yttrium on properties of copper prepared by powder metallurgy // *Advanced Powder Technology*. 2015. V. 26. N 4. P. 1079–1086.

2. *El-Sayed F., Ganesh V., Hussien M.S.A., AlAbdulaal T.H., Zahran H.Y., Yahia I.S., Abdelwahab M.Sh., Shakir M., Bitla Y.* Facile synthesis of Y_2O_3/CuO nanocomposites for photodegradation of dyes/mixed dyes under UV- and visible light irradiation // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. V. 19. P. 4867–4880.
3. *Ma B., Ding H., Jiang F., Hishinuma Y., Luo L., Zhang Y., Wang J., Sheng X., Noto H., Liu J., Shi J., Muroga T., Wu Y.* Effect of process control agent on the synthesis of $Cu-Y_2O_3$ by mechanical alloying // *Nuclear Materials and Energy*. 2024. V. 38, article 101599, pp. 1–6.
4. *Jhansi N., Balasubramanian D., Raman R., Jayavel R.* Impact of yttrium on structural, optical and electrical behavior of CuO thin film prepared by JN spray pyrolysis technique for diode application // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*. 2022. V. 33. P. 22785–22797
5. *Wang Y.-P., Chiu T.-W., Chang C.-H., Xuan C., Cheng G.J.* Transparent and antibacterial $Cu_2Y_2O_5$ thin films by chemical solution deposition // *Thin Solid Films*. 2014. V. 570. P. 547–551.
6. *Baig S., Kumar P., Ngai J., Li Y., Ahmed S.* Yttrium Doped Copper (II) Oxide Hole Transport Material as Efficient Thin Film Transistor // *ChemPhysChem*. 2020. V. 21. N 9. P. 895–907.
7. *Kang N., Wang Y., Chen Z.W., Tang X., Wang Y., Ding Z., Zhang C., Dai S., Singh C.V., Xie P., Yan M.* Understanding enhancement of strong Copper-Yttrium interactions on catalytic properties of $Cu/Y-SSZ-13$ for NH_3 -SCR // *Chemical Engineering Journal*. 2023. V. 475, article 146114, pp. 1–9.
8. *Wang Y., Cheng L., Zhu M., Zhao J., Hou Y.* Investigation on microstructure and electrical properties of $CuAl_{1-x}Y_xO_2$ ceramics by electrical impedance spectroscopy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. V. 654. P. 455–459.
9. *Kai W., Ho T.H., Jen I.F., Lee P.Y., Yang Y.M., Chin T.S.* Oxidation behavior of the $(Cu_{78}Y_{22})_{98}Al_2$ bulk metallic glass containing Cu_3Y -particle composite at 400–600 °C // *Intermetallics*. 2008. V. 16. N 5. P. 629–635.
10. *Shen Q., Cai Z., Shao Z., Yang G., Li S.* Improved performance of bimetallic oxides $CuO-Y_2O_3$ synthesized by sol–gel for methanol steam reforming // *J. Am. Ceram. Soc.* 2022. V. 105. P. 6839–6850.
11. *Marappa B., Pattar V., Rudresha M.S.* Investigations of structural, optical and electrical properties of Cu^{2+} doped Y_2O_3 nanosheets // *Chemical Physics Letters*. 2019. Vol. 728. P. 67–61.
12. *Hadjab M., Guskova O., Bennacer H., Ziane M.I., Larbi A.H., Saeed M.A.* Ground-state properties of p-type delafossite transparent conducting oxides $2H-CuMO_2$ ($M=Al, Sc$ and Y): DFT calculations // *Materials Today Communications*. 2022. V. 32, article 103995, pp. 1–10.
13. *Carro G., Muñoz A., Monge M.A., Savoini B., Pareja R., Ballesteros C., Adeva P.* Fabrication and characterization of Y_2O_3 dispersion strengthened copper alloys // *Journal of Nuclear Materials*. 2014. V. 455. N 1-3. P. 655–659.
14. *Younsi M., Saadi S., Bouguelia A., Aider A., Trari M.* Synthesis and characterization of oxygen-rich delafossite $CuYO_{2+x}$ —Application to H_2 -photo production // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2007. V. 91. N 12. P. 1102–1109.
15. *Racu A.V., Baies R., Popuri S.R., Pascariu M.-C., Niculescu M., Banica R.* Rapid combustion synthesis of $Cu_2Y_2O_5$ as a precursor for $CuYO_2$ delafossite // *Materials Today Communications*. 2018. V. 14. P. 233–239.

16. Sellaian S., Devi L.V., Sako K., Uedono A., Sivaji K. Effect of dopant concentration and annealing of Yttrium doped CuO nanocrystallites studied by positron annihilation spectroscopy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 788. P. 549–558.
17. Długosz O., Lis K., Matyjasik W., Radomski P., Pulit-Prociak J., Banach M. Cu₂O Nanoparticles Deposited on Y₂O₃ and CuO: Synthesis and Antimicrobial Properties // *Journal of Cluster Science*. 2023. V. 34. P. 2153–2165.
18. Korsunska N., Baran M., Poslishchuk Y., Kolomys, O., Stara T., Kharchenko M., Gorban O., Strelchuk V., Venger Ye., Kladko V., Khomenkova L. Structural and Luminescent Properties of (Y,Cu)-Codoped Zirconia Nanopowders // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2015. Vol. 4. N 9. P. N103–N110.
19. Antropova T., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova I., Vedishcheva N. Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides // *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. V. 401. P. 139–141.
20. Antropova T.V., Drozdova I.A. Sintering of the optical porous glasses // *Optica Applicata*. 2003. V. 33. N 1. P. 13–22.
21. Sumathirathne L., Euler W.B. Catalysis of the Thermal Decomposition of Transition Metal Nitrate Hydrates by Poly(vinylidene difluoride) // *Polymers*. 2021. V. 13, article 3112, pp. 1–12.
22. Melnikov P., Nascimento V.A., Consolo L.Z.Z., Silva A.F. Mechanism of thermal decomposition of yttrium nitrate hexahydrate, Y(NO₃)₃·6H₂O and modeling of intermediate oxynitrates // *J. Therm. Anal. Calorim*. 2013. V. 111. P. 115–119.
23. Shiota K., Matsunaga H., Miyake A. Thermal analysis of ammonium nitrate and basic copper(II) nitrate mixtures // *J. Therm. Anal. Calorim*. 2015. V. 121. P. 281–286.
24. Izato Y., Shiota K., Satoh K., Satoh T., Yahata Y., Miyake A. Analyses of the thermal characteristics and gaseous products of guanidine nitrate/basic copper nitrate mixtures using calorimetry with high resolution mass spectrometry // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2020. V. 151, article 104918, pp. 1–7.
25. Mansour S.A.A. Thermoanalytical investigations of the decomposition course of copper oxy-salts. II. Copper (II) nitrate trihydrate // *Journal of Thermal Analysis*. 1995. V. 45. N 6. P. 1381–1392.
26. Oh B.-H., Lee S.-J. Control of particle morphology and size of yttria powder prepared by hydro(solvo)thermal synthesis // *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2022. V. 59. P. 436–443.
27. Devi L.V., Selvalakshmi T., Sellaian S., Kumar P.S.M., Sankar S. Combustion derived Y doped CuO nanoparticle: its structural, morphological and optical properties // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. V. 29. P. 9387–9396.
28. Гирцова 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. N 6. P. 625–634].
29. Davis K.M., Tomozawa M. An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996. V. 201. P. 177–198.
30. Husung R.D., Doremus R.H. The infrared transmission spectra of four silicate glasses before and after exposure to water // *Journal of Materials Research*. 1990. V. 5. N 10. P. 2209–2217.
31. Saad E.A., ElBatal F.H., Fayad A.M., Moustafa F.A. Infrared Absorption Spectra of Some Na-Borosilicate Glasses Containing AgBr and Cu₂O (Photochromic Glasses) in Addition to One of Transition Metal Oxide // *Silicon*. 2011. V. 3. P. 85–95.
32. Efimov A.M., Pogareva V.G., Shashkin A.V. Water-related bands in the IR absorption spectra of silicate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003. V. 332. P. 93–114.

33. *Ellerbrock R., Stein M., Schalle J.* Comparing amorphous silica, short-range-ordered silicates and silicic acid species by FTIR // *Scientific Reports*. 2022. V. 12, article 11708. pp. 1–8.
34. *Hubert M., Faber A.J.* On the structural role of boron in borosilicate glasses // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*. 2014. V. 55. N 3. P. 136–158.
35. *Haritha A.H., Rao R.R.* Sol-Gel synthesis and phase evolution studies of yttrium silicates // *Ceramics International*. 2019. V. 45. N 18. P. 24957–24964.
36. *Prnová A., Domanická A., Klement R., Kraxner J., Polovka M., Pentrák M., Galusek D., Šimurka P., Kozánková J.* Er- and Nd-doped yttrium aluminosilicate glasses: Preparation and characterization // *Optical Materials*. 2011. V. 33. N 12. P. 1872–1878.
37. *Luna-López J.A., Carrillo-López J., Aceves-Mijares M., Morales-Sánchez A., Falcony C.* FTIR and photoluminescence of annealed silicon rich oxide films // *Superficies y Vacío*. 2009. V. 22. N 1. P. 11–14.
38. *Karthik A.D., Geetha K.* Synthesis of Copper Precursor, Copper and its oxide Nanoparticles by Green Chemical Reduction Method and its Antimicrobial Activity // *Journal of Applied Pharmaceutical Science*. 2013. V. 3. N 5. P. 016–021.
39. *Arzeian J.M., Hogarth C.A.* Some structural, electrical and optical properties of copper phosphate glasses containing the rare-earth europium // *Journal of Materials Science*. 1991. V. 26. N 19. P. 5353–5366.
40. *Shanmugapriya T., Balavijayalakshmi J.* Role of graphene oxide/yttrium oxide nanocomposites as a cathode material for natural dye-sensitized solar cell applications // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2021. V. 16. N 2, article e2598. pp. 1–12.
41. *Rao M.P., Sathishkumar P., Mangalaraja R.V., Asiri A.M., Sivashanmugam P., Anandan S.* Simple and low-cost synthesis of CuO nanosheets for visible-light-driven photocatalytic degradation of textile dyes // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. V. 6. N 2. P. 2003–2010.
42. *Fuss T., Moguš-Milanković A., Ray C.S., Leshner C.E., Youngman R., Day D.E.* Ex situ XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. V. 352. P. 4101–4111.
43. *Anusuya M., Nagaveni A., Jayanthi E., Leelavathi H., Yogeswari B., Poonkodi K., Vimaladevi K., Prabhu V., Pillai M.V.* Green-synthesized flattened rice-shaped CuO and metal doped CuO nanoparticles using *Bauhinia racemosa* Lam. leaves extract and their photocatalytic and biological applications // *Inorganic Chemistry Communications*. 2024. V. 162, article 112289, pp. 1–14.
44. *Liu T., Xu W., Bai X., Song H.* Tunable silica shell and its modification on photoluminescent properties of $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}^{3+}/\text{SiO}_2$ nanocomposites // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111, article 064312. pp. 1–8.
45. *Rachna, Aghamkar P.* Morphological and optical investigation of $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ powder by wet chemical process // *Optical Materials*. 2013. V. 36. N 2. P. 337–341.
46. *Borgohain K., Singh J.B., Rao M.V.R., Shripathi T., Mahamuni S.* Quantum size effects in CuO nanoparticles. *Physical Review B*. 2000. V. 61. N 16. P. 11093–11096.
47. *Jamila G.S., Sajjad S., Leghari S.A.K., Mahmood T.* Role of nitrogen doped carbon quantum dots on CuO nano-leaves as solar induced photo catalyst // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2020. V. 138, article 109233.
48. *Yu M., Lin J., Fang J.* Silica Spheres Coated with $\text{YVO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$ Layers via Sol-Gel Process: A Simple Method To Obtain Spherical Core-Shell Phosphors // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 1783–1791.
49. *Gavrillko T., Gnatyuk I., Puchkovska G., Baran J., Marchewka M., Morawska-Kowal T.* Application of NIR spectroscopic method to the study of porous glasses filled with liquid crystals // *Optica Applicata*. 2003. V. 33. N 1. P. 23–32.

50. Yu P., Kirkpatrick R.J., Poe B., McMillan P.F., Cong X. Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. N 3. P. 742–748.
51. Bartholomew R.F., Butler B.L., Hoover H.L., Wu C.K. Infrared Spectra of a Water-Containing Glass // J. Am. Ceram. Soc. 1980. V. 63. P. 481–485.
52. Humbach O., Fabian H., Grzesik U., Haken U., Heitmann W. Analysis of OH absorption bands in synthetic silica // Journal of Non-Crystalline Solids. 1996. V. 203. P. 19–26.
53. Bae B.-S., Weinberg M.C. Optical absorption of copper phosphate glasses in the visible spectrum // Journal of Non-Crystalline Solids. 1994. V. 168. N 3. P. 223–231.
54. Кирютенко В.М., Киселев А.В., Лыгин В.И., Шепалин К.Л. Исследование свойств поверхности пористого стекла методом инфракрасной спектроскопии // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 6. С. 1584–1588.
55. Bauer U., Behrens H., Fechtelkord M., Reinsch S., Deubener J. Water- and boron speciation in hydrous soda-lime-borate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2015. V. 423–424. P. 58–67.
56. Schmidt B.C. Effect of boron on the water speciation in (alumino)silicate melts and glasses // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. V. 68. N 24. P. 5013–5025.
57. Zotov N., Keppler H. The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses // American Mineralogist. 1998. V. 83. N 7-8. P. 823–834.
58. Stefan R., Culea E., Pascuta P. The effect of copper ions addition on structural and optical properties of zinc borate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. Vol. 358. N 4. P. 839–846.
59. Möncke D., Ehrhart D. Charge transfer transitions in glasses - Attempt of a systematic review // Optical Materials: X. 2021. V. 12, article 100092, pp. 1–18.
60. Rachna, Aghamkar P. Morphological and optical investigation of $Y_2O_3:SiO_2$ powder by wet chemical process // Optical Materials. 2013. V. 36. P. 337–341.
61. Sokolov V.O., Sulimov V.B. Theory of Twofold Coordinated Silicon and Germanium Atoms in Solid Silicon Dioxide // Phys. Stat. Sol. B. 1994. V. 186. N 3. P. 185–198.
62. Зацепин А.Ф. Статика и динамика возбужденных состояний кислородно-дефицитных центров в SiO_2 // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. Вып. 6. С. 1104–1114. (Engl. Transl.: Zaitsepin A.F. Statics and dynamics of excited states of oxygen-deficient centers in SiO_2 // Physics of the Solid State. 2010. Vol. 52. N 6. P. 1176–1187.)
63. 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. (Engl. Transl.: 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. N 1. P. 1–5.)
64. Chand P., Gaur A., Kumar A. Structural, optical and ferroelectric behavior of CuO nanostructures synthesized at different pH values // Superlattices and Microstructures. 2013. V. 60. P. 129–138.
65. Осипов В.В., Расулева А.В., Соломонов В.И. Люминесценция оксида иттрия // Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 105. № 4. С. 578–584. (Engl. Transl.: Osipov V.V., Rasuleva A.V., Solomonov V.I. Luminescence of Pure Yttria // Optics and Spectroscopy. 2008. V. 105. N 4. P. 524–530.)
66. Toboansung B., Singjai P. Formation of CuO nanorods and their bundles by an electrochemical dissolution and deposition process // Journal of Alloys and Compounds. 2011. V. 509. N 10. P. 4132–4137.
67. López J.A., 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. N 1, article 604, pp. 1–10.

-
68. *Gong-Ru L., Chung-Jung L., Chi-Kuan L., Li-Jen C., Yu-Lun C.* Oxygen defect and Si nano-crystal dependent white-light and near-infrared electroluminescence of Si-implanted and plasma-enhanced chemical-vapor deposition-grown Si-rich SiO₂ // *Journal of Applied Physics*. 2005. V. 97, article 094306, pp. 1–8.
 69. *Zyubin A.S., Glinka Y.D., Mebel A.M., Lin S.H., Hwang L.P., Chen Y.T.* Red and near-infrared photoluminescence from silica-based nanoscale materials: Experimental investigation and quantum-chemical modeling // *The Journal of Chemical Physics*. 2002. V. 116. N 1. P. 281–294.
 70. *Hallstedt B., Risold D., Gauckler L.J.* Thermodynamic assessment of the copper-oxygen system // *Journal of Phase Equilibria*. 1994. V. 15. N 5. P. 483–499.
 71. *Scarlat O., Zaharescu M.* Thermal studies in CuO–Cu₂O–SnO₂ system at two oxygen pressures, as observed by DTA/TG experiments // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2002. V. 68. P. 851–860.