
СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ВИСМУТА И ЦЕРИЯ

© 2021 г. М. А. Гирсова¹, *, Г. Ф. Головина¹, Л. Н. Куриленко¹, И. Н. Анфимова¹

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

*e-mail: girsovama@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.12.2020 г.

После доработки 19.03.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Синтезированы композиционные материалы на основе матриц из высококремнеземных нанопористых стекол, активированных ионами висмута и церия. Установлено, что образцы в зависимости от условий их синтеза обладают сине-зеленой люминесценцией ($\lambda_{\text{люм}} = 416\text{--}539$ нм при $\lambda_{\text{возб}} = 357\text{--}410$ нм), обусловленной присутствием Bi^{3+} и Ce^{3+} ионов. Методом ИК спектроскопии в композитных материалах идентифицированы колебания, характерные для CeO_2 и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Ключевые слова: висмутсодержащие композиционные материалы, церий, люминесценция, энергодисперсионная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132665121040077

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что добавление оксида церия в качестве окислителя в шихту висмутсодержащих стекол приводит к изменению их спектрально-люминесцентных свойств [1–7]. Высокая концентрация оксида церия в висмутсодержащих стеклах может приводить к исчезновению красной и ИК люминесценции [1, 4, 7]. Это связано с разрушением висмутовых активных центров со степенью окисления ниже Bi^{3+} , включая ионы Bi^{2+} [4]. Изучение влияния концентрации окислителя (железо, церий и др.) на изменение валентного состояния висмута в висмутсодержащих стеклах представляет интерес в связи с тем, что до сих пор природа ИК люминесцирующих висмутовых активных центров не ясна [4, 5]. Регулируя концентрацию диоксида церия в висмутсодержащем стекле и режим термообработки материала можно наблюдать усиление либо ослабление красной и ИК люминесценции в стекле [3, 5, 7]. В настоящей работе проведено исследование композиционных материалов, активированных ионами висмута и церия, методами люминесцентной, энергодисперсионной и ИК спектроскопии в зависимости от концентрации введенного висмута и церия, а также их соотношения в материале.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе рассматриваются композиционные материалы (КМ) на основе высококремнеземных нанопористых стекол (НПС), активированные ионами висмута

и церия. По данным химического анализа базовые НПС-матрицы в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин (размером $5-25 \times 5-15 \times 1.5 \pm 0.15$ мм) содержат, мас. %: $0.55\text{Na}_2\text{O}$, $6.85\text{B}_2\text{O}_3$, 92.56SiO_2 , 0.04F , $\leq 0.01\text{P}_2\text{O}_5$ [8]. Синтез КМ был выполнен путем пропитки НПС-матриц, содержащих примеси P_2O_5 и фторид-ионов. НПС-матрицы получены путем сквозного химического травления (выщелачивания) двухфазного стекла НФФ заводской варки в водном 4 М растворе HNO_3 при кипячении, последующей промывки в дистиллированной воде и сушке при 120°C (далее ПС-НФФ-120). КМ получены путем пропитки ПС-НФФ-120 при комнатной температуре в подкисленных водно-солевых 0.5 М растворах пентагидрата нитрата висмута в присутствии гексагидрата нитрата церия (массовое соотношение нитратов в растворе Bi/Ce от 2 : 1 до 10 : 1) в течение 24 ч. Обозначение синтезированных образцов в зависимости от соотношения нитратов в растворе: $2\text{Bi}/\text{Ce}$, $10\text{Bi}/\text{Ce}$ – в соответствии с концентрацией пропитывающих растворов. При приготовлении растворов для синтеза всех материалов использовали реактивы марки “ч. д. а.”: висмут азотнокислый $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и церий азотнокислый $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Все образцы КМ были высушены при 50°C . Серия образцов КМ подвергалась тепловой обработке (по специально разработанному режиму [9]) при температуре $T = 730 \pm 5^\circ\text{C}$ (на воздухе) в течение 30 мин. Известно, что термообработка пентагидрата нитрата висмута и гексагидрата нитрата церия при $\sim 700^\circ\text{C}$ приводит к формированию оксидов висмута и церия соответственно [10]. При 50°C КМ были белого цвета, при 730°C цвет КМ изменялся до ярко-желтого цвета, что косвенно указывает на формирование оксидов висмута и церия внутри порового пространства КМ.

Содержание висмута по данным химического анализа в образцах КМ составляло ~ 2 мас. % (в пересчете на Bi_2O_3). Содержание висмута в КМ было определено методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCE of 3000 Series (Thermo Scientific, США). Погрешность аналитического определения концентрации Bi_2O_3 составляла в среднем $\pm 1-3$ отн. %.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии изучен элементный состав композитов. Измерены линейные профили концентрации каждого элемента с шагом 25–30 мкм. Измерения проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) CamScan MX 2500S, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью 10 мм^2 и разрешающей способностью 138 eV (для MnK_α)). Образцы композитов запрессовывали в полимерные шайбы, полировали и напыляли углеродом. Измерения проводили на плоскопараллельных пластинах толщиной 1.50 ± 0.15 мм.

Исследования композитов методом ИК спектроскопии были проведены с помощью спектрофотометра SPECORD M-80 (Carl Zeiss JENA) в области частот $800-450 \text{ см}^{-1}$ 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 композитов в области 190–1100 нм проводили на спектрофотометре СФ-2000 с шагом съемки 1 нм. Наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм, предел допускаемого значения абсолютной погрешности установки для спектрального диапазона 190–390 нм составлял ± 0.4 нм, для 390–1100 нм – ± 0.8 нм. При работе в спектральном диапазоне 190–390 нм источником излучения служила дейте-

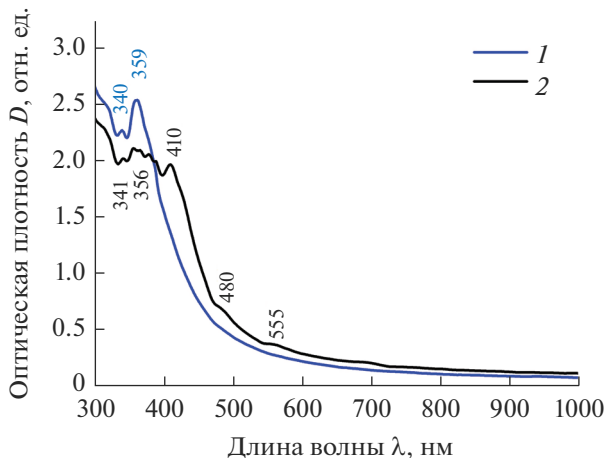


Рис. 1. Спектры поглощения композиционных материалов: 10Bi/Ce (1), 2Bi/Ce (2).

риевая лампа, в диапазоне 390–1100 нм – галогенная лампа. Измерения проводили при комнатной температуре на образцах толщиной 1.50 ± 0.15 мм.

Были проведены люминесцентные исследования композитов на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) при комнатной температуре. Для измерения спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции в качестве источника возбуждения использовали ксеноновую лампу (450 Вт). Спектроскопическую ширину щелей монохроматора варьировали в диапазоне 3–5 нм в зависимости от образца. В работе были исследованы люминесцентные свойства композиционных материалов в зависимости от их состава. В качестве образцов сравнения в исследованиях были использованы базовые ПС-матрицы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры оптической плотности КМ в зависимости от их состава. У ПС-НФФ-120 ранее была обнаружена УФ фундаментальная полоса поглощения (край полосы при 300 нм), характерная для диэлектриков [8]. Обнаруженные у КМ полосы поглощения при 340, 341, 356, 359, 410 нм являются характерными для Bi^{3+} ионов с электронным переходом $^1D_2 \rightarrow ^3P_2$ (см. обзор в [11]). Следует отметить, что полосы поглощения при 340–341 и 410 нм могут быть также связаны с Bi^+ ионами с электронными переходами $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$ и $^3P_0 \rightarrow ^1D_2$ соответственно [12]. Полосы поглощения при 340 нм (3.65 эВ), 341 нм (3.64 эВ), 356 нм (3.48 эВ), 359 нм (3.45 эВ), возможно, связаны с поглощением Ce^{3+} ионов (электронный переход $4f \rightarrow 5d$) [13, 14].

Слабые полосы поглощения при 480 и 555 нм могут относиться к Bi^{2+} ионам с электронными переходами $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ (2) и $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ (1) соответственно [12, 15].

На рис. 2 и рис. 3 представлены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции композиционных материалов, активированных ионами висмута и церия, в зависимости от концентрации введенного висмута и церия в сравнении с ПС-НФФ-120 (рис. 2а). Из рисунка видно, что у ПС-НФФ-120 при $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм проявляется широкая синевато-зеленая люминесценция с максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 423$ нм, которая,

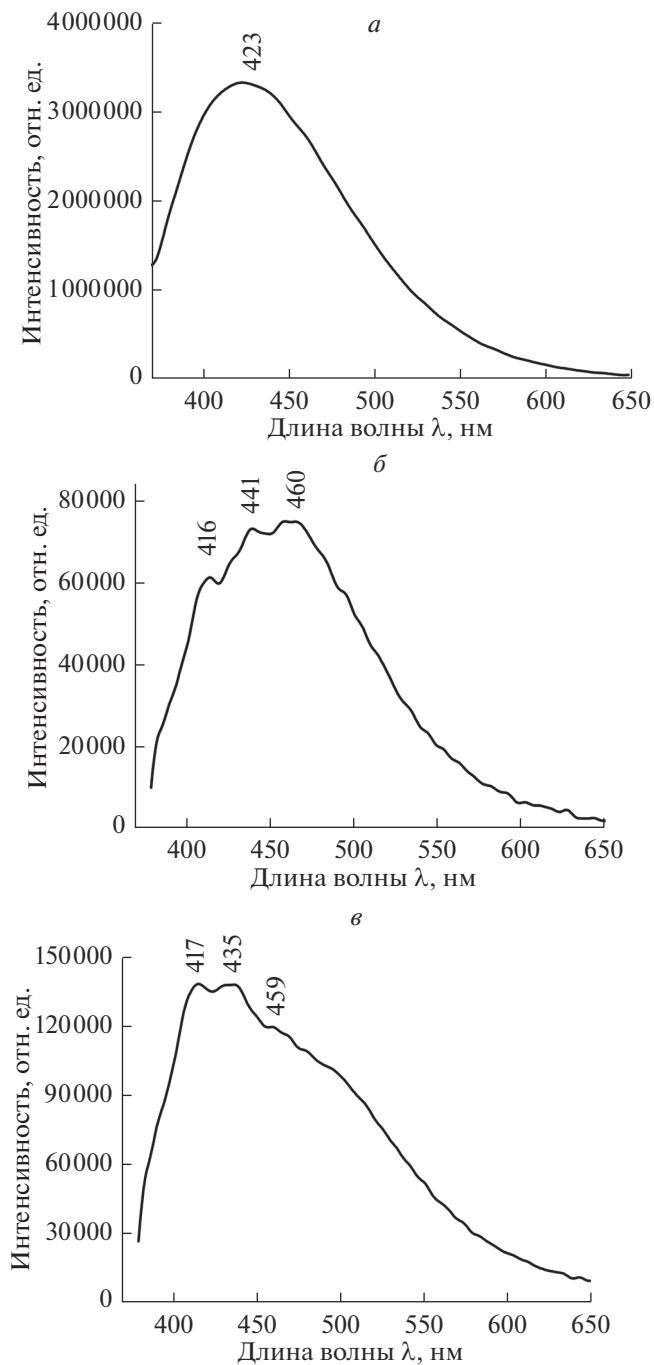


Рис. 2. Спектры люминесценции ПС-НФФ-120 при $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм (*a*) и композиционных материалов: 10Vi/Ce при $\lambda_{\text{возб}} = 357$ нм (*б*), 2Vi/Ce при $\lambda_{\text{возб}} = 357$ нм (*в*), 2Bi/Ce при $\lambda_{\text{возб}} = 410$ нм (*г*).

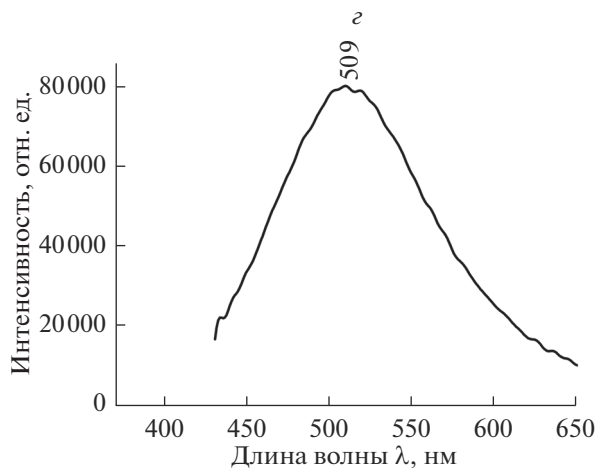


Рис. 2. Окончание

возможно, связана с кремниевыми кислородно-дефектными центрами в кремнеземной матрице стекла (электронный переход $T_1 \rightarrow S_0$) [16]. Ранее установлено, что для НПС-матриц при $\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм характерна сине-зеленая люминесценция с максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 450$ нм, которая может быть связана с дефектами сетки стекла [17].

Из рис. 2б, в видно, что под действием УФ излучения (при $\lambda_{\text{возб}} = 357$ нм) у КМ 10Vi/Се и КМ 2Vi/Се наблюдается широкополосная люминесценция с максимумами при 416, 441, 460 и 417, 435, 459 нм соответственно вне зависимости от состава КМ. Скорее всего, наблюдаемая фиолетово-синяя люминесценция в диапазоне $\lambda_{\text{люм}} = 416\text{--}460$ нм связана с Vi^{3+} ионами (электронный переход ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$) [5, 9, 12, 18]. Люминесценция с максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 416\text{--}417$ нм может быть связана как с кремниевыми кислородно-дефектными центрами, так и с Ce^{3+} ионами [16, 19, 20]. Следует отметить, что интенсивность фиолетово-синей люминесценции в диапазоне $\lambda_{\text{люм}} = 416\text{--}460$ нм возрастает с ростом концентрации церия при неизменном содержании висмута в КМ.

При большей длине возбуждения при $\lambda_{\text{возб}} = 410$ нм (рис. 2г) у КМ 2Vi/Се в спектре люминесценции присутствует широкая полоса с максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 509$ нм. Обнаруженная зеленая люминесценция также связана с Vi^{3+} ионами (электронный переход ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$) [21].

Спектры возбуждения люминесценции КМ в зависимости от их состава показаны на рис. 3б, в в сравнении с ПС-НФФ-120 (рис. 3а). Из рисунка видно, что у ПС-НФФ-120 при $\lambda_{\text{люм}} = 423$ нм проявляется полоса при 335 нм, которая связана с кремниевыми дефектными центрами [16]. На спектрах возбуждения сине-зеленой люминесценции: у КМ 10Vi/Се (при $\lambda_{\text{люм}} = 460$ нм) отчетливо видны две полосы с максимумом при 357 нм и край полосы при 260 нм; у КМ 2Vi/Се при $\lambda_{\text{люм}} = 440$ нм наблюдаются полосы при 316, 353 нм и край полосы при 260 нм, а при $\lambda_{\text{люм}} = 510$ нм – широкая полоса с максимумом при 373 нм и край полосы при 270 нм. Появление края полос при 260, 270 нм и полосы с максимумами в диапазоне 353–373 нм в образцах КМ мо-

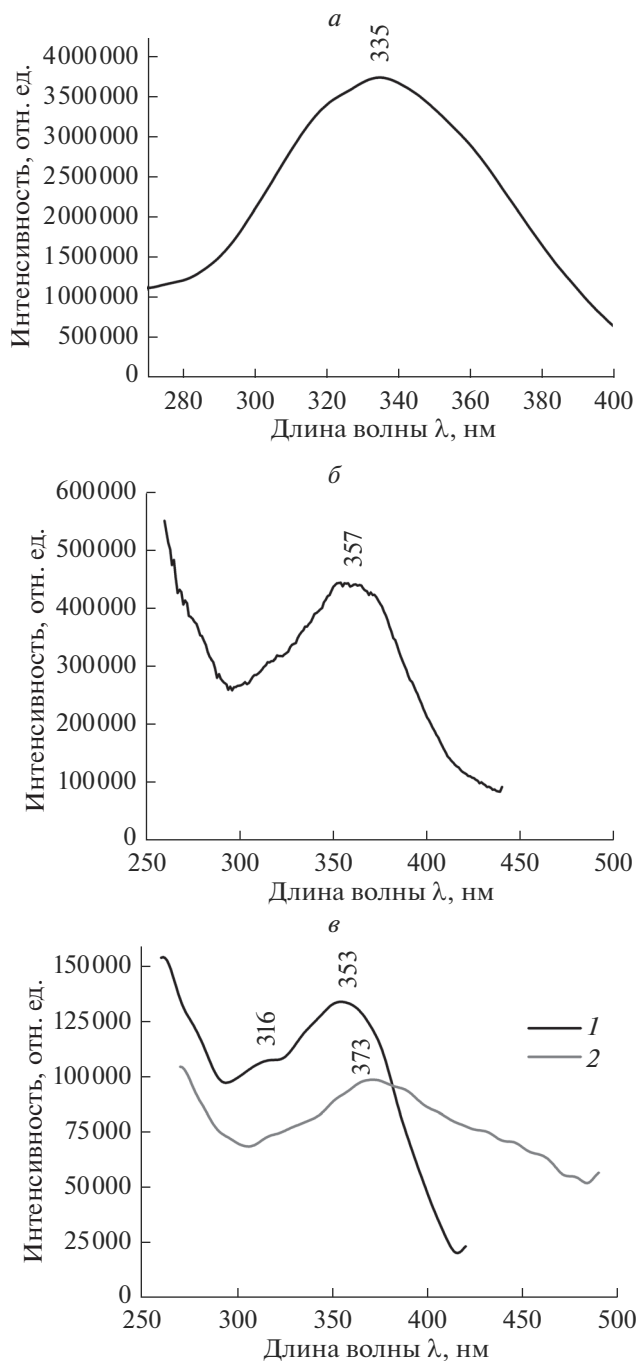


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции ПС-НФФ-120 при $\lambda_{\text{люм}} = 423$ нм (*a*) и композиционных материалов: 10Vi/Ce при $\lambda_{\text{люм}} = 460$ нм (*б*), 2Bi/Ce: 1 – при $\lambda_{\text{люм}} = 440$ нм, 2 – при $\lambda_{\text{люм}} = 510$ нм (*в*).

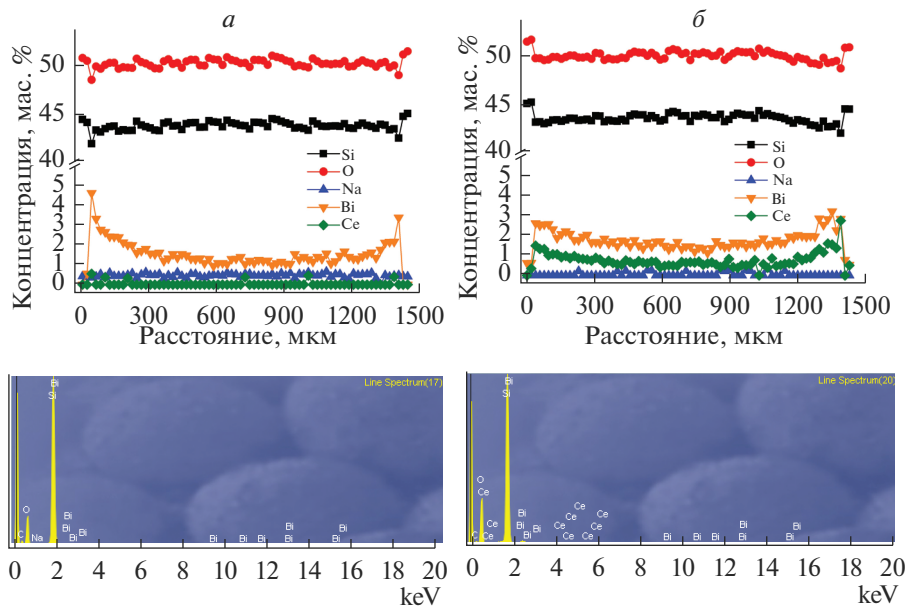


Рис. 4. Концентрационные профили элементов по толщине образцов и характерные спектры элементного состава центральной части образцов КМ двух серий по данным энергодисперсионной спектроскопии: 10Bi/Ce (а) и 2Bi/Ce (б).

гут быть связаны с электронными переходами $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ и $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ Vi^{3+} ионов [22]. На спектрах возбуждения полоса при 316 нм характерна для Ce^{3+} ионов [19].

Результаты исследования КМ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в зависимости от состава приведены на рис. 4а, б. Кремний и кислород распределены достаточно равномерно, а их концентрация по толщине образцов КМ 2Bi/Ce находится в пределах 42.08–45.26 и 48.75–51.69 мас. % соответственно; для образцов КМ 10Bi/Ce находится в пределах 41.91–45.02 и 48.49–51.43 мас. % соответственно. Концентрация фтора, фосфора была нулевой, а бор и азот не были определены, поскольку являются легкими элементами. В образцах КМ 2Bi/Ce содержание натрия было нулевым с “всплесками” с максимальной концентрацией натрия в пределах 0.21–0.31 мас. %. Натрий обнаружен в небольших количествах в КМ 10Bi/Ce в пределах 0.00–0.65 мас. %.

Церий распределен неравномерно в КМ 2Bi/Ce (в пределах 0.00–2.79 мас. %). В образцах КМ 10Bi/Ce концентрация церия находится ниже уровня чувствительности прибора (концентрация должна быть не ниже 0.1–0.2 мас. %). Определены лишь отдельные “всплески” с максимальной концентрацией церия в пределах 0.33–0.55 мас. %.

В образцах КМ 2Bi/Ce висмут находится в пределах 0.53–3.27 мас. %, а в образцах КМ 10Bi/Ce – в пределах 0.00–4.67 мас. %. Висмут распределен неравномерно. Наибольшая концентрация висмута и церия в образцах КМ наблюдается в поверхностном слое образцов с резким снижением до нуля (из-за краевого эффекта). В центральной части образцов содержание висмута находится на уровне ~1.0–3.0 мас. %. Средние значения, погрешность определения концентраций элементов в образцах КМ и их пределы обнаружения сведены в табл. 1. Видно, что средние значения элементов от-

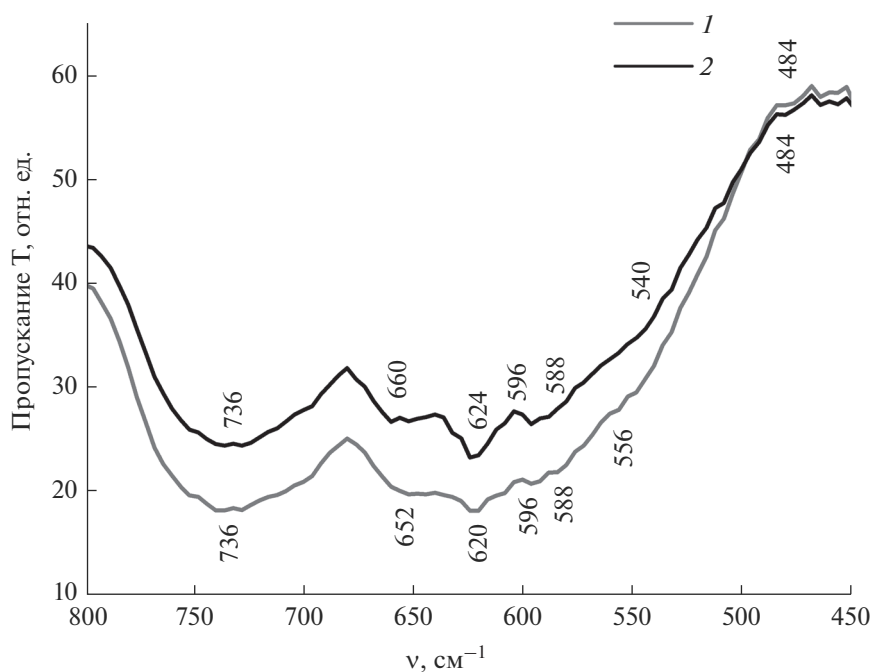
Таблица 1. Элементный анализ образцов по данным энергодисперсионной спектроскопии. Обнаруженные пределы концентраций и их средние значения

Образцы КМ	Si	O	Na	Bi	Ce
	мас. %				
10Bi/Ce	41.91–45.02 (43.76 ± 0.20)	48.49–51.43 (50.18 ± 0.63)	0.00–0.65 (0.46 ± 0.09)	0.00–4.67 (1.54 ± 0.22)	0.00–0.55 (0.03 ± 0.13)
2Bi/Ce	42.08–45.26 (43.62 ± 0.24)	48.75–51.69 (50.05 ± 0.75)	0.00–0.31 (0.04 ± 0.09)	0.53–3.27 (1.77 ± 0.29)	0.00–2.79 (0.76 ± 0.17)

личаются только у натрия и церия. Содержание натрия находится на пределе чувствительности прибора (концентрация должна быть не ниже 0.1–0.2 мас. %). При неизменной концентрации висмута (0.5 M) в растворах, содержание церия в растворе различается в 5 раз, что приводит к увеличению средней концентрации церия в КМ, определенной методом ЭДС, в ~25 раз.

На спектрах КМ обнаружены пики, соответствующие основным компонентам (сильные пики – Si, O; слабые пики – Na) и слабые пики Bi в интервале энергий ~2.4–3.2 кэВ, Ce – ~4.2–5.4 кэВ.

На рис. 5 показаны ИК спектры пропускания в области частот 800–450 см^{-1} КМ 2Bi/Ce и КМ 10Bi/Ce при 730°C. Полосы при 736, 596, 588 см^{-1} , скорее всего, связаны с симметричными валентными колебаниями Si–O–Si связей ν_s (Si–O–Si) и Si–O связей ν_s (Si–O) [23, 24]. Изменение локальной симметрии сильно искаженных [BiO₆]

**Рис. 5.** ИК спектры пропускания КМ в зависимости от состава: 1 – 2Bi/Ce, 2 – 10Bi/Ce.

многогранников может проявляться появлением полос при 596 и 588 см^{-1} [24]. Наличие слабых полос при 556 и 540 см^{-1} может говорить об асимметричных валентных колебаниях Bi-O-Si связей ν_{as} (Bi-O-Si), наличии низкотемпературной модификации $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, валентных колебаниях связей Bi-O в октаэдрических $[\text{BiO}_6]$ структурных единицах, колебаниях катионов Bi^{3+} в $[\text{BiO}_6]$ и/или $[\text{BiO}_3]$ структурных единицах [25–27]. Обнаруженные полосы при 660, 652, 624, 620, 596, 540 см^{-1} характерны для низкотемпературной моноклинной модификации оксида висмута ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) [27]. Наличие же полосы при 484 см^{-1} , возможно, связано с формированием CeO_2 и кристаллов $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (колебания связей Bi-O в $[\text{BiO}_6]$ структурных единицах) [20, 27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе матриц из высококремнеземных нанопористых стекол синтезированы композиционные материалы, активированных ионами висмута и церия, в зависимости от их состава (концентрация введенного висмута, церия и их соотношения). Исследованы спектрально-люминесцентные свойства синтезированных композиционных материалов в зависимости от условий их получения.

Установлено, что образцы композиционных материалов, активированных ионами висмута и церия, обладают сине-зеленой люминесценцией с максимумами в области 416–509 нм, которые связаны с присутствием Bi^{3+} и Ce^{3+} ионов. Методом энергодисперсионной спектроскопии выявлено, что висмут и церий распределены неравномерно по толщине образцов КМ. Наблюдается резкий рост и снижение концентраций элементов в поверхностном слое образцов.

Методом ИК спектроскопии в КМ идентифицированы колебания: ν_s (Si-O-Si), ν_s (Si-O), ν_{as} (Bi-O-Si) связей; ν_s (Bi-O) связей в $[\text{BiO}_3]$ и $[\text{BiO}_6]$ структурных единицах. Установлены полосы поглощения, характерные для CeO_2 и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Экспериментальные измерения люминесцентных свойств композиционных материалов проведены в Ресурсном центре “Оптические и лазерные методы исследования вещества” (Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет). Авторы признательны н.с. А.В. Антонову (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) за исследование композиционных материалов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-1914.2018.1). Образцы двухфазных и пористых стекол изготовлены в рамках Госзадания ИХС РАН (Гос. регистрация темы АААА-А19-119022290087-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пыненков А.А., Нищев К.Н., Фирстов С.В., Сивко А.П.* Влияние окислительно-восстановительных условий синтеза на спектрально-люминесцентные свойства германатных стекол, активированных ионами висмута // *Физика и химия стекла*. 2015. Т. 41. № 1. С. 145–151.
2. *Winterstein A., Manning S., Ebdorff-Heidepriem H., Wondraczek L.* Luminescence from bismuth-germanate glasses and its manipulation through oxidants // *Optical Materials Express*. 2012. V. 2. № 10. P. 1320–1328.
3. *Chu Y., Ren J., Zhang J., Peng G., Yang J., Wang P., Yuan L.* $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ triply doped bismuth borosilicate glass: a potential fiber material for broadband near-infrared fiber amplifiers // *Scientific Reports*. 2016. V. 6, article 33865.

4. *Галаган Б.И., Денкер Б.И., Ху Л., Сверчков С.Е., Шульман И.Л., Дианов Е.М.* Влияние примесей переменной валентности на формирование висмутовых оптических центров в силикатном стекле // *Квантовая электроника*. 2012. Т. 42. № 10. С. 940–942.
5. *Li J., Liao L., Chu Y., Liu P., Li H., Peng J., Dai N.* Effect of cerium oxide and niobium oxide addition on absorption and emission properties of bismuth doped silicate glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 2016. V. 431. P. 159–163.
6. *Barbi S., Mugoni C., Montorsi M., Affatigato M., Gatto C., Siligardi C.* Structural and optical properties of cerium oxide doped barium bismuth borate glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 2018. V. 499. P. 183–188.
7. *Dianov E.M.* Nature of Bi-related near IR active centers in glasses: state of the art and first reliable results // *Laser. Phys. Lett.* 2015. V. 12. Article 095106. 6 p.
8. *Гирсова М.А., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Арсентьев М.Ю., Дикая Л.Ф., Семенова Е.А.* Фазовый состав и оптические свойства композиционных материалов, легированных бромидом серебра и ионами Ce^{3+} или Er^{3+} // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2020. № 5. С. 920–925.
9. Пат. 2605711 Российская Федерация, МПК-2006.01 С 09 К 11/08, С 09 К 11/74, С 03 С 4/12; МПК-2011.01 В 82 Y 40/00. Способ изготовления люминесцентного висмутсодержащего кварцеидного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук. – № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36. – 17 с.
10. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ. Справочник. М.: Дрофа, 2008, 685 с.
11. *Fan X., Su L., Ren G., Jiang X., Xing H., Hu J., Tang H., Li H., Zheng L., Qian X., Feng H.* Influence of thermal treatment on the near-infrared broadband luminescence of Bi:CsI crystals // *Optical Materials Express*. 2013. V. 3. P. 400–406.
12. *Zhou S., Jiang N., Zhu B., Yang H., Ye S., Lakshminarayana G., Hao J., Qiu J.* Multifunctional Bismuth-Doped Nanoporous Silica Glass: From Blue-Green, Orange, Red, and White Light Sources to Ultra-Broadband Infrared Amplifiers // *Advanced Functional Materials*. 2008. V. 18. № 9. P. 1407–1413.
13. *Paje S.E., Garcia M.A., Villegas M.A., Llopis J.* Cerium doped soda-lime-silicate glasses: effects of silver ion-exchange on optical properties // *Optical Materials*. 2001. V. 17. P. 459–469.
14. *Marzouk M.A., ElBatal F.H., Morsi R.M.M.* Optical and FTIR Absorption Spectra of CeO_2 – Doped Cadmium Borate Glasses and Effects of Gamma Irradiation // *Silicon*. 2017. V. 9. P. 105–110. <https://doi.org/10.1007/s12633-015-9400-x>
15. *Hamstra M.A., Folkerts H.F., Blasse G.* Red bismuth emission in alkaline-earth-metal sulfates // *J. Mater. Chem.* 1994. Vol. 4. № 8. P. 1349–1350.
16. *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. № 3. P. 185–198.
17. *Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н.* Спектрально-люминесцентные свойства нанокompозитных материалов на основе пористых силикатных стекол, легированных бромидом серебра и меди // *Физика и химия стекла*. 2020. Т. 46. № 6. С. 560–573.
18. *Zhou S., Lei W., Jiang N., Hao J., Wu E., Zeng H., Qiu J.* Space-selective control of luminescence inside the Bi-doped mesoporous silica glass by a femtosecond laser // *J. Materials Chemistry*. 2009. V. 19. P. 4603–4608.
19. *Malchukova E., Alizot B.* Tunable luminescence from Ce-doped aluminoborosilicate glasses // *J. Rare Earths*. 2014. V. 32. № 3. P. 217–220.
20. *Ansari A.A., Kaushik A.* Synthesis and optical properties of nanostructured $Ce(OH)_4$ // *J. Semiconductors*. 2010. V. 31. № 3. P. 033001/1–033001/4.
21. *Gaft M., Reisfeld R., Panczer G., Boulon G., Saraidarov T., Erlich S.* The luminescence of Bi, Ag and Cu in natural and synthetic barite $BaSO_4$ // *Optical Materials*. 2001. V. 16. № 1–2. P. 279–290.
22. *Abo-Naf S.M., Abdel-Hameed S.A.M., Fayad A.M., Marzouk M.A., Hamdy Y.M.* Photoluminescence behavior of $MO_3-B_2O_3-CeO_2-Bi_2O_3$ (M = Mo or W) glasses and their counterparts nanoglass-ceramics // *Ceramics International*. 2018. V. 44. № 17. P. 21800–21809.
23. *Husung R.D., Doremus R.H.* The infrared transmission spectra of four silicate glasses before and after exposure to water // *J. Materials Research*. 1990. V. 5. № 10. P. 2209–2217. <https://doi.org/10.1557/jmr.1990.2209>

24. *Hammad A.H., Abdelghany A.M., ElBatal H.A.* Thermal, Structural, and Morphological Investigations of Modified Bismuth Silicate Glass-Ceramics // *Silicon*. 2017. V. 9. № 2. P. 239–248.
25. *Dult M., Kundu R.S., Berwal N., Punia R., Kishore N.* Manganese modified structural and optical properties of bismuth silicate glasses // *J. Molecular Structure*. 2015. V. 1089. P. 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.02.025>
26. *Kundu R.S., Dult M., Punia R., Parmar R., Kishore N.* Titanium induced structural modifications in bismuth silicate glasses // *J. Molecular Structure*. 2014. V. 1063. P. 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.01.057>
27. *Ardelean I., Rusu D.* Structural investigations of some Bi₂O₃ based glasses // *J. Optoelectronics and Advanced Materials*. 2008. V. 10. № 1. P. 66–73.