

По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием “Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ Vi/Y НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

© 2022 г. М. А. Гирсова¹, *, Г. Ф. Головина¹, И. Н. Анфимова¹,
Л. Н. Куриленко¹, Т. В. Антропова¹

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

**e-mail: girsovama@yandex.ru*

Поступила в редакцию 21.04.2022 г.

После доработки 03.06.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Синтезированы композиционные материалы (КМ) на основе матриц из высококремнеземных нанопористых стекол, активированных ионами висмута и иттрия. Проведено исследование спектрально-оптических свойств (пропускание, оптическая плотность) и характеристик оптического поглощения (энергия Урбаха) КМ в зависимости от соотношения введенного висмута и иттрия (массовое соотношение нитратов в растворе Vi/Y от 1 : 1 до 10 : 1) и температуры тепловой обработки КМ (от 50 до 870°C). Методом оптической спектроскопии выявлено, что висмут в композициях находится в различных формах: сферические коллоидные частицы висмута, Vi^{3+} , Vi^{2+} , Vi^+ ионы; Vi_5^{3+} поликатионы, димеры висмута. Установлено, что с ростом температуры тепловой обработки КМ происходит увеличение энергии Урбаха. Выявлено, что увеличение содержания иттрия в КМ (при прочих равных условиях) приводит к исчезновению либо появлению дополнительных полос поглощения в диапазоне 395–740 нм, связанных с висмутом, который находится в различных формах (сферические коллоидные частицы висмута, Vi^{3+} , Vi^{2+} , Vi^+ ионы; Vi_5^{3+} поликатионы, димеры висмута). Методом ближней ИК спектроскопии у композитов идентифицированы колебания, характерные для колебаний решетки в Y_2O_3 , для поглощения Vi^+ ионов, Vi^0 и димеров висмута Vi_2^+ .

Ключевые слова: висмутсодержащие композиционные материалы, иттрий, оптическая спектроскопия, энергодисперсионная спектроскопия, ближняя инфракрасная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132665122600145

ВВЕДЕНИЕ

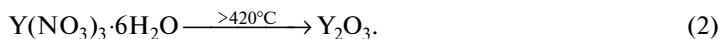
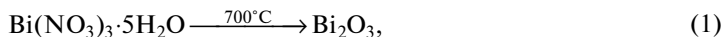
Известно, что увеличение концентрации оксида иттрия в висмутсодержащих стеклах приводит к снижению интенсивности полос поглощения, связанных с висмутом в разных степенях окисления (ионы, димеры) [1]. Оптические свойства (пропускание/поглощение в UV-VIS-NIR диапазоне спектра, показатель преломления) и энергия Урбаха висмутсодержащих стекол, активированных ионами иттрия, чувствитель-

ны к его концентрации [2–5]. Изучение влияния концентрации иттрия (в пересчете на оксид Y_2O_3) на изменение валентного состояния висмута в висмутосодержащих стеклах представляет интерес в связи с изменением спектрально-оптических свойств материала в UV-VIS-NIR диапазоне спектра [1–5]. В настоящей работе проведено исследование синтезированных на основе пористого стекла композиционных материалов, активированных ионами висмута и иттрия, методами оптической спектроскопии, включая ближнюю ИК область, и энергодисперсионной спектроскопии в зависимости от содержания и соотношения введенных висмута и иттрия в материале.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются композиционные материалы (КМ) на основе высококремнеземных нанопористых стекол (НПС), активированные ионами висмута и иттрия, в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин (размером $5-25 \times 5-15 \times 1.5 \pm 0.15$ мм). По данным химического анализа состав базовых НПС-матриц (средний диаметр пор в диапазоне 3–5 нм, пористость ~ 30%) (по анализу, мас. %): $0.30Na_2O$, $3.14V_2O_5$, $0.11Al_2O_3$, $96.45SiO_2$ [6]. Образцы КМ получены при комнатной температуре в подкисленных 0.5 М водно-солевых растворах пентагидрата нитрата висмута в присутствии гексагидрата нитрата иттрия (массовое соотношение нитратов в растворе Bi/Y от 1 : 1 до 10 : 1) в течение 72 ч. Обозначение синтезированных образцов в зависимости от соотношения нитратов в растворе: Bi/Y , $10Bi/Y$ – в соответствии с концентрацией пропитывающих растворов. При приготовлении растворов для синтеза композиционных материалов использовали реактивы: висмут азотнокислый $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (“ч. д. а.”, 99.5%), 6-водный нитрат иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (“х. ч.”, 99.3%). Все образцы КМ были высушены при $50^\circ C$ в течение 60 мин. Затем серия образцов КМ была подвергнута тепловой обработке (по специально разработанным режимам [7]) при температурах T от 50 до $870^\circ C$ (на воздухе) с изотермическими выдержками в течение 15–120 мин. Внешний вид образцов КМ показан на рис. 1. Видно, что образцы КМ Bi/Y при $50^\circ C$ имеют розово-оранжевую окраску из-за высокой концентрации введенного нитрата иттрия. При понижении концентрации введенного нитрата иттрия (серия образцов КМ $10Bi/Y$) и повышении температуры тепловой обработки ($\geq 470^\circ C$) образцы КМ становятся прозрачными и неокрашенными.

Согласно справочным данным¹ при термоллизе азотнокислых солей висмута и иттрия происходят следующие химические превращения:



В синтезированных образцах КМ, термообработанных при $650^\circ C$, методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCE 3000 (Thermo Fisher Scientific) было определено содержание висмута и натрия, которое в пересчете на оксиды составило, мас. %: (0.34–0.43) Na_2O , (1.37–1.51) Bi_2O_3 . Стандартное квадратичное отклонение составляло 0.2–0.6%.

Элементный состав композитов изучен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Измерены линейные профили концентрации элементов с шагом 20–25 мкм. Измерения проводились на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500, оборудованном 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,

¹ Лидин Р.А. Константы неорганических веществ: справочник / Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. М.: Дрофа, 2008. с. 685. С. 86, 188.

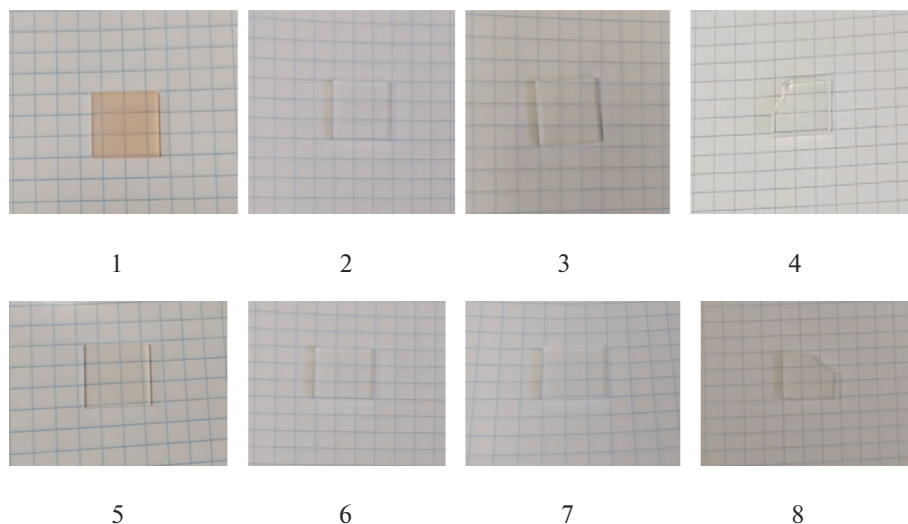


Рис. 1. Внешний вид КМ в зависимости от их состава и тепловой обработки: КМ Bi/Y (1–4), КМ 10Bi/Y (5–8). Тепловая обработка КМ (температура, длительность изотермической выдержки): при 50°С в течение 60 мин (1, 5); при 470°С в течение 60 мин (2, 6); при 650°С в течение 120 мин (3, 7); при 870°С в течение 15 мин (4, 8).

полировали и напыляли углеродом. Измерения проводили на плоскопараллельных пластинах толщиной 1.50 ± 0.15 мм.

Исследования КМ методом оптической спектроскопии проведены на спектрофотометре СФ-2000 (наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм). Исследованы спектральные зависимости оптической плотности КМ в спектральном диапазоне 250–1100 нм.

Исследования КМ методом ближней ИК спектроскопии выполнены с помощью спектрофотометра ФСМ-2211 (“ИНФРАСПЕК”, Россия) со спектральным разрешением 2 см^{-1} . Исследования КМ методами оптической спектроскопии и ближней ИК спектроскопии проводили на образцах толщиной 1.50 ± 0.15 мм при комнатной температуре.

Для оценки энергии Урбаха E_u применяли подход, описанный в литературе (см., например, [8, 9]), заключающийся в проведении аппроксимации зависимости области фундаментального поглощения синтезированных КМ в соответствии с правилом Урбаха [10]. Энергию Урбаха E_u определяли в координатах $(\ln(\alpha) - h\nu)$ [11], используя экспоненциальную зависимость коэффициентов поглощения α от энергии фотона $h\nu$ [8, 12]:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu/E_u), \quad (3)$$

где α_0 – константа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ЭДС были исследованы КМ в зависимости от их состава (в присутствии или без иттрия) при одинаковых условиях синтеза и температурно-временных режимах их спекания (на примере термообработки при 650°С). На рис. 2 представлены концентрационные профили элементов по толщине образцов КМ и характерные спектры элементного состава центральной части образцов КМ. Следует отметить, что

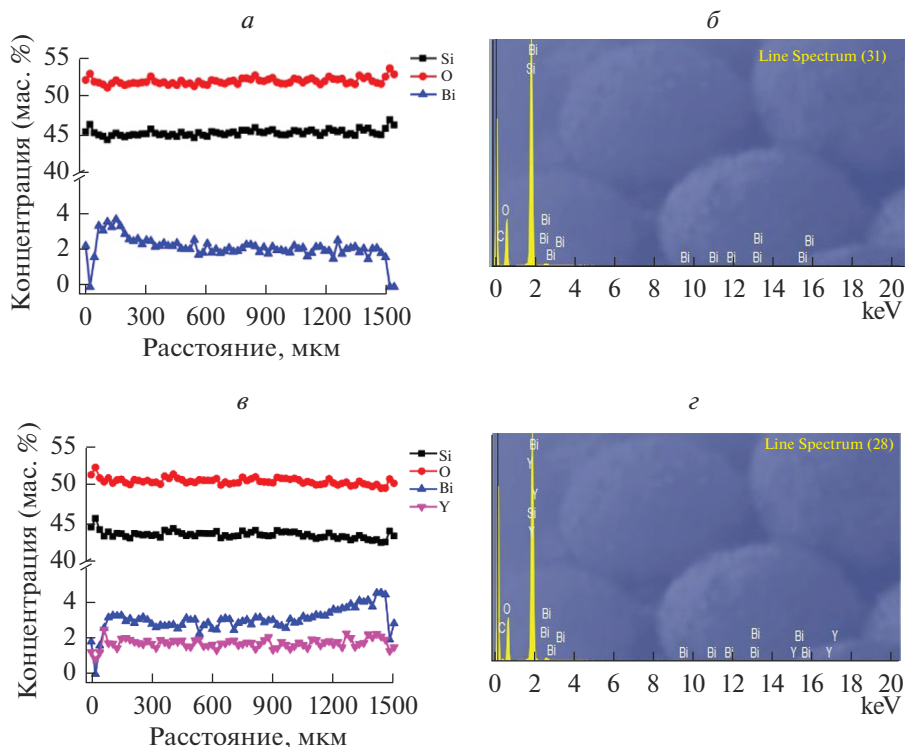


Рис. 2. Концентрационные профили элементов по толщине образцов и характерные спектры элементного состава (центральной части) образцов КМ при 650°C в течение 120 мин (по данным ЭДС). КМ без иттрия (*a*, *б*), КМ *Bi/Y* (*в*, *з*).

концентрация натрия, алюминия была нулевой, а бор и азот методом ЭДС не определяются. Из рис. 2*a* видно, что в пластине КМ без иттрия, содержащего 1.31 мас. % Bi_2O_3 , распределение кислорода и кремния практически равномерно по всей глубине образца, в отличие от висмута, концентрация которого в поверхностном слое пластины снижена до нуля. При введении иттрия в образцы КМ концентрационные профили основных элементов (Si, O) по толщине образцов не изменяются (рис. 2*в*). Висмут в образцах распределен также неравномерно по толщине образцов, а иттрий, напротив, достаточно равномерно, за исключением поверхностного слоя образцов (~100 мкм) (рис. 2*в*). На характерных спектрах элементного состава центральной части образцов КМ (рис. 2*б*, *з*) были обнаружены пики, соответствующие основным компонентам (сильные пики – Si, O), слабые и сильные пики висмута в интервале энергий ~1.5–3.2 кэВ, слабые и сильные пики иттрия – ~1.5–2.0 и ~15.0–17.0 кэВ. Схожие данные по положению пиков иттрия были обнаружены для Y_2O_3 при исследовании компози-тов оксид графена/оксид иттрия, полученных методом химического осаждения [13].

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 концентраций каждого элемента (в мас. %).

На рис. 3 представлены спектральные зависимости оптической плотности (диапазон 380–900 нм) КМ в зависимости от концентрации введенного иттрия (при одинаковом содержании висмута в КМ) и от температурно-временного режима спекания

Таблица 1. Элементный анализ образцов КМ по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Образцы КМ	Пределы обнаружения, мас. % (среднее значение, мас. %)			
	Si	O	Bi	Y
КМ-650	44.29–46.81 (45.17 ± 0.29)	50.87–53.34 (51.71 ± 0.33)	0.00–3.72 (2.14 ± 0.33)	–
КМ-650 (Bi/Y)	42.60–45.72 (43.62 ± 0.24)	49.63–52.31 (50.52 ± 0.31)	0.00–4.56 (3.04 ± 0.27)	0.83–2.49 (1.73 ± 0.30)

КМ. Выявлены полосы, связанные с присутствием висмутовых активных центров в разной степени окисления.

Полосы поглощения при 395 нм (Bi/Y, 650°C) и 397 нм (10Bi/Y, 470°C) являются характерными для Bi^{3+} ионов (электронный переход $^1D_2 \rightarrow ^3P_2$), Bi_5^{3+} поликатионов, димеров висмута и сферических коллоидных частиц висмута [14–17]. Появление дополнительной слабой полосы при 440 нм (Bi/Y, 870°C) может быть связано с формированием Bi_5^{3+} поликатионов и Bi^+ ионов с электронным переходом $^3P_0 \rightarrow ^1D_2$ [15, 18]. С повышением температуры тепловой обработки КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y происходит смещение полос поглощения от 470 до 490 нм, которые характерны для Bi^{2+} ионов с электронным переходом $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}(2)$ и Bi^+ ионов с электронным переходом $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$ [18–20]. Положение полос остается неизменным с повышением концентрации иттрия. Полосы при 470 и 473 нм (КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y; при 470, 650°C) могут быть связаны с димерами висмута и Bi^0 (электронный переход $^4S_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$), а при 487 и 490 нм (КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y; при 870°C) – с Bi^0 (электронный переход $^4S_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$) [17, 20, 21]. Наблюдаемые полосы при 560–564 нм (электронный переход $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}(1)$) возможно связаны с поглощением изолированных Bi^{2+} центров [19]. Слабая полоса при 515 нм (КМ 10Bi/Y; при 650 °C) может быть связана с Bi^+ ионами (электронный переход $^3P_0 \rightarrow ^1D_2$), с Bi^0 (электронный переход $^4S_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$) и с формированием Bi_5^{3+} поликатионов [15, 22, 23]. Полосы при 690–694 нм возможно относятся к Bi^+ ионам (электронный переход $^3P_0 \rightarrow ^3P_2$) [20, 22]. Полосы при 737 и 740 нм могут быть связаны с Bi_5^{3+} поликатионами, димерами висмута и Bi^+ ионам (электронный переход $^3P_0 \rightarrow ^3P_1$) [15, 17, 24]. Полоса при 662 нм (КМ 10Bi/Y; при 470°C) может относиться к Bi^+ ионам [15]. Наличие полос при 530 и 535 нм возможно связано с электронным переходом $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$, а при 598 и 637 нм с электронным переходом $^3P_0 \rightarrow ^1D_2$, которые являются характерными для Bi^+ ионов [23].

Полосы поглощения при 662 нм (~1.87 eV), 530 нм (~2.34 eV), 535 нм (~2.32 eV) могут быть связаны с кислородом и его вакансиями в Y_2O_3 [25]. Полосы при 480 и 482 нм (КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y; при 50°C) могут быть связаны с F^- центрами в $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [26, 27].

Из рис. 3 видно, что с ростом концентрации оксида иттрия в КМ (при одинаковом содержании висмута в композитах Bi/Y и 10Bi/Y) при низких температурах тепловой обработки КМ ($\leq 470^\circ\text{C}$) происходит исчезновение полос или снижение интенсивно-

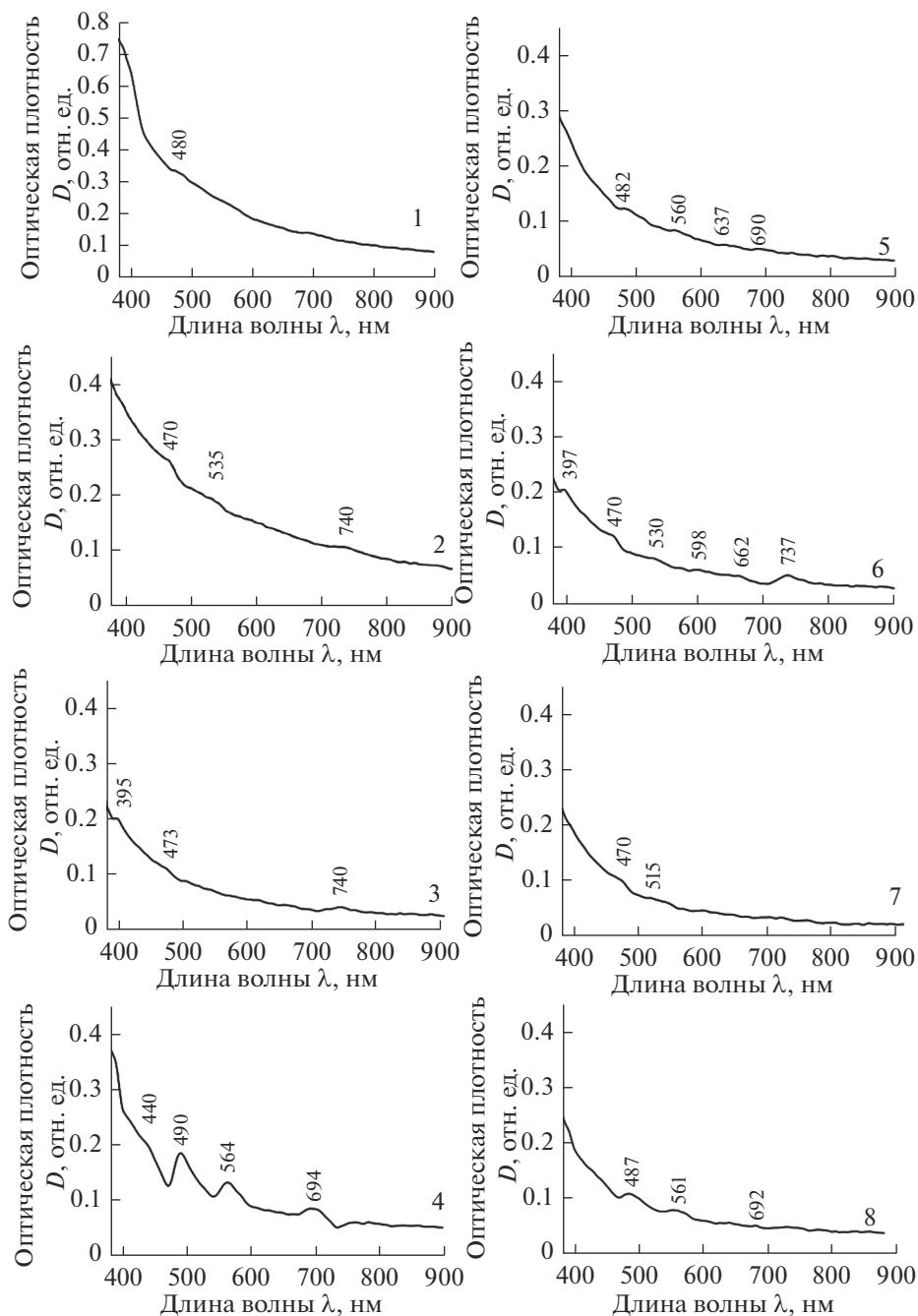


Рис. 3. Спектры оптической плотности синтезированных композиционных материалов в зависимости от температуры их тепловой обработки и состава: КМ Bi/Y (1–4), КМ 10Bi/Y (5–8). Тепловая обработка КМ (температура, длительность изотермической выдержки): при 50°C в течение 60 мин (1, 5); при 470°C в течение 60 мин (2, 6); при 650°C в течение 120 мин (3, 7); при 870°C в течение 15 мин (4, 8).

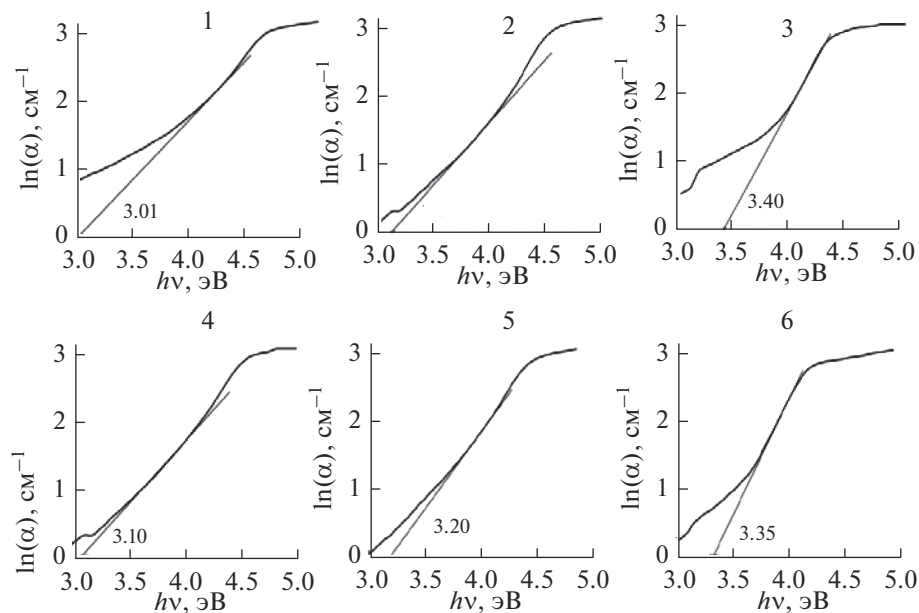


Рис. 4. Зависимости логарифма коэффициента поглощения от энергии фотона для КМ с разным соотношением Bi/Y: КМ Bi/Y (1–3), КМ 10Bi/Y (4–6). Тепловая обработка КМ (температура, длительность изотермической выдержки): при 470°С в течение 60 мин (1, 4); при 650°С в течение 120 мин (2, 5); при 870°С в течение 15 мин (3, 6).

сти полос поглощения, связанных с ионами висмута в разных степенях окисления (Bi^{3+} , Bi^{2+} , Bi^{+}).

На рис. 4 представлены энергетические кривые изменения логарифма коэффициента поглощения синтезированных КМ в зависимости от их состава и тепловой обработки.

Видно, что с ростом температуры тепловой обработки (от 470 до 870°С) КМ происходит увеличение энергии Урбаха E_u от 3.01 до 3.40 эВ для КМ Bi/Y и от 3.10 до 3.35 эВ для КМ 10Bi/Y соответственно. Следует отметить, что с увеличением концентрации оксида иттрия в композитах наблюдается незначительное увеличение энергии Урбаха у КМ, термообработанных при 470 и 650°С, а у КМ, подвергнутых тепловой обработке при 870°С, напротив, наблюдается небольшое снижение E_u .

На рис. 5–8 представлены ИК спектры пропускания КМ, активированных ионами иттрия, в зависимости от их состава (КМ Bi/Y, КМ 10Bi/Y) и температуры тепловой обработки (50–870°С) в разных спектральных областях (11000–9000) и (9000–4000) см^{-1} .

На рис. 5 и 6 приведены результаты в области частот 9000–4000 см^{-1} . Видно, что у большинства образцов КМ обнаружены полосы при 7332–7320, 7161–7072, 6893–6859, 5631–5555, 5279–5237, 4533–4508 см^{-1} . Полосы в области 7332–7320 и 7161–7072 см^{-1} связаны с обертоном валентного колебания свободных ОН групп $2\nu(\text{OH})$ и Si–ОН групп $\nu(\text{Si}-\text{OH})$ [28, 29]. Полосы при 6893–6859 см^{-1} относятся к поглощению гидроксильных групп $2\nu(\text{OH})$ и сочетанию деформационных и валентных колебаний воды ($\delta + \nu$) H_2O [28, 29]. Полосы при 5631–5555 см^{-1} могут быть связаны с сочетанием деформационных и валентных колебаний воды ($\delta + \nu$) H_2O [29].

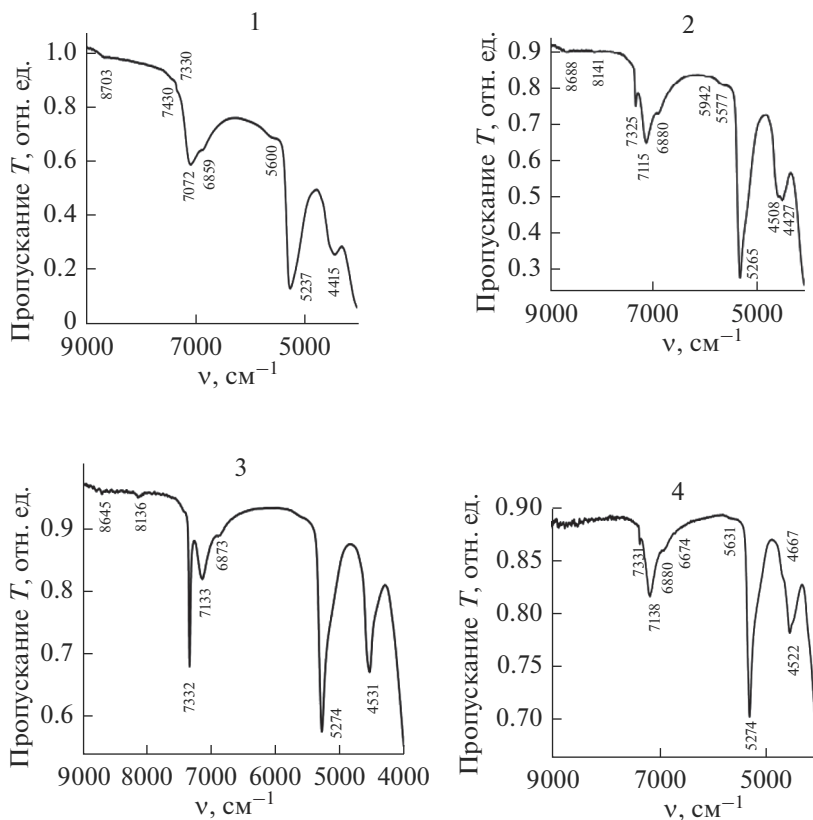


Рис. 5. ИК-спектры пропускания (9000–4000 см⁻¹) КМ Bi/Y в зависимости от режима тепловой обработки. Тепловая обработка КМ (температура, длительность изотермической выдержки): при 50°C в течение 60 мин (1); при 470°C в течение 60 мин (2); при 650°C в течение 120 мин (3); при 870°C в течение 15 мин (4).

Составные полосы поглощения при 5279–5237 см⁻¹ приписывают сочетанию деформационных и валентных колебаний воды ($\delta + \nu$) H₂O и гидроксильных групп ($\delta + \nu$) OH [28, 29]. Полосы поглощения при 4533–4508 см⁻¹ возможно связаны с валентными колебаниями OH ν (OH) и Na–OH групп ν (Na–OH), с деформационными колебаниями Si–OH групп δ (Si–OH) [28–30].

У КМ Bi/Y (при 50, 470, 650°C) и КМ 10Bi/Y (при 50 и 470°C) обнаружены слабые полосы поглощения при 8706–8645 см⁻¹ (~1149–1157 нм), которые могут быть обусловлены сочетанием обертонов валентных колебаний OH групп ($2\nu_3 + 2\nu_1$) OH [31]. Составные полосы при 8141–8103 см⁻¹ (~1228–1234 нм) (КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y; при 470 и 650°C) могут быть связаны с сочетанием первого обертона валентных колебаний свободных OH групп на поверхности пористого стекла и валентных колебаний Si–O и связей $2\nu(\text{OH}_{\text{CB}}) + \nu$ (Si–O), а также с сочетанием валентных колебаний OH групп ($2\nu_3 + \nu_1$) OH [31, 32]. Полосы при 7450 см⁻¹ (~1342 нм) и 7430 см⁻¹ (~1346 нм), наблюдаемые у высушенных КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y при 50°C, скорее всего, относятся к обертонам валентного колебания OH групп ($2\nu_3$) OH [31].

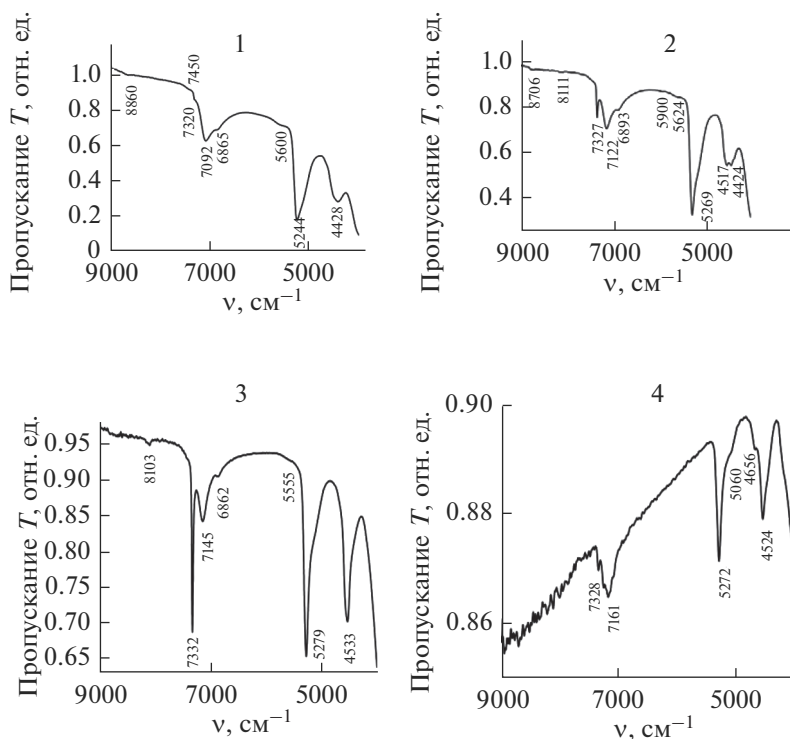


Рис. 6. ИК-спектры пропускания ($9000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) КМ 10Bi/Y в зависимости от режима тепловой обработки. Тепловая обработка КМ (температура, длительность изотермической выдержки): при 50°C в течение 60 мин (1); при 470°C в течение 60 мин (2); при 650°C в течение 120 мин (3); при 870°C в течение 15 мин (4).

У КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y при 870°C наблюдаются полосы при 6674, 4667 и 5060, 4656 см^{-1} соответственно. Полоса при 6674 см^{-1} ($\sim 1498\text{ нм}$) может быть связана с обертоном ассиметричных валентных колебаний OH групп $\nu_{\text{as}}(\text{OH})$ [33]. Полоса при 5060 см^{-1} может быть приписана сочетанию валентных и деформационных колебаний воды ($\delta + \nu$) (H_2O) [27]. Полосы при 4667 и 4656 см^{-1} возможно относятся к валентным колебаниям гидроксильных групп $\nu(\text{OH})$, Si–O–Si связей $\nu_3(\text{Si–O–Si})$, $\text{B}^{\text{III}}\text{–OH}$ групп, где бор находится в тройной координации [28, 34].

У КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y при 470°C наблюдаются полосы при 5942 см^{-1} ($\sim 1683\text{ нм}$) и 5900 см^{-1} ($\sim 1695\text{ нм}$) соответственно, которые могут относиться к поглощению Bi^+ ионов [35]. У КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y при 50 и 470°C обнаружены полосы в области 4428–4415 см^{-1} ($\sim 2258\text{--}2265\text{ нм}$), которые, возможно, связаны с деформационными колебаниями Si–OH групп ($\delta(\text{Si–OH})$), валентными колебаниями OH групп ($\nu(\text{OH})$), и возможно с поглощением Bi^+ ионов (переход $^3P_0 \rightarrow ^3P_1$) и димеров висмута Bi_2^+ [28, 35, 36].

В другом диапазоне частот 11000–9000 см^{-1} (рис. 7 и 8) у большинства образцов КМ обнаружены полосы в областях 10753–10739 см^{-1} ($\sim 930\text{--}931\text{ нм}$), 10563–10547 см^{-1} ($\sim 947\text{--}948\text{ нм}$) и 10484–10437 см^{-1} ($\sim 954\text{--}958\text{ нм}$), которые могут быть приписаны ко второму обертону валентных колебаний свободных групп OH, к поглощению Bi^+

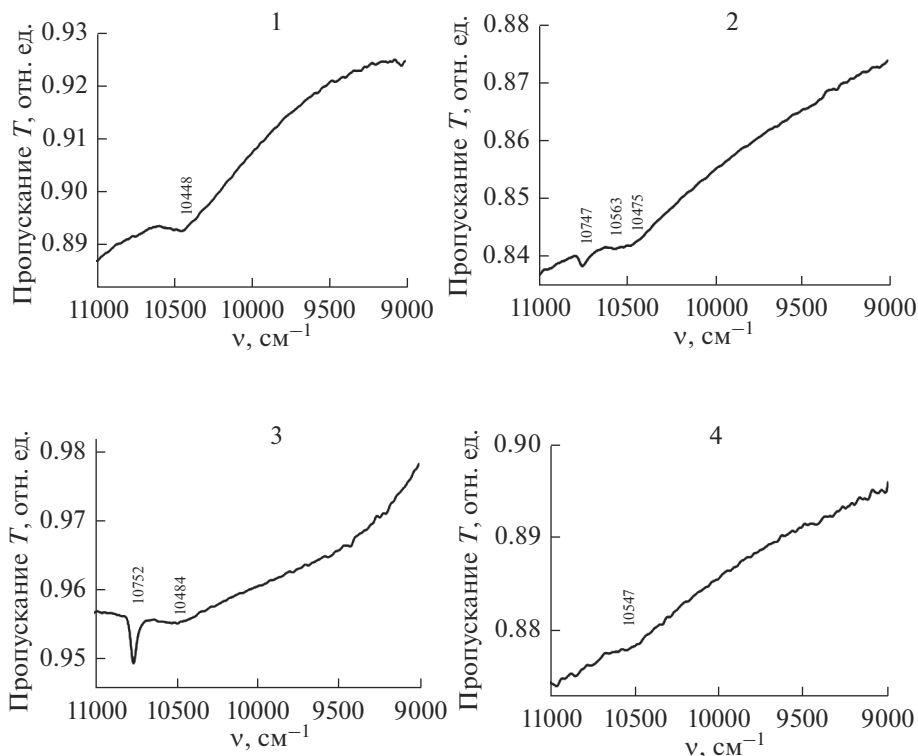


Рис. 7. ИК-спектры пропускания ($11000\text{--}9000\text{ см}^{-1}$) КМ Bi/Y в зависимости от режима тепловой обработки. Тепловая обработка КМ (температура, длительность изотермической выдержки): при 50°C в течение 60 мин (1); при 470°C в течение 60 мин (2); при 650°C в течение 120 мин (3); при 870°C в течение 15 мин (4).

ионов (электронный переход ${}^3P_0 \rightarrow {}^3P_1$) и Bi^0 (электронный переход ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}(1)$) [24, 31, 32, 36]. В спектре КМ 10Bi/Y , термообработанного при 870°C , наблюдается перегиб при 9655 см^{-1} ($\sim 1036\text{ нм}$), который может относиться к поглощению Bi^+ ионов (электронный переход ${}^3P_0 \rightarrow {}^3P_1$) и Bi^0 (электронный переход ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}(1)$) [24, 31, 32, 36]. Полосы при $10484\text{--}10475$ (термообработка при $470\text{--}870^\circ\text{C}$) и 9655 см^{-1} (при 870°C) могут быть связаны с колебанием решетки в Y_2O_3 [37].

Следует отметить, что изменение температурно-временного режима тепловой обработки КМ приводит к изменению их спектральных свойств. Это проявляется в исчезновении или смещении полос, ответственных за поглощение гидроксильных групп и колебания воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезированы композиционные материалы на основе матриц из высококремнеземных нанопористых стекол с соотношением нитратов Bi и Y в растворе, равным $1 : 1$ и $10 : 1$. Композиционные материалы подвергнуты тепловой обработке при температуре, изменяющейся в интервале от 50 до 870°C .

Проведено исследование спектрально-оптических свойств композитов методами оптической и ближней инфракрасной спектроскопии в зависимости от соотношения

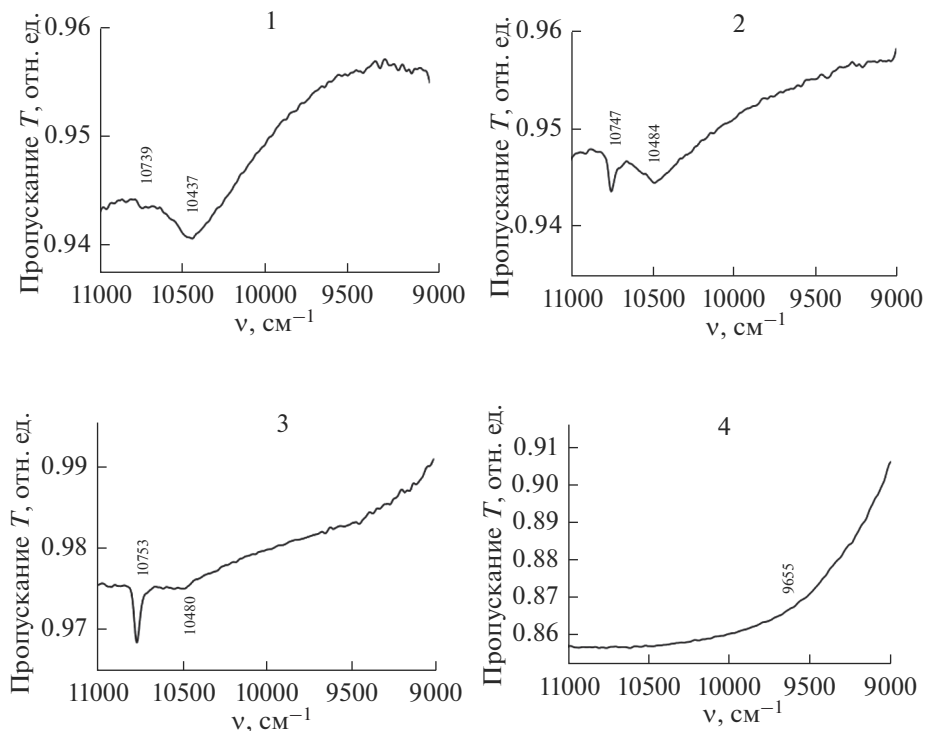


Рис. 8. ИК-спектры пропускания ($11000\text{--}9000\text{ см}^{-1}$) КМ $10\text{Bi}/\text{Y}$ в зависимости от режима тепловой обработки. Тепловая обработка КМ (температура, длительность изотермической выдержки): при 50°C в течение 60 мин (1); при 470°C в течение 60 мин (2); при 650°C в течение 120 мин (3); при 870°C в течение 15 мин (4).

содержания введенного висмута и иттрия и температурно-временных режимов тепловой обработки композитов.

Установлено, что висмут в синтезированных композитах находится в разных формах в зависимости от их состава и режима тепловой обработки.

Тепловая обработка КМ приводит к формированию Bi^{2+} и Bi^+ ионов, а в случае низкотемпературной обработки ($\leq 470^\circ\text{C}$) и Bi_5^{3+} поликатионов, димеров висмута Bi_2^+ . На спектрах большинства синтезированных композитов, включая образцы с высокотемпературной обработкой (870°C) помимо полос, связанных с поглощением Bi^+ ионов, наблюдаются полосы, обусловленные присутствием Bi^0 . Обнаружены полосы, которые могут быть связаны с кислородными вакансиями в Y_2O_3 (при 470°C) и с колебанием решетки в Y_2O_3 (при $470\text{--}870^\circ\text{C}$).

Показано, что с ростом температуры тепловой обработки (от 470 до 870°C) КМ происходит увеличение энергии Урбаха E_u от 3.01 до 3.40 эВ для КМ Bi/Y и от 3.10 до 3.35 эВ для КМ $10\text{Bi}/\text{Y}$ соответственно. Установлено, что повышение концентрации иттрия в композитах приводит к незначительному увеличению энергии Урбаха у КМ при 870°C (от 3.35 до 3.40 эВ). Напротив, при 470 и 650°C у серий КМ Bi/Y по сравнению с КМ $10\text{Bi}/\text{Y}$ наблюдается небольшое снижение E_u .

Отмечено, что изменение концентрации иттрия в КМ (при прочих равных условиях) приводит к исчезновению либо появлению полос в диапазоне при $395\text{--}740$ нм,

связанных висмутом, который находится в различных формах (сферические коллоидные частицы висмута, Bi^{3+} , Bi^{2+} , Bi^+ ионы; Bi_5^{3+} поликатионы, димеры висмута, а также появлению полосы при 662 нм (кислород и его вакансии в Y_2O_3).

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено, что висмут в композитах КМ Bi/Y (на примере термообработки при 650°C) распределен неравномерно по толщине образцов, а иттрий, напротив, достаточно равномерно, за исключением поверхностного слоя образцов.

Авторы признательны А.В. Антонову (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) за исследование композитов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № АААА-А19-119022290087-1 и № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hughes M.A., Suzuki T., Ohishi Y. Compositional optimization of bismuth-doped yttria–alumina–silica glass // *Optical Materials*. 2009. V. 32. P. 368–373.
2. Sadddek Y.B., Aly K., Abbady Gh., Afify N., Shaaban KH. S., Dahshan A. Optical and structural evaluation of bismuth alumina-borate glasses doped with different amounts of (Y_2O_3) // *J. Non-Crystalline Solids*. 2016. V. 454. P. 13–18.
3. Shaaban M.H., Ali A.A. Density, Electrical and Optical Properties of Yttrium-Containing Tellurium Bismuth Borate Glasses // *J. Electronic Materials*. 2014. V. 43. P. 4023–4032.
4. Shaaban Kh.S., Al-Baradi A.M., Wahab E.A.A. The Impact of Y_2O_3 on Physical and Optical Characteristics, Polarizability, Optical Basicity, and Dispersion Parameters of B_2O_3 – SiO_2 – Bi_2O_3 – TiO_2 Glasses // *Silicon*. 2022. V. 14. P. 5057–5065.
5. 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 // *J. Rare Earths*. 2012. V. 30. № 5. P. 418–421.
6. 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.
7. Патент 2605711. Способ изготовления люминесцентного висмутсодержащего кварцоидного 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 Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36. 17 с.
8. Kaur G., Kumar M., Arora A., Pandey O.P., Singh K. Influence of Y_2O_3 on structural and optical properties of SiO_2 – BaO – ZnO – $x\text{B}_2\text{O}_3$ – $(10-x)\text{Y}_2\text{O}_3$ glasses and glass ceramics // *J. Non-Crystalline Solids*. 2011. V. 357. P. 858–863.
9. Федюнин Ф.Д., Снасский Д.А. Правило Урбаха и оценка ширины запрещенной зоны в молибдатах // *Физика твердого тела*. 2020. Т. 62. № 8. С. 1179–1186. [Fedyunin F.D., Spassky D.A. Urbach Rule and Estimation of the Energy Gap width in Molybdates // *Physics of the Solid State*. 2020. V. 62. № 8. P. 1325–1332].
10. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids // *Physical Review J. Archive*. 1953. V. 92. № 5. P. 1324–1324.
11. Wood D.L., Tauc J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors // *Physical Review B*. 1972. V. 5. № 8. P. 3144–3151.
12. Mergen O.B., Arda E. Determination of Optical Band Gap Energies of CS/MWCNT Bio-nanocomposites by Tauc and ASF Methods // *Synthetic Metals*. 2020. V. 269. P. 116539/1–116539/9.
13. Shanmugapriya T., Balavijayalakshmi J. Role of graphene oxide/yttrium oxide nanocomposites as a cathode material for natural dye-sensitized solar cell applications // *Asia-Pacific J. Chemical Engineering*. 2021. V. 16. № 2, article e2598. P. 1–12.
14. 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 $\text{Bi}:\text{CsI}$ crystals // *Optical Materials Express*. 2013. V. 3. № 3. P. 400–406.
15. Romanov A.N., Fattakhova Z.T., Veber A.A., Usovich O.V., Haula E.V., Korchak V.N., Tsvetkov V.B., Trusov L.A., Kazin P.E., Sulimov V.B. On the origin of near-IR luminescence in Bi-doped materials(II). Subvalent monocation Bi^{2+} and cluster Bi_5^{3+} luminescence in $\text{AlCl}_3/\text{ZnCl}_2/\text{BiCl}_3$ chloride glass // *Opt. Express*. 2012. V. 20. № 7. P. 7212–7220.
16. Романов А.Н., Хаула Е.В., Корчак В.Н. Образование и оптические свойства ИК фотолюминесцентных центров в алюмофосфатном стекле, содержащем висмут // *Квантовая электроника*. 2020. Т. 50. № 10. С. 910–916.

17. Sokolov V.O., Plotnichenko V.G., Dianov E.M. Origin of broadband near-infrared luminescence in bismuth-doped glasses // *Optics Letters*. 2008. V. 33. № 13. P. 1488–1490.
18. 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.
19. Hamstra M.A., Folkerts H.F., Blasse G. Red Bismuth Emission in Alkaline-earth-metal Sulfates // *J. Mater. Chem.* 1994. V. 4. № 8. P. 1349–1350.
20. Li X., Cao J., Wang L., Peng M. Predictable tendency of Bi NIR emission in Bi-doped magnesium aluminosilicate laser glasses // *J. American Ceramic Society*. 2018. V. 101. P. 1159–1168.
21. Zhang J., Han L., Guan Z., Jia B., Peng Z., Guan X., Yan B., Peng G.-D., Lu P. Electronic and Luminescence Characteristics of Interstitial Bi⁰ Atom in Bismuth-Doped Silica Optical Fiber // *J. Luminescence*. 2019. V. 207. P. 346–350.
22. Xu Z., Yan J., Xu C., Zhang H., Chen G., Liu X., Qiu J. Effect of SiO₂ on optical properties of bismuth-doped B₂O₃–GeO₂–SiO₂ glasses // *Applied Physics B*. 2018. V. 124, article 178. P. 1–7.
23. Sun H.-T., Hosokawa A., Miwa Y., Shimaoka F., Fujii M., Mizuhata M., Hayashi S., Deki S. Strong Ultra-Broadband Near-Infrared Photoluminescence from Bismuth-Embedded Zeolites and Their Derivatives // *Advanced Materials*. 2009. V. 21. P. 3694–3698.
24. Peng M., Zollfrank C., Wondraczek L. Origin of broad NIR photoluminescence in bismuthate glass and Bi-doped glasses at room temperature // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. V. 21, article 285106. P. 1–6.
25. Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., Chundong L., Utebekov T.A. Absorption Band of Y₂O₃ Micro- and Nanopowders Induced by Proton and Electron Bombardment // *J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2017. V. 11. № 4. P. 827–831.
26. Pujats A., Springis M. The F-type centres in YAG crystals // *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*. 2001. V. 155. P. 65–69.
27. Зоренко Ю.В., Волошиновский А.С., Констанкевич И.В. Люминесценция F⁺ и F-центров в YAlO₃ // *Оптика и спектроскопия*. 2004. Т. 96. № 4. С. 591–596. [Zorenko Yu.V., Voloshinovskiy A.S., Konstantkevich I.V. Luminescence of F⁺ and F Centers in YAlO₃ // *Optics and Spectroscopy*. 2004. V. 96. № 4. P. 532–537].
28. Gavrilko 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. № 1. P. 23–32.
29. Davis K.M., Tomozawa M. An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 1996. V. 201. P. 177–198.
30. Zotov N., Keppler H. The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses // *American Mineralogist*. 1998. V. 83. № 7–8. P. 823–834.
31. Humbach O., Fabian H., Grzesik U., Haken U., Heitmann W. Analysis of OH absorption bands in synthetic silica // *J. Non-Crystalline Solids*. 1996. V. 203. P. 19–26.
32. Никитин В.А., Сидоров А.Н., Карякин А.В. Исследование адсорбции обычной и тяжелой воды на микропористом стекле по инфракрасным спектрам поглощения // *Журн. физической химии*. 1956. Т. 30. Вып. 1. С. 117–128.
33. Klopogge J.T., Schuiling R.D., Ding Z., Hickey L., Wharton D., Frost R.L. Vibrational spectroscopic study of syngenite formed during the treatment of liquid manure with sulphuric acid // *Vibrational Spectroscopy*. 2002. V. 28. P. 209–221.
34. Bauer U., Behrens H., Fechtelkord M., Reinsch S., Deubener J. Water- and boron speciation in hydrous soda-lime-borate glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 2015. V. 423–424. P. 58–67.
35. Sokolov V.O., Plotnichenko V.G., Dianov E.M. Centers of near-IR luminescence in bismuth-doped TlCl and CsI crystals // *Optics Express*. 2013. V. 21. № 8. P. 9324–9332.
36. Plotnichenko V.G., Philippovskiy D.V., Sokolov V.O., Golovanov V.F., Polyakova G.V., Lisitsky I.S., Dianov E.M. Infrared luminescence in bismuth-doped AgCl crystals // *Optics Letters*. 2013. V. 38. № 16. P. 2965–2968.
37. Nigara Y. Measurement of the Optical Constants of Yttrium Oxide // *Japanese J. Applied Physics*. 1968. V. 7. № 4. P. 404–408.