

На правах рукописи



Серкина Ксения Сергеевна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВИСМУТГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ,
ИЗЛУЧАЮЩИХ В БЛИЖНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ**

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025 год

Работа выполнена на кафедре химии и технологии кристаллов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: **Степанова Ирина Владимировна**,
кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры химии и технологии
кристаллов ФГБОУ ВО «Российский химико-
технологический университет имени
Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: **Тайдаков Илья Викторович**,
доктор химических наук, и.о. заведующего
лабораторией, высококвалифицированный
ведущий научный сотрудник Лаборатории
«Молекулярная спектроскопия
люминесцентных материалов»
«Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Физический институт им.
П.Н. Лебедева Российской академии наук»

Ушаков Сергей Николаевич,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник Лаборатории
«Фианит» Отдела нанотехнологий Научного
центра лазерных материалов и технологий
ФГБУН ФИЦ «Институт общей физики им.
А.М. Прохорова Российской академии наук»

Ведущая организация **Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина»**

Защита состоится «18» декабря 2025 года в 13 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 99.2.159.02 на базе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева и Южно-Российского государственного политехнического университета имени М.И. Платова по адресу: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, конференц-зал (ауд. 443).

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева и на сайте <https://diss.muctr.ru/author/1156/> и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 99.2.159.02
доктор химических наук, профессор



О.Б. Петрова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Современные промышленные производства стекол базируются преимущественно на крупнотоннажных энергоемких технологиях для обеспечения рентабельности. В случае разработки технологии миниатюрных изделий электроники и фотоники на основе стекол стоимость процесса разработки может существенно превосходить прибыль от продажи конечных изделий. Однако, потребность в специализированных изделиях необходима для обеспечения технологического суверенитета страны, поэтому данные разработки финансируются из средств государственного бюджета Российской Федерации и не подразумевают извлечение прибыли. В связи с этим крупные предприятия как стекольной, так и электронной промышленности не проявляют интереса к подобным разработкам.

Миниатюрные изделия в виде сенсоров, оптических волокон, лазерных элементов, модуляторов находят широкое применение в современном приборостроении, медицине, телекоммуникациях. Также малые количества люминесцентных материалов используются при создании открытых и скрытых маркировок изделий повышенной ценности для их сохранности, учета и защиты от фальсификации.

Висмутгерманатные стекла являются перспективной активной средой для лазеров с перестраиваемой частотой генерации в ближнем ИК-диапазоне благодаря наличию широкополосной люминесценции в области 1000–1500 нм, источником которой являются висмутовые активные центры (ВАЦ). Широкополосная люминесценция ВАЦ покрывает всю ближнюю ИК-область, включая диапазоны О-, С- и L-связей. Уникальные свойства стекол, легированных висмутом, открыты сравнительно недавно, однако до сих пор природа ВАЦ является предметом научных дискуссий. Общепринятая модель висмутовых активных центров представляет собой наноразмерный кластер из висмута в низкой степени окисления ($<+3$) и кислородной вакансии в сетке стекла. Особенность строения ВАЦ обуславливает их сильную чувствительность к составу стекла, условиям синтеза и отжига стекла, что дает возможность регулировать люминесцентные характеристики стекол.

С точки зрения прикладного применения весьма интересны оптические волокна с висмутовыми люминесцентными центрами в материале сердцевины. В ряде публикаций для многокомпонентных стеклянных волокон, легированных висмутом, было получено оптическое усиление в области 1,3 мкм, которое используют в оптических усилителях городских сетей связи. Также одним из перспективных применений висмутовых люминесцентных материалов является медицина. Спектральный диапазон 570–590 нм (вторая гармоника волоконного висмутового лазера) используют в офтальмологии и дерматологии, а широкополосная люминесценция в ближней ИК-области может применяться для источника света в

оптической когерентной томографии.

Уширение рабочего спектрального диапазона люминесценции висмутсодержащих стекол может быть достигнуто путем введения редкоземельных ионов, например, ионов эрбия, тулия и иттербия. Ключевыми критериями выбора легирующих ионов являются: наличие люминесценции в ближней ИК-области на границах собственной люминесценции висмутовых активных центров, возможность эффективного возбуждения соответствующих переходов излучением, используемым для возбуждения ВАЦ, а также потенциальное взаимодействие между редкоземельными ионами и висмутовыми центрами. Ионы Er^{3+} и Tm^{3+} обладают полосами возбуждения, совпадающими с полосами возбуждения ВАЦ, и проявляют люминесценцию в области длинноволнового края спектра излучения ВАЦ. В то же время ионы Yb^{3+} могут оказывать восстановительное влияние на матрицу и демонстрируют люминесценцию в области коротковолнового края люминесценции ВАЦ.

В связи с этим в диссертационной работе была поставлена цель – создание люминесцентных материалов с контролируемой широкой полосой излучения в ближнем ИК-диапазоне на основе стекол в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

Для достижения заявленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать физико-химические и спектрально-люминесцентные свойства стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ в диапазоне концентраций 5–50 мол.% Bi_2O_3 . Определить состав с наиболее интенсивной люминесценцией висмутовых активных центров (ВАЦ) в ближнем ИК-диапазоне.

2. Определить оптимальный щелочной модификатор и состав стекла с наиболее интенсивной люминесценцией ВАЦ в ближнем ИК-диапазоне в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--R}_2\text{O}$, где $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$. Установить взаимосвязь между структурными и спектрально-люминесцентными характеристиками исследуемых стекол.

3. Исследовать спектрально-люминесцентные характеристики стекол систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--R}'_2\text{O}$ ($\text{R}' =$ выбранный оптимальный щелочной катион), легированных редкоземельными ионами или парами редкоземельных ионов в различных концентрациях.

4. Проанализировать энергетическое взаимодействие ВАЦ и редкоземельных ионов в $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--R}'_2\text{O}$ ($\text{R}' =$ выбранный оптимальный щелочной катион) стеклах, обладающих широкополосной люминесценцией в ближнем ИК-диапазоне.

Научная новизна работы:

1. Впервые синтезированы и исследованы ИК-люминесцентные стекла в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ в диапазоне концентраций 1–10 мол.% Bi_2O_3 и 3–10 мол.% Na_2O . Установлено влияние Bi_2O_3 и Na_2O на структурные, физико-химические и спектрально-люминесцентные свойства синтезированных стекол. Выявлено оптимальное мольное соотношение $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:Na}_2\text{O} = 2\text{:}1$ в шихте для получения интенсивной люминесценции ВАЦ.

2. Впервые синтезированы и исследованы стекла мольного состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2$ и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$, легированные РЗИ (Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+}) или солегированные парами РЗИ ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$). Показана возможность управления БИК-люминесценцией в диапазоне 900–2200 нм путем введения в стекло состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2$ модификатора и РЗИ.

3. Установлены оптимальные концентрации редкоземельных оксидов и оптимальная длина волны возбуждения для получения одновременной интенсивной люминесценции ВАЦ и РЗИ в ближнем ИК-диапазоне: $0,1\text{Er}_2\text{O}_3/0,2\text{Yb}_2\text{O}_3$ ($\lambda^{\text{возб}}=785$ нм), $0,025\text{Tm}_2\text{O}_3/0,05\text{Yb}_2\text{O}_3$ ($\lambda^{\text{возб}}=520$ нм), $0,01\text{Tm}_2\text{O}_3/0,02\text{Er}_2\text{O}_3$ ($\lambda^{\text{возб}}=808$ нм).

Теоретическая значимость и практическая ценность работы

1. Получены данные справочного характера о физико-химических свойствах синтезированных стекол на основе систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--R}_2\text{O}$, где $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$.

2. Предложены диаграммы энергетических уровней ВАЦ, рассчитанные по спектрально-люминесцентным характеристикам синтезированных стекол. Построенные диаграммы позволяют интерпретировать процессы переноса энергии между ВАЦ и РЗИ в легированных Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 стеклах.

3. Предложена концепция управления люминесценцией стекол в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ путем модифицирования Na_2O и подбора концентраций РЗИ для потенциального применения в качестве активной среды ближнего ИК-диапазона (900–2200 нм).

4. Синтезированные стекла системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$, легированные $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, нашли применение в качестве термолюминесцентных материалов, излучающих на длине волны 1560 нм, при возбуждении длиной волны 850 нм.

5. Синтезированные материалы и полученные справочные данные используются в учебном процессе на кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Объекты и методики исследований

Объектами исследования были стекла систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$, легированные РЗИ (Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+}) или парами РЗИ ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$). Данные материалы были охарактеризованы с помощью современных методов спектрально-абсорбционного анализа (UNICO 2800, Unico Corp.; JASCO V-770, Jasco

Inc.), спектрофлуориметрии (NIR Quest QE65000, Ocean Optics; IFS 125HR, Bruker), ИК-Фурье спектроскопии (Tensor 28, Bruker), спектроскопии КРС (QEPro, Ocean Insight), сканирующей электронной микроскопии (VEGA-3 LMU, Tescan Orsay Holding), энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (INCA ENERGY 3D MAX, Oxford Instruments), термического анализа (STA 3000, XiangYi Instruments), микроскопии и рефрактометрии (Альтами ПОЛАР-3, Альтами; МИН-8, ЛОМО; МЕГЕОН 72022, МЕГЕОН; Metricon 2010, Metricon).

Положения, выносимые на защиту:

1. Интенсивная люминесценция в ближнем ИК-диапазоне стекол системы Bi_2O_3 – GeO_2 – Na_2O достигается при мольном соотношении $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O} = 2:1$ в шихте при возбуждении в диапазоне 785–808 нм.
2. Солегиrowание стекол мольного состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3$ – 85GeO_2 – $5\text{Na}_2\text{O}$ парами редкоземельных ионов и подбор возбуждающего излучения позволяет получить сверхширокие полосы люминесценции, располагающиеся в диапазоне 900–1650 нм при солегиrowании $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, в диапазоне 1100–2200 нм для $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ и в диапазоне 900–2200 нм для $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Достоверность результатов

Результаты, вошедшие в диссертационную работу, получены на основании исследований, проведенных с помощью взаимодополняющих современных методов анализа: спектрально-абсорбционного, спектрально-люминесцентного, ИК-спектроскопии, спектроскопии КР, оптических и термических. Научные положения и выводы, сформулированные автором, теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены.

Реализация результатов работы

Актуальность исследований физических и спектральных свойств висмутгерманатных стекол, излучающих в ближнем ИК-диапазоне спектра, составляющих основную часть диссертационной работы, подтверждается тем, что результаты исследований включены в отчетные материалы по исполнению Государственного задания «Функциональные материалы для электроники и фотоники на основе высокочистых химических веществ с контролируемой дефектной структурой на атомарном уровне» РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках гранта FSSM-2025-0006.

Личный вклад

Основные результаты, изложенные в диссертации, были получены автором самостоятельно: постановка задач исследований, проведение экспериментальной работы по синтезу стекол и исследованию их свойств, интерпретация и анализ полученных результатов, формулировка выводов с дальнейшей подготовкой

публикаций по результатам выполненных работ. Часть экспериментов по исследованию спектрально-люминесцентных характеристик синтезированных стекол выполнена в соавторстве.

Апробация результатов

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и научных школах:

- 19th, 20th International Conferences “Laser Optics” St. Peterburg, 2022, 2024 г.г.;
- 19-я, 20-я Международные научные конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», Саранск, 2022, 2024 г.г.;
- XXVIII, XXIX, XXX Международные научные конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 2022, 2023, 2024 г.г.;
- XVII, XVIII, XIX, XX Международные Конгрессы молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ», Москва, 2021, 2022, 2023, 2024 г.г.;
- XX Молодежная научная конференция ИХС РАН «Функциональные Материалы: Синтез, Свойства, Применение», посвященная 135-летию со дня рождения академика Ильи Васильевича Гребенщикова, Санкт-Петербург, 2022 г.;
- 19-я, 20-я Международные молодежные конференции по люминесценции и лазерной физике (ЛЛФ-2023), Иркутск, 2023, 2025 г.г.;
- XXIV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–24), посвященная 100-летию со дня рождения Е.А. Турова, Екатеринбург, 2025 г.

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликованы 30 печатных работ, из них 5 работ, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science, в том числе 2 статьи в журналах из перечня, рекомендованного ВАК.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

В соответствии с паспортом специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов в диссертационной работе рассмотрены проблемы и решены задачи, связанные с разработкой научных основ, физико-технологических и физико-химических принципов создания оксидных стеклянных материалов, научно-технические исследования и разработки в области технологии, измерения характеристик указанных материалов. В частности, в диссертационной работе:

- разработаны составы стеклянных материалов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$, проявляющих широкополосную люминесценцию в ближней ИК-области (направление исследований п.1);

- исследованы спектральные характеристики легированных РЗИ (Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+}) или парами РЗИ ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$) стекол систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ (направление исследований п.3);
- исследованы физические и функциональные характеристики новых стеклянных материалов в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ (направление исследований п.3).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы и 2 приложений. Общий объем диссертации – 169 страниц, включая 116 рисунков, 20 таблиц и библиографию, содержащую 156 наименований.

Благодарности

Автор выражает благодарность младшему научному сотруднику лаборатории функциональных материалов и структур для фотоники и электроники РХТУ им. Д.И. Менделеева к.х.н. Руниной К.И., старшему научному сотруднику лаборатории технологий оптических материалов МГУ им. Н.П. Огарева к.х.н. Усламиной М.А., высококвалифицированному научному сотруднику лаборатории Молекулярной спектроскопии люминесцентных материалов ФИАН им. П.Н. Лебедева к.ф.-м.н. Метлину М.Т. и младшему научному сотруднику лаборатории Фурье-спектроскопии Института спектроскопии РАН Сектарову Э.С. за неоценимую помощь в выполнении инструментальных анализов. Автор также благодарит сотрудников и студентов кафедры химии и технологии кристаллов, проявивших активное участие в научной работе, результаты которой способствовали успешному выполнению диссертационной работы. Отдельную благодарность автор хотел бы выразить заведующему кафедрой химии и технологии кристаллов, профессору, д.х.н. Аветисову И.Х. и профессору кафедры химии и технологии кристаллов, д.х.н. Петровой О.Б. за доброжелательное отношение, понимание и готовность оказать содействие на каждом этапе подготовки диссертации.

Особую благодарность и искреннюю признательность автор выражает своему научному руководителю, доценту кафедры химии и технологии кристаллов, к.х.н. Степановой Ирине Владимировне за проявленную заботу, внимание и веру, которые помогали преодолевать трудности и придавали силы двигаться вперед.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведено обоснование актуальности исследований, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, изложена ее научная новизна, теоретическая значимость и практическая ценность, описаны объекты и методики исследований, указаны положения, выносимые на защиту, подтверждена

достоверность результатов и дана информация о реализации результатов работы и о личном вкладе автора, об апробации результатов, о публикациях по теме диссертации, о структуре и объеме диссертации, о соответствии содержания диссертации паспорту специальности.

В первой главе приведен обзор литературы, посвященный висмутсодержащим стеклам и влиянию различных добавок на их свойства.

Висмутовые стекла обладают рядом преимуществ, среди которых относительно низкие температуры плавления, высокие значения плотности и показателя преломления. Одним из важных преимуществ стекол, легированных висмутом, является наличие люминесценции в диапазоне 1100–1600 нм, которая охватывает весь спектральный диапазон оптических телекоммуникаций. Подобные спектральные свойства не наблюдались ни у какого оптического материала, легированного редкоземельными ионами (РЗИ), что дает легированным висмутом материалам огромное преимущество. Источником данного типа люминесценции являются висмутовые активные центры (ВАЦ), структура которых на сегодняшний день остается неясной. На основе множества исследований различных по составу стекол, легированных висмутом, сформулировано несколько гипотез, связывающих излучение в ближней ИК-области с Bi^{5+} , Bi -кластерами, Bi^+ , Bi-O , димерными ионами Bi_2 , Bi_2^- и Bi_2^{2-} , Bi^0 или точечными дефектами. Большинство экспериментальных спектральных данных хорошо укладываются в теорию, согласно которой ВАЦ – ион висмута в низком зарядовом состоянии в сочетании с кислородной вакансией и вторым катионом. Спектрально-люминесцентные свойства стекол, легированных висмутом, сильно зависят от типа матрицы и наличия модификаторов (алюминия, щелочных или щелочноземельных металлов).

Температура и время выдержки стекломассы оказывает влияние на поглощение и излучение висмутовых центров вследствие улетучивания оксида висмута. В связи с этим синтез висмутовых стекол желательно проводить при пониженной температуре и/или меньшем времени, для чего можно вводить щелочные модификаторы. Однако, добавление щелочного модификатора приводит к снижению интенсивности ближнего ИК-излучения, поэтому необходим подбор оптимальных соотношений компонентов стекол.

Редкоземельные ионы (РЗИ) в составе стеклянных матриц демонстрируют люминесценцию в ближней инфракрасной области спектра. ИК-люминесценция ионов эрбия, тулия, иттербия лежит на границах широкой полосы люминесценции ВАЦ, что дает потенциал для создания висмутовых материалов с расширенным диапазоном люминесценции.

Ионы Er^{3+} проявляют излучение в ближнем ИК-диапазоне с максимумом на 1,5 мкм и имеют относительно большое количество полос поглощения, что позволяет использовать множество источников накачки. В ряде работ были предложены стекла, совместно легированные ВАЦ и Er^{3+} , для покрытия окна передачи телекоммуникационных данных в диапазоне 1000–1700 нм.

Для ионов Tm^{3+} характерна люминесценция в диапазоне 1700–2200 нм, следовательно, добавление в висмутгерманатные стекла оксида тулия позволит расширить спектральный диапазон их люминесценции в длинноволновой области. Имеются сообщения о сверхширокополосной люминесценции в германатных стеклах, легированных висмутом и тулием при возбуждении с длиной волны ~ 800 нм.

Ионы Yb^{3+} демонстрируют большое поперечное сечение поглощения и широкую полосу поглощения между 800 и 1100 нм, а спектр излучения представлен широкой полосой в области 1000 нм. Интенсивность излучения висмутовых активных центров увеличивается в несколько раз в присутствии ионов иттербия.

В ряде работ также рассмотрено совместное легирование стекол редкоземельными ионами, обладающими люминесценцией в ближнем ИК-диапазоне, для уширения рабочего спектрального диапазона люминесценции.

Вторая глава посвящена описанию материалов, методики синтеза стекол и методов исследования, применяемых в данной работе.

В **третьей главе** приведены результаты исследований свойств стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ в диапазоне концентраций 5–50 мол.% Bi_2O_3 с шагом 5 мол.%. Структурные единицы в сетке стекла были охарактеризованы с помощью спектроскопии КРС и ИК-спектроскопии; обнаружено, что с увеличением содержания оксида висмута возрастает дефектность структуры стекла. Определены ключевые свойства синтезированных висмутгерманатных стекол: характеристические температуры, плотность и показатель преломления.

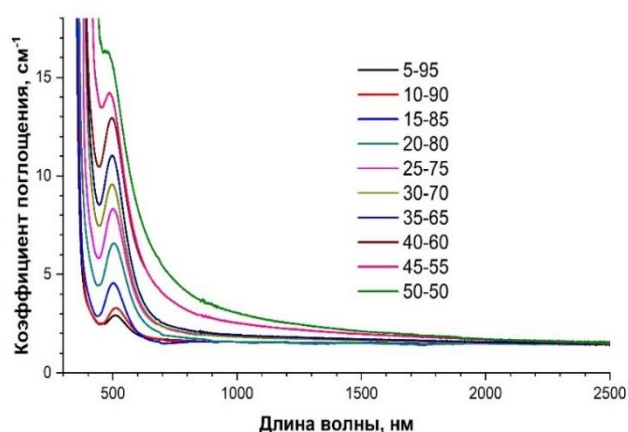


Рис. 1. Спектры поглощения стекол состава $x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}(100\text{-}x)\text{GeO}_2$, где $x=5\text{--}50$ мол.%

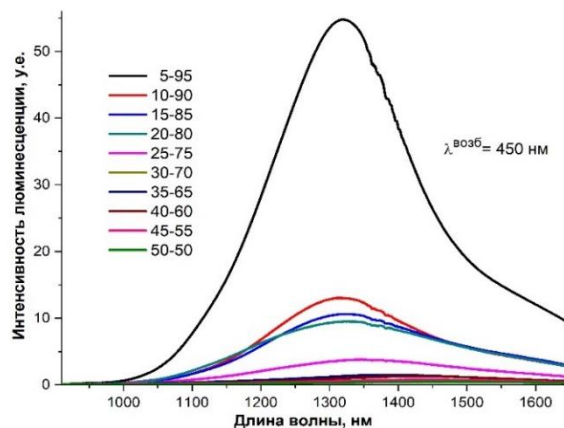


Рис. 2. Спектр люминесценции стекол состава $x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}(100\text{-}x)\text{GeO}_2$, где $x=5\text{--}50$ мол.% при $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм

Исследование спектрально-абсорбционных свойств стекол показало наличие висмутовых активных центров. Коэффициент поглощения в области 500 нм, обусловленный наличием ВАЦ, возрастал с увеличением количества оксида висмута в стеклах (рис. 1).

ИК-люминесценция висмутгерманатных стекол при $\lambda^{\text{возб}} = 450$ нм представляла собой широкую полосу в ближней ИК-области, интенсивность которой при увеличении содержания оксида висмута снижалась из-за концентрационного тушения (рис. 2).

Предположительно, в стеклах в процессе синтеза образовались висмутовые люминесцентные центры двух типов: $=\text{Bi}\cdots\text{Ge}\equiv$ и в меньшем количестве $=\text{Bi}\cdots\text{Bi}=$. Увеличение содержания Bi_2O_3 в стекле приводило к увеличению числа центров типа $=\text{Bi}\cdots\text{Bi}=$, что согласуется с данными структурного анализа – смещение полос колебаний в сторону низких частот с ростом содержания оксида висмута свидетельствует об увеличении длин связей $\text{Ge}-\text{O}$ и $\text{Bi}-\text{O}$, что способствует образованию центров $=\text{Bi}\cdots\text{Bi}=$ с меньшей длиной связи, чем у центров $=\text{Bi}\cdots\text{Ge}\equiv$.

Стекло состава $5\text{Bi}_2\text{O}_3-95\text{GeO}_2$, обладающее наибольшей интенсивностью люминесценции, имело плохое качество, что связано с большой вязкостью расплава при выбранных условиях синтеза. Кроме того, темно-красная окраска образцов способствовала их нагреву при возбуждении лазерным диодом. Последующая модификация стекол оксидами щелочных металлов в количестве до 5 мол.% привела к снижению температуры плавления шихты, что позволило получать менее вязкий расплав при выбранной температуре синтеза.

Висмутгерманатные стекла с переменным содержанием Bi_2O_3 (1–5 мол.%) модифицировали 5 мол.% R_2O ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). С ростом содержания оксида висмута в стеклах всех серий проявлялась розовая окраска, косвенно указывающая на увеличение количества ВАЦ.

Стекла литиевой серии при содержании 1–3 мол.% Bi_2O_3 были склонны к выпадению кристаллической фазы. Все расплавы обладали большой вязкостью, образцы имели включения пузырей в объеме ($d_{\text{пуз}} \approx 0,05$ мм).

Стекла натриевой серии обладали наилучшим качеством среди серий щелочно-висмутгерманатных стекол. С увеличением содержания оксида висмута вязкость расплава заметно уменьшалась из-за меньшей температуры плавления Bi_2O_3 по сравнению с GeO_2 . Дефекты стекол оптическими методами не обнаружены.

В стеклах калиевой серии содержались довольно крупные включения пузырей ($d_{\text{пуз}} \approx 0,1$ мм) вследствие большой вязкости расплава, связанной с высокой

температурой разложения исходного карбоната калия (1200 °С). Увеличение содержания Bi_2O_3 (до 5 мол.%) не повысило качество стекол.

Стекла рубидиевой и цезиевой серий имели удовлетворительное качество, но при этом для обеих серий характерно наличие сильных напряжений в стеклах, связанных с большим ионным радиусом ионов-модификаторов (Rb, Cs).

При возбуждениях 520 нм и 808 нм интенсивность фотолюминесценции (ФЛ) стекол возрастала с увеличением содержания Bi_2O_3 , и даже стекла с 5 мол.% Bi_2O_3 не демонстрировали концентрационного тушения люминесценции. Дополнительно была синтезирована серия стекол с содержанием Bi_2O_3 до 10 мол.%, среди которых наибольшей интенсивностью ИК-люминесценции ВАЦ обладало стекло, модифицированное Na_2O (рис. 3, 4).

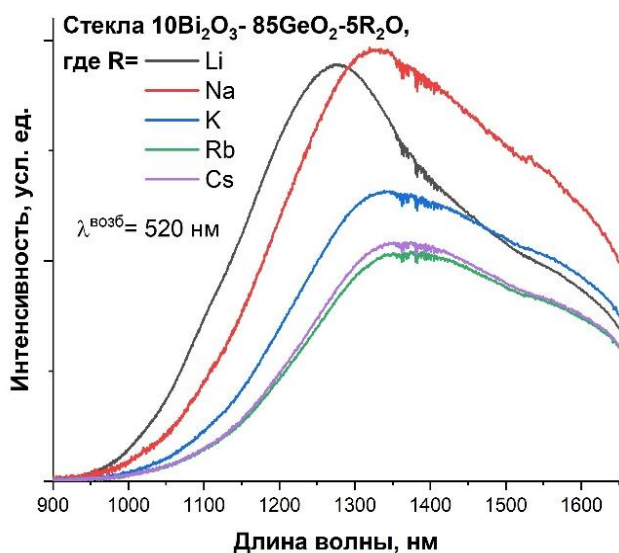


Рис. 3. Спектры ФЛ стекол $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{R}_2\text{O}$, где $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ при $\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм

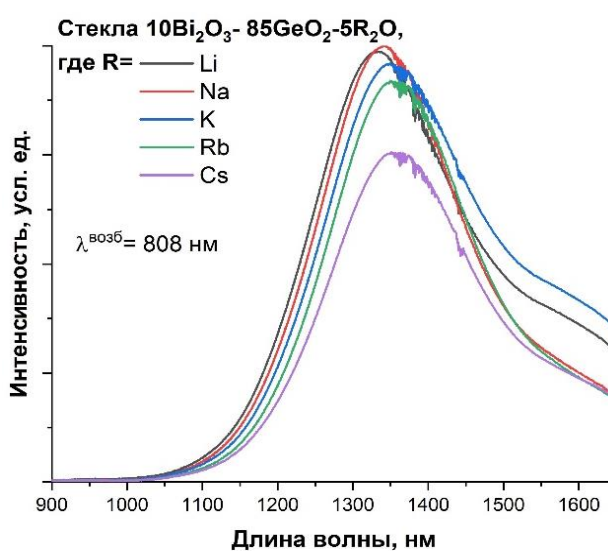


Рис. 4. Спектры ФЛ стекол $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{R}_2\text{O}$, где $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ при $\lambda_{\text{возб}} = 808$ нм

Было принято решение более детально изучить систему $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}\text{GeO}_2\text{--}\text{Na}_2\text{O}$ с целью выявления оптимального состава стекла, обладающего наилучшими люминесцентными характеристиками и хорошим оптическим качеством. Были изготовлены модифицированные оксидом натрия висмутгерманатные стекла с общей формулой состава: $x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}(100\text{--}x\text{--}y)\text{GeO}_2\text{--}y\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 1\text{--}10$ мол. %; $y = 3, 4, 5, 10$ мол.%). Интенсивность люминесценции стекол данной системы в области 1000–1500 нм зависела от содержания как натрия, так и висмута. В области сетки стекла, где существуют кислород-дефицитные висмутовые центры, оксид натрия нивелирует кислородную вакансию и изменяет взаимное расположение ионов германия и висмута. Это приводит к разрушению активных центров, вследствие чего интенсивность люминесценции ВАЦ уменьшается.

В серии с одинаковым содержанием Na_2O увеличение количества Bi_2O_3 приводит сначала к увеличению, а затем к снижению интенсивности ИК-люминесценции вследствие концентрационного тушения ВАЦ.

Обобщение результатов люминесценции по всем образцам системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ показало, что в исследуемых стеклах наиболее интенсивная люминесценция наблюдается при соотношении концентраций оксидов $\frac{c_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{c_{\text{Na}_2\text{O}}} = 2$, обозначенном пунктирной линией на рис 5. Снижение интенсивности люминесценции при других соотношениях $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ обусловлено двумя механизмами: 1) при $\frac{c_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{c_{\text{Na}_2\text{O}}} < 2$ количество висмутовых центров снижается вследствие привнесения кислорода за счет Na_2O ; 2) при $\frac{c_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{c_{\text{Na}_2\text{O}}} > 2$ начинается концентрационное тушение люминесценции ВАЦ.

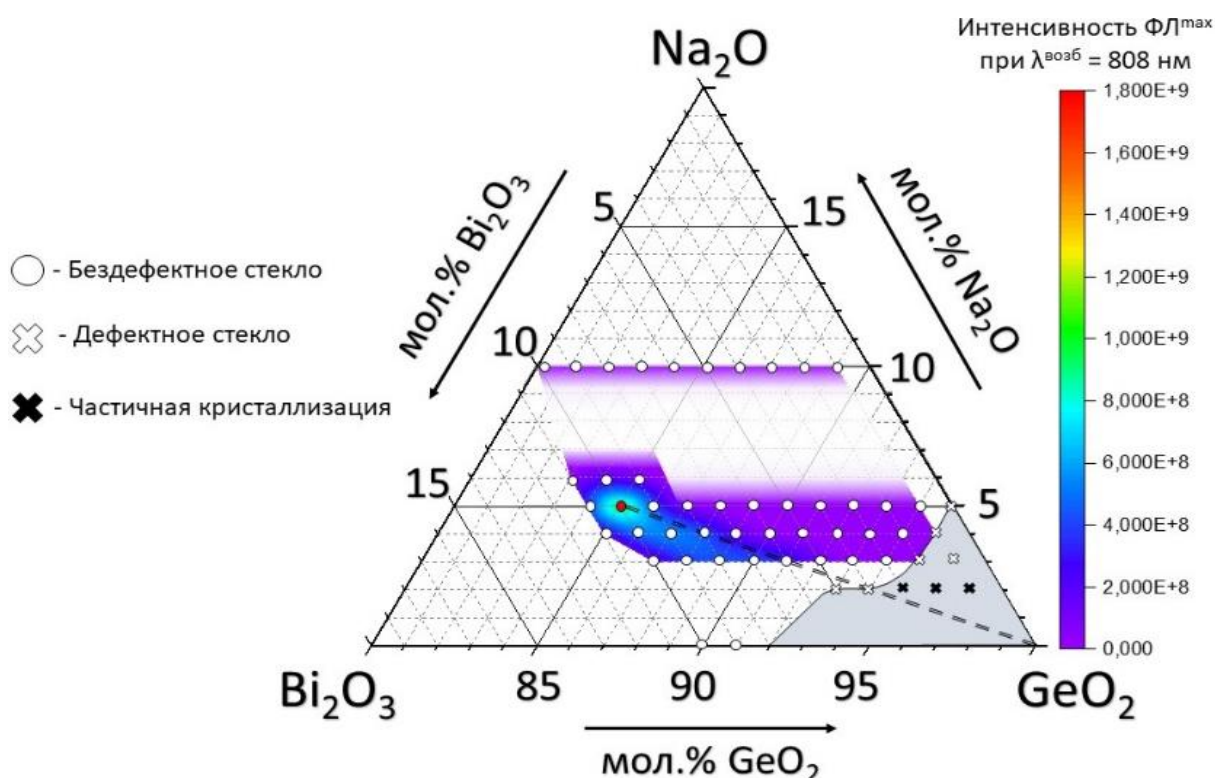


Рис. 5. Фрагмент треугольника Гиббса-Розебома с данными по люминесценции для исследованных составов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$. Серым цветом выделена область составов дефектных стекол или частично закристиализованных образцов

Выявлено, что образцы, содержащие 10 мол.% Bi_2O_3 и 5 мол.% Na_2O демонстрируют наибольшую интенсивность люминесценции среди стекол данной системы (рис. 5). Дополнительно были синтезированы близкие по составу стекла, содержащие 9–11 мол.% Bi_2O_3 и 4–6 мол.% Na_2O , исследование люминесцентных свойств которых подтвердило наличие наибольшей интенсивности люминесценции у

образцов состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$, выбранного в качестве матричного состава для дальнейших исследований.

На основании спектров поглощения и люминесценции, спектров возбуждения люминесценции и кинетики затухания люминесценции, полученных в диссертационной работе, предложены диаграммы энергетических уровней висмутовых активных центров стекла состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ (рис. 6).

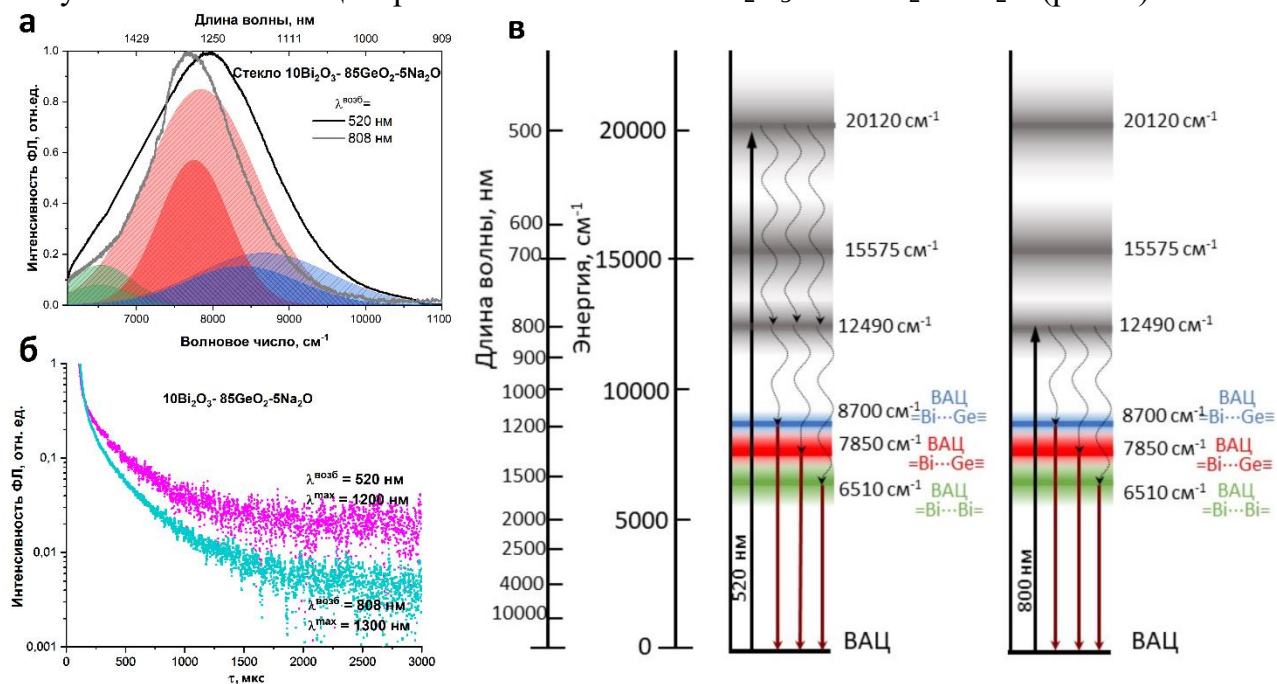


Рис. 6. Деконволюция на гауссовы компоненты спектров люминесценции (а), кинетика затухания люминесценции (б), диаграмма энергетических уровней (в) для стекла состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$

Предложенные диаграммы показывают, что длина волны возбуждения определяет, какие энергетические уровни ВАЦ участвуют в процессе люминесценции. Применение возбуждения с высокой энергией может способствовать возникновению дополнительных безызлучательных процессов, что снижает интенсивность люминесценции ВАЦ.

Легирование стеклянных матриц $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}90\text{GeO}_2$ ионами эрбия, тулия и иттербия проводили введением соответствующих оксидов в различных концентрациях.

Спектры люминесценции стекол, легированных оксидом эрбия, имели сильное различие в контурах: при $\lambda_{\text{возб}} = 520 \text{ нм}$ наблюдали только полосу на 1530 нм, соответствующую ионам Er^{3+} , люминесценция ВАЦ не наблюдалась. Изменение длины волны возбуждения на 785 нм привело к одновременному возбуждению ВАЦ и Er^{3+} , однако, увеличение содержания Er_2O_3 приводило к снижению люминесценции ВАЦ вследствие передачи части энергии возбуждения на Er^{3+} .

Введение малого количества оксида тулия повышало интенсивность люминесценции ВАЦ в ближней ИК-области, поскольку добавление Tm_2O_3 , вероятно, способствует росту концентрации ВАЦ. Однако, по мере роста концентрации оксида тулия интенсивность полосы ВАЦ снижалась, при одновременном существенном росте интенсивности полосы Tm^{3+} на 1800 нм. Наблюдаемое перераспределение полос может говорить о переносе энергии возбуждения от ВАЦ к Tm^{3+} . Исследование люминесцентных характеристик стекол, легированных тулием, показало возможность усиления люминесценции ВАЦ и уширения полосы ФЛ вплоть до 2200 нм за счёт проявления люминесценции ионов тулия.

Легирование оксидом иттербия привело к увеличению интенсивности поглощения в области 500 нм, связанному с ростом концентрации ВАЦ. Вероятно, увеличение концентрации ВАЦ вызвано конкурирующими окислительно-восстановительными процессами $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{2+}$ и $\text{Bi}^{3+} \leftrightarrow \text{Bi}^{2+} \leftrightarrow \text{Bi}^+ \leftrightarrow \text{Bi}^0$, протекающими в расплаве. Увеличение количества ВАЦ при росте степени легирования оксидом иттербия способствовало тушению люминесценции в висмутгерманатной матрице, в отличие от висмут-натрий-германатной матрицы, где происходило усиление люминесценции в диапазоне 1100–1600 нм. Несмотря на длины волн возбуждения 520 нм и 785 нм, не характерные для Yb^{3+} , на спектрах люминесценции присутствовала типичная полоса люминесценции ионов Yb^{3+} в области 980–1060 нм, интенсивность которой возрастает при увеличении содержания Yb_2O_3 в случае обеих матриц. Вероятно, возбуждение люминесценции Yb^{3+} происходило за счет переноса энергии возбуждения с ВАЦ.

Солегирование стекол Er^{3+} и Yb^{3+} дало дополнительное уширение полосы люминесценции ВАЦ благодаря проявлению люминесценции данных РЗИ, но только при $\lambda^{\text{возб}}=0,8$ мкм. Вероятно, при таком возбуждении ВАЦ частично передают энергию возбуждения на ионы Yb^{3+} .

Солегирование стекол Tm^{3+} и Er^{3+} позволило получить сплошное уширение полосы ИК-люминесценции. На основе анализа перераспределения интенсивностей полос РЗИ и ВАЦ высказано предположение о передаче энергии по следующим схемам: $\text{ВАЦ} \rightarrow \text{Er}^{3+}$, $\text{ВАЦ} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$. Поскольку интенсивность полосы ВАЦ уменьшается с ростом содержания редкоземельных оксидов, наиболее вероятен процесс обмена энергией между ВАЦ, ионами Tm^{3+} и Er^{3+} , при котором энергия от ВАЦ практически полностью передается на РЗИ.

Совместное легирование Tm^{3+} и Yb^{3+} позволило получить широкую полосу люминесценции для висмутовых стекол при $\lambda^{\text{возб}}=520$ нм. На коротковолновой границе люминесценции висмутовых активных центров проявляется полоса иттербия,

а на длинноволновой имеется широкая полоса ионов тулия. ВАЦ являются сенсбилизатором для Tm^{3+} и Yb^{3+} , что подтверждается уменьшением излучения ВАЦ с ростом содержания Tm_2O_3 и Yb_2O_3 . При длине волны возбуждения 808 нм стекла проявляют полосы люминесценции, связанные только с ВАЦ и ионами тулия. Ионы Tm^{3+} демонстрировали полосу на 1460 нм, соответствующую переходу $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, которая не наблюдалась при возбуждении 520 нм, что дополнительно уширяет полосу люминесценции висмутгерманатных стекол.

В зависимости от введенной пары РЗИ люминесценция получена в диапазонах: 900–1650 нм для $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, 1100–2200 нм для $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ и 900–2200 нм для $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (рис. 7).

На основе полученных спектров ФЛ предложены схемы энергетического взаимодействия ВАЦ и РЗИ.

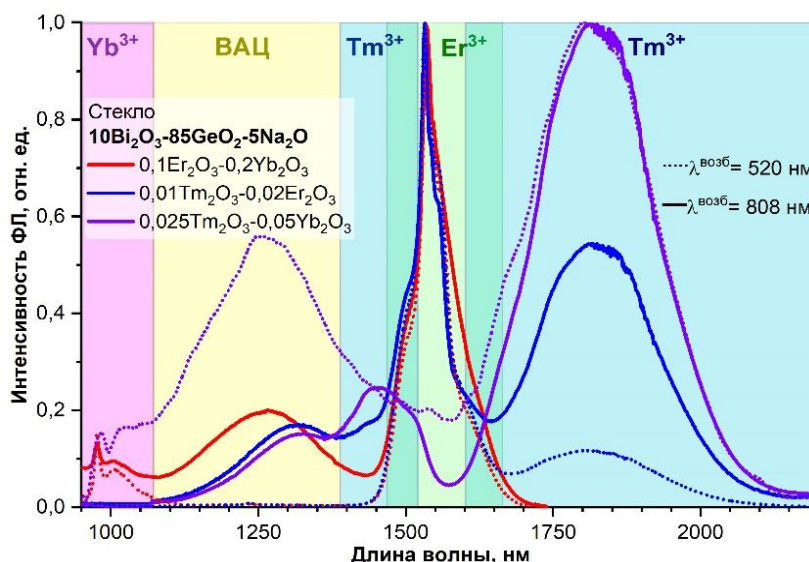


Рис. 7. Спектры ФЛ солегированных стекол $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$ при $\lambda^{\text{возб}} = 520$ и 808 нм

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного диссертационного исследования разработаны составы люминесцентных стекол систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) с контролируемой широкой полосой излучения в БИК-диапазоне. Установлено, что введение оксидов щелочных и редкоземельных металлов оказывает существенное влияние на спектральные характеристики и позволяет целенаправленно регулировать люминесцентные свойства висмутовых материалов. Резюмируя полученные результаты, можно выделить следующие основные итоги работы:

1. В диапазоне концентраций 5–50 мол.% Bi_2O_3 стекла системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ обладают слабой люминесценцией в области 1100–1500 нм, склонны к кристаллизации и содержат объемные дефекты. Наибольшей интенсивности люминесценции удалось достичь для концентрации 5 мол.% Bi_2O_3 при возбуждении на длине волны 450 нм, процесс возбуждения сопровождался нагревом стеклянных образцов.

2. Установлена зависимость физико-химических, структурных и спектрально-люминесцентных характеристик стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$,

Cs) от типа и концентрации щелочного модификатора. Наиболее интенсивная БИК-люминесценция была получена для стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ при соотношении $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:Na}_2\text{O} = 2\text{:}1$ в шихте. Введение более крупных катионов K, Rb, Cs приводит к существенному повышению дефектности сетки стекол, нарушению координационного окружения ионов висмута и как следствие – к разрушению висмутовых активных центров.

3. Анализ спектрально-люминесцентных характеристик стекол систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$, легированных РЗИ (Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+}) или парами РЗИ ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$), показал возможность расширения спектрального диапазона люминесценции (900–2200 нм) за счет совместной люминесценции ВАЦ и РЗИ и синергетического эффекта при их взаимодействии. Границы диапазонов люминесценции лежат в пределах 900–1650 нм при солегировании $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, 1100–2000 нм для $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ и 900–2000 нм для $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

4. Экспериментально определены энергии уровней ВАЦ, построены энергетические диаграммы и предложены схемы переноса энергии между ВАЦ и ионами Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} в стекле $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}85\text{GeO}_2\text{--}5\text{Na}_2\text{O}$.

Список публикаций по теме диссертации

1. **Serkina K.**, Stepanova I., Pynenkov A., Uslamina M., Nishchev K., Boldyrev K., Avetisov R., Avetissov I. Bismuth-Germanate Glasses: Synthesis, Structure, Luminescence, and Crystallization // *Ceramics*. – 2023. – V. 6. – № 3. – PP. 1559–1572. DOI: [10.3390/ceramics6030097](https://doi.org/10.3390/ceramics6030097) (Q2 WoS, Scopus, V2 Белого списка)

2. **Серкина К.С.**, Волкова Д.В., Степанова И.В., Рунина К.И. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства висмутгерманатных стекол, модифицированных оксидом натрия // *Стекло и керамика*. – 2024. – Т. 97. – С. 3–9. DOI: [10.14489/gls.2024.07.pp.003-009](https://doi.org/10.14489/gls.2024.07.pp.003-009) [**Serkina K.S.**, Volkova D.V., Stepanova I.V., Runina K.I. Synthesis and Spectral-Luminescent Properties of Sodium-Modified Bismuth Germanate Glasses // *Glass and Ceramics*. – 2024. – V. 81. – PP. 267–271. DOI: [10.1007/s10717-024-00694-x](https://doi.org/10.1007/s10717-024-00694-x)] (Q3 WoS, Scopus, V3 Белого списка)

3. **Serkina K.S.**, Korol A.V., Volkova D.V., Stepanova I.V., Runina K.I. Sodium modification effect on the Tm^{3+} -doped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ glasses NIR luminescence // *IEEE 2024 International Conference Laser Optics (ICLO)*. – 2024. – P. 408. DOI: [10.1109/ICLO59702.2024.10624517](https://doi.org/10.1109/ICLO59702.2024.10624517) (Scopus)

4. **Serkina K.S.**, Zhegucheva J.V., Runina K.I., Stepanova I.V. Luminescent properties of the $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ glasses // *IEEE 2024 International Conference Laser Optics (ICLO)*. – 2024. – P. 396. DOI: [10.1109/ICLO59702.2024.10624204](https://doi.org/10.1109/ICLO59702.2024.10624204) (Scopus)

5. **Serkina K.S.**, Trofimova A.A., Volkova D.V., Stepanova I.V. Spectral properties of sodium-modified Bi-doped GeO_2 glasses // *2022 International Conference Laser Optics*

(ICLO). – 2022. – P. 343. DOI: [10.1109/iclo54117.2022.9839908](https://doi.org/10.1109/iclo54117.2022.9839908) (Scopus)

6. **Серкина К.С.**, Князькова О.В., Король А.В., Тиагу Ю.В., Сектаров Э.С., Степанова И.В. ИК-люминесценция висмутовых стекол, солегированных редкоземельными ионами // Материалы XX Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике, посвященной 30-летию со дня образования Иркутского филиала Института Лазерной Физики СО РАН. Иркутск, Россия, 30 июня–5 июля 2025 г. / Иркут. филиал ИЛФ СО РАН; ФГБОУ ВО «ИГУ»; [науч. ред. Е.Ф. Мартынович]. – 2025. – С. 122–123. (РИНЦ)

7. **Серкина К.С.**, Степанова И.В., Князькова О.В., Король А.В., Сектаров Э.С. Люминесцентные свойства стекол $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$, солегированных Tm_2O_3 и Er_2O_3 // XXIV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния, посвященная 100-летию со дня рождения Е.А. Турова (СПФКС-2024), Тезисы докладов, г. Екатеринбург, 14–20 марта 2025 г., г. Екатеринбург: ИФМ УрО РАН. – 2025. – С. 200. (РИНЦ)

8. Князькова О.В., **Серкина К.С.**, Степанова И.В. Люминесценция стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$, активированных ионами $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXX Международной научной конференции. — Краснодар: Кубанский гос. ун-т. – 2024. – С.134–137. (РИНЦ)

9. Тиагу Ю.В., **Серкина К.С.**, Степанова И.В. Видимая люминесценция стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--5Na}_2\text{O}$, солегированных $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXX Международной научной конференции. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т. – 2024. – С.138–142. (РИНЦ)

10. Елисеева А.А., Тиагу Ю.В., **Серкина К.С.**, Степанова И.В. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства натриево-германатных стекол, солегированных висмутом, эрбием и иттербием // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38. – №7 (286). – С. 101–103. (РИНЦ)

11. Князькова О.В., Король А.В., **Серкина К.С.**, Степанова И.В., Рунина К.И. Исследование свойств натриево-германатных стекол, активированных висмутом и тулием // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38. – №7 (286). – С. 109–112. (РИНЦ)

12. Тиагу Ю.В., **Серкина К.С.**, Рунина К.И., Степанова И.В. Влияние оксида висмута на структурные и физические характеристики натрий-германатных стёкол, солегированных $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38. – №7 (286). – С. 132–134. (РИНЦ)

13. **Серкина К.С.**, Король А.В., Князькова О.В., Степанова И.В., Сектаров Э.С., Болдырев К.Н. Люминесцентные свойства висмутгерманатных стекол, легированных оксидом тулия // Программа и материалы 20-й Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной

оптики: физические свойства и применение». Саранск, 23–27 сентября 2024 г. – 2024. – С. 26. (РИНЦ)

14. Жегучева Ю.В., **Серкина К.С.**, Степанова И.В., Елисеева А.А., Метлин М.Т. Влияние ионов эрбия и иттербия на спектрально-люминесцентные свойства висмутгерманатных стекол // Программа и материалы 20-й Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». Саранск, 23–27 сентября 2024 г. – 2024. – С. 170. (РИНЦ)

15. Оганесян С.С., **Серкина К.С.**, Степанова И.В. Химическая устойчивость стекол на основе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37. – № 13. – С. 144–146. (РИНЦ)

16. Волкова Д.В., Трофимова А.А., **Серкина К.С.**, Степанова И.В. Структурные изменения стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37. – № 13. – С. 101–103. (РИНЦ)

17. Трофимова А.А., **Серкина К.С.**, Рунина К.И., Степанова И.В. Спектрально-люминесцентные характеристики висмутгерманатных стекол с добавлением оксидов рубидия и цезия // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37. – № 13. – С. 138–140. (РИНЦ)

18. Король А.В., Ефимочкина А.В., **Серкина К.С.**, Степанова И.В., Рунина К.И. Спектрально-люминесцентные свойства висмутгерманатных стекол, легированных оксидом тулия // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37. – № 13. – С. 110–112. (РИНЦ)

19. Жегучева Ю.В., **Серкина К.С.**, Степанова И.В., Рунина К.И. Люминесцентные свойства висмутгерманатных стекол, легированных $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37. – № 13. – С. 104–106. (РИНЦ)

20. Жегучева Ю.В., **Серкина К.С.**, Степанова И.В. ИК-люминесценция стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Er}, \text{Yb}$) // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXIX Международной научной конференции/ под научной редакцией В.А. Исаева, С.А. Аванесова, А.В. Лебедева; Краснодар: Кубанский гос. ун-т. – 2023. – С. 20–23. (РИНЦ)

21. **Серкина К.С.**, Жегучева Ю.В., Степанова И.В., Рунина К.И. Люминесцентные свойства германатных стекол, легированных висмутом, эрбием, иттербием // Материалы XIX Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике. Иркутск, Россия, 3-8 июля 2023 г. / Иркут. филиал ИЛФ СО РАН; ФГБОУ ВО «ИГУ»; [науч. ред. Е.Ф. Мартынович]. – 2023. – С. 181–182. (РИНЦ)

22. **Серкина К.С.**, Волкова Д.В., Трофимова А.А., Степанова И.В., Рунина К.И. ИК-люминесценция висмутгерманатных стекол, модифицированных натрием // Материалы XIX Международной молодежной конференции по люминесценции и

лазерной физике. Иркутск, Россия, 3–8 июля 2023 г. / Иркут. филиал ИЛФ СО РАН; ФГБОУ ВО «ИГУ»; [науч. ред. Е.Ф. Мартынович]. – 2023. – С. 180–181. (РИНЦ)

23. Серкина К.С., Король А.В., Ефимочкина А.В., Степанова И.В., Рунина К.И. Влияние легирования оксидом тулия на люминесцентные свойства висмутгерманатных стекол // Материалы XIX Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике. Иркутск, Россия, 3–8 июля 2023 г. / Иркут. филиал ИЛФ СО РАН; ФГБОУ ВО «ИГУ»; [науч. ред. Е.Ф. Мартынович]. – 2023. – С. 182–183. (РИНЦ)

24. Серкина К.С., Трофимова А.А., Степанова И.В. Особенности синтеза щелочно-германатных стекол, легированных висмутом // XX Молодежная научная конференция ИХС РАН, посвященная 135-летию со дня рождения академика И.В. Гребенщикова (1887–1953): Тезисы докладов конференции, 5–6 декабря 2022 г. – 2022. – С. 103–105. (РИНЦ)

25. Серкина К.С., Волкова Д.В., Трофимова А.А., Степанова И.В. Исследование структурных изменений висмутгерманатных стекол, модифицированных натрием // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – № 4(253). – С. 71–73. (РИНЦ)

26. Серкина К.С., Трофимова А.А., Степанова И.В. ИК-люминесценция стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--R}_2\text{O}$, где $\text{R} = \text{Na}, \text{K}$ // Материалы XXVIII международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред»: Краснодар. – 2022. – С. 97–100. (РИНЦ)

27. Серкина К.С., Волкова Д.В., Трофимова А.А., Степанова И.В. Влияние оксида натрия на физические свойства висмутгерманатных стекол // Программа и материалы 19-й Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». Саранск, 20–23 сентября 2022 г. – 2022. – С. 147. (РИНЦ)

28. Серкина К.С., Волкова Д.В., Степанова И.В. Спектрально-люминесцентные свойства висмут-германатных стекол, модифицированных натрием // Материалы 6-й Всерос. науч. конф. перспективных разработок молодых ученых «Молодежь и наука: шаг к успеху». Курск. – 2022. – Т. 3. – С. 229–233. (РИНЦ).

29. Серкина К.С., Трофимова А.А., Степанова И.В. Влияние щелочных модификаторов на свойства германатных стекол, легированных висмутом // Молодежь и XXI век - 2022: материалы 12-й Международной молодежной научной конференции (17–18 февраля 2022 года). – 2022. – Т. 4. – С. 53–57. (РИНЦ)

30. Серкина К.С., Трофимова А.А., Степанова И.В. Влияние оксида натрия на свойства германатных стекол, легированных висмутом и церием // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – №. 6. – С. 98–100. (РИНЦ)