

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ,  
АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ  $Tb^{3+}$  И  $AgBr$ © 2021 г. М. А. Гирсова<sup>1</sup>, \*, Л. Н. Куриленко<sup>1</sup>, И. Н. Анфимова<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: girsovama@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.03.2020 г.

После доработки 27.08.2020 г.

Принята к публикации 08.10.2020 г.

Синтезированы композиционные материалы, содержащие ионы  $Tb^{3+}$  и бромид серебра, на основе матриц из высококремнеземных нанопористых стекол. Установлено, что образцы, в зависимости от условий их синтеза, обладают УФ ( $\lambda_{\text{люм}} = 310$  нм при  $\lambda_{\text{возб}} = 266$  нм) и сине-зеленой ( $\lambda_{\text{люм}} = 400\text{--}545$  нм при  $\lambda_{\text{возб}} = 316\text{--}375$  нм) люминесценцией, обусловленной присутствием кремниевых дефектных центров и наличием парных центров  $Ag^+ - Ag^+$ ,  $Tb^{3+}$  ионов, изолированных  $Ag^+$  ионов. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено концентрационное распределение элементов по толщине образцов.

**Ключевые слова:** серебросодержащие композиционные материалы, тербий, люминесценция, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

**DOI:** 10.31857/S0132665121010054

## ВВЕДЕНИЕ

Серебросодержащие стекла, допированные тербием, обладают видимой люминесценцией, а одновременное присутствие ионов, наночастиц, кластеров серебра и редкоземельных активаторов приводит к усилению люминесценции материала [1–5].

В настоящей работе проведено исследование двух концентрационных серий композиционных материалов на основе нанопористых силикатных стекол, активированных ионами тербия и бромидом серебра, методом люминесцентной спектроскопии.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе рассмотрены композиционные материалы (КМ) на основе нанопористых силикатных стекол (ПС 8В-НТ), содержащие бромид серебра в присутствии ионов тербия. По данным химического анализа базовые ПС-матрицы в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин (размером  $5\text{--}25 \times 5\text{--}15 \times 1.5 \pm 0.15$  мм) содержат, мас. %:  $0.30Na_2O$ ,  $3.14B_2O_3$ ,  $0.11Al_2O_3$ ,  $96.45SiO_2$  [6–8]. Ранее было установлено, что матрицы ПС 8В-НТ обладают следующими параметрами пор: пористость  $W = 30\%$ , удельная поверхность пор  $S_{уд} = 200$  м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор  $D = 3\text{--}5$  нм [8]. Синтез КМ был выполнен путем двухстадийной пропитки ПС-матриц. Сначала образцы ПС пропитывали в стабилизированных добавлением концентрированной  $HNO_3$  водных растворах (50, 10 мг/мл)  $AgNO_3$  в присутствии (20, 10 мг/мл  $Tb(NO_3)_3$ )

при комнатной температуре в течение суток. Затем в водном растворе галоидной соли (0.6 М KBr) при 50°C в условиях термостатирования ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) без принудительного перемешивания в течение 20–45 мин. При приготовлении растворов для синтеза всех материалов использовали реактивы марки “х. ч.”: серебро азотнокислое  $\text{AgNO}_3$ , калий бромистый KBr, 5-водный нитрат тербия  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Все образцы КМ были высушены при 120°C между стадиями и по окончании пропиток. Во всех композиционных материалах на базе ПС-матриц, содержащих бромид серебра в присутствии тербия, было определено содержание серебра и щелочных металлов в пересчете на оксид, мас. %: (0.15–0.23)  $\text{Na}_2\text{O}$ , (0.37–0.40)  $\text{K}_2\text{O}$ , (0.06–0.60)  $\text{Ag}_2\text{O}$  методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCE of 3000 Series (Thermo Scientific, США). Обозначение синтезированных образцов ( $\text{Ag}_2\text{O}$  по анализу, мас. %): 10Ag/10Tb (0.06), 50Ag/20Tb (0.60) – в соответствии с концентрацией пропитывающих растворов, содержащих серебро.

Были измерены спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) при комнатной температуре. В качестве источника возбуждения использовали ксеноновую лампу (450 Вт). Спектроскопическая ширина щелей монохроматора варьировалась в диапазоне от 3 до 5 нм в зависимости от образца.

В работе были исследованы люминесцентные свойства композиционных материалов в зависимости от их состава (120°C). В качестве образцов сравнения в исследованиях были использованы базовые ПС-матрицы.

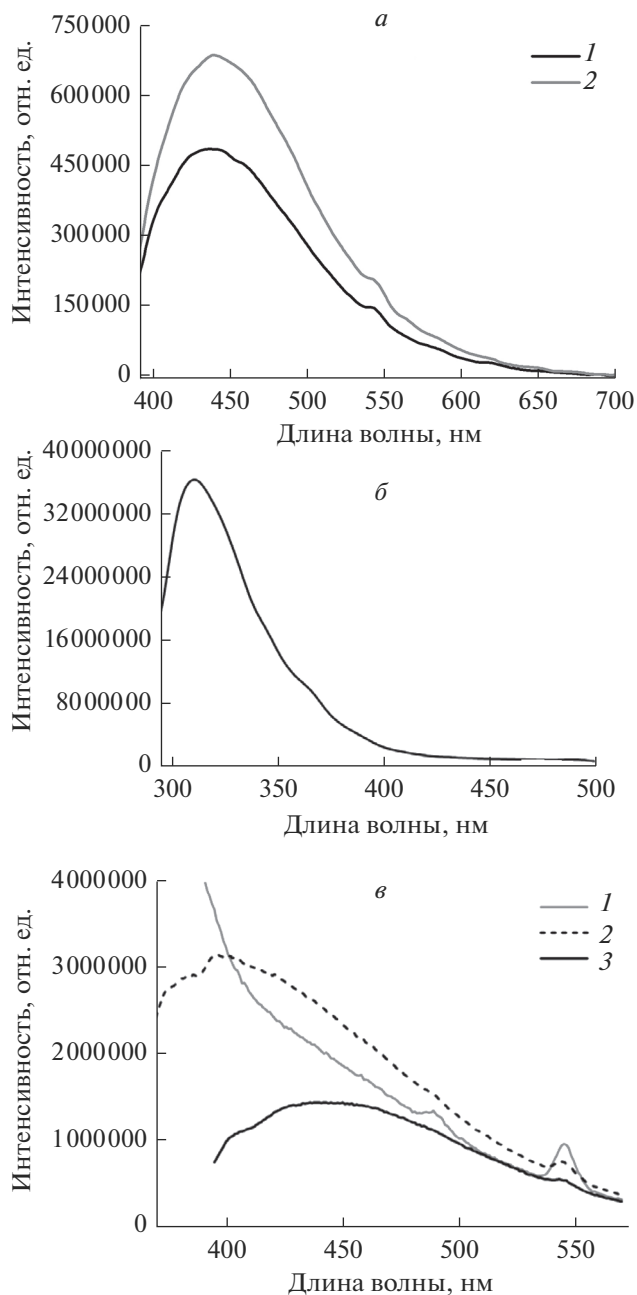
Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии изучен элементный состав композитов. Измерены линейные профили концентрации каждого элемента с шагом 25–30 мкм. Измерения проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) CamScan MX2500, оборудованном энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью 10 мм<sup>2</sup> и разрешающей способностью 138 eV (для Mn- $K_\alpha$ )). Образцы композитов запрессовывали в полимерные шайбы, полировали и напыляли углеродом. Измерения проводили на плоскопараллельных пластинах толщиной  $1.50 \pm 0.15$  мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры люминесценции композиционных материалов в зависимости от концентрации введенного серебра и тербия (120°C). Ранее было установлено, что на спектрах люминесценции ПС-матриц в зависимости от условий съемки ( $\lambda_{\text{возб}} = 250\text{--}380$  нм) имеется одна широкая полоса с максимумом в диапазоне  $\lambda_{\text{люм}} = 320\text{--}450$  нм, которая может быть связана с дефектами сетки стекла, в том числе с кремниевыми дефектными центрами [8, 9].

При  $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм (рис. 1а) установлено, что увеличение концентрации  $\text{Ag}_2\text{O}$  (от 0.06 до 0.66 мас. %) в образцах КМ не приводит к изменению спектрального положения полос сине-зеленой люминесценции. С увеличением концентрации серебра и тербия в образцах КМ в ряду 10Ag/10Tb  $\rightarrow$  50Ag/20Tb происходит увеличение интенсивности люминесценции с максимумами (в ряду): при 434  $\rightarrow$  436 нм и незначительное при 543  $\rightarrow$  541 нм. Интенсивная широкая полоса люминесценции при 434–436 нм может быть обусловлена парными центрами  $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$  [3]. Слабая полоса зеленой люминесценции при 541–543 нм, скорее всего, связана с ионами  $\text{Tb}^{3+}$  (электронный переход  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ) [1–5].

Из рис. 1б видно, что под действием УФ излучения ( $\lambda_{\text{возб}} = 266$  нм) КМ 50Ag/20Tb излучает в области 310 нм. Скорее всего, наблюдаемая УФ люминесценция связана с кремниевыми дефектными центрами ( $=\text{Si}^0$ , электронный переход  $S_1 \rightarrow S_0$ ) (см. обзор в [9]).



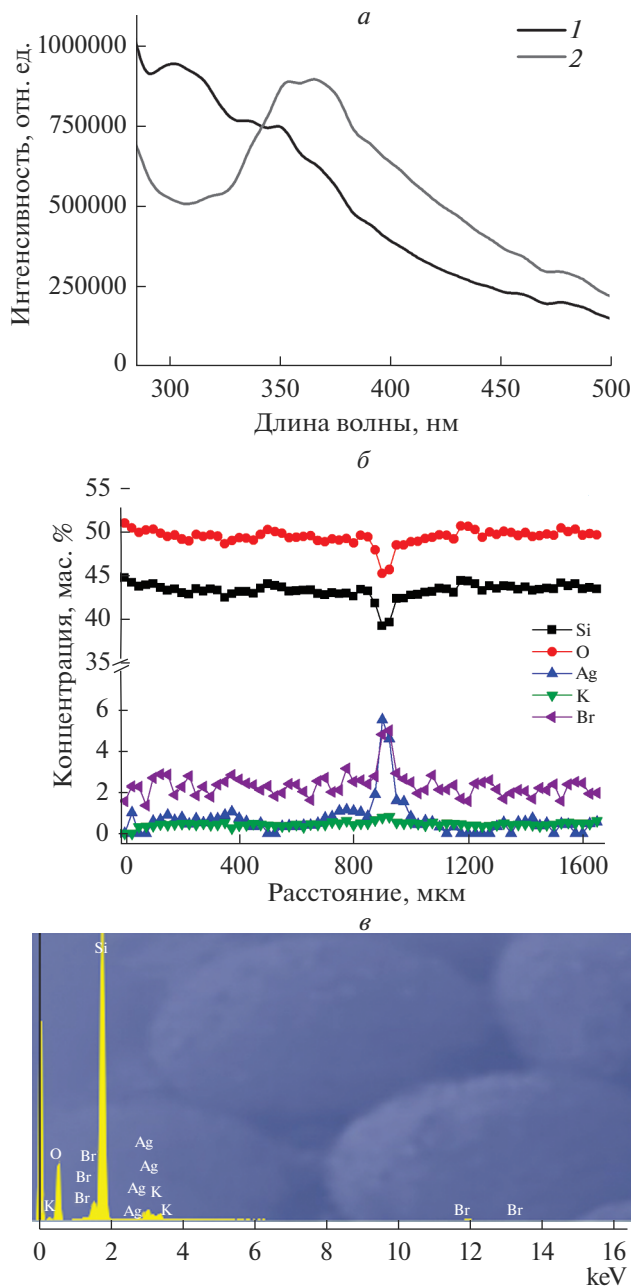
**Рис. 1.** Спектры люминесценции композиционных материалов: 1 – 10Ag/10Tb (120°C) при  $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм, 2 – 50Ag/20Tb (120°C) при  $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм (а); 50Ag/20Tb (120°C) при  $\lambda_{\text{возб}} = 266$  нм (б); 10Ag/10Tb (120°C): 1 – при  $\lambda_{\text{возб}} = 316$  нм, 2 – при  $\lambda_{\text{возб}} = 337$  нм, 3 – при  $\lambda_{\text{возб}} = 375$  нм (в).

На рис. 1*в* представлены спектры люминесценции КМ 10Ag/10Tb в зависимости от длины волны возбуждения. Под действием УФ излучения (при  $\lambda_{\text{возб}} = 316$  нм) в спектре люминесценции КМ присутствует широкая полоса в УФ области (виден край сильной полосы около 400 нм) и две узкие слабые полосы сине-зеленой люминесценции с максимумами при  $\lambda_{\text{люм}} = 489$  и  $\lambda_{\text{люм}} = 545$  нм. При большей длине волны возбуждения ( $\lambda_{\text{возб}} = 337$  нм) происходит существенное изменение спектра люминесценции. Обнаружено появление новой широкой полосы с максимумом при  $\lambda_{\text{люм}} = 400$  нм и уменьшение интенсивности полосы при  $\lambda_{\text{люм}} = 544$  нм. При  $\lambda_{\text{возб}} = 375$  нм в спектре люминесценции КМ присутствует единственная широкая полоса с максимумом при  $\lambda_{\text{люм}} = 443$  нм, а полоса при  $\lambda_{\text{люм}} = 544\text{--}545$  нм исчезает. Сильные полосы люминесценции при  $\lambda_{\text{люм}} = 400$  нм могут быть связаны со спин-запрещенным переходом  $4d^9 5s^1 ({}^3D_{1-3})\text{--}4d^{10} ({}^1S_0)$  изолированных  $\text{Ag}^+$  ионов и люминесценцией  $\text{Ag}^0$  атомов [1, 10]. Полосы сине-зеленой люминесценции соответствуют следующим электронным переходам  $\text{Tb}^{3+}$  ионов:  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  ( $\lambda_{\text{люм}} = 489$  нм) и  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  ( $\lambda_{\text{люм}} = 544\text{--}545$  нм) [1–5]. Появление сине-зеленой люминесценции с максимумом при  $\lambda_{\text{люм}} = 443$  нм возможно обусловлено присутствием парных центров  $\text{Ag}^+\text{--Ag}^+$  [3].

На спектрах возбуждения сине-зеленой люминесценции (рис. 2*а*): у КМ 10Ag/10Tb отчетливо видны две полосы с максимумами при  $\lambda_{\text{люм}} = 301$  и  $\lambda_{\text{люм}} = 349$  нм, у КМ 50Ag/20Tb – при  $\lambda_{\text{люм}} = 355$  и 365 нм. По литературным данным [3, 4] появление полос при 349, 355, 365 нм соответствует следующим электронным переходам:  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_4 + {}^5L_9$ ,  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_5$ ,  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6 + {}^5D_{10}$ , характерным для ионов  $\text{Tb}^{3+}$ . Появление полосы при 301 нм связано с переносом заряда (charge transfer) с орбиталей 2p  $\text{O}^{2-}$  на 4f  $\text{Tb}^{3+}$  и с 4f–5d внутризонными переходами  $\text{Tb}^{3+}$  ионов [3].

Результаты исследования композитов методом энергодисперсионной спектроскопии приведены на рис. 2*б, в* на примере композитов серии 50Ag/20Tb (120°C). Видно, что кремний и кислород распределены достаточно равномерно, а их концентрация по толщине образцов КМ находится в пределах 39.09–44.59 и 45.10–50.80 мас. % соответственно. Концентрация алюминия, натрия, тербия была нулевой, а бор и азот не были определены, поскольку являются легкими элементами. Тербий не определен из-за его малой концентрации в образцах, находящейся ниже уровня чувствительности прибора. Концентрация тербия в образцах должна быть не ниже 0.1–0.2 мас. %. Распределение серебра, калия и брома по всей толщине пластин образцов КМ 50Ag/20Tb (120°C) были разными, а их концентрация находится в диапазоне 0.00–5.49, 0.00–0.79 и 1.35–4.99 мас. % соответственно. Калий и бром были распределены достаточно равномерно, а серебро, напротив, неравномерно. Для всех трех элементов наблюдается всплеск концентрации (К – 0.79 мас. %, Вг – 4.99 мас. %, Ag – 5.49 мас. %) в центре образцов, а для кремния и кислорода напротив снижение концентрации (Si – 39.09 мас. %, O – 45.10 мас. %). На спектрах композитов серии 50Ag/7.5Cu (рис. 2*в*) обнаружены пики, соответствующие основным компонентам (сильные пики – Si, O) и слабые пики Ag в интервале энергий ~2.9–3.2 кэВ, К – ~0.2–0.4, 3.2–3.4 кэВ и Вг – ~1.2–1.5, 11.9–12.0 кэВ.

Анализ спектров люминесценции КМ в зависимости от условий их синтеза показывает, что существенное влияние на форму спектра и положение максимума полосы люминесценции оказывает только длина волны возбуждения. Характер спектров возбуждения сине-зеленой люминесценции ( $\lambda_{\text{люм}} = 543\text{--}544$  нм) зависит от концентрации введенного серебра, тербия и их соотношения в образцах КМ.



**Рис. 2.** Спектры возбуждения люминесценции композиционных материалов: 1 – 10Ag/10Tb (120°C) при  $\lambda_{\text{люм}} = 543$  нм, 2 – 50Ag/20Tb (120°C) при  $\lambda_{\text{люм}} = 544$  нм (а); концентрационные профили элементов по толщине образцов КМ серии 50Ag/20Tb (120°C) (б); характерные спектры элементного состава центральной части образцов КМ серии 50Ag/20Tb (по данным энергодисперсионной спектроскопии) (в).

Таким образом, у КМ, содержащих 0.06–0.66 Ag<sub>2</sub>O, в зависимости от условий их синтеза наблюдается УФ и сине-зеленая люминесценция.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе матриц из высококремнеземных нанопористых стекол синтезированы композиционные материалы, содержащие бромид серебра и ионы тербия, в зависимости от их состава (концентрация введенного серебра, тербия и их соотношения). Исследованы люминесцентные свойства синтезированных композиционных материалов в зависимости от условий их получения.

Установлено, что образцы композиционных материалов, содержащие AgBr и ионы Tb<sup>3+</sup>, обладают сине-зеленой люминесценцией с максимумами при 434–436, 443 и 489, 541–545 нм, которые связаны с наличием парных центров Ag<sup>+</sup>–Ag<sup>+</sup> и Tb<sup>3+</sup> ионов (электронные переходы: <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6</sub> (λ<sub>люм</sub> = 489 нм) и <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> (λ<sub>люм</sub> = 544–545 нм)). Обнаружены сильные полосы люминесценции λ<sub>люм</sub> = 400 нм, которые могут относиться к спин-запрещенным переходам 4d<sup>9</sup>5s<sup>1</sup>(<sup>3</sup>D<sub>1–3</sub>)–4d<sup>10</sup>(<sup>1</sup>S<sub>0</sub>) изолированных Ag<sup>+</sup> ионов и к люминесценции Ag<sup>0</sup> атомов.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлены концентрационные профили элементов КМ 50Ag/20Tb.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Экспериментальные измерения люминесцентных свойств композиционных материалов проведены в Ресурсном центре “Оптические и лазерные методы исследования вещества” (Научный парк, Санкт-Петербургский государственный университет).

Авторы благодарят н. с. А. В. Антонова (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) за исследование композиционных материалов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00527.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li L., Yang Y., Zhou D., Xu X., Qiu J. The influence of Ag species on spectroscopic features of Tb<sup>3+</sup>-activated sodium–aluminosilicate glasses via Ag<sup>+</sup>–Na<sup>+</sup> ion exchange // J. Non-Crystalline Solids. 2014. V. 385. P. 95–99.
2. Abbass A.E., Swart H.C., Kroon R.E. Effect of silver ions on the energy transfer from host defects to Tb ions in sol-gel silica glass // J. Luminescence. 2015. V. 160. P. 22–26.
3. Enrichi F., Belmokhtar S., Benedetti A., Bouajaj A., Cattaruzza E., Coccetti F., Colusso E., Ferrari M., Ghamgosar P., Gonella F., Karlsson M., Martucci A., Ottini R., Riello P., Righini G. C., Trave E., Vomiero A., You S., Zur L. Ag nanoaggregates as efficient broadband sensitizers for Tb<sup>3+</sup> ions in silica-zirconia ion-exchanged sol-gel glasses and glass-ceramics // Optical Materials. 2018. V. 84. P. 668–674.
4. Dousti M.R., Poirier G.Y., Amjad R.J., de Camargo A.S.S. Luminescence quenching versus enhancement in WO<sub>3</sub>–NaPO<sub>3</sub> glasses doped with trivalent rare earth ions and containing silver nanoparticles // Optical Materials. 2016. V. 60. P. 331–340.
5. Piasecki P., Piasecki A., Pan Z., Mu R., Morgan S.H. Formation of Ag nanoparticles and enhancement of Tb<sup>3+</sup> luminescence in Tb and Ag co-doped lithium-lanthanum-aluminosilicate glass // J. Nanophotonics. 2010. V. 4. № 1. P. 043522.
6. Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н. Исследование серебросодержащих композиционных материалов на основе нанопористых силикатных стекол, легированных ионами Tb<sup>3+</sup> или Sm<sup>3+</sup>, методом ИК спектроскопии // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 6. С. 548–558.

7. Гирсова М.А. Синтез, структура и спектрально-оптические свойства композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол, содержащих галогениды серебра или оксиды висмута. Дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2015. 170 с.
8. Antropova T. V., Girsova M. A., Anfimova I. N., Drozdova I. A. Spectral properties of the high-silica porous glasses doped by silver halides // J. Luminescence. 2018. V. 193. P. 29–33.
9. Гирсова М.А., Фирстов С.В., Антропова Т.В. Свойства висмут-содержащих высококремнеземных стекол в зависимости от концентрации висмута и режима тепловой обработки. II. Люминесцентные свойства // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 2. С. 111–119.
10. Dubrovin V.D., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Sidorov A. I., Shakhverdov T. A., Agafonova D.S. Luminescence of silver molecular clusters in photo-thermo-refractive glasses // Optical Materials. 2014. V. 36. P. 753–759.