
ИССЛЕДОВАНИЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Tb³⁺ ИЛИ Sm³⁺, МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

© 2019 г. М. А. Гирсова¹ *, Г. Ф. Головина¹, И. Н. Анфимова¹, Л. Н. Куриленко¹

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

**e-mail: girsovamarina@rambler.ru*

Поступила в редакцию 27.12.18 г.

После доработки 09.04.19 г.

Принята к публикации 06.06.19 г.

Синтезированы композиционные материалы (КМ), легированные AgI или AgBr и ионами Tb³⁺ или Sm³⁺, на основе матриц из высококремнеземных нанопористых стекол (НПС). Исследована структура КМ методом ИК-спектроскопии в области частот 4000–400 см⁻¹. На ИК-спектрах пропускания КМ обнаружены полосы, отвечающие колебаниям Ag–O (604–592 см⁻¹). Установлено наличие полос, которые связаны с присутствием O–Ln–OH, Ln–O–Ln, Ln–O–H, Ln–O (Ln = Tb, Sm) связей по сравнению с НПС и сериями материалов без редкоземельных ионов (тербий или самарий). Обнаружены пики, отвечающие за наличие оксидов Ag₂O (940–936, 640 см⁻¹) и Sm₂O₃ (640 см⁻¹) в КМ.

Ключевые слова: серебрясодержащие композиционные материалы, тербий, самарий, инфракрасная спектроскопия

DOI: 10.1134/S0132665119050056

ВВЕДЕНИЕ

Стекла, легированные редкоземельными ионами (например, тербий, самарий), используют в качестве активной среды при создании твердотельных лазеров, цветных дисплеев, волоконных усилителей, волноводов, оптических датчиков, элементов солнечной энергетики и т.д. [1–5]. Это возможно благодаря тому, что самарий Sm³⁺ является важным высокоэффективным оптическим активатором, который проявляет сильное оранжево-красное свечение (601 нм) в видимой области спектра, а тербий – сильное зеленое свечение (543 нм) [1, 5–7].

Серебрясодержащие стекла, легированные самарием или тербием, обладают уникальными люминесцентными свойствами [8–11]. Известно, что одновременное присутствие редкоземельных активаторов и наночастиц или кластеров серебра приводит к усилению люминесценции и улучшению спектральных свойств материала [8–12].

В [1, 13] методом инфракрасной спектроскопии было установлено, что с увеличением концентрации редкоземельного иона в материале, активатор действует как модификатор сетки стекла и влияет на структуру материала. Например, в том числе приводит к увеличению VO₄ тетраэдров за счет преобразования большого количества VO₃ структурных единиц в VO₄ [1].

В настоящей работе будет изучено влияние двух редкоземельных ионов (Sm^{3+} или Tb^{3+}) и галогенида серебра (AgI или AgBr), а также концентрации введенного серебра на структуру композиционных материалов методом инфракрасной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе рассматриваются композиционные материалы (КМ) на основе нанопористых силикатных стекол (ПС 8В-НТ), легированные галогенидом серебра (AgI или AgBr) в присутствии или без редкоземельных ионов (тербий или самарий). По данным химического анализа базовые ПС-матрицы в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин (размером $5-25 \times 5-15 \times 1.5 \pm 0.15$ мм) содержат, мас. %: $0.30\text{Na}_2\text{O}$, $3.14\text{B}_2\text{O}_3$, $0.11\text{Al}_2\text{O}_3$, 96.45SiO_2 [14, 15]. Синтез КМ был выполнен путем двухстадийной пропитки ПС-матриц. Сначала образцы ПС пропитывали в стабилизированных добавлением концентрированной HNO_3 водных растворах (100, 50, 10 мг/мл) AgNO_3 в присутствии или без редкоземельных ионов (10 мг/мл $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ или 10 мг/мл $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$) при комнатной температуре в течение суток. Затем в водном растворе галогенидных солей (0.2 М KI или 0.6 М KI или 0.6 М KBr) при 50°C в условиях термостатирования ($\pm 1^\circ\text{C}$) без принудительного перемешивания в течение 20–45 мин. Образцы КМ были высушены при 120°C между стадиями и по окончании пропиток. При приготовлении растворов для синтеза всех материалов использовали реактивы марки “х. ч.”: AgNO_3 , KBr , KI , $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Обозначение синтезированных образцов: 100Ag, 50Ag, 10Ag, 100Ag/10Tb, 100Ag/10Sm, 10Ag/10Tb, 10Ag/10Sm – в соответствии с концентрацией пропитывающих растворов, содержащих серебро. Во всех композиционных материалах на базе ПС-матриц, легированных иодидом или бромидом серебра в присутствии или без редкоземельных ионов (тербий или самарий), было определено содержание серебра и щелочных металлов, мас. %: (0.11–0.26) Na_2O , (0.13–0.64) K_2O , (0.06–1.18) Ag_2O методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCE of 3000 Series.

В работе были исследованы ИК-спектры пропускания композиционных материалов в зависимости от их состава. В качестве образцов сравнения в исследованиях были использованы базовые ПС-матрицы и исходные реактивы марки “х. ч.” ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Инфракрасные спектры пропускания были получены на спектрофотометре SPECORD M-80 (Carl Zeiss JENA) в области $4000-400$ cm^{-1} со спектральным разрешением 4 cm^{-1} . Измерения проводили при комнатной температуре на образцах в виде таблеток диаметром 13 мм, спрессованных из смеси порошков реактива или ПС-матрицы или КМ с KBr , в отличие от работ [16, 17], где были использованы таблетки диаметром 3 мм. Для изготовления таблеток использовали пресс-форму ПФ-13 в условиях вакуумной откачки (давление в вакуумной системе не более 20 мм рт. ст.).

Экспериментальные спектры были обработаны в программе Origin Lab 8.6 32Bit. Сглаживание (Smooth) графиков осуществлено методом FFT Filter. На рис. 1–3 приведены ИК-спектры в двух интересующих диапазонах: $4000-3300$ и $1750-400$ cm^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры пропускания ПС-матриц и исходных реактивов показаны на рис. 1. ИК-спектры пропускания композиционных материалов в зависимости от их состава представлены на рис. 2 и 3. Все полосы поглощения, обнаруженные у ПС-матриц, реактивов ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и серебрясодержащих композиционных материалов сведены в табл. 1.

На спектральной зависимости пропускания ПС-матрицы в ИК-области (рис. 1, кривая 1) было обнаружено десять фундаментальных полос: 3672, 3464, 1644, 1336,

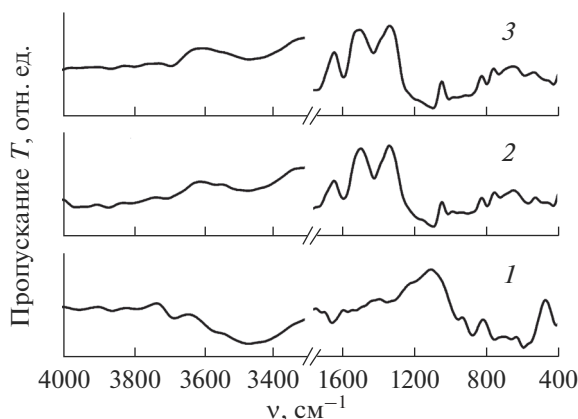


Рис. 1. Инфракрасные спектры пропускания: ПС-матрица (1), $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3).

1184, 952, 872, 744, 652, 580 cm^{-1} . Полосы, наблюдаемые при 3672, 3464, 1644 cm^{-1} , вызваны деформационными колебаниями Н–О–Н и валентными колебаниями гидроксильных групп и воды [16–21]. Полоса при 1336 cm^{-1} принадлежит валентным колебаниям В–О связей $\nu(\text{B}-\text{O})$ в тригональных $[\text{BO}_3]$ структурных единицах [22]. Полоса поглощения при 1184 cm^{-1} относится к ассиметричным валентным колебаниям В–О связей и $\text{B}-\text{O}^-$ связей $\nu_{\text{as}}(\text{B}-\text{O})$ в боратных треугольниках (BO_3 и BO_2O^-) [23]. Полоса при 952 cm^{-1} связана с валентным колебанием Si–ОН групп $\nu(\text{Si}-\text{OH})$ [20]. Наблюдаемое интенсивное поглощение при 872 cm^{-1} вызвано ассиметричными колебаниями $\nu_{\text{as}}[\text{SiO}_4]$ тетраэдров и валентными колебаниями В–О связей $\nu(\text{B}-\text{O})$ в $[\text{BO}_4]$ структурных единицах (см. обзор в [16]). Полоса, наблюдаемая у ПС-матриц при 744 cm^{-1} , связана с колебанием Si–О связей [24]. Поглощение при 652 cm^{-1} является характерным для деформационных колебаний О–В–О связей $\delta(\text{O}-\text{B}-\text{O})$ [23]. Полоса, наблюдаемая у ПС-матриц при 580 cm^{-1} , относится к валентным колебаниям Si–ОН групп $\nu(\text{Si}-\text{OH})$ [20].

На ИК-спектрах реактивов (рис. 1, кривые 2, 3) наблюдаются полосы при 3704, 3688, 3468, 1588, 1416, 1092, 1080, 1008, 996, 900, 884, 792, 788, 720, 580, 564 cm^{-1} . Полосы, наблюдаемые при 3704, 3688, 3468 cm^{-1} , вызваны валентными и деформационными колебаниями гидроксильных групп и воды [16, 17, 19–21]. При сравнительном анализе реактивов (табл. 1) в нескольких диапазонах частот (3704–3688, 1092–1080, 1008–996, 900–884, 580–564 cm^{-1}) наблюдаются небольшие различия в положениях полос поглощения. По-видимому, это связано с особенностями структуры исходных реактивов, что также подтверждается отсутствием полосы при 1644 cm^{-1} . Данная полоса указывает на наличие кристаллической воды с деформационными колебаниями Н–О–Н [18, 20]. Полосы при 1588, 1416, 1092, 1080, 1008, 996, 900, 884, 792, 788 и 720 cm^{-1} могут быть связаны с присутствием О–Ln–ОН, Ln–О–Ln и Ln–О–Н (Ln = Tb, Sm) связей соответственно [25, 26]. Полосы при 580 и 564 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям Ln–О (Ln = Tb, Sm) связей [27].

На ИК-спектрах серебросодержащих КМ (рис. 2, 3) были обнаружены полосы, отвечающие за валентные и деформационные колебания гидроксильных групп и воды, в диапазонах частот 3684–3660, 3476–3456, 3432–3416, 1660–1632 cm^{-1} [16–21]. У отдельных серий серебросодержащих КМ появляются новые полосы по сравнению с

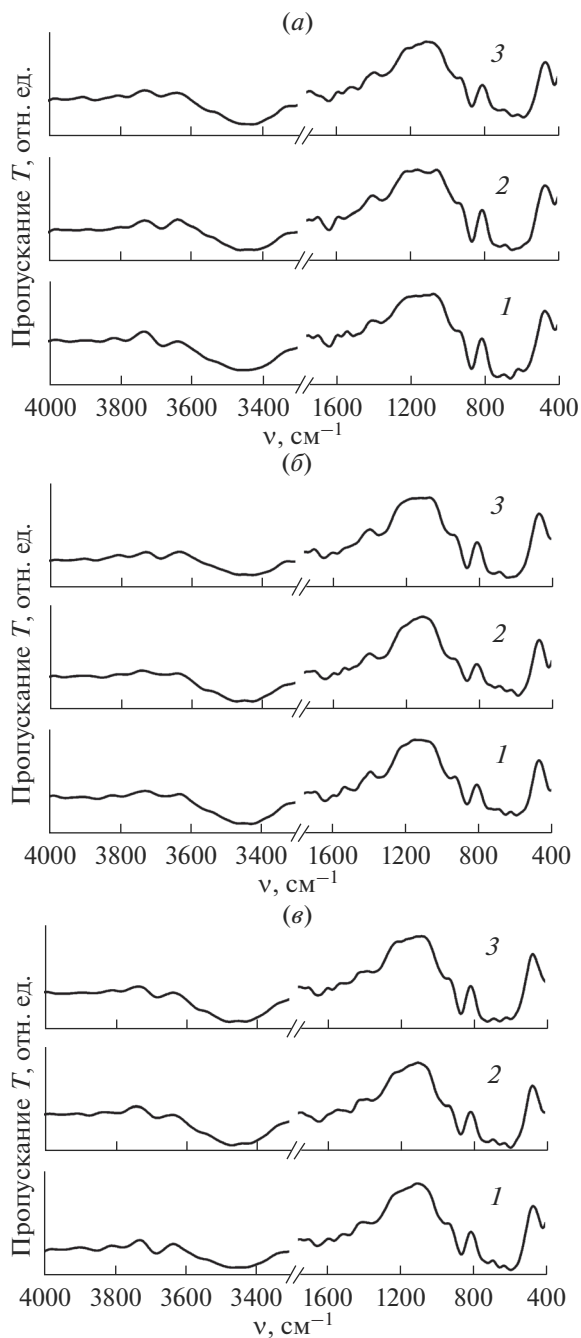


Рис. 2. Инфракрасные спектры пропускания композиционных материалов: 10Ag (а), 50Ag (б), 100Ag (е). Пропитка во втором растворе: 0.6 KBr (1), 0.6 KI (2), 0.2 KI (3).

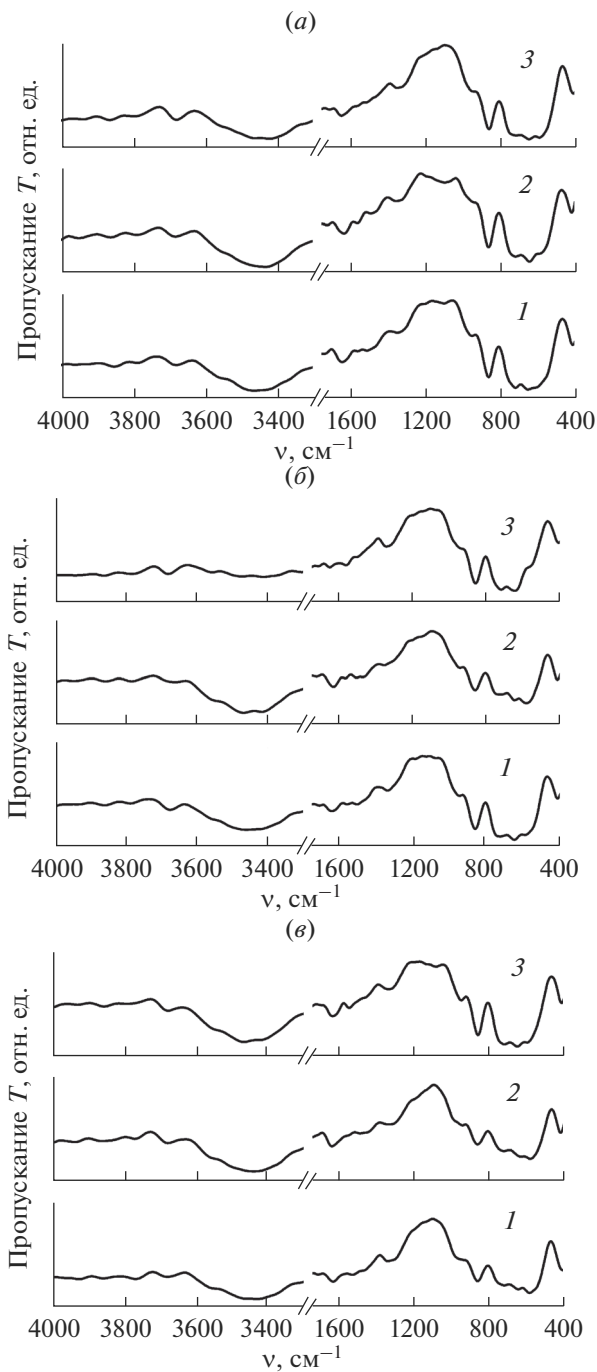


Рис. 3. Инфракрасные спектры пропускания композиционных материалов: 10Ag/10Sm (а), 10Ag/10Tb (б), 100Ag/10Sm (в), 100Ag/10Tb (г). Пропитка во втором растворе: 0,6 KBr (1), 0,6 KI (2), 0,2 KI (3).

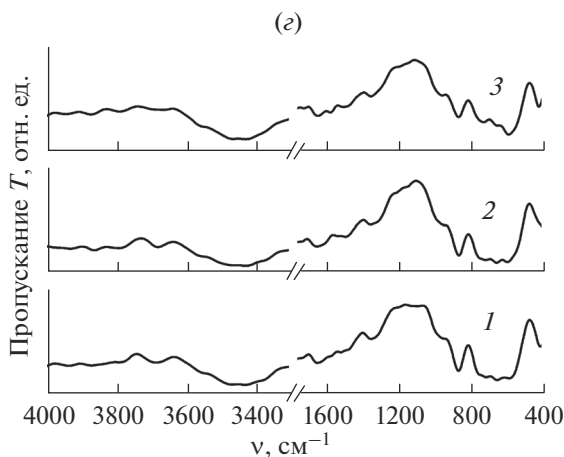


Рис. 3. Окончание.

ПС-матрицей в областях $1572\text{--}1560$, $1508\text{--}1492$, $1484\text{--}1460\text{ см}^{-1}$, которые принадлежат валентным колебаниям В–О связей $\nu(\text{В–О})$ в тригональных $[\text{ВO}_3]$ структурных единицах [1, 16, 18, 19]. Появление полос у КМ серий $10\text{Ag}/10\text{Sm}$ и $100\text{Ag}/10\text{Sm}$ при 1524 см^{-1} может быть связано с присутствием О–Sm–ОН групп [25].

Следует отметить, что у КМ наблюдаются смещения полос в сторону бóльших волновых чисел от $1340\text{--}1336$ до $1356\text{--}1348\text{ см}^{-1}$ по сравнению с ПС-матрицей и большинством серий КМ. Полосы при $1340\text{--}1336\text{ см}^{-1}$ принадлежат валентным колебаниям В–О связей $\nu(\text{В–О})$ в $[\text{ВO}_3]$ структурных единицах [22]. Появление полос при $1356\text{--}1348\text{ см}^{-1}$ может быть связано с влиянием AgI или AgBr на структуру композитов и ассиметричными валентными колебаниями боратных треугольников ВO_3 и $\text{ВO}_2\text{O}^-$ (O = атом кислорода, соединяющий два атома бора) $\nu_{as}(\text{ВO}_3$ и $\text{ВO}_2\text{O}^-)$ [28].

Добавление иодида серебра и редкоземельных ионов приводит к появлению новых полос поглощения у КМ при 1176 , 1160 , 1148 , 1136 см^{-1} , которые относят к колебаниям $[\text{ВO}_4]$ структурных единиц [22, 28]. У большинства композитов наблюдается сохранение полос в той же области частот $1192\text{--}1188\text{ см}^{-1}$, что у ПС-матриц (1184 см^{-1}), что вызвано ассиметричными валентными колебаниями В–О связей $\nu_{as}(\text{В–О})$ в боратных треугольниках (ВO_3 и $\text{ВO}_2\text{O}^-$) [23]. У нескольких серий композитов появляются новые полосы в области $1096\text{--}1076\text{ см}^{-1}$, которые не были обнаружены у ПС-матриц, но проявились на спектрах реактивов (1092 , 1080 см^{-1}). Данные полосы могут указывать на влияние редкоземельных ионов (Tb , Sm) на структуру КМ и на присутствие О–Ln–ОН и Ln–O–Ln (Ln = Tb, Sm) связей [13, 25]. Наличие полосы при 1084 см^{-1} на спектре КМ серии $10\text{Ag}\text{--}0.6\text{ M KI}$ может относиться к вырожденному валентному ассиметричному колебанию $\nu_{as}[\text{ВO}_3]$ групп и ассиметричным колебаниям $\nu_{as}[\text{SiO}_4]$ тетраэдров с мостиковыми Si–O–Si связями $\nu_{as}(\text{Si–O–Si})$ (см. обзор в [16]).

Интенсивное поглощение в области 960 , $952\text{--}948$ и $940\text{--}936\text{ см}^{-1}$ приписывают колебаниям Si–ОН групп и колебанию оксида серебра Ag_2O соответственно [20, 22, 29]. У нескольких серий КМ $10\text{Ag}/10\text{Ln}$, $100\text{Ag}/10\text{Ln}$ (Ln = Tb, Sm) наблюдались смещения полос поглощения от $952\text{--}948$ до $940\text{--}936\text{ см}^{-1}$ при равной концентрации серебра и калия или при преобладании калия в составе образцов. Влияние типа галогенида се-

Таблица 1. Полосы поглощения (в диапазоне 4000–400 см⁻¹), обнаруженные у ПС-матриц, реактивов и серебросодержащих композиционных материалов, в зависимости от их состава и концентрации серебра

Обозначение (концентрация Ag ₂ O–K ₂ O в материале, мас. %)	Положение полос поглощения, см ⁻¹															
	3672	3464		1644				1336	1184		952	872	744		652	580
ПС-8В-НТ	3672	3464		1644				1336	1184		952	872	744		652	580
Реактив Sm(NO ₃) ₃ · · 6H ₂ O	3704	3468			1588		1416			1080	1008	900	788	720		564
Реактив Tb(NO ₃) ₃ · · 5H ₂ O	3688	3468			1588		1416			1092	996	884	792	720		580
КМ 10Ag–0.6 KBr (0.07–0.35)	3672	3456	3432	1632	1560	1492		1348			936	864		720	648	580
КМ 10Ag–0.6 KI (0.09–0.42)	3684	3456	3428	1632	1560		1460	1340	1188	1084	936	860		708	640	580
КМ 10Ag–0.2 KI (0.07–0.13)	3684	3456	3428	1632	1560		1476	1340	1192	1136	936	864		712	640	580
КМ 50Ag–0.6 KBr (0.60–0.40)	3668	3468	3428	1644	1572		1476	1340	1188		960	864	744	708	648	596
КМ 50Ag–0.6 KI (0.55–0.50)	3672	3468	3428	1632	1568		1460	1340			952	856		708	640	580
КМ 50Ag–0.2 KI (0.47–0.18)	3684	3468	3428	1640	1572		1484	1340		1148	948	856		712	640	604
КМ 100Ag–0.6 KBr (1.18–0.54)	3672	3472	3432	1640	1560		1484	1352			936	852		708	648	580
КМ 100Ag–0.6 KI (0.54–0.64)	3672	3468	3432	1644			1460	1340			936	860		720	648	592
КМ 100Ag–0.2 KI (0.51–0.20)	3672	3472	3432	1644	1572		1476	1340	1176		940	860		712	648	592
КМ 10Ag/10Sm– 0.6 KBr (0.06–0.36)	3668	3476	3432	1640	1560	1508		1356		1092	936	852	720	640	604	
КМ 10Ag/10Sm– 0.6 KI (0.06–0.41)	3672	3472	3432	1640	1568		1476	1356		1096	940	852	720	640	580	
КМ 10Ag/10Sm– 0.2 KI (0.10–0.13)	3672	3476	3428	1644		1524	1460	1356	1136		940	852	720	640	580	
КМ 100Ag/10Sm– 0.6 KBr (0.56–0.36)	3672		3428	1640		1524	1476	1340			936	864	720	640	580	
КМ 100Ag/10Sm– 0.6 KI (0.56–0.60)	3672	3456	3432	1644			1460	1340			952	852	720	640	580	
КМ 100Ag/10Sm– 0.2 KI (0.46–0.21)	3672	3476	3428	1640	1560		1460	1348	1136	1080	952	864	720	640	600	
КМ 10Ag/10Tb– 0.6 KBr (0.06–0.37)	3672	3464	3428	1644		1508		1340	1188	1076	948	852	720	640	596	
КМ 10Ag/10Tb–0.6 KI (0.07–0.44)	3660	3472	3428	1632	1568		1476	1356	1160		936	852	720	648	580	
КМ 10Ag/10Tb–0.2 KI (0.11–0.14)	3672	3472	3416	1660	1560	1508		1340	1148		936	852	720	648	568	
КМ 100Ag/10Tb– 0.6 KBr (0.66–0.39)	3672	3462	3428	1644		1508		1340		1092	952	860	712	648	580	
КМ 100Ag/10Tb– 0.6 KI (0.50–0.40)	3672	3468	3428	1644			1476	1340	1148		936	852	712	648	596	
КМ 100Ag/10Tb– 0.2 KI (0.50–0.14)	3660	3464	3428	1644	1572	1492		1340	1188		952	852	720	648	580	

Таблица 2. Полосы поглощения (в диапазоне 4000–400 см⁻¹), обнаруженные у ПС-матриц, реактивов и серебряносодержащих композиционных материалов, и их отнесение

Положение полос поглощения, см ⁻¹	Отнесение
3704–3660	Валентные колебания гидроксильных групп и воды, деформационные колебания Н–О–Н
3476–3456	
3432–3416	
1660–1632	
1572–1560	Колебания $\nu(\text{B–OH})$ связей в $[\text{BO}_3]$ структурных единицах
1508–1492	
1484–1460	
1340–1336	
1588, 1416	Присутствие O–Ln–OH и Ln–O–Ln ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Sm}$) связей
1096–1076	
1008, 996	
900, 884	
792, 788	
1524	Присутствие O–Sm–OH групп
1356–1348	Колебания $\nu_{as}(\text{BO}_3$ и $\text{BO}_2\text{O}^-)$ боратных треугольников ($\text{O} =$ атом кислорода, соединяющий два атома бора)
1356–1348	Влияние AgI или AgBr на структуру композитов
864–852	
1192–1184	Колебания $\nu_{as}(\text{B–O})$ связей в боратных треугольниках (BO_3 и BO_2O^-)
1176, 1160	Колебания $[\text{BO}_4]$ структурных единиц
1148, 1136	
1084	Колебания $\nu_{as} [\text{BO}_3]$ групп и $\nu_{as} [\text{SiO}_4]$ тетраэдров с мостиковыми $\nu_{as} (\text{Si–O–Si})$ связями
960	Колебания $\nu(\text{Si–OH})$ групп
952–948	
940–936	Колебания Ag_2O
872	Колебания $\nu_{as} [\text{SiO}_4]$ тетраэдров и $\nu(\text{B–OH})$ связей в $[\text{BO}_4]$ структурных единицах
744	Колебания Si–O связей
720	Колебания $\delta(\text{B–O–B})$ связей в $[\text{BO}_3]$ группах
712–708	
720	Присутствие Ln–O–H связей ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Sm}$)
712–708	
604, 596	
652–648	Колебания $\delta(\text{O–B–O})$ связей
640	Колебания $\text{Ag}_2\text{O}, \text{Sm}_2\text{O}_3$
604–592	Колебания Ag–O связей
580	Колебания $\nu(\text{Si–OH})$ групп
580	Колебания $\nu (\text{Ln–O})$ связей ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Sm}$)
568–564	

ребра (0.6 М КВг или 0.6 М КИ) наблюдалось только у КМ 100Ag/10Sm, 10Ag/10Tb и 100Ag/10Tb, у остальных серий КМ 10Ag, 50Ag, 100Ag, 10Ag/10Sm — это не обнаружено.

В диапазоне частот 864–852 см⁻¹ обнаружено значительное смещение полос поглощения у КМ всех серий в сторону меньших волновых чисел по сравнению с ПС-матрицей (872 см⁻¹). Это, возможно, связано с влиянием AgI или AgBr на структуру композитов [30]. Полоса, наблюдаемая только у КМ 50Ag–0.6 КВг, при 744 см⁻¹ связана с колебанием Si–O связей [24]. Сильные полосы, обнаруженные у всех типов КМ, при 720, 712–708 см⁻¹ могут быть обусловлены деформационными колебаниями В–О–В связей $\delta(\text{В–О–В})$ в $[\text{VO}_3]$ группах, а также присутствием Ln–O–H связей (Ln = Tb, Sm) (см. обзор в [16]), [26].

У композитов наблюдаются значительные смещения полос от 648 до 640 см⁻¹ в сторону меньших волновых чисел по сравнению с ПС-матрицей (652 см⁻¹). Поглощение при 652–648 см⁻¹ является характерным для деформационных колебаний O–В–O связей $\delta(\text{O–В–O})$ [23]. Интенсивное поглощение при 640 см⁻¹ характерно для оксида серебра Ag₂O и оксида самария Sm₂O₃ [29, 31]. Данные изменения были обнаружены у КМ, активированных иодидом серебра (10Ag, 50Ag), бромидом серебра (10Ag/10Tb) и у всех серий КМ, легированных галогенидом серебра и ионами самария. В диапазоне частот 648–640 см⁻¹ было обнаружено влияние типа галогенида серебра (КВг или КИ) и редкоземельного иона (Sm).

У нескольких серий КМ наблюдается значительное смещение полос в диапазоне частот от 580 до 604–592 см⁻¹ в сторону больших волновых чисел по сравнению с ПС-матрицами (580 см⁻¹). Полоса при 580 см⁻¹ относится к валентным колебаниям Si–OH групп $\nu(\text{Si–OH})$ [20]. Интенсивное поглощение при 604–592 см⁻¹ вызвано колебанием Ag–O связей [32, 33]. У серий КМ 10Ag/10Tb и 10Ag/10Sm, легированных бромидом серебра, были обнаружены полосы при 604 и 596 см⁻¹, которые связаны с присутствием Ln–O–H (Ln = Tb, Sm) связей по сравнению с ПС-матрицами и сериями КМ 10Ag [26]. Наличие полосы при 568 см⁻¹ у КМ 10Ag/10Tb–0.2 КИ может быть связано с колебанием Tb–O связей [27].

Установлено (табл. 1), что с увеличением концентрации калия (при одинаковом содержании серебра в образцах) на ИК спектрах КМ, активированных иодидом серебра, положение полос сохраняется или происходит их смещение в сторону меньших волновых чисел. С увеличением концентрации серебра в образцах (при одинаковом содержании калия в образцах) приводит к сохранению положения ИК полос или их смещению в сторону больших волновых чисел у всех серий КМ.

Все обнаруженные ИК полосы поглощения у ПС-матриц, реактивов и КМ с их отнесением сведены в табл. 2.

Полосы поглощения при 777–773, 473 и 452–425 см⁻¹, которые относятся к колебаниям Ag–O–Si, Tb–O–Si и Na–O, K–O связей, соответственно, не проявились на ИК-спектрах пропускания КМ и ПС-матриц (рис. 1–3) [34–36]. Это говорит о том, что серебро и редкоземельные ионы не связаны с сеткой стекла. Отсутствие полос, отвечающих за колебания щелочных ионов, по-видимому, связано с их недостаточной концентрацией для обнаружения на ИК-спектрах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе матриц из высококремнеземных нанопористых стекол синтезированы серебрясодержащие композиционные материалы, структура которых исследована методом ИК-спектроскопии.

В синтезированных композиционных материалах идентифицированы колебания Ag–O связей, O–Ln–OH, Ln–O–H, Ln–O–Ln и Ln–O связей (Ln = Tb, Sm). Обнару-

жены полосы, отвечающие за наличие оксидов Ag_2O и Sm_2O_3 . Установлено, влияние редкоземельных ионов (Sm^{3+} или Tb^{3+}) и галогенида серебра (AgI или AgBr), а также концентрации введенного серебра (0.06–1.18) Ag_2O и калия (0.13–0.64) K_2O на структуру композиционных материалов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vijayakumar M., Marimuthu K., Sudarsan V.* Concentration dependent spectroscopic behavior of Sm^{3+} doped leadfluoro-borophosphate glasses for laser and LED applications // *J. Alloys and Compounds*. 2015. V. 647. P. 209–220.
2. *Swapna K., Mahamuda Sk., Rao A. S., Sasikala T., Moorthy L.R.* Visible luminescence characteristics of Sm^{3+} doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses // *J. Luminescence*. 2014. Vol. 146. P. 288–294.
3. *Elisa M., Sava B.A., Vasiliu I.C., Monteiro R.C.C., Veiga J.P., Ghervase L., Feraru I., Iordanescu R.* Optical and structural characterization of samarium and europium-doped phosphate glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 2013. V. 369. P. 55–60.
4. *Thomas V., Sofin R.G.S., Allen M., Thomas H., Biju P.R., Jose G., Unnikrishnan N.V.* Optical analysis of samarium doped sodium bismuth silicate glass // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2017. V. 171. P. 144–148.
5. *Vijayakumar M., Marimuthu K.* Effect of Tb^{3+} concentration on Sm^{3+} doped leadfluoro-borophosphate glasses for WLED applications // *J. Non-Crystalline Solids*. 2016. V. 447. P. 45–54.
6. *Alvarez-Ramos M.E., Alvarado-Rivera J., Zayas Ma. E., Caldiño U., Hernández-Paredes J.* Yellow to orange-reddish glass phosphors: Sm^{3+} , Tb^{3+} and $\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ in zinc tellurite-germanate glasses // *Optical Materials*. 2018. V. 75. P. 88–93.
7. *Karki S., Kesavulu C.R., Kim H.J., Kaewkhao J., Chanthima N., Ruangtaweep Y.* Physical, optical and luminescence properties of B_2O_3 – SiO_2 – Y_2O_3 – CaO glasses with Sm^{3+} ions for visible laser applications // *J. Luminescence*. 2018. V. 197. P. 76–82.
8. *Gao Y., Murai S., Fujita K., Tanaka K.* Visible and near-infrared photoluminescence enhanced by Ag nanoparticles in Sm^{3+} -doped aluminoborate glass // *Optical Materials*. 2018. V. 86. P. 611–616.
9. *Guo Z., Ye S., Liu T., Li S., Wang D.* SmF_3 doping and heat treatment manipulated Ag species evaluation and efficient energy transfer from Ag nanoclusters to Sm^{3+} ions in oxyfluoride glass // *J. Non-Crystalline Solids*. 2017. V. 458. P. 80–85.
10. *Jiménez J.A., Sendova M.* In situ isothermal monitoring of the enhancement and quenching of Sm^{3+} photoluminescence in Ag co-doped glass // *Solid State Communications*. 2012. V. 152. P. 1786–1790.
11. *Li L., Yang Y., Zhou D., Xu X., Qiu J.* The influence of Ag species on spectroscopic features of Tb^{3+} -activated sodium–aluminosilicate glasses via Ag^+ – Na^+ ion exchange // *J. Non-Crystalline Solids*. 2014. V. 385. P. 95–99.
12. *Kindrat I.I., Padyak B.V., Lisiecki R., Adamiv V.T., Teslyuk I.M.* Enhancement of the Er^{3+} luminescence in Er–Ag co-doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glasses // *Optical Materials*. 2018. V. 85. P. 238–245.
13. *Aronne A., Esposito S., Pernice P.* FTIR and DTA study of lanthanum aluminosilicate glasses // *Materials Chemistry and Physics*. 1997. V. 51. № 2. P. 163–168.
14. *Гирсова М.А., Дроздова И.А., Антропова Т.В.* Структура и оптические свойства фотохромного кварцоидного стекла, легированного галогенидами серебра // *Физ. и хим. стекла*. 2014. Т. 40. № 2. С. 209–214.
15. *Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н.* Свойства висмутсодержащих высококремнеземных стекол в зависимости от концентрации висмута и режима тепловой обработки. I. Спектрально-оптические свойства // *Физ. и хим. стекла*. 2018. Т. 44. № 5. С. 464–472.
16. *Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В.* Синтез и исследование висмутсодержащих высококремнеземных стекол методом ИК спектроскопии // *Физ. и хим. стекла*. 2015. Т. 41. № 1. С. 127–132.
17. *Girsova M.A., Golovina G.F., Drozdova I.A., Polyakova I.G., Antropova T.V.* Infrared studies and spectral properties of photochromic high silica glasses // *Optica Applicata*. 2014. V. 44. № 2. P. 337–344.
<https://doi.org/10.5277/oa140214>
18. *Balachander L., Ramadevudu G., Shareefuddin Md., Sayanna R., Venudhar Y.C.* IR analysis of borate glasses containing three alkali oxides // *Science Asia*. 2013. V. 39. № 3. P. 278–283.
19. *Sailaja B., Stella R.J., Rao G.T., Raja B.J., Manjari V.P., Ravikumar R.V.S.S.N.* Physical, structural and spectroscopic investigations of Sm^{3+} doped ZnO mixed alkali borate glass // *J. Molecular Structure*. 2015. V. 1096. P. 129–135.

20. Jeon H.-J., Yi S.-C., Oh S.-G. Preparation and antibacterial effects of Ag–SiO₂ thin films by sol–gel method // *Biomaterials*. 2003. V. 24. № 27. P. 4921–4928.
21. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.004>
22. Colak S.C. Role of titanium ions on the optical and thermal properties of zinc borate glass doped with TiO₂ // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*. 2017. V. 58. № 1. P. 41–48.
23. Baidoc S.C., Ardelean I. FT – IR and Raman spectroscopic studies of xAg₂O·(100 – x)[3B₂O₃–As₂O₃] glass system // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2008. V. 10. № 12. P. 3205–3208.
24. Danchova N., Gutzov S. Time evolution of samarium doped silica sol–gel materials followed by optical spectroscopy // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2013. V. 66. № 2. P. 248–252. <https://doi.org/10.1007/s10971-013-3001-1>
25. Melnikov P., Arkhangelsky I.V., Nascimento V.A., Silva A.F., Consolo L.Z.Z. Thermolysis mechanism of samarium nitrate hexahydrate // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. V. 118. P. 1537–1541. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4067-x>
26. Mu Q., Wang Y. A simple method to prepare Ln(OH)₃ (Ln = La, Sm, Tb, Eu, and Gd) nanorods using CTAB micelle solution and their room temperature photoluminescence properties // *J. Alloys and Compounds*. 2011. V. 509. P. 2060–2065.
27. Rao G.V.S., Rao C.N.R., Ferraro J.R. Infrared and Electronic Spectra of Rare Earth Perovskites: Ortho-Cromites, -Manganites and -Ferrites // *Applied Spectroscopy*. 1970. V. 24. № 4. P. 436–445.
28. Varsamis C.P., Kamitsos E.I., Chryssikos G.D. Spectroscopic investigation of AgI-doped borate glasses // *Solid State Ionics*. 2000. V. 136–137. P. 1031–1039.
29. Waterhouse G.I.N., Bowmaker G.A., Metson J.B. The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. № 17. P. 3838–3845. <https://doi.org/10.1039/B103226G>
30. Burns A.E., Royle M., Martin S.W. Infrared spectroscopy of AgI doped Ag₂S + B₂S₃ fast ion conducting thioborate glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 2000. V. 262. № 1–3. P. 252–257.
31. McDevitt N.T., Baun W.L. Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700–240 cm⁻¹) // *Spectrochimica Acta*. 1964. V. 20. P. 799–808.
32. Coelho J., Freire C., Hussain N.S. Structural studies of lead lithium borate glasses doped with silver oxide // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012. V. 86. P. 392–398. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.10.054>
33. Krishnamacharyulu N., Mohini G.J., Baskaran G.S., Kumar V.R., Veeraiah N. Investigation on silver doped B₂O₃–SiO₂–P₂O₅–Na₂O–CaO bioglass system for biomedical applications // *J. Alloys and Compounds*. 2018. V. 734. P. 318–328.
34. Ansari A.A., Labis J., Aldwayyan A.S., Hesam M. Facile synthesis of water-soluble luminescent mesoporous Tb(OH)₃@SiO₂ core-shell nanospheres // *Nanoscale Research Letters*. 2013. V. 8. P. 163. <http://www.nanoscalereslett.com/content/8/1/163>.
35. Dubiel M., Brunsh S., Kolb U., Gutwerk D., Bertagnolli H. Experimental studies investigating the structure of soda–lime glasses after silver–sodium ion exchange // *J. Non-Crystalline Solids*. 1997. V. 220. P. 30–44.
36. Samee M.A., Edukondalu A., Ahmmad S.K., Taqiullah S.Md., Rahman S. Mixed-Alkali Effect in Li₂O–Na₂O–K₂O–B₂O₃ Glasses: Infrared and Optical Absorption Studies // *J. Electronic Materials*. 2013. V. 42. № 8. P. 2516–2524. <https://doi.org/10.1007/s11664-013-2605-0>