
СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ БРОМИДАМИ СЕРЕБРА И МЕДИ

© 2020 г. М. А. Гирсова¹, *, Г. Ф. Головина¹, Л. Н. Куриленко¹, И. Н. Анфимова¹

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

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

Поступила в редакцию 18.05.2020 г.

После доработки 14.07.2020 г.

Принята к публикации 06.08.2020 г.

Синтезированы серии нанокompозитных материалов, легированных бромидом серебра и меди, на основе матриц из высококремнеземных пористых стекол (ПС-матрицы). Концентрация серебра и меди в синтезированных образцах составляла соответственно 0.32–1.06 мас. % Ag_2O и 0.005–0.025 мас. % CuO . Образцы подвергали тепловой обработке в широком диапазоне температур 120–750°C. Установлено, что образцы серии 100Ag/10Cu (120°C) обладают сине-зеленой ($\lambda_{\text{люм}} = 424\text{--}560$ нм), желто-оранжевой ($\lambda_{\text{люм}} = 584\text{--}588$ нм) и красной ($\lambda_{\text{люм}} = 658\text{--}732$ нм) люминесценцией. Проведено исследование методом ближней инфракрасной спектроскопии в области частот 7500–4000 см^{-1} . Установлено, что с ростом температуры происходит дегидроксилирование поверхности нанокompозитных материалов и увеличение пропускания во всем указанном диапазоне частот. У образцов выявлены полосы при 4190–4171 см^{-1} , которые вызваны поглощением Cu^{2+} ионов. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено, что пористая структура ПС-матрицы влияет на концентрационное распределение элементов по толщине образцов.

Ключевые слова: нанокompозитные материалы, серебро, медь, ближняя инфракрасная спектроскопия, люминесценция, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132665120060086

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что стекла, одновременно содержащие ионы и молекулярные кластеры серебра и меди, обладают широкополосной люминесценцией в видимом диапазоне спектра [1–5].

В настоящей работе показано, что перспективными материалами такого типа являются термостабильные нанокompозитные материалы (НКМ) на основе высококремнеземных пористых стекол (ПС), легированных бромидом серебра и меди. Для получения НКМ использованы ПС-матрицы, которые обладают регулируемой системой пор с разветвленной поверхностью, прозрачностью в оптическом диапазоне. Для придания заданных свойств ПС-матрице ее состав можно модифицировать [6]. Преимущества НКМ со спектрально-люминесцентными свойствами по сравнению с известными аналогами (фото-термо-рефрактивные стекла, фотохромные стекла) обусловлены термостойкостью и химической устойчивостью получаемых материалов; энергосберегающими и малозатратными режимами их синтеза [2]. Известно, что фото-термо-рефрактивные

стекла и фотохромные стекла получают методом варки из шихты (см. обзор в [2]). Для данного метода синтеза характерно применение высоких температур, что приводит к безвозвратным потерям серебра и, следовательно, к низкой концентрации серебра и меди в стекле. Предлагаемые в данной работе режимы синтеза НКМ являются энерго-сберегающими (вариация концентрации введенного серебра и меди, вариация температур синтеза, в том числе применение низких температур).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе рассматриваются нанокompозитные материалы (НКМ), легированные бромиды серебра и меди. Синтез НКМ выполнен путем двухстадийной пропитки пористых стекол без добавок (далее ПС 8В-НТ) и с малыми добавками P_2O_5 и фторид-ионов (далее ПС-НФФ). Двухфазные стекла 8В-НТ и НФФ состава (по анализу, мас. %): 6.74 Na_2O , 20.52 B_2O_3 , 0.15 Al_2O_3 , 72.59 SiO_2 и 6.11 Na_2O , 23.85 B_2O_3 , 69.35 SiO_2 , 0.08 [F], 0.61 P_2O_5 [2, 7] были изготовлены в заводских условиях по технологии варки оптических стекол. ПС 8В-НТ и ПС-НФФ получены путем сквозного химического травления (выщелачивания) двухфазных стекол 8В-НТ и НФФ в водных растворах HNO_3 при кипячении. Затем ПС 8В-НТ и ПС-НФФ промывали в дистиллированной воде, подвергали сушке на воздухе и в сушильном шкафу при $120^\circ C$ в течение 1 ч (ПС 8В-НТ-120, ПС-НФФ-120). Ранее было установлено, что матрицы ПС 8В-НТ-120 и ПС-НФФ-120 обладают следующими параметрами пор: пористость $W = 30$ и 30% , удельная поверхность пор $S_{уд} = 200$ и 55 m^2/g , средний диаметр пор $D = 3-5$ и 12 нм соответственно [2, 8]. Объектами исследования являлись образцы ПС-8В-НТ-120 и ПС-НФФ-120 в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин (размером $5-25 \times 5-15 \times 1.5 \pm 0.15$ мм). По данным химического анализа ПС-8В-НТ-120 и ПС-НФФ-120 содержат, мас. %: 0.30 Na_2O , 3.14 B_2O_3 , 0.11 Al_2O_3 , 96.45 SiO_2 , 0.55 Na_2O , 6.85 B_2O_3 , 92.56 SiO_2 , 0.04 [F], следы (≤ 0.01) P_2O_5 [2, 7, 9, 10].

Синтез НКМ выполнен путем двухстадийной пропитки ПС-матриц. Сначала ПС-матрицы пропитывали в водных растворах (50 или 100 мг/мл) $AgNO_3$ в присутствии ионов меди (7.5 или 10 мг/мл $Cu(NO_3)_2$); затем в водном растворе 0.6 М KBr . Образцы НКМ высушены при $120 \pm 2^\circ C$. При приготовлении растворов для синтеза НКМ использовали реактивы: серебро азотнокислое $AgNO_3$ (х. ч., 99.9%), калий бромистый KBr (х. ч., 99.9%), медь(II) азотнокислая 3-водная $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ фирмы Panreac. Обозначение синтезированных образцов: 50Ag/7.5Cu, 100Ag/10Cu – в соответствии с концентрацией пропитывающих растворов, содержащих серебро. В нанокompозитных материалах (высушенных при $120^\circ C$) на основе ПС-матриц, легированных бромиды серебра и меди, определено содержание серебра, меди и щелочных металлов методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCE of 3000 Series (табл. 1). Погрешность аналитического определения концентрации компонентов в НКМ составляла не более 3 отн. %. Содержание других элементов в композитах методами аналитической химии не определяли. Следует отметить, что концентрация введенного серебра и меди в серии 100Ag/10Cu была в 2.4–2.8 и 3.1–4.2 раза выше, чем в серии 50Ag/7.5Cu соответственно.

Серии 50Ag/7.5Cu и 100Ag/10Cu образцов НКМ были подвергнуты термической обработке на воздухе при температурах от 400 до $750^\circ C$ с изотермическими выдержками в течение 30–120 мин. Отклонение температуры изотермической выдержки от среднего значения составляло $\pm(5-10)^\circ C$, что обусловлено инерционностью печи.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции измеряли при комнатной температуре с помощью оптического спектрофлуориметра FLSP920 (фирма Edinburgh Instruments) со спектральным разрешением 10 нм. В качестве источника возбуждения служила ксеноновая лампа мощностью 200 Вт. Регистрацию видимой лю-

Таблица 1. Содержание компонентов в нанокompозитных материалах, легированных бромидом серебра и меди

Обозначение композитов	Обозначение ПС-матриц	Компонент			
		Na ₂ O	K ₂ O	Ag ₂ O	CuO
		содержание по анализу, мас. %			
50Ag/7.5Cu	ПС 8В-НТ-120	0.11	0.55	0.32	0.008
100Ag/10Cu	ПС 8В-НТ-120	0.28	0.46	0.89	0.025
50Ag/7.5Cu	ПС-НФФ-120	0.41	1.23	0.44	0.005
100Ag/10Cu	ПС-НФФ-120	0.52	1.11	1.06	0.021

минесценции осуществляли фотоэлектронными умножителями фирмы Hamamatsu, в перпендикулярном направлении по отношению к направлению возбуждающего излучения.

В работе исследованы композиты в зависимости от их состава и от температуры термообработки (120–750°C) методом ближней ИК спектроскопии в области частот 7500–4000 см⁻¹. Инфракрасные спектры пропускания получены на спектрофотометре ФСМ-2211 со спектральным разрешением 2 см⁻¹. Измерения проводили при комнатной температуре на образцах в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин толщиной 1.5 ± 0.15 мм. ИК спектры пропускания были измерены от 2 до 7 раз для каждого образца НКМ.

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 мм² и разрешающей способностью 138 eV (для Mn-K_α)). Образцы композитов запрессовывали в полимерные шайбы, полировали и напыляли углеродом. Измерения проводили на плоскопараллельных пластинах толщиной 1.50 ± 0.15 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры люминесценции ПС 8В-НТ и ПС-НФФ (при $\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм). Для ПС-НФФ характерна синие-зеленая люминесценция с максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 450$ нм. Ранее было установлено, что для ПС 8В-НТ характерна широкополосная люминесценция с максимумом в диапазоне $\lambda_{\text{люм}} = 320\text{--}450$ нм в зависимости от условий съемки ($\lambda_{\text{возб}} = 250\text{--}380$ нм), которая может быть связана с дефектами сетки стекла, в том числе с кремниевыми дефектными центрами [2, 11].

На рис. 2 представлены спектры люминесценции нанокompозитных материалов серии 100Ag/10Cu (120°C), легированных бромидом серебра и меди, в зависимости от ПС-матрицы и длины возбуждения.

Под действием УФ излучения ($\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм) НКМ на основе ПС-8В-НТ-120 и ПС-НФФ-120 обладают синие-зеленой люминесценцией с максимумами при 466, 558 нм (рис. 2а) и 424, 468, 560 нм (рис. 2б), а также желто-оранжевой люминесценцией при 586 нм (рис. 2а) и 588 нм (рис. 2б). При $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм НКМ на основе ПС-8В-НТ-120 и ПС-НФФ-120 обладают желто-оранжевой люминесценцией с максимумами при 588 нм (рис. 2б) и 584 нм (рис. 2с), а также красной люминесценцией при 658 нм (рис. 2б) и 660, 716, 732 нм (рис. 2с).

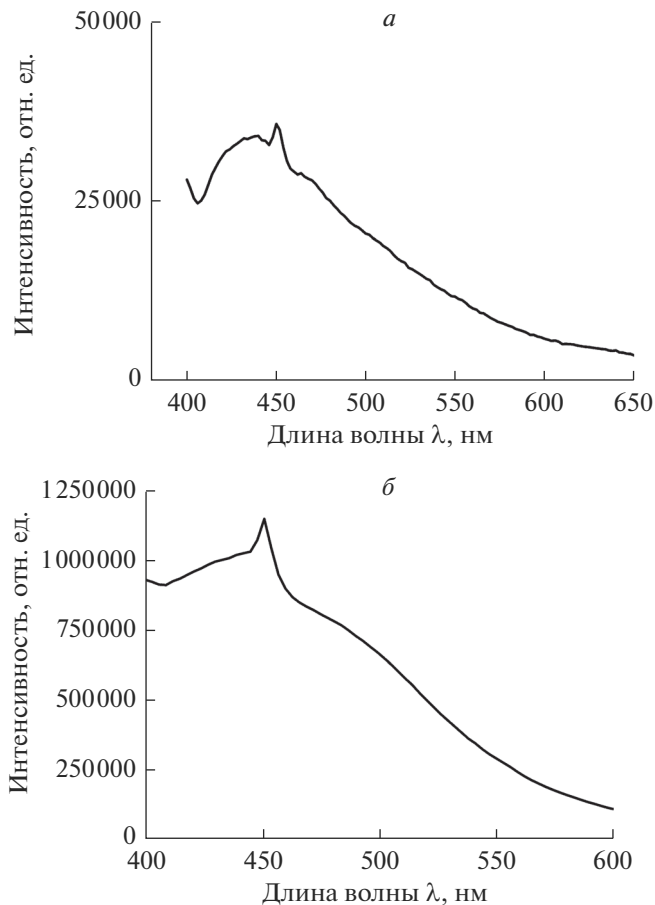


Рис. 1. Спектры люминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм: ПС 8В-НТ (по данным [2]) (а), ПС-НФФ (б).

Наблюдаемая люминесценция при 424 нм, скорее всего, связана с Ag^+ ионами [12, 13]. Интенсивная синяя люминесценция при 466–468 нм может быть вызвана Ag^+ и Cu^+ ионами, а также атомами серебра Ag^0 и нейтральными молекулярными кластерами серебра Ag_n ($n = 6\text{--}13$) [3, 12, 14–17]. Зеленая люминесценция с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 558\text{--}560$ нм, возможно, связана с ионами Cu^+ (переход с уровня $3d^94s$ на основной уровень) и нейтральными молекулярными кластерами серебра Ag_3 [17–21]. Обнаруженная желто-оранжевая люминесценция при $\lambda_{\text{люм}} = 584\text{--}588$ нм, скорее всего, возникает из-за присутствия ионов Cu^+ и малых заряженных кластеров серебра, таких как Ag_2^+ , Ag_2^{2+} , Ag_3^+ , Ag_3^{2+} [14, 21, 22]. Наблюдаемая красная люминесценция (при $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм) с максимумами при 658–660 нм может быть связана с нанокластерами серебра, а при 658–660, 716 и 732 нм, возможно, связана с наночастицами серебра [12, 17].

Установлено, что для НКМ на основе ПС-НФФ-120 обнаружены дополнительные полосы люминесценции при 424, 716, 732 нм по сравнению с НКМ на основе ПС-8В-НТ-120. Это может быть связано с существенными различиями параметров пористой структуры матриц (различие величин среднего диаметра пор в 2.4–4.0 раза и значений

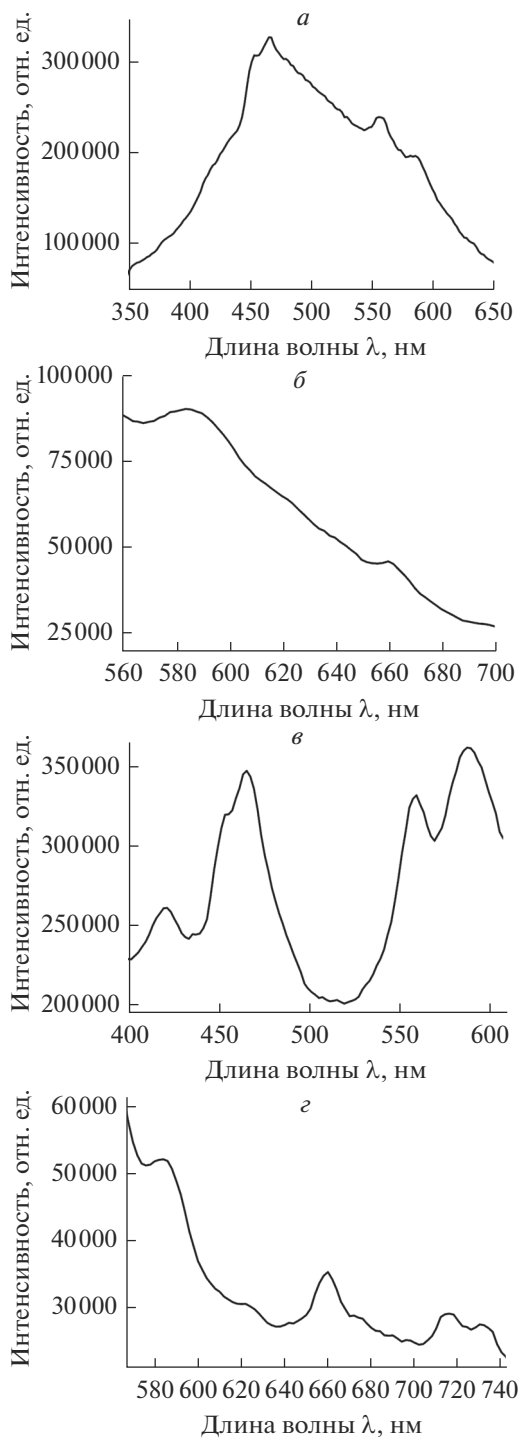


Рис. 2. Спектры люминесценции НКМ 100Ag/10Cu (120°C) на основе ПС 8В-НТ (*a*, *б*) и ПС-НФФ (*в*, *г*): при $\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм (*a*, *в*); при $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм (*б*, *г*).

Таблица 2. Обозначение ПС-матриц и нанокompозитных материалов, легированных бромидом серебра и меди, исследованных методом ближней инфракрасной спектроскопии

Номера стекол	Обозначение композитов	Обозначение ПС-матриц	Температура термической обработки нанокompозитных материалов T , °C
1	—	ПС-8В-НТ-120	—
2	—	ПС-НФФ-120	—
3	50Ag/7.5Cu	ПС-8В-НТ-120	$120 \pm 2^*$
4			400 ± 10
5			600 ± 5
6			750 ± 5
7	50Ag/7.5Cu	ПС-НФФ-120	$120 \pm 2^*$
8			400 ± 10
9			600 ± 5
10			750 ± 5
11	100Ag/10Cu	ПС-НФФ-120	$120 \pm 2^*$
12			400 ± 10
13			600 ± 5
14			750 ± 5

* Примечание: температура сушки нанокompозитных материалов.

удельной поверхности пор в 3.6 раза) при прочих равных условиях синтеза НКМ и условий съемки. Аналогичные изменения люминесцентных свойств наночастиц AgBr, сформированных в различных ПС-матрицах, были обнаружены авторами работы [23], что было ими объяснено различием распределения пор по размерам для каждого типа матрицы из нанопористых силикатных стекол.

На рис. 3 представлены ИК спектры пропускания НКМ серии 50Ag/7.5Cu на основе ПС-8В-НТ или ПС-НФФ в зависимости от температуры тепловой обработки (120 – 750°C). На рис. 4 показаны ИК спектры пропускания НКМ на примере серии 100Ag/10Cu на основе ПС-НФФ в зависимости от температуры тепловой обработки (120 – 750°C). Образцы ПС-матриц и НКМ, которые были исследованы методом ближней инфракрасной спектроскопии в диапазоне частот 7500 – 4000 см^{-1} , в зависимости от их состава и тепловой предыстории сведены в табл. 2. Экспериментальные данные, полученные с помощью метода ближней инфракрасной спектроскопии, приведены в табл. 3 и 4, включая данные полученные в [7, 24].

У всех образцов ПС-матриц и большинства типов НКМ в зависимости условий синтеза обнаружено четыре группы фундаментальных полос при 7342 – 7315 , 7168 – 7114 , 5279 – 5263 , 4541 – 4512 см^{-1} . Полосы в области частот 7342 – 7315 см^{-1} являются обертоном валентного колебания ОН ($\nu(\text{OH})$) групп и Si–ОН групп ($\nu(\text{Si–OH})$) (см. обзоры в [7, 24]). Полосы при 7168 – 7114 и 5279 – 5263 см^{-1} связаны с поглощением гидроксильных групп и адсорбированных на поверхности молекул воды (см. обзор в [7]). Полосы поглощения при 4541 – 4512 см^{-1} могут быть связаны с деформационными колебаниями Si–ОН групп ($\delta(\text{Si–OH})$), валентными колебаниями ОН групп ($\nu(\text{OH})$) и валентными колебаниями Na–ОН групп ($\nu(\text{Na–OH})$) (см. обзоры в [7, 24], [21]). Следует отметить, что полосы при 5279 – 5263 см^{-1} ($\sim 1.9\text{ мкм}$) и 4541 – 4512 см^{-1} ($\sim 2.22\text{ мкм}$) связаны с сочетанием деформационных и валентных колебаний воды ($(\delta + \nu)\text{ H}_2\text{O}$) и Si–ОН групп ($(\delta + \nu)\text{ Si–OH}$) соответственно [25–29].

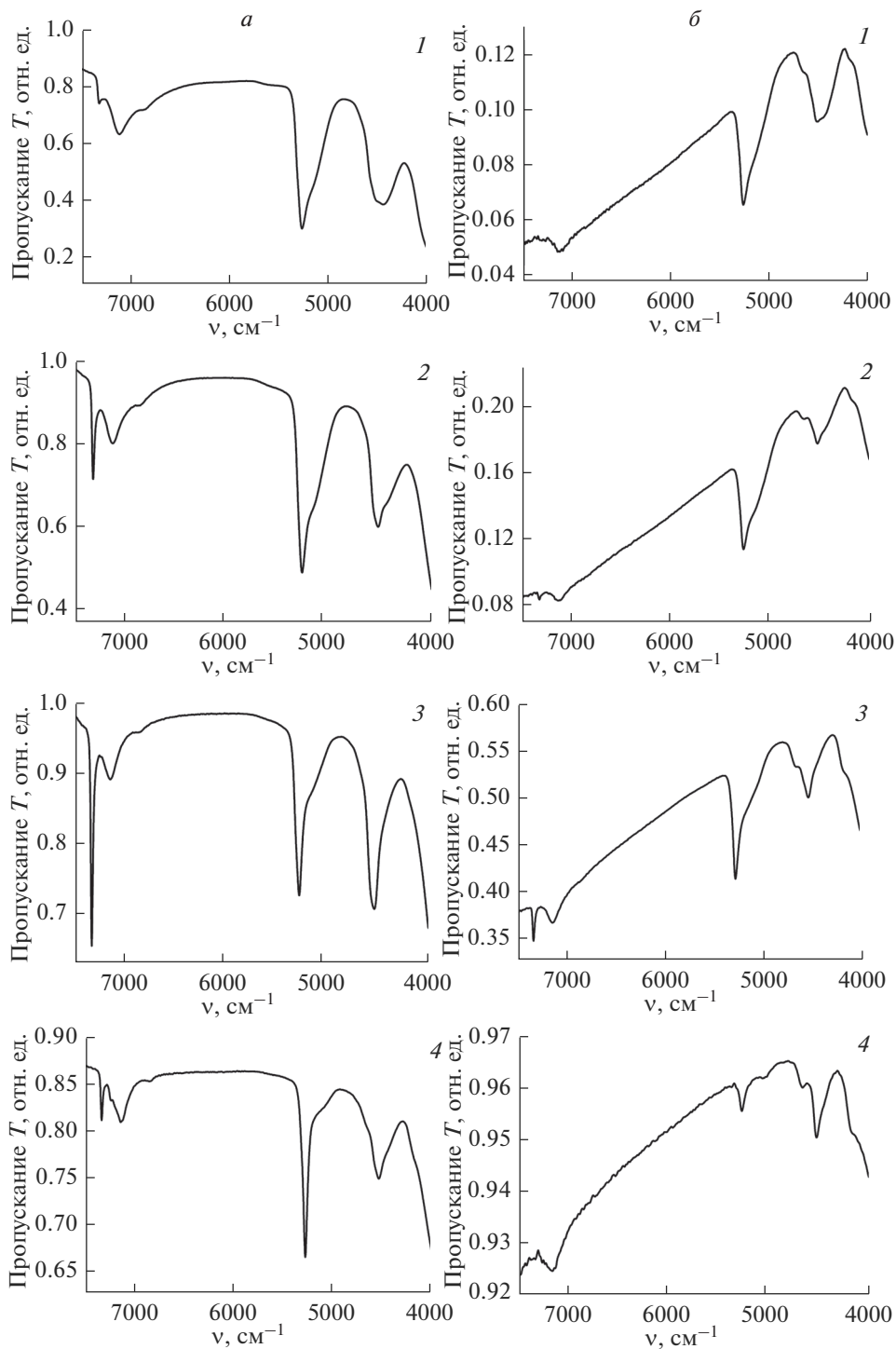


Рис. 3. Инфракрасные спектры пропускания НКМ серии 50Ag/7.5Cu на основе ПС 8В-НТ (а) и ПС-НФФ (б) в зависимости от температуры тепловой обработки: 120°C (1), 400°C (2), 600°C (3), 750°C (4).

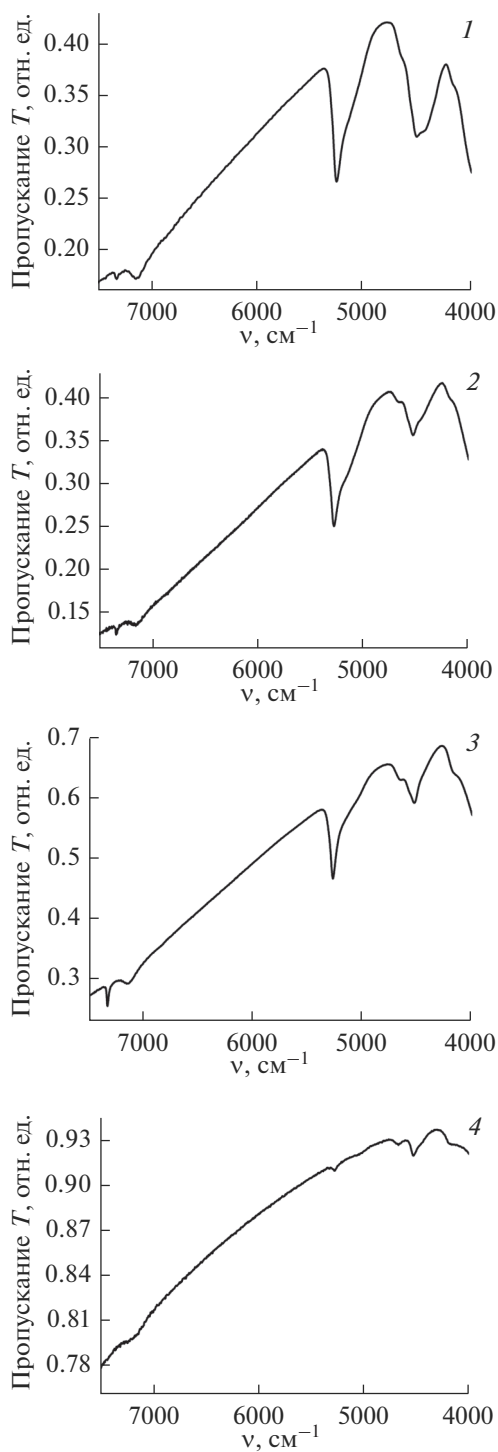


Рис. 4. Инфракрасные спектры пропускания НКМ серии 100Ag/10Cu на основе ПС-НФФ в зависимости от температуры тепловой обработки: 120°C (1), 400°C (2), 600°C (3), 750°C (4).

Таблица 3. Полосы поглощения (в диапазоне 7500–4000 см⁻¹), обнаруженные у ПС-матриц и нанокompозитных материалов, легированных бромидом серебра и меди, в зависимости от температуры сушки/тепловой обработки нанокompозитных материалов

Номера стек/композитов	Положение полос поглощения, см ⁻¹ (Интенсивность полос, отн. ед.)									
<i>1</i> по данным [24]	7319 (0.67)		7130 (0.73)	6863 (0.84)	5271 (0.45)			4541 (0.35)		
<i>2</i> по данным [7]	7315 (0.83)		7139 (0.85)		5269 (0.77)			4532 (0.55)		
<i>3</i>	7319 (0.74)		7114 (0.63)	6873 (0.72)	5263 (0.30)	5622 (0.81)		4514 (0.40)	4439 (0.38)	
<i>4</i>	7328 (0.71)		7135 (0.80)	6869 (0.89)	5275 (0.49)			4526 (0.60)		
<i>5</i>	7332 (0.65)		7149 (0.89)	6861 (0.96)	5279 (0.73)			4534 (0.71)		
<i>6</i>	7332 (0.81)	7236 (0.83)	7139 (0.81)	6852 (0.85)	5275 (0.67)	5074 (0.83)		4530 (0.75)		
<i>7</i>	7319 (0.05)		7135 (0.05)		5267 (0.07)		4663 (0.11)	4518 (0.10)	4429 (0.10)	4184 (0.12)
<i>8</i>	7328 (0.08)		7137 (0.08)		5269 (0.11)		4659 (0.19)	4524 (0.18)		4179 (0.20)
<i>9</i>	7332 (0.35)		7139 (0.37)		5271 (0.42)		4659 (0.54)	4528 (0.50)		4182 (0.54)
<i>10</i>	7342 (0.93)		7168 (0.92)		5271 (0.96)	5043 (0.96)	4663 (0.96)	4522 (0.95)		4180 (0.95)
<i>11</i>	7321 (0.17)		7141 (0.17)		5263 (0.27)		4659 (0.39)	4512 (0.31)	4435 (0.32)	4175 (0.36)
<i>12</i>	7334 (0.12)		7147 (0.13)		5273 (0.25)		4673 (0.40)	4526 (0.36)		4188 (0.40)
<i>13</i>	7334 (0.25)		7143 (0.29)		5273 (0.46)		4648 (0.63)	4528 (0.59)		4171 (0.64)
<i>14</i>		7242 (0.79)	7139 (0.80)		5275 (0.91)	5041 (0.92)	4669 (0.93)	4528 (0.92)		4190 (0.93)

* Примечание: нумерация образцов соответствует нумерации в табл. 2.

Обнаружено, что только ПС 8В-НТ и НКМ на их основе (табл. 3, образцы *1*, *3–6*) имеют полосы при 6873–6852 см⁻¹, которые могут относиться к поглощению капиллярно-конденсированных молекул воды (см. обзор в [7]). Напротив, только у композитов на основе ПС-НФФ (табл. 3, образцы *7–14*) вне зависимости от их состава и режимов термообработки имеются дополнительные полосы при 4673–4648 см⁻¹ и слабые перегибы на кривых пропускания в области частот 4190–4171 см⁻¹. Полосы при 4673–4648 см⁻¹ возможно приписать валентным колебаниям В–ОН групп ($\nu(\text{В–ОН})$), где бор находится в тройной координации (см. обзоры в [7, 24], [21]). Обнаруженные перегибы на кривых пропускания при 4190–4171 см⁻¹, скорее всего, относятся к валентным колебаниям ОН групп ($\nu(\text{ОН})$) с низкой частой вибрацией решетки и к d–d полосам поглощения ионов Cu^{2+} (переход ${}^2E_g \rightarrow {}^3A_g$) [7, 21, 28, 30]. Таким образом, обнаружено влияние ПС-матрицы на спектральные свойства синтезируемых композитов.

Таблица 4. Полосы поглощения (в диапазоне 7500–4000 см⁻¹), обнаруженные у ПС-матриц и синтезированных нанокомпозитных материалов, и их отнесение

Положение полос поглощения, см ⁻¹	Отнесение
7342–7315	Обертон валентного колебания $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{Si-OH})$ групп
7242–7236	Колебания $\nu(\text{B-OH})$ групп, где бор находится в тройной координации
7168–7114	Поглощение гидроксильных групп и адсорбированных на поверхности молекул воды
6873–6852	Поглощение капиллярно-конденсированных молекул воды
5622	Колебания $(\delta + \nu) \text{H}_2\text{O}$
5279–5263	Поглощение гидроксильных групп и адсорбированных на поверхности молекул воды; колебания $(\delta + \nu) \text{H}_2\text{O}$
5074–5041	Поглощение молекул воды, координационно связанным с примесными атомами бора
4673–4648	Колебания $\nu(\text{B-OH})$ групп, где бор находится в тройной координации
4541–4512	Колебания $\delta(\text{Si-OH})$, $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{Na-OH})$ групп; колебания $(\delta + \nu) \text{Si-OH}$ групп
4439–4429	Колебания $\delta(\text{Si-OH})$ и $\nu(\text{OH})$ групп
4190–4171	Колебания $\nu(\text{OH})$ с низкой частой вибрацией решетки, поглощение ионов Cu^{2+}

Следует отметить, что в зависимости от режима термической обработки образцов НКМ происходит незначительное смещение фундаментальных полос поглощения и изменение их интенсивности, а также наблюдается появление и исчезновение дополнительных полос.

Дополнительные полосы при 4439–4429 см⁻¹ обнаружены у всех типов НКМ, высушенных при 120°C (табл. 3, образцы 3, 7, 11), исчезают при более высокотемпературных обработках образцов. Данные полосы могут относиться к деформационным колебаниям Si–OH групп ($\delta(\text{Si-OH})$) и валентным колебаниям OH групп ($\nu(\text{OH})$) (см. обзор в [7], [21]). Помимо этого у высушенных образцов НКМ 50Ag/7.5Cu на основе ПС 8В-НТ (табл. 3, образцы 3) наблюдается слабая полоса при 5622 см⁻¹, которая, возможно, связана с сочетанием деформационных и валентных колебаний воды ($(\delta + \nu) \text{H}_2\text{O}$) [31].

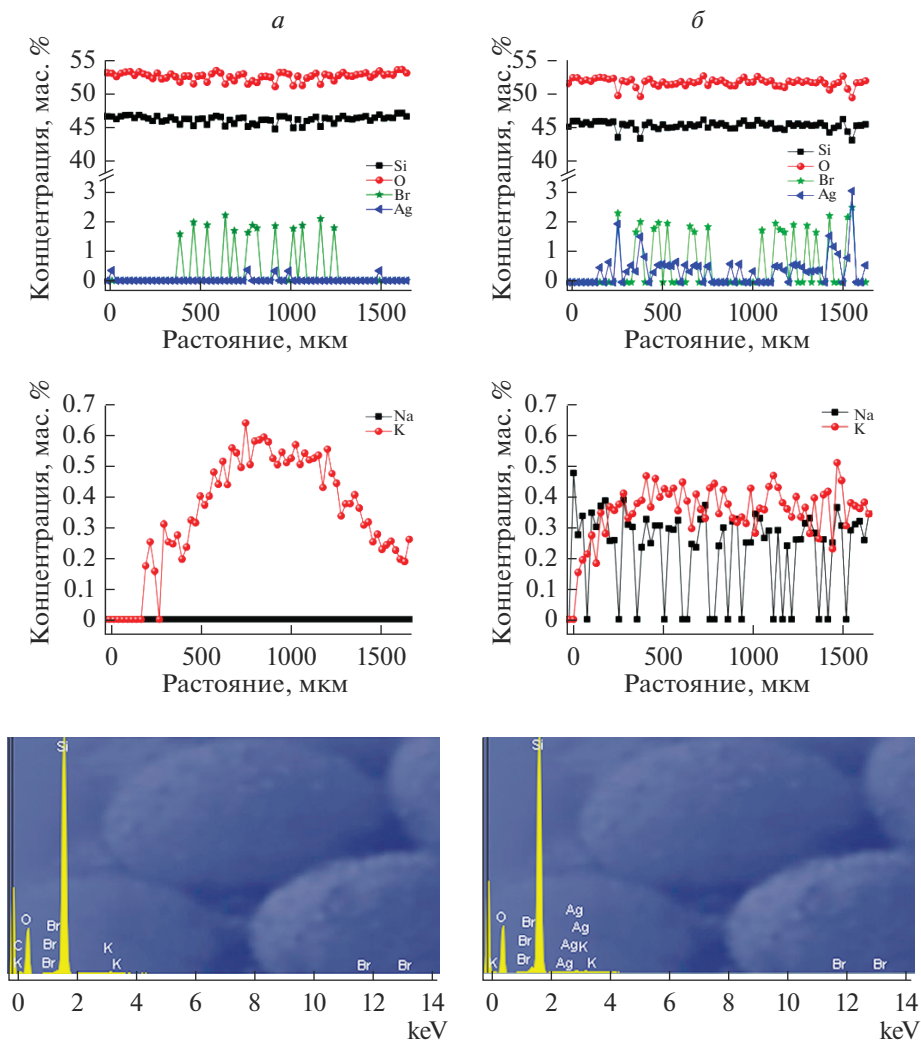
Установлено, что термическая обработка НКМ при температуре 750°C приводит к исчезновению и/или уменьшению интенсивности полос в области частот 7342–7315 см⁻¹ с появлением новых полос при 7242, 7236, 5074, 5043, 5041 см⁻¹, которые имеют малую интенсивность. Следует отметить, что при данной высокотемпературной обработке происходит резкое увеличение пропускания НКМ в сериях с 0.05 до 0.96 отн. ед., что связано, по-видимому, с дегидроксилированием поверхности. Полосы при 7242–7236 см⁻¹, скорее всего, относятся к валентным колебаниям B–OH групп ($\nu(\text{B-OH})$), где бор находится в тройной координации (см. обзоры в [7, 24]). Полосы в области частот 5074–5041 см⁻¹ могут быть приписаны к молекулам воды, координационно связанным с примесными атомами бора (см. обзор в [7]).

Различий между сериями НКМ 50Ag/7.5Cu и 100Ag/10Cu на основе ПС-НФФ в зависимости от режимов термообработки не обнаружено, за исключением областей частот 7342–7315 и 7242–7236 см⁻¹, которые связаны с $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{Si-OH})$ групп и $\nu(\text{B-OH})$ групп соответственно.

Результаты исследования композитов методом энергодисперсионной спектроскопии в зависимости от ПС-матрицы приведены на рис. 5 и в табл. 5 на примере компо-

Таблица 5. Результаты элементного анализа образцов по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Образцы НКМ	Элемент					
	Si	O	Na	K	Ag	Br
	содержание, мас. %					
50Ag/7.5Cu на основе ПС-8В-НТ-120 (120°C)	44.54–46.94	50.94–53.52	0.00–0.00	0.00–0.58	0.00–0.36	0.00–2.20
50Ag/7.5Cu на основе ПС-НФФ-120 (120°C)	43.18–46.36	49.61–52.93	0.00–0.48	0.00–0.51	0.00–3.08	0.00–2.52

**Рис. 5.** Концентрационные профили элементов по толщине образцов и характерные спектры элементного состава центральной части образцов НКМ серии 50Ag/7.5Cu (120°C) на основе ПС 8В-НТ (а) и ПС-НФФ (б) (по данным энергодисперсионной спектроскопии).

зитов серии 50Ag/7.5Cu (120°C). Видно, что кремний и кислород распределены достаточно равномерно, а их концентрация по толщине образцов НКМ находится в пределах 43.18–46.94 и 49.61–53.52 мас. % соответственно. Концентрация фтора, фосфора, меди, алюминия была нулевой, а бор и азот не были определены, поскольку являются легкими элементами. Медь не определена из-за ее малой концентрации в образцах, находящейся ниже уровня чувствительности прибора. Концентрация меди в образцах должна быть не ниже 0.1–0.2 мас. %. Распределение и концентрация серебра, калия, натрия и брома по всей толщине пластин образцов НКМ были разными в зависимости от состава.

В композитах на основе ПС 8В-НТ содержание натрия было нулевым, серебро обнаружено в следовых количествах (0.36 мас. %). При этом распределение калия имеет “куполообразную” форму с максимальной концентрацией (0.58 мас. %) в центре образцов. Бром распределен неравномерно по толщине образцов, “всплески” с максимальной концентрацией (2.20 мас. %) наблюдаются в центральной части НКМ.

Напротив, в НКМ на основе ПС-НФФ распределение натрия, калия, серебра и брома является неравномерным по толщине образцов для всех элементов. Натрий обнаружен в небольших количествах (0.48 мас. %). При этом максимальное содержание калия (0.51 мас. %) и брома (2.52 мас. %) такого же порядка, как у НКМ на основе ПС 8В-НТ. Максимальная концентрация серебра составляет 3.08 мас. %, что почти в 10 раз больше обнаруженной в НКМ на основе ПС 8В-НТ. Следует отметить, что наибольшая концентрация серебра в образцах НКМ на основе ПС-НФФ наблюдается в поверхностном слое образцов, а в центральной части образцов содержание серебра находится на уровне ~0.5 мас. %.

На спектрах композитов серии 50Ag/7.5Cu (рис. 5) в зависимости от ПС-матрицы обнаружены пики, соответствующие основным компонентам (сильные пики – Si, O) и слабые пики Ag в интервале энергий ~2.9–3.1 кэВ, K – ~0.2–0.4, 3.2–3.4 кэВ и Вг – ~1.4–1.6 кэВ. Таким образом, установлено, что структура ПС-матрицы влияет на распределение элементов в НКМ при одинаковых условиях их получения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы нанокompозитные материалы, легированные бромидом серебра и меди, путем пропитки матриц из высококремнезёмных пористых стекол в водно-солевых растворах. Образцы НКМ подвергнуты термической обработке в диапазоне от 120 до 750°C.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства композитов в зависимости от условий их получения и режимов съёмки.

Установлено, что образцы нанокompозитных материалов, легированных бромидом серебра и меди, обладают сине-зеленой ($\lambda_{\text{люм}} = 424\text{--}560$ нм), желто-оранжевой ($\lambda_{\text{люм}} = 584\text{--}588$ нм) и красной ($\lambda_{\text{люм}} = 658\text{--}732$ нм) люминесценцией. Сине-зеленая люминесценция связана с наличием атомов серебра, нейтральных молекулярных кластеров серебра, а также Ag^+ и Cu^+ ионов. Желто-оранжевая люминесценция возникает благодаря присутствию ионов Cu^+ и малых заряженных кластеров серебра, а красная люминесценция связана с нанокластерами и наночастицами серебра.

Методом ближней ИК спектроскопии в образцах ПС-матриц и композитов идентифицированы колебания $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{Si-OH})$, $\delta(\text{Si-OH})$, $\nu(\text{Na-OH})$, $\nu(\text{B-OH})$, $\delta + \nu(\text{H}_2\text{O})$ и $\delta + \nu(\text{Si-OH})$ групп. У композитов, подвергнутых термической обработке при 120°C, были выявлены полосы при 4190–4171 см^{-1} , которые могут быть связаны с поглощением ионов Cu^{2+} (переход ${}^2E_g \rightarrow {}^3A_{1g}$).

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлены концентрационные профили элементов композитов в зависимости от условий их получения.

Авторы благодарят н. с. А.В. Антонова (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) за исследование нанокompозитных материалов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Авторы признательны д. ф.-м. н. С.В. Фирстову (ИЦВО РАН, Москва) за исследование нанокompозитных материалов методом люминесцентной спектроскопии. Общая постановка задачи исследования и обсуждение результатов проведены при участии д. х. н. Т.В. Антроповой (ИХС РАН).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18-03-01206 (синтез и исследование НКМ на основе матриц ПС 8В-НТ) и Правительства Санкт-Петербурга, субсидия Комитета по науке и высшей школе за 2018 г. (синтез и исследование НКМ на основе матриц ПС НФФ). Образцы двухфазных и пористых стекол изготовлены в рамках Госзадания ИХС РАН (Гос. регистрация темы АААА-А19-119022290087-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Murashov A.A., Sidorov A.I., Stolyarchuk M.V., Boiko M.E.* Effect of X-ray irradiation and thermal treatment on luminescent properties of barium-phosphate glasses doped with silver and copper // *J. Non-Crystalline Solids*. 2017. V. 477. P. 1–6.
2. *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.
3. *Jiménez J.A.* Carbon-driven synthesis of bi-plasmonic Ag–Cu nanocomposite phosphate glasses // *Materials Chemistry and Physics*. 2018. V. 205. P. 518–521.
4. *Wei T.H., Chen C.W., Hwang L.C., Tu P.L., Wen T.C.* Room temperature luminescence in CuI/AgI quantum dots // *J. Luminescence*. 2008. V. 128. № 1. P. 161–165.
5. *Inwati G.K., Kumar P., Roos W.D., Swart H.C., Singh M.* UV-irradiation effects on tuning LSPR of Cu/Ag nanoclusters in ion exchanged glass matrix and its thermodynamic behavior // *J. Alloys and Compounds*. 2020. V. 823. P. 153820.
6. *Антропова Т.В.* Неорганические функциональные стеклообразующие материалы на основе ликвидующих щелочноборосиликатных систем // В кн. “ИХС РАН-80 лет. Современные проблемы неорганической химии”. Под общей редакцией академика В.Я. Шевченко. СПб.: Арт.-Экспресс, 2016. 340с.
7. *Гирсова М.А., Головина Г.Ф.* Исследование висмутсодержащих композитов на основе термически модифицированных пористых стекол с малыми добавками P_2O_5 и фторид-ионов методом ближней инфракрасной спектроскопии // *Физика и химия стекла*. 2018. Т. 44. № 6. С. 599–606.
8. *Гирсова М.А., Anfimova I.N., Куриленко Л.Н., Дикая Л.Ф.* Влияние условий термообработки на оптические свойства висмутсодержащих композитов на основе высококремнеземных пористых стекол // *Физика и химия стекла*. 2019. Т. 45. № 6. С. 590–595.
9. *Girsova M.A., Antropova T.V., Golovina G.F., Anfimova I.N., Kurilenko L.N., Arsent'ev M.Yu.* Synthesis and spectral-optical properties of composite materials based on high-silica porous glasses doped with silver and erbium iodides // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. V. 704, article 012004.
10. *Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Anfimova I.N.* Инфракрасная спектроскопия висмутсодержащих композитов на основе высококремнеземных пористых стекол // *Физика и химия стекла*. 2020. Т. 46. № 2. С. 164–173.
11. *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.
12. *Dai Y., Hu X., Wang C., Chen D., Jiang X., Zhu C., Yu B., Qiu J.* Fluorescent Ag nanoclusters in glass induced by an infrared femtosecond laser // *Chemical Physics Letters*. 2007. V. 439. № 1–3. P. 81–84.
13. *Borsella E., Gonella F., Mazzoldi P., Quaranta A., Battaglin G., Polloni R.* Spectroscopic investigation of silver in soda-lime glass // *Chemical Physics Letters*. 1998. V. 284. № 5–6. P. 429–434.
14. *Yasumori A., Tada F., Yanagida S., Kishi T.* Yellow Photoluminescence Properties of Copper Ion Doped Phase-Separated Glasses in Alkali Borosilicate System // *J. Electrochemical Society*. 2012. V. 159. № 5. P. J143–J147.
15. *Gafi M., Reisfeld R., Panczer G., Boulon G., Saraidarov T., Erlich S.* The luminescence of Bi, Ag and Cu in natural and synthetic barite $BaSO_4$ // *Optical Materials*. 2001. V. 16. № 1–2. P. 279–290.
16. *Chen D., Miyoshi H., Akai T., Yazawa T.* Colorless transparent fluorescence material: Sintered porous glass containing rare-earth and transition-metal ions // *Applied Physics Letters*. 2005. V. 86. № 23. P. 231908/1–231908/3.
17. *Klyukin D.A., Dubrovin V.D., Pshenova A.S., Putilin S.E., Shakhverdov T.A., Tsympkin A.N., Nikonov N.V., Sidorov A.I.* Formation of luminescent and nonluminescent silver nanoparticles in silicate glasses by near-infrared femtosecond laser pulses and subsequent thermal treatment: the role of halogenides // *Optical Engineering*. 2016. V. 55. № 6. P. 067101/1–067101/7.

18. *Borsella E., Dal Vecchio A., Garcia M.A., Sada C., Gonella F., Polloni R., Quaranta A., van Wilderen L.J.G.W.* Copper doping of silicate glasses by the ion-exchange technique: A photoluminescence spectroscopy study // *J. Applied Physics*. 2002. V. 91. № 1. P. 90–98.
19. *Oliver A., Cheang-Wong J.C., Roiz J., Hernández J.M., Rodríguez-Fernández L., Crespos A.* Optical absorption and emission studies of 2 MeV Cu-implanted silica glass // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2001. V. 175–177. P. 495–499.
20. *El Hamzaoui H., Ouerdane Y., Bigot L., Bouwmans G., Capoen B., Boukenter A., Girard S., Bouazaoui M.* Sol-gel derived ionic copper-doped microstructured optical fiber: a potential selective ultraviolet radiation dosimeter // *Optics Express*. 2012. V. 20. № 28. P. 29751–29760.
21. *Гурсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В.* Спектрально-люминесцентные свойства нанокомпозитных материалов на основе пористых силикатных стекол, легированных бромидом серебра и меди // Сборник материалов VII Всероссийской конференции по наноматериалам “НАНО-2020” (18–22 мая 2020, Москва). М.: ИМЕТ РАН, 2020. С. 252–254.
22. *Podlipensky A.V., Grebenev V., Seifert G., Graener H.* Ionization and photomodification of Ag nanoparticles in sodalime glass by 150 fs laser irradiation: a luminescence study // *J. Luminescence*. 2004. V. 109. P. 135–142.
23. *Doycho I.K., Geveluyk S.A., Ptashchenko O.O., Rysiakiewicz-Pasek E., Tolmachova T.M., Tyurin O.V., Zhukov S.O.* Photoluminescence features of AgBr nanoparticles formed in porous glass matrices // *Optica Applicata*. 2010. V. 40. № 2. P. 323–332.
24. *Гурсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н.* Свойства висмут-содержащих высококремнеземных стекол в зависимости от концентрации висмута и режима тепловой обработки. I. Спектрально-оптические свойства // *Физика и химия стекла*. 2018. Т. 44. № 5. С. 464–472.
25. *Stolper E.* Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1982. V. 81. № 1. P. 1–17.
26. *Moriya Y., Nogami M.* Hydration of silicate glass in steam atmosphere // *J. Non-Crystalline Solids*. 1980. V. 38–39. Part 2. P. 667–672.
27. *Bartholomew R.F., Butler B.L., Hoover H.L., Wu C.K.* Infrared Spectra of a Water-Containing Glass // *Journal of the American Ceramic Society*. 1980. V. 63. № 9–10. P. 481–485.
28. *Balzer R., Behrens H., Schuth S., Waurischk T., Reinsch S., Müller R., Fechtelkord M., Deubener J.* The influence of H₂O and SiO₂ on the structure of silicoborate glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 2019. V. 519. article 119454.
29. *Ventura G. D., Radica F., Bellatreccia F., Cavallo A., Capitelli F., Harley S.* Quantitative analysis of H₂O and CO₂ in cordierite using polarized FTIR spectroscopy // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2012. V. 164. P. 881–894.
30. *Панченко Т.В.* Фотохромный эффект в кристаллах Bi₁₂SiO₂₀, легированных Cu и Ag // *Физика твердого тела*. 2008. Т. 50. Вып. 10. С. 1824–1830.
31. *Davis K.M., Tomozawa M.* An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 1996. V. 201. P. 177–198.