

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ
И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ,
ЛЕГИРОВАННЫХ AgI И ИОНАМИ Er³⁺

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

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

*e-mail: girsovama@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.05.2020 г.

После доработки 27.07.2020 г.

Принята к публикации 06.08.2020 г.

Синтезированы композиционные материалы (КМ) на основе матриц из высококремнеземных пористых стекол, легированные AgI и ионами Er³⁺. Исследована структура КМ методом ИК спектроскопии в области частот 1100–400 см⁻¹. На ИК спектрах пропускания КМ обнаружены полосы, отвечающие колебаниям связей Ag–O, Ag–O–Ag, Er–O–H и Er–O. Помимо этого обнаружены полосы, отвечающие за наличие Ag₂O, AgI и Er₂O₃. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено, что режим термообработки КМ влияет на концентрационное распределение элементов по толщине образцов.

Ключевые слова: серебросодержащие композиционные материалы, эрбий, инфракрасная спектроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132665120060098

ВВЕДЕНИЕ

Серебросодержащие стекла, легированные ионами эрбия, обладают уникальными спектральными свойствами благодаря взаимодействию между редкоземельными ионами и ионами или наночастицами серебра ([1–6], обзор в [7]).

Благодаря этому такие стекла находят широкое практическое применение при создании твердотельных лазеров, оптических запоминающих устройств, 3D цветных дисплеев, планарных волноводов и т.д. [1, 3, 8, 9].

Чаще всего серебросодержащие стекла, легированные ионами эрбия, являются рентгеноаморфными материалами [1, 3, 5, 6, 10]. Для исследования их структуры прибегают к методу инфракрасной спектроскопии [4, 5, 10], который позволяет идентифицировать, в том числе, оксидные формы серебра и эрбия (кристаллические и полиморфные формы коммерческих и лабораторных реактивов) [11, 12].

В настоящей работе представлены результаты изучения влияния ионов эрбия и иодида серебра, а также режимов термообработки на структуру и элементный состав (концентрационные профили элементов по толщине образцов) композиционных материалов, исследованных методами инфракрасной спектроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе рассматриваются композиционные материалы (КМ), легированные иодидом серебра в присутствии или без ионов эрбия, синтез которых был выполнен путем двухстадийной пропитки пористых стекол с малыми добавками P_2O_5 и фторид-ионов (далее ПС-НФФ), полученных согласно процедуре [13]. ПС-НФФ получены путем сквозного химического травления (выщелачивания) двухфазного стекла НФФ в водном 4 М растворе HNO_3 при кипячении. Затем ПС-НФФ промывали в дистиллированной воде, подвергали сушке на воздухе и в сушильном шкафу при $120^\circ C$ в течение 1 ч (ПС-НФФ-120). Двухфазное стекло НФФ состава (по анализу, мас. %): 6.11 Na_2O , 23.85 B_2O_3 , 69.35 SiO_2 , 0.08 [F], 0.61 P_2O_5 [14] было изготовлено в заводских условиях по технологии варки оптических стекол. Ранее было установлено, что матрицы ПС-НФФ-120 обладают следующими параметрами пор: пористость $W = 30\%$, удельная поверхность пор $S_{уд} = 55 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор $D = 12 \text{ нм}$ [15]. По данным химического анализа базовые ПС-НФФ-120 и кварцoidные (т.е. ПС-НФФ-120, спеченные до схлопывания пор при $870 \pm 5^\circ C$) стекла (КС) в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин (размером $5-25 \times 5-15 \times 1.5 \pm 0.15 \text{ мм}$) содержат, мас. %: (0.46–0.55) Na_2O , (6.42–6.85) B_2O_3 , (92.56–93.09) SiO_2 , (0.03–0.04) [F], следы (≤ 0.01) P_2O_5 [13, 14, 16].

Синтез КМ был выполнен путем двухстадийной пропитки ПС-матриц. Сначала образцы ПС-НФФ-120 пропитывали в водных растворах (100 мг/мл) $AgNO_3$ в присутствии или без ионов эрбия (10 мг/мл $Er(NO_3)_3$); затем в водном растворе 0.6 М KI. Образцы КМ высушены при $120 \pm 2^\circ C$. При приготовлении растворов для синтеза композиционных материалов использовали реактивы: серебро азотнокислое $AgNO_3$ (х. ч., 99.9%), калий йодистый KI (х. ч., 99.9%), 5-водный нитрат эрбия $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (ч., 98%). Обозначение синтезированных образцов: 100Ag, 100Ag/10Er – в соответствии с концентрацией пропитывающих растворов, содержащих серебро. В композиционных материалах (высушенных при $120^\circ C$) на основе ПС-матриц, легированных иодидом серебра в присутствии или без ионов эрбия, было определено содержание серебра и щелочных металлов, мас. %: (0.45–0.56) Na_2O , (0.49–0.57) K_2O , (0.68–1.02) Ag_2O методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCE of 3000 Series. Содержание других элементов в композитах методами аналитической химии не определяли. Следует отметить, что концентрация введенного серебра в серии 100Ag/10Er была в 1.5 раза ниже, чем в серии 100Ag и составляла 0.68 и 1.02 мас. % соответственно.

Серия образцов КМ была подвергнута термической обработке на воздухе при температурах T от 400 до $870^\circ C$ с изотермическими выдержками в течение 15–160 мин. Отклонение температуры изотермической выдержки от среднего значения составляло $\pm(5-10)^\circ C$, что обусловлено инерционностью печи.

В работе исследованы композиты в зависимости от их состава и от температуры термообработки ($T = 120-870^\circ C$) в сравнении с базовыми стеклами (ПС-НФФ-120, КС-НФФ-120) и реактивом $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ методом ИК спектроскопии в области частот $1100-400 \text{ см}^{-1}$. Инфракрасные спектры пропускания были получены на спектрофотометре SPECORD M-80 (Carl Zeiss JENA) в области частот $1100-400 \text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением 4 см^{-1} . Измерения проводили при комнатной температуре на образцах в виде таблеток диаметром 13 мм, спрессованных из смеси порошков базовых стекол (ПС-НФФ-120, КС-НФФ-120) или КМ с КВг. Для изготовления таблеток была использована пресс-форма ПФ-13 в условиях вакуумной откачки (давление в вакуумной системе не более 20 мм рт. ст.). ИК спектры пропускания были измерены от 2 до 7 раз для каждого образца исследуемых стекол и серебросодержащих композиционных материалов. Экспериментальные спектры были обработаны в программе Origin Lab 8.6 32Bit. Сглаживание (Smooth) графиков осуществлено методом FFT Filter.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии изучен элементный состав композитов. Измерены линейные профили концентрации каждого элемента с шагом 25–30 мкм. Измерения проводились 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

ИК спектры пропускания базовых стекол в области частот 1100–400 см⁻¹ опубликованы в [16]. Установлено, что для ПС-НФФ-120 и КС-НФФ-120 характерны ИК полосы поглощения при 964, 864, 736, 640, 592 см⁻¹ и 952, 864, 720, 640, 604 см⁻¹ соответственно. Полосы при 964 и 952 см⁻¹, возможно, относятся к валентным колебаниям Si–ОН ($\nu(\text{Si–ОН})$) групп, Si–О связей ($\nu(\text{Si–О})$), к асимметричным валентным колебаниям Si–О–Si связей ($\nu_{as}(\text{Si–О–Si})$) и валентным колебаниям SiO₄ тетраэдров $\nu[\text{SiO}_4]$ (см. обзор в [16, 17]). Интенсивное поглощение при 864 см⁻¹ может принадлежать колебаниям $\nu_{as}(\text{Si–О–Si})$ связей и $\nu[\text{SiO}_4]$ тетраэдров (см. обзор в [16]). Полосы при 736, 720, 640, 604, 592 см⁻¹, скорее всего, связаны с симметричными валентными колебаниями Si–О–Si связей ($\nu_s(\text{Si–О–Si})$) и Si–О связей ($\nu_s(\text{Si–О})$) (см. обзор в [16]).

ИК спектр пропускания реактивов (5-водный нитрат эрбия Er(NO₃)₃ · 5H₂O (ч.), AgNO₃ (х.ч.), AgI (х.ч.; гексагональная фаза No. 85-801)) показаны на рис. 1. ИК спектры пропускания синтезированных композиционных материалов в зависимости от их состава представлены на рис. 2. Все полосы поглощения, обнаруженные у реактивов и серебросодержащих композиционных материалов, сведены в табл. 1, а их отнесение – в табл. 2.

На ИК спектре реактива Er(NO₃)₃ · 5H₂O (рис. 1а) наблюдаются полосы при 1084, 1000, 948, 896, 788 см⁻¹, которые могут быть связаны с присутствием связей О–Er–ОН, Er–О–Er (см. обзор в [17]). Полосы при 732, 668, 608 см⁻¹, возможно, относятся к присутствию связей Er–О–Н (см. обзор в [17]). Полосы при 564 и 464 см⁻¹ характерны для колебаний связей Er–О (см. обзор в [17]), [18, 19]. У реактива AgNO₃ (рис. 1б) обнаружены полосы при 948, 880, 812, 748, 700, 668, 632, 592, 548, 412 см⁻¹. У реактива AgI (рис. 1в) выявлены полосы при 940, 896, 860, 812, 792, 676, 460, 420 см⁻¹.

Рассмотрим ИК спектры пропускания серебросодержащих композиционных материалов (рис. 2). Фундаментальные полосы при 952–940, 868–856, 748–740, 648–632, 624–620 см⁻¹ обнаружены у большинства образцов синтезированных серий КМ вне зависимости от условий их синтеза. Первая группа полос, скорее всего, принадлежит колебаниям $\nu(\text{Si–ОН})$ групп, $\nu(\text{Si–О})$ связей, $\nu_{as}(\text{Si–О–Si})$ связей, $\nu_{as}(\text{Si–О–Si})$ связей и $\nu[\text{SiO}_4]$ тетраэдров (см. обзор в [16]). Интенсивные полосы поглощения при 868–856 см⁻¹ могут относиться к колебаниям $\nu_{as}(\text{Si–О–Si})$ связей и $\nu[\text{SiO}_4]$ тетраэдров. Полосы при 748–740 и 648–620 см⁻¹ возможно связаны с колебаниями $\nu_s(\text{Si–О–Si})$ связей и $\nu_s(\text{Si–О})$ связей (см. обзор в [16]).

Следует отметить, что у КМ обнаружено существенное смещение полос при 952–940 см⁻¹ в сторону меньших волновых чисел по сравнению с базовыми стеклами (964 см⁻¹ – ПС-НФФ-120, 952 см⁻¹ – КС-НФФ-120). Это, возможно, связано с колебанием AgI (940 см⁻¹ – реактив AgI) и формированием оксида серебра Ag₂O [11, 17, 20]. Из табл. 1 и рис. 2 видно, что по сравнению с ПС-НФФ-120 (736 см⁻¹) и

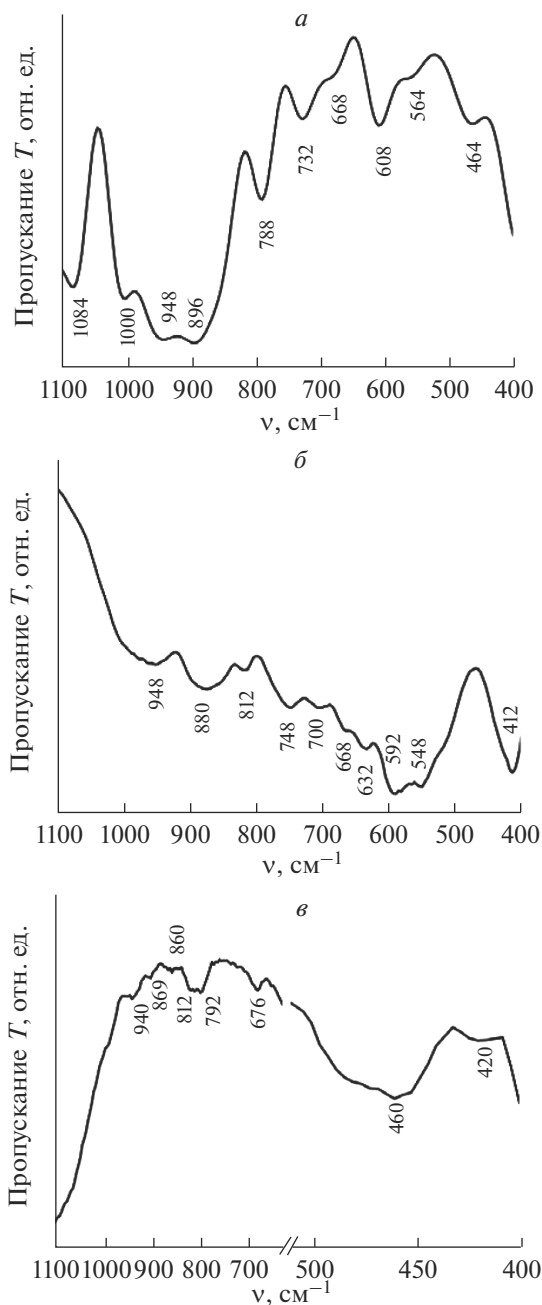


Рис. 1. Инфракрасные спектры пропускания реактивов: (а) $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (б) AgNO_3 , (в) AgI .

КС-НФФ-120 (720 cm^{-1}) на спектрах КМ полосы поглощения претерпевали смещение в диапазоне $748\text{--}716 \text{ cm}^{-1}$ с появлением дополнительных полос в области частот $728\text{--}712 \text{ cm}^{-1}$, что может указывать на формирование фазы AgI в образцах КМ [21]. Следует

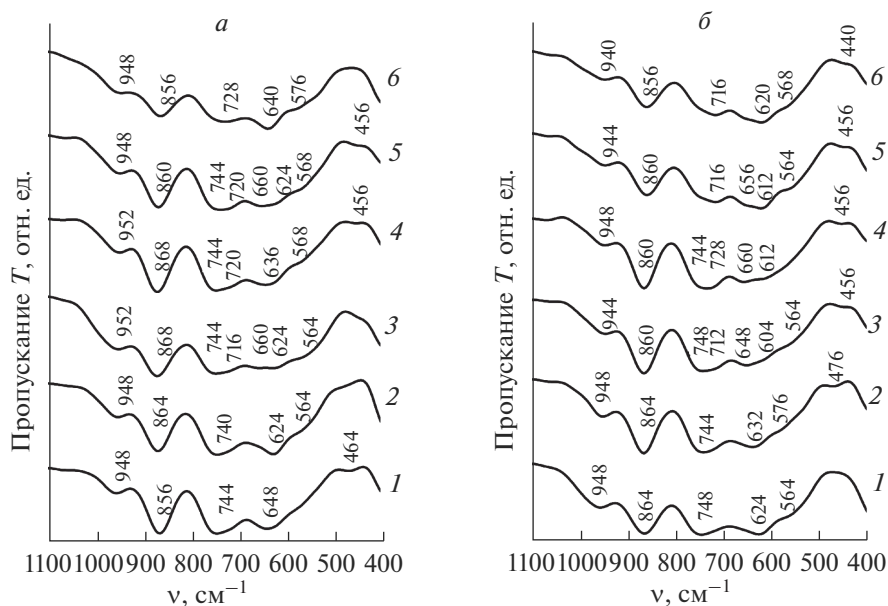


Рис. 2. Инфракрасные спектры пропускания композиционных материалов в зависимости от их состава и температуры тепловой обработки: (а) 100Ag, (б) 100Ag/10Er. 1 – 120°C, 2 – 400°C, 3 – 500°C, 4 – 600°C, 5 – 750°C, 6 – 870°C.

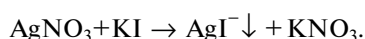
отметить, что у КМ при $T = 500\text{--}750^\circ\text{C}$ наблюдаются дополнительные полосы при $660\text{--}656\text{ см}^{-1}$, которые являются характерными для оксида серебра Ag_2O и обусловлены колебанием связей $\text{Ag}\text{--}\text{O}$ [11, 12, 17, 22, 23]. Слабые полосы поглощения при $576\text{--}556\text{ см}^{-1}$ могут относиться к колебаниям связей $\text{Ag}\text{--}\text{O}$ [19, 22, 24]. В области низких частот обнаружены дополнительные полосы при 464 и 456 см^{-1} , которые характерны для колебаний связей $\text{Ag}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Ag}$ [25], а также были обнаружены у реактива AgI при 460 см^{-1} (рис. 1в). Полоса поглощения при 456 см^{-1} может также относиться к колебаниям связей $\text{Na}\text{--}\text{O}$, $\text{K}\text{--}\text{O}$ [26].

Помимо этого, для образцов серии КМ 100Ag/10Er (в зависимости от режима термообработки) установлено влияние редкоземельных ионов Er^{3+} на смещение ИК полос поглощения в диапазонах частот $948\text{--}940$, $612\text{--}604$, $576\text{--}564$ и $476\text{--}440\text{ см}^{-1}$ по сравнению с серией КМ 100Ag. Полосы поглощения при $948\text{--}940\text{ см}^{-1}$ могут быть связаны с присутствием связей $\text{O}\text{--}\text{Er}\text{--}\text{OH}$, $\text{Er}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Er}$ (см. обзор в [17]). Термообработка КМ при $T = 500\text{--}750^\circ\text{C}$ приводит к появлению дополнительных полос поглощения при $612\text{--}604\text{ см}^{-1}$, которые, возможно, относятся к присутствию $\text{Er}\text{--}\text{O}\text{--}\text{H}$ связей, как отмечалось ранее. Следует отметить, что термическая обработка при 400 и 870°C (рис. 2, табл. 1) приводит к изменению положения имеющихся ИК полос поглощения и появлению дополнительных полос у КМ 100Ag/10Er (576 , 476 см^{-1} и 568 , 440 см^{-1}) по сравнению с КМ 100Ag (564 см^{-1} и 576 см^{-1}). Полосы при 576 , 568 , 476 и 440 см^{-1} у КМ 100Ag/10Er, возможно, связаны с колебанием связей $\text{Er}\text{--}\text{O}$ и говорят о наличии оксида Er_2O_3 (кубическая модификация) [12, 18, 19], (см. обзор в [17]).

Таблица 1. Полосы поглощения (в диапазоне 1100–400 см⁻¹) базовых стекол, реактивов и серебросодержащих композиционных материалов

Обозначение (температура термообработки/сушки*, °С)	Положение полос поглощения, см ⁻¹												
ПС-НФФ (120*) по данным [16]			964	864				736	640	592			
КС-НФФ (870) по данным [16]			952	864				720	640	604			
Реактив Er(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	1084	1000	948	896			788	732	668	608	564	464	
Реактив AgNO ₃			948	880		812	748	700	668	632	592	548	412
Реактив AgI			940	896	860	812	792		676			460	420
КМ 100Ag (120 ± 2*)			948	856			744		648			464	
КМ 100Ag (400 ± 10)			948	864			740			624	564		
КМ 100Ag (500 ± 10)			952	868			744	716	660	624	564		
КМ 100Ag (600 ± 5)			952	868			744	720	636		568	456	
КМ 100Ag (750 ± 5)			948	860			744	720	660	624	568	456	
КМ 100Ag (870 ± 5)			948	856				728	640		576		
КМ 100Ag/10Er (120 ± 2*)			948	864			748			624	564		
КМ 100Ag/10Er (400 ± 10)			948	864			744		632		576	476	
КМ 100Ag/10Er (500 ± 10)			944	860			748	712	648	604	564	456	
КМ 100Ag/10Er (600 ± 5)			948	860			744	728	660	612	564	456	
КМ 100Ag/10Er (750 ± 5)			944	860				716	656	612	564	456	
КМ 100Ag/10Er (870 ± 5)			940	856				716		620	568	440	

Ранее было установлено, что в образцах композитов серии 100Ag/10Er (120°С) в результате химической реакции коммерческих реактивов формируется гексагональная фаза AgI (No. 01-078-1614) [13]:



Известно, что температура разложения пентагидрата нитрата эрбия, при которой формируется оксид Er₂O₃, составляет 430°С [27]. Температура плавления иодида серебра равна 554°С, а при температурах выше 560°С AgI разлагается до образования Ag [27].

Таким образом, режим термической обработки композитов влияет на фазовые переходы иодида серебра и пентагидрата нитрата эрбия внутри порового пространства НКМ. Следует обратить внимание, что существенные изменения положений ИК полос поглощения наблюдаются при изменении режимов тепловой обработки композитов, что может быть связано с разложением солей, а также изменением параметров пор КМ [13, 15].

Результаты исследования композитов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в зависимости от температуры их тепловой обработки (T = 120–870°С) приведены на рис. 3 на примере композитов серии 100Ag/10Er, легированных иодидом серебра. Из рис. 3 видно, что концентрация кислорода и кремния по толщине образцов КМ находится в пределах 38.60–53.35 и 32.93–46.70 мас. % соответственно. Концентрация фтора, фосфора и эрбия была нулевой, а бор и азот не были определены, поскольку являются легкими элементами. Эрбий не определен из-за его малой концентрации в образцах, находящейся ниже уровня чувствительности прибора. Концентрация эрбия в образцах должна быть не ниже 0.1–0.2 мас. %. Распределение и

Таблица 2. Полосы поглощения (в диапазоне 1100–400 см⁻¹) базовых стекол, реактивов и се-ребросодержащих композиционных материалов и их отнесение

Положение полос поглощения, см ⁻¹	Отнесение
1084 1000 948–940 896 788	Колебания О–Ег–ОН и Ег–О–Ег связей
964–940	Колебания $\nu(\text{Si}-\text{OH})$ групп, $\nu(\text{Si}-\text{O})$ связей, $\nu_{as}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ связей, $\nu[\text{SiO}_4]$ тетраэдров
952–940	Колебания AgI, колебания Ag ₂ O
868–856	Колебания $\nu_{as}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ связей и $\nu[\text{SiO}_4]$ тетраэдров
748–736 728–712 648–620 612–592	Колебания $\nu_s(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ и $\nu_s(\text{Si}-\text{O})$ связей
748–736 728–712	Колебания AgI
732 668 612–604	Колебания Ег–О–Н связей
660–656	Колебания Ag ₂ O
576–556	Колебания Ag–О связей
576 568–564 476 464 440	Колебания Ег–О связей. Наличие оксида Ег ₂ O ₃ (кубическая модификация)
464 456	Колебания Ag–О–Ag связей, AgI
456	Колебания Na–О, К–О связей

концентрация серебра, калия, йода и натрия по всей толщине пластин образцов были разными в зависимости от режима термообработки.

В зависимости от температуры тепловой обработки концентрация серебра в КМ составляла 0.00–10.47 мас. %; йода – 0.00–12.31 мас. %; калия – 0.00–1.82 мас. %; натрия – 0.00–0.69 мас. % (табл. 3). Видно, что натрий и калий распределены достаточно равномерно в образцах КМ. Следует отметить, что концентрация серебра в образцах КМ, высушенных при 120°C, была нулевой, что может быть связано с недостаточной концентрацией элемента. С ростом температуры тепловой обработки в образцах КМ одной серии наблюдается изменение концентрационных профилей кислорода, кремния, серебра, калия и йода, что, скорее всего, связано с происходящими диффузион-

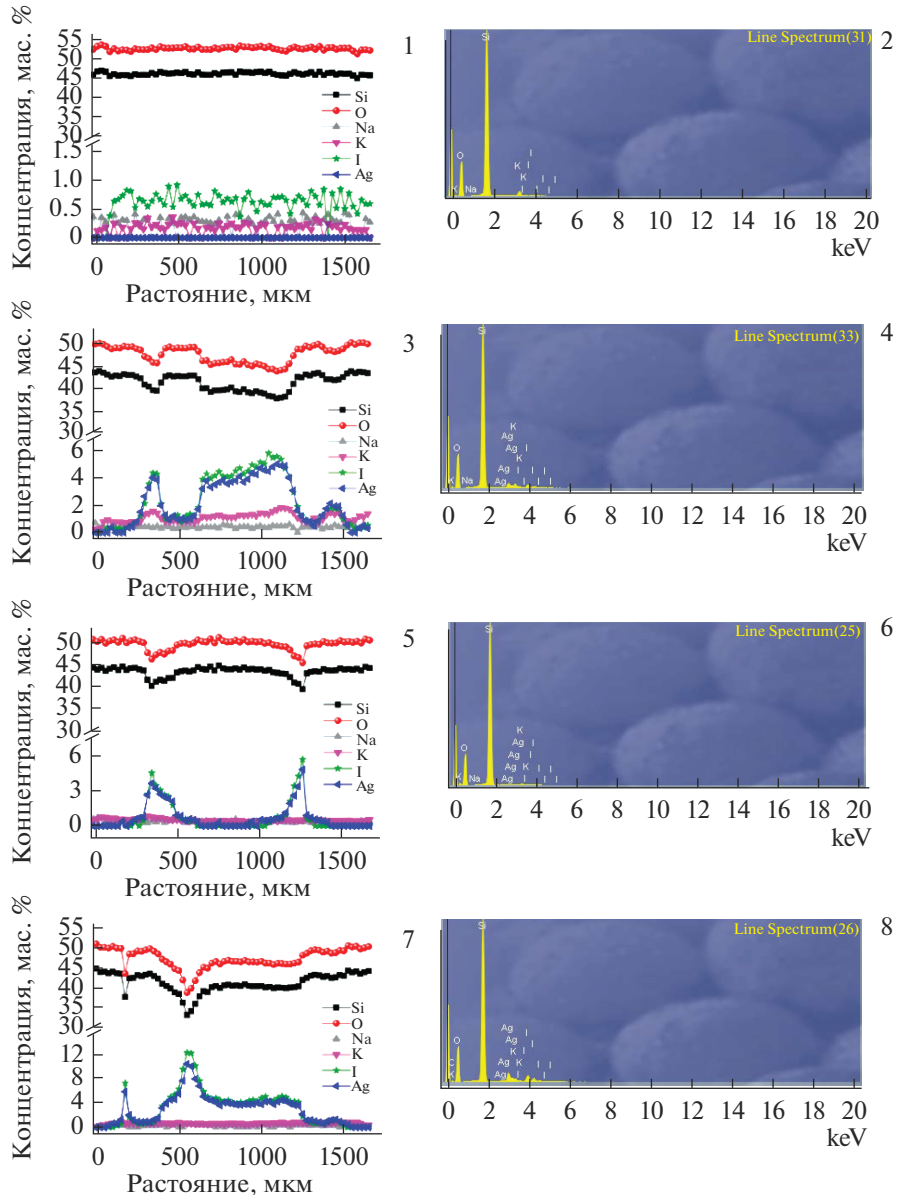


Рис. 3. Концентрационные профили элементов (1, 3, 5, 7) по толщине образцов и характерные спектры элементного состава (2, 4, 6, 8) центральной части образцов композиционных материалов серии 100Ag/10Er (по данным энергодисперсионной спектроскопии) в зависимости от температуры тепловой обработки: 1, 2 – 120°C, 3, 4 – 600°C, 5, 6 – 750°C, 7, 8 – 870°C.

ными процессами. Установлено, что максимальное содержание серебра и йода наблюдается у КМ при 870°C, а максимальное содержание калия – при 600°C. При более высоких температурах термообработки оно снижается.

Таблица 3. Результаты элементного анализа образцов КМ по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Образцы КМ	Компонент					
	Si	O	Na	K	Ag	I
	содержание, мас. %					
КМ 100Ag/10Er (120°C)	44.79–46.70	51.06–53.35	0.00–0.43	0.00–0.36	0.00–0.00	0.00–0.91
КМ 100Ag/10Er (600°C)	37.64–43.75	43.75–50.10	0.00–0.60	0.23–1.82	0.00–4.99	0.00–5.77
КМ 100Ag/10Er (750°C)	39.25–44.66	45.32–50.77	0.00–0.69	0.38–0.86	0.00–4.86	0.00–5.73
КМ 100Ag/10Er (870°C)	32.93–44.67	38.60–50.91	0.00–0.53	0.10–0.92	0.00–10.47	0.00–12.31

На спектрах композитов 100Ag/10Er (рис. 3) в зависимости от режимов термообработки обнаружены пики, соответствующие основным компонентам (сильные пики – Si, O, слабые пики – Na) и слабые пики Ag в интервале энергий ~2.6–3.2 кэВ, K – ~3.2–3.6 кэВ и I – ~3.5–5.2 кэВ. Рентгеноспектральный микроанализ показал, что глубина проникновения образовавшейся соли иодида серебра (рис. 3, $T = 600\text{--}870^\circ\text{C}$) составляет 150–400 мкм. Следует отметить, что максимальная концентрация иодида серебра у КМ наблюдается при 600 и 870°C в центре образцов, а при 750°C – она смещается ближе к поверхности образцов.

Таким образом, установлено, что в ИК спектрах КМ при $T = 500\text{--}750^\circ\text{C}$ присутствуют полосы при 660–656 и 612–604 см^{-1} , которые могут быть связаны с оксидом серебра Ag_2O , колебанием связей Ag–O и обусловлены колебанием связей Er–O–H соответственно. Термическая обработка КМ при 400 и 870°C приводит к появлению полос при 576, 568, 476 и 440 см^{-1} , которые, скорее всего, относятся к колебанию связей Er–O и говорят о наличии оксида Er_2O_3 (кубическая модификация). Следует обратить внимание, что с ростом температуры термообработки в серии образцов КМ 100Ag обнаружена тенденция смещения полос поглощения в диапазонах частот 576–564 и 464–456 см^{-1} в сторону больших и меньших волновых чисел соответственно. Это может косвенно указывать на увеличение концентрации серебра и йода в образцах КМ в зависимости от температуры термообработки КМ. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено, что с ростом температуры термообработки (на примере серии КМ 100Ag/10Er) происходит рост максимального содержания серебра и йода и изменение концентрационных профилей всех элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

В синтезированных композиционных материалах идентифицированы колебания связей Ag–O, Ag–O–Ag, Er–O–H и Er–O. Помимо этого обнаружены полосы, отвечающие за наличие Ag_2O , AgI, Er_2O_3 .

Термическая обработка композитов 100Ag/10Er при 400 и 870°C приводит к появлению дополнительных полос при 476 и 440 см^{-1} , которые, возможно, связаны с колебанием Er–O связей и говорят о наличии Er_2O_3 .

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено, что режим термообработки ($T = 120\text{--}870^\circ\text{C}$) композитов влияет на концентрационное распределение кислорода, кремния, серебра, калия и йода по толщине образцов. Сле-

дует отметить, что с ростом температуры термообработки композитов 100Ag/10Er наблюдается увеличение максимальной концентрации серебра и йода.

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

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы (государственная регистрация № АААА-А19-119022290087-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moustafa S.Y., Sahar M.R., Ghoshal S.K.* Spectroscopic attributes of Er^{3+} ions in antimony phosphate glass incorporated with Ag nanoparticles: Judd-Ofelt analysis // *J. Alloys and Compounds*. 2017. V. 712. P. 781–794.
2. *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.
3. *Mahraz Z.A.S., Sahar M.R., Ghoshal S.K.* Impact of annealing time on silver nanoparticles growth assisted spectral features of erbium-zinc-boro-tellurite glass // *J. Luminescence*. 2016. V. 180. P. 1–7.
4. *Rajaramkrishna R., Ruangtaweep Y., Sangwanatee N., Kaewkhao J.* 1.5 μm luminescence enhancement of Er^{3+} by local field surface plasmon resonance of Ag nanoparticles in silicate glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 2019. V. 521. P. 119522/1–119522/7.
5. *Tarafder A., Molla A.R., Mukhopadhyay S., Karmakar B.* Fabrication and photoluminescence properties of Ag^0 and Ag^0 – Er^{3+} containing plasmonic glass nanocomposites in the K_2O – ZnO – SiO_2 system // *Solid State Sciences*. 2014. V. 37. P. 144–153.
6. *Zmojda J., Kochanowicz M., Miluski P., Baranowska A., Basa A., Jadach R., Sitarz M., Dorosz D.* The influence of Ag content and annealing time on structural and optical properties of SGS antimony-germanate glass doped with Er^{3+} ions // *J. Molecular Structure*. 2018. V. 1160. P. 428–433.
7. *Гирсова М.А., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Арсентьев М.Ю., Дикая Л.Ф., Семенова Е.А.* Фазовый состав и оптические свойства композиционных материалов, легированных бромидом серебра и ионами Ce^{3+} или Er^{3+} // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2020. № 5. С. 920–925.
8. *Marques A.C., Almeida R.M.* Er photoluminescence enhancement in Ag-doped sol-gel planar waveguides // *J. Non-Crystalline Solids*. 2007. V. 353. № 27. P. 2613–2618.
9. *Camilo M.E., Assumpção T.A.A., da Silva D.M., da Silva D.S., Kassab L.R.P., de Araújo C.B.* Influence of silver nanoparticles on the infrared-to-visible frequency upconversion in $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped GeO_2 – PbO glass // *J. Applied Physics*. 2013. V. 113. P. 153507/1–153507/4.
10. *Soltani I., Hraiech S., Horchani–Naifer K., Massera J., Petit L., Férid M.* Thermal, structural and optical properties of Er^{3+} doped phosphate glasses containing silver nanoparticles // *J. Non-Crystalline Solids*. 2016. V. 438. P. 67–73.
11. *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.
12. *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.
13. *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.
14. *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.
15. *Гирсова М.А., Анфимова И.Н., 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.
16. *Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н.* Инфракрасная спектроскопия висмутсодержащих композитов на основе высококремнеземных пористых стекол // *Физика и химия стекла*. 2020. Т. 46. № 2. С. 164–173.
17. *Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н.* Исследование серебросодержащих композиционных материалов на основе нанопористых силикатных стекол, легированных ионами Tb^{3+} или Sm^{3+} , методом ИК спектроскопии // *Физика и химия стекла*. 2019. Т. 45. № 6. С. 548–558.

18. *Ananthamohan C., Hogarth C.A., Theocharis C.R., Yeates D.* Investigation of infrared absorption spectra of copper phosphate glasses containing some rare earth oxides // *J. Materials Science*. 1990. V. 25. P. 3956–3959.
19. *Bosca M., Pop L., Borodi G., Pascuta P., Culea E.* XRD and FTIR structural investigations of erbium-doped bismuth-lead-silver glasses and glass ceramics // *J. Alloys and Compounds*. 2009. V. 479. P. 579–582.
20. *Varsamis C.P., Kamitsos E.I., Chryssiko G.D.* Spectroscopic investigation of AgI-doped borate glasses // *Solid State Ionics*. 2000. V. 136–137. P. 1031–1039.
21. *Burns A.E., Royle M., Martin S.W.* Infrared spectroscopy of AgI doped $\text{Ag}_2\text{S} + \text{B}_2\text{S}_3$ fast ion conducting thioborate glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 2000. V. 262. P. 252–257.
22. *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.
23. *Ardelean I., Timar V.* FT-IR and Raman spectroscopic studies on $\text{MnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbO}-\text{Ag}_2\text{O}$ glasses // *J. Optoelectronics and Advanced Materials*. 2008. V. 10. № 2. P. 246–250.
24. *Coelho J., Nandyala S.H., Gomes P.S., Sampaio P., Pacheco A.P., Nunes O.C., Lopes M.A., Fernandes M.H., Santos J.D.* Development and Characterization of Ag_2O -Doped ZnLB Glasses and Biological Assessment of $\text{Ag}_2\text{O}-\text{ZnLB}-\text{Hydroxyapatite}$ Composites // *J. American Ceramic Society*. 2012. V. 95. № 9. P. 2732–2740.
25. *Moafi H.F., Ansari R., Ostovar F.* $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Sawdust}$ nanocomposite as an efficient adsorbent for removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions // *J. Materials and Environmental Science*. 2016. V. 7. № 6. P. 2051–2068.
26. *Samee M.A., Edukondalu A., Ahmmad S.K., Taqiullah S.Md., Rahman S.* Mixed-Alkali Effect in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ Glasses: Infrared and Optical Absorption Studies // *J. Electronic Materials*. 2013. V. 42. № 8. P. 2516–2524.
27. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2008. с. 685.