

---

---

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ Ag/AgBr-СОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА СТЕКЛАХ

© 2022 г. С. К. Евстропьев<sup>1, 2, 3</sup>, А. С. Саратовский<sup>1, 4, \*</sup>, В. М. Волинкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

<sup>2</sup>АО НПО “ГОИ им. С.И. Вавилова”, ул. Бабушкина, 36, корпус 1, Санкт-Петербург, 192171 Россия

<sup>3</sup>Университет ИТМО, Кронверкский проспект, 49, Санкт-Петербург, 197101 Россия

<sup>4</sup>Институт химии силикатов РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: saratovskija@inbox.ru

Поступила в редакцию 14.01.22 г.

После доработки 25.02.22 г.

Принята к публикации 05.04.22 г.

В настоящей работе из растворов синтезированы композиционные покрытия Ag/AgBr/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/ПВП и исследованы их структура и люминесцентные свойства. Показано, что люминесцентные свойства водных растворов и сформированных из них композиционных покрытий Ag/AgBr/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/ПВП в значительной мере определяются присутствием в структуре материалов различных небольших молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub> ( $n < 5$ ). Формирование частиц AgBr сопровождается изменением формы спектров люминесценции, что свидетельствует об эволюции размеров и концентрации различных молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub> при введении бромид-анионов в состав материалов.

**Ключевые слова:** покрытие, молекулярный кластер серебра, люминесценция, спектр

**DOI:** 10.31857/S0132665122040084

### ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы и покрытия на основе водорастворимых органических полимеров, содержащие частицы AgBr, используются в оптике, фотографии и фотокатализе [1–11]. Так, органо-неорганические композиты на основе поливинилпирролидона (ПВП), содержащие частицы AgBr или наноструктуры Ag/AgBr, обладают высокими фотокаталитическими и бактерицидными свойствами [1–6, 11].

Применение ПВП в качестве стабилизирующего агента позволяет формировать высокоэффективные фотокаталитические наноструктуры заданной морфологии [2–4, 12]. Композиционные органо-неорганические покрытия, содержащие поливинилпирролидон (ПВП) и соли металлов используются в качестве иммерсионных [13], люминесцентных [14] и нелинейно-оптических покрытий [15]. Введение в их состав наночастиц серебра позволяет использовать эти покрытия в качестве прозрачных электродов [16].

Для формирования композиционных материалов и покрытий, содержащих растворимые полимеры и частицы AgBr используют жидкостные методы [4, 5, 17–21]. При использовании жидкостных методов, в зависимости от химического состава и условий синтеза, серебро может присутствовать в форме ионов Ag<sup>+</sup>, различных молекулярных кластеров, металлических или оксидных (Ag<sub>2</sub>O) наночастиц [14, 22, 23].

Добавки серебра широко используются для усиления фотокаталитических и бактерицидных свойств оксидных полупроводниковых материалов [8, 12, 21, 23–25]. Наноструктуры Ag/AgBr и композиты, содержащие Ag/AgBr, также демонстрируют высокие фотокаталитические и бактерицидные свойства [9–11]. Композиты, содержащие оксид цинка и AgBr, характеризуются высокими фотокаталитическими свойствами [8, 21].

Структурное состояние серебра оказывает существенное влияние на электронную структуру Ag/AgBr нанокompозитов и их фотокаталитические свойства [20, 25]. В [26] было показано, что взаимодействие молекулярных кластеров  $Ag_n$  ( $n = 7–13$ ) с поверхностью AgBr (110) усиливает поглощение света в видимой части спектра и обеспечивает усиление фотокаталитической активности материалов под действием видимого света. Теоретические расчеты электронной структуры AgBr, выполненные в [27] показали, что присутствие в решетке кристалла структурных дефектов, межузельного серебра ( $Ag_i$ ), может заметно влиять на электронную структуру материала. Согласно этим расчетам, межузельное серебро  $Ag_i$  в AgBr может образовывать сильные связи с серебром (Ag), входящим в решетку кристалла (т.е. связи  $Ag_i–Ag$ ), тем самым способствуя агрегации серебра и формированию серебряных кластеров в структуре AgBr.

Люминесценция является одним из механизмов рекомбинации фотогенерируемых носителей заряда и при фотокатализе это явление играет негативную роль, снижая эффективность процесса. Влияние структурного состояния серебра на люминесцентные свойства Ag-содержащих нанокompозитов различно. Так, под действием света частицы  $Ag_2O$  в нанокompозитах ZnO– $Ag_2O$  ([23]) и AgBr в материалах ZnO–AgBr ([8]) захватывают электроны в зоне проводимости оксида цинка, препятствуя рекомбинации фотогенерируемых электронно-дырочных пар, что усиливает фотокаталитические свойства нанокompозита и подавляя люминесценцию частиц ZnO [23]. В нанокompозитах ZnO–AgBr аналогичное влияние на люминесценцию оказывает AgBr [21]. Различные небольшие молекулярные кластеры  $Ag_n$  ( $n < 5$ ), формирующиеся в растворах и композиционных покрытиях, определяют многочисленные интенсивные полосы люминесценции в ближней УФ и видимой частях спектра [14, 22, 24, 28].

Исследование процессов формирования композиционных AgBr-содержащих покрытий и эволюции их спектрально-люминесцентных свойств является актуальным для оптимизации структуры покрытий и условий получения.

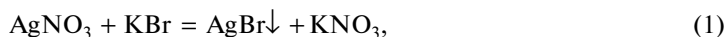
В настоящей работе приведены результаты исследования спектральных свойств композиционных Ag/AgBr-содержащих покрытий нанесенных на стеклянные подложки.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных материалов в настоящей работе были использованы водные растворы  $Zn(NO_3)_2$ ,  $AgNO_3$ , KBr и ПВП ( $M_w = 1\,300\,000$ ; Sigma Aldrich). На первом этапе синтеза растворы  $Zn(NO_3)_2$ ,  $AgNO_3$  и ПВП смешивали при комнатной температуре до образования однородной жидкой смеси. Затем к полученному раствору при перемешивании медленно добавлялся раствор KBr. Используемая схема синтеза была близка к описанной в [21].

Нанесение покрытий на прозрачные подложки из щелочносиликатного стекла осуществлялось путем их погружения в пленкообразующие растворы с последующим извлечением и сушкой при комнатной температуре в течение 48 ч. Химические составы растворов и полученных композиционных покрытий приведены в табл. 1.

Хорошо известно, что при смешении растворов нитрата серебра и бромида калия быстро протекает реакция образования нерастворимого бромида серебра:



**Таблица 1.** Химические составы растворов

Раствор	Химический состав растворов, мас. %					
	H <sub>2</sub> O	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	AgNO <sub>3</sub>	ПВП	AgBr*	KNO <sub>3</sub> *
1	91.774	5.840	0.092	2.294	—	
2	91.779	5.835	0.089	2.292	0.003	0.002
3	91.805	5.812	0.078	2.283	0.014	0.008
4	91.836	5.784	0.065	2.272	0.028	0.015
5	92.014	5.625	—	2.210	0.098	0.053

\* Содержание AgBr и KNO<sub>3</sub> рассчитано на основании химической реакции (1).

**Таблица 2.** Химические составы покрытий

Покрытие	Химический состав покрытий, мас. %				
	ПВП	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	AgNO <sub>3</sub> *	KNO <sub>3</sub> *	AgBr*
1	27.890	70.984	1.116	—	—
2	27.884	70.978	1.084	0.019	0.035
3	27.858	70.915	0.957	0.095	0.175
4	27.828	70.836	0.798	0.189	0.349
5	27.669	70.432	—	0.668	1.231

\* Содержание AgBr и KNO<sub>3</sub> рассчитано на основании химической реакции (1).

или в ионной форме:



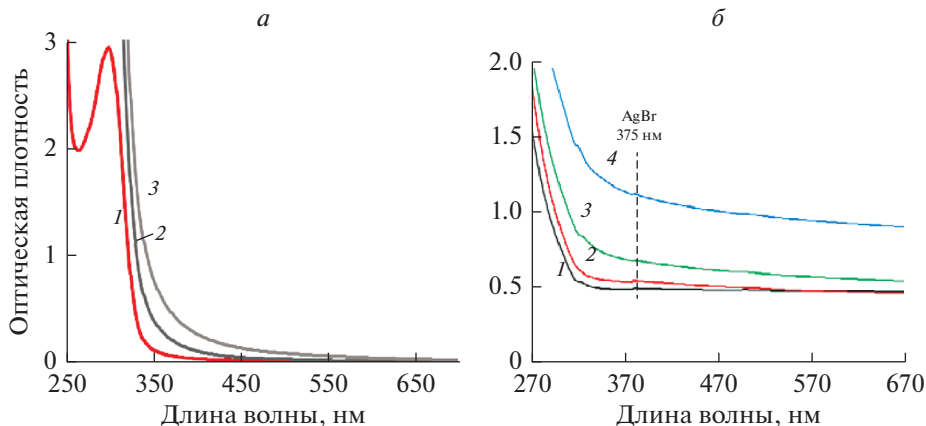
Нужно отметить, что химическая реакция (1) отражает взаимодействие бромид-анионов Br<sup>-</sup> и катионов Ag<sup>+</sup>. Вместе с тем, ПВП в растворе восстанавливает ионы серебра с образованием молекулярных кластеров и металлических наночастиц [14, 22, 29, 30]. Можно предположить, что при введении в раствор бромид-анионов могут протекать процессы их взаимодействия с уже сформированными в растворе заряженными молекулярными кластерами Ag<sub>n</sub><sup>+</sup> с образованием комплексов Ag<sub>n</sub>-Br:



Из табл. 2 видно, что содержание нитрата серебра в составе покрытий значительно превосходит содержание бромида калия. Поэтому, большая часть серебра будет находиться в ионной форме даже при полном протекании химической реакции (1). Кроме того, в результате восстановления ПВП ионов Ag<sup>+</sup>, часть серебра может формировать в растворах и покрытиях различные молекулярные кластеры или наночастицы [14].

Измерение спектров светоослабления растворов и покрытий осуществлялось на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 650. Исследование спектров люминесценции и возбуждения люминесценции проводилось на приборе Perkin Elmer LS-50В. При исследовании спектральных свойств растворов использовали стандартную кварцевую кювету толщиной 10 мм.

Для изучения структуры полученных покрытий использовали рентгенофазовый анализ. Измерения рентгенограмм выполняли на приборе Rigaku Ultima IV.



**Рис. 1.** Спектры светоослабления растворов (а) и композиционных покрытий (б). Растворы: 2 (кривая 1); 3 (кривая 2); 5 (кривая 3) (а). Покрытия: 2 (кривая 1); 3 (кривая 2); 4 (кривая 3); 5 (кривая 4) (б).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведены спектры поглощения синтезированных растворов и композиционных покрытий. В спектрах поглощения растворов наблюдается интенсивная полоса поглощения нитрат-анионов ( $\lambda_{\text{max}} = 300$  нм). Кроме того, УФ излучение интенсивно поглощает различные структурные формы серебра (ионы, различные молекулярные кластеры).

При взаимодействии ПВП с ионами  $\text{Ag}^+$  в растворе формируются молекулярные кластеры и наночастицы серебра [14, 22, 29, 30]. При введении же в раствор бромид-анионов и образовании частиц AgBr возможно образование небольших молекулярных кластеров серебра в структуре и на поверхности этих формирующихся частиц [3, 4, 27].

Из рис. 1 видно, что добавки КВг в пленкообразующие растворы, несмотря на присутствие в них ПВП, приводят к существенному возрастанию светоослабления растворов (рис. 1а) и покрытий (рис. 1б), что связано с формированием в них крупных неоднородностей.

Во всех спектрах покрытий при  $\lambda = 375$  нм наблюдаются небольшие максимумы, связанные с поглощением света частицами AgBr. Более интенсивные полосы поглощения AgBr в этой же области спектра ранее наблюдались в [16] в спектрах композиционных покрытий, содержащих большие количества AgBr, а также добавки Ag и ПВП.

Рентгенофазовый анализ композиционных покрытий показал присутствие в их структуре гидроксонитратов цинка, частиц AgBr и Ag (рис. 2). Гидроксонитраты цинка являются промежуточными соединениями, образующимися при синтезе ZnO из нитрата цинка [31]. Интенсивность пиков AgBr и Ag на рентгенограмме невелика, что связано с низким содержанием нитрата серебра и бромида калия в исходных растворах (табл. 1).

Спектры люминесценции раствора 5 при возбуждении эмиссии излучением с различными длинами волн приведены на рис. 3а (кривые 1–4). Широкие полосы люминесценции наблюдаются в области  $\lambda = 400\text{--}420$  нм, при этом их интенсивность уменьшается с увеличением длины волны возбуждающего излучения. При возбуждении УФ излучением широкие полосы люминесценции являются результатом перекрытия нескольких полос различных центров эмиссии, таких как небольшие молекулярные кла-

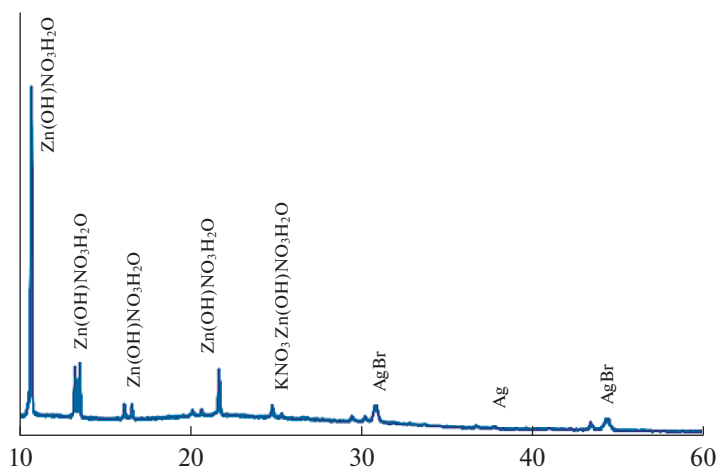


Рис. 2. Рентгенограмма покрытия 5К.

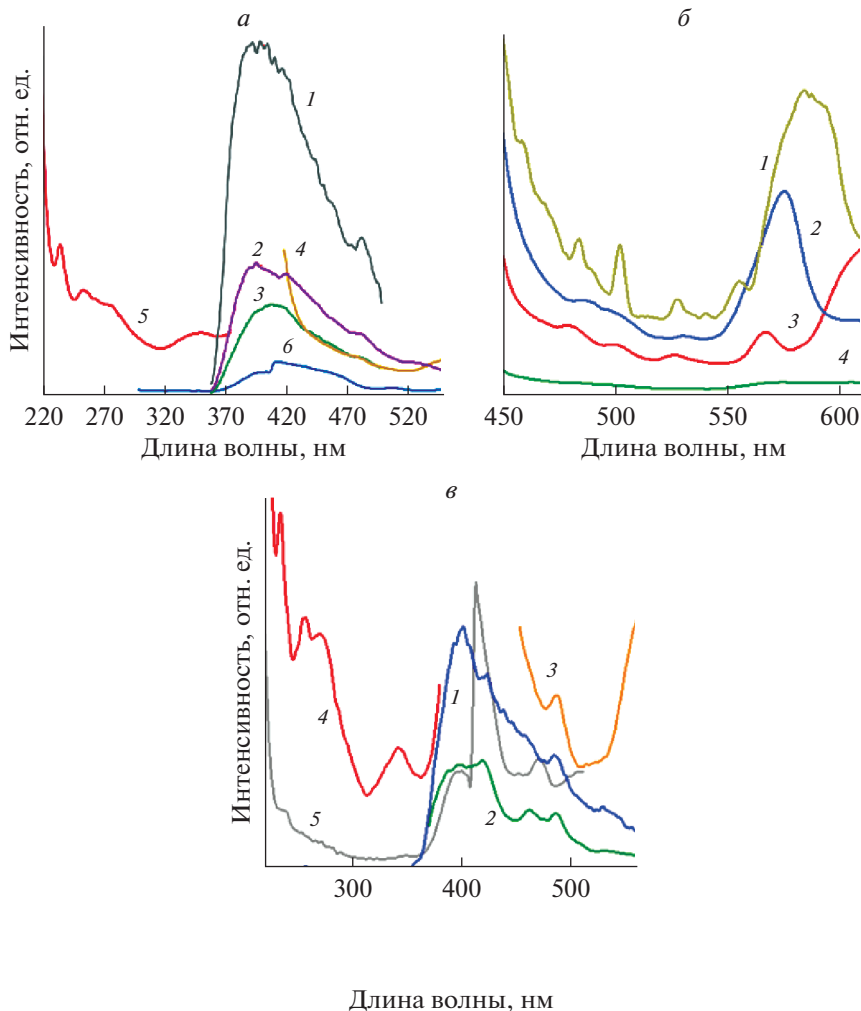
стеры  $Ag_n$  ( $n < 5$ ) [14, 22, 28]. При возбуждении люминесценции синим светом в спектре наблюдается полоса эмиссии с максимумом  $\lambda_{\max} \sim 560$  нм.

На рис. 3в представлены спектры фотолюминесценции и возбуждения люминесценции покрытий. Наиболее интенсивные полосы наблюдаются в синей и оранжево-красной областях спектра. Можно полагать, что широкая полоса люминесценции, наблюдаемая в оранжево-красной области спектра ( $\lambda = 580\text{--}620$  нм), является результатом перекрытия нескольких полос эмиссии различных люминесцентных центров.

При возбуждении синим светом ( $\lambda_{\text{ex}} = 420$  нм) в этом спектральном интервале наблюдаются полосы люминесценции частиц AgBr, окруженных молекулами поливинилового спирта и помещенных в матрицу пористого стекла [19]. Желтое свечение ( $\lambda_{\max} = 560$  нм) эмульсионных микрокристаллов AgBr с примесью иода при их облучении синим светом ( $\lambda \sim 460$  нм) наблюдалось также в [17]. В спектре фотолюминесценции частиц AgBr, синтезированных в [14] наблюдалась широкая полоса люминесценции ( $\lambda = 300\text{--}600$  нм) с несколькими максимумами. Общий вид этой широкой полосы в целом подобен полосе, приведенной на рис. 3в (кривые 1, 2).

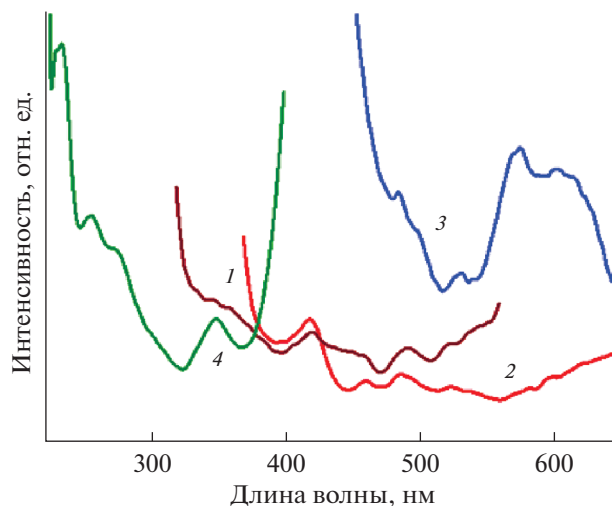
Следует отметить, что в этой же области спектра в Ag-содержащих композиционных покрытиях на основе ПВП наблюдается эмиссия молекулярных кластеров серебра различного размера [14, 22, 28]. Сопоставление спектров люминесценции AgBr-содержащих покрытий, показанных на рис. 3в, и спектров аналогичных покрытий, люминесцентные свойства которых определяются небольшими молекулярными кластерами  $Ag_n$  ( $n < 5$ ) и приведенных в [14, 22] позволило выявить между ними заметные различия. Соотношение интенсивности  $I_\lambda$  полос люминесценции, наблюдаемых в желтой ( $\lambda \sim 560$  нм) и красной ( $\lambda \sim 610$  нм) областях спектра в покрытиях, описанных в [14, 22], составляет  $I_{610}/I_{560} = 3\text{--}7$ , в зависимости от длины волны возбуждающего излучения. Из рис. 3в видно, что в присутствии AgBr в интенсивности этих полос люминесценции примерно одинаковы.

В спектре возбуждения полосы желтой ( $\lambda \sim 560$  нм) люминесценции композиционного покрытия (кривая 3, рис. 3в) наблюдаются слабые полосы поглощения в УФ области спектра и довольно интенсивные полосы в синей части спектра (400 и 420 нм). Наблюдается перекрытие полос люминесценции небольших молекулярных кластеров  $Ag_n$ , возбуждаемых УФ излучением и полос поглощения частиц AgBr и несколько бо-



**Рис. 3.** Спектры люминесценции (кривые 1–4) и возбуждения люминесценции раствора 5. Длина волны люминесценции, нм: 220 (кривая 1); 240 (кривая 2); 280 (кривая 3); 400 (кривая 4). Длина волны эмиссии, нм: 420 (кривая 5); 610 (кривая 6) (а). Спектры фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{возб.}} = 420$  нм) растворов с различной концентрацией AgBr. Растворы: 2 (кривая 1); 3 (кривая 2); 4 (кривая 3); 5 (кривая 4) (б). Спектры фотолюминесценции (кривые 1–3) и возбуждения люминесценции (кривые 5, 6) композиционного покрытия 4К. Длины волн возбуждения люминесценции, нм: 220 (кривая 1); 350 (кривая 2); 410 (кривая 3). Длина волны эмиссии 410 нм (кривая 4), 560 (кривая 5) (в).

лее крупных молекулярных кластеров  $\text{Ag}_n$ , имеющих полосы поглощения в синей части спектра. Учитывая литературные данные [3, 5] о близости пространственного расположения молекулярных кластеров серебра и частиц AgBr и экспериментальные результаты, приведенные на рис. 3в, можно предположить возможность процессов переноса энергии от молекулярных кластеров частицам бромида серебра с последующей эмиссией в желто-красном спектральном диапазоне. Следует отметить, что возможность протекания этих процессов нуждается в дополнительном исследовании.



**Рис. 4.** Спектры люминесценции (кривые 1–3) и возбуждения люминесценции (кривая 4) ZnO–AgBr–Ag покрытия, изготовленного из раствора 5, на поверхности стекла. Длина волны возбуждения люминесценции, нм: 300 (кривая 1); 350 (кривая 2); 400 (кривая 3). Длина волны эмиссии 420 нм (кривая 4).

На рис. 4 приведены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции ZnO–AgBr–Ag покрытия на поверхности стекла. При УФ облучении в спектрах видны полосы люминесценции с максимумами 420, 490 и 520 нм.

Хорошо известно, что при облучении оксида цинка УФ излучением наблюдается люминесценция, интенсивность и спектральный состав которой зависит от морфологии материала, наличия примесей и структурных дефектов [32, 33]. Полоса люминесценция ZnO в области 377–390 нм наблюдалась при УФ облучении нанокомпозитов ZnO–AgBr–Ag [21] и ZnO–Ag [25]. В спектрах синтезированных нами покрытий эта полоса явно не проявляется (рис. 4).

При облучении синим светом в спектре проявляются полосы эмиссии, наиболее интенсивные из которых находятся в области 570–610 нм (рис. 4, кривая 3). Относительная интенсивность этих полос заметно выше интенсивности полос люминесценции, наблюдаемой под действием УФ излучения. Сопоставление положения и относительной интенсивности полос эмиссии в спектрах полученных ZnO–AgBr–Ag покрытий (рис. 4) с данными, приведенными на рис. 3а, в, позволяет предположить, что люминесцентными центрами в ZnO–AgBr–Ag покрытиях являются как сохранившиеся в процессе термообработки небольшие молекулярные кластеры Ag<sub>n</sub>, так и сформировавшиеся кристаллы AgBr.

В спектре возбуждения люминесценции в УФ диапазоне наблюдается несколько полос поглощения с максимумами 220, 276 и 350 нм. Наличие в спектрах всех этих полос эмиссии и возбуждения люминесценции свидетельствует о присутствии в материале покрытий небольших молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub>. Возможность сохранения этих молекулярных кластеров в материале Ag-содержащих оксидных покрытий при их термообработке при 550°C была показана ранее в [14].

Рис. 5а показывает рентгенограмму покрытия 10, подвергнутого термообработке в течение 2 ч при 550°C. Такой температурно-временной режим термообработки обеспечивает полное разложение ПВП и нитрата цинка и образование гексагональных ZnO. На рис. 5б представлен электронно-микроскопический снимок поверхности

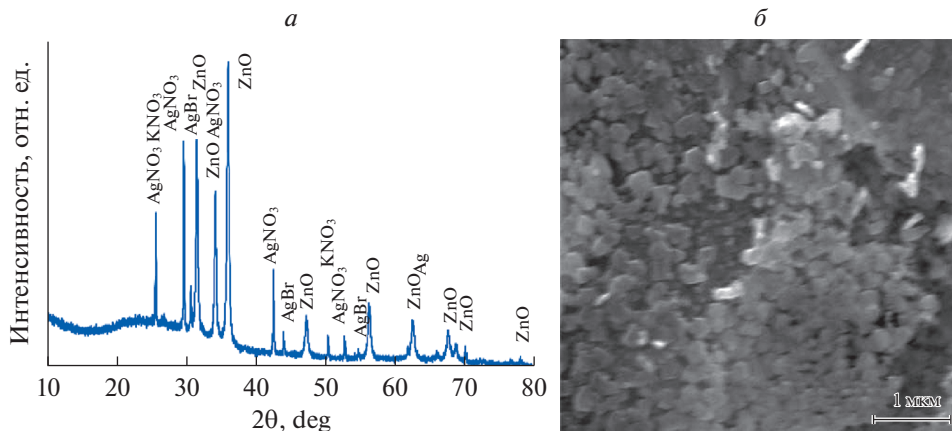


Рис. 5. Рентгенограмма (а) и электронно-микроскопический снимок (б) покрытия 10, подвергнутого термообработке при 550°C в течение 2 ч.

этого покрытия. Видно, что покрытие состоит из гексагональных кристаллов оксида цинка, кубических кристаллов AgBr и кристаллов  $KNO_3$  и  $AgNO_3$ . Покрытие состоит из небольших кристаллов, имеющих размер менее 100 нм. Можно отметить также отсутствие крупных частиц или агрегатов частиц в структуре покрытия. Размеры молекулярных кластеров серебра малы и не видны на снимке.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Люминесцентные свойства водных растворов и сформированных из них композиционных покрытий Ag/AgBr/ $Zn(NO_3)_2$ /ПВП в значительной мере определяются присутствием в структуре материалов различных небольших молекулярных кластеров  $Ag_n$  ( $n < 5$ ). Наиболее интенсивная люминесценция наблюдается в синей части спектра ( $\lambda_{em} = 400–420$  нм) при возбуждении УФ излучением. Формирование частиц AgBr сопровождается изменением формы спектров люминесценции, что свидетельствует об эволюции размеров и концентрации различных молекулярных кластеров  $Ag_n$  при введении бромид-анионов в состав материалов.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-19-00559.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tóth Z.-R., Pap Z., Kiss J., Baia L., Gyulavári T., Czekes Z., Todea M., Magyar K., Kovács G., Hernádi K. Shape tailoring of AgBr microstructures: effect of the cations of different bromide sources and applied surfactants // RSC Advances. 2021. V. 11. P. 9709–9720.
2. Bai J., Li W.-B. Simple approach to fabricate AgBr nanoparticles/polyvinylpyrrolidone microspheres // Micro & Nano Letters. 2010. V. 5. № 4. P. 234–236.
3. Chi Y., Zhao L., Lu X., An C., Guo W., Liu Y., Wu C.-M.L. Effects of subnanometer silver clusters on AgBr (110) photocatalyst surface: a theoretical investigation // Catalysis Science and Technology. 2015. V. 5. P. 4821–4829.
4. Wang H., Gao J., Guo T., Wang R., Guo L., Liu Y., Li J. Facile synthesis of AgBr nanoplates with exposed {111} facets and enhanced photocatalytic properties // Chemical Communications. 2012. V. 48. P. 275–277.



5. *Li B., Wang H., Zhang B., Hu P., Chen C., Guo L.* Facile synthesis of one dimensional AgBr@Ag nanostructures and their visible light photocatalytic properties // *ACS Appl. Mater. Interface*. 2013. V. 5. № 23. P. 12283–12287.
6. *Sambhy V., MacBride M.M., Peterson B.R., Sen A.* Silver bromide nanoparticle/polymer composites: dual action tunable antimicrobial materials // *Journal of American Chemical Society*. 2006. V. 128. P. 9798–9808.
7. *Мейкляр П.В.* Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. 400 с.
8. *Shi Lei, Liang Lin, Ma Jun, Sun Jianmin.* Improved photocatalytic performance over AgBr/ZnO under visible light // *Superlattices and Microstructures*. 2013. V. 62. P. 128–139.
9. *Tao Qingsong, Yang Fan, Teng Fei, Wu Peiyi, Tian Baozhu, Zhang Jinlong.* Study of the factors influencing the photo-stability of Ag@AgBr plasmonic photocatalyst // *Research Chem. Intermed.* 2015. V. 45. P. 7285–7297.
10. *Hu Chun, Lan Yongqing, Qu Jinhui, Hu Xuexiang, Wang Aimin.* Ag/AgBr/TiO<sub>2</sub> visible light photocatalyst for destruction of azodyes and bacteria // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. № 9. P. 4066–4072.
11. *Wang Peng, Huang Baibiao, Zhang Xiaoyang, Qin Xiaoyan, Jin Hao, Dai Ying, Wang Zeyan, Wei Jiyong, Zhan Jie, Wang Shaoying, Wang Junpeng, Whangbo Myung-Hwan.* Highly efficient visible light plasmonic photocatalyst Ag/AgBr // *Chemistry. A European Journal*. 2009. V. 15. № 8. P. 1821–1824.
12. *Истомина О.В., Евстропьев С.К., Колобкова Е.В., Трофимов А.О.* Фотолиз диазокрасителя в растворах и покрытиях, содержащих оксидные соединения цинка и серебра // *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 124. № 6. С. 742–746.
13. *Evstropiev S.K., Dukelskii K.V., Kislyakov I.M., Evstropiyev K.S., Gatchin Yu.A.* Immersion film-forming compositions based on high-molecular polyvinylpyrrolidone. // *Polymers for Advanced Technologies*. 2016. V. 27. P. 1258–1260.
14. *Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Saratovskii A.S., Dukelskii K.V., Vasiliev V.N., Karavaeva A.V., Soshnikov I.P.* Photo-stimulated evolution of different structural forms of silver in solutions, composite and oxide coatings // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Photochemistry*. 2020. V. 403. 112858.
15. *Kulagina A.S., Evstropiev S.K., Dukelskii K.V., Volkova N.A., Evstropiyev K.S., Nikonorov N.V.* Photodecomposition of organic/inorganic composite materials based on polyvinylpyrrolidone // *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. V. 1124. № 5. Article number 051060.
16. *Rui Y., Zhao W., Zhu D., Wang H., Song G., Swihart M.T., Wan N., Gu D., Tang X., Yang Y., Zhang T.* Understanding the effects of NaCl, NaBr and their mixtures on silver nanowire nucleation and growth in terms of the distribution of electron traps in silver halide crystals // *Nanomaterials*. 2018. V. 8. P. 161.
17. *Тюрин А.В., Жуков С.А.* Структура центров излучательной туннельной рекомбинации в эмульсионных микрокристаллах AgBr(I) // *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 124. Вып. 2. С. 178–183.
18. *Chen W., Rehm J.M., Meyers C., Freedhoff M.I., Marchetti A., McLendon G.* Luminescence properties of indirect bandgap semiconductors: nanocrystals of silver bromide // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1994. V. 252. № 1. P. 79–86.
19. *Doycho I.K., Gevelyuk S.A., Ptashchenko O.O., Rysiakiewicz-Pasek E., Tolmachova N.V., Tyurin O.V., Zhukov S.O.* Photoluminescence features of AgBr nanoparticles formed in porous glass matrices // *Optica Applicata*. 2010. V. XL(2). P. 323–332.
20. *Chen D., Chen Q., Zhang W., Ge L., Shao G., Fan B., Lu H., Zhang R., Yang D., Shao G.* Freeze-dried PVP-Ag<sup>+</sup> precursors to novel AgBr/AgCl-Ag hybrid nanocrystals for visible-light-driven photodegradation of organic pollutants // *Superlattices and Microstructures*. 2015. V. 80. P. 136–150.
21. *Liu S., Zheng M., Chen R., Wang Z.* One-pot synthesis of an AgBr/ZnO hierarchical structure with enhanced photocatalytic capacity // *RSC Adv*. 2017. V. 7. 31230–31238.
22. *Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Saratovskii A.S.* Double stabilization of silver molecular clusters in thin films // *Research on Chemical Intermediates*. 2020. V. 46. № 9. P. 4033–4046.
23. *Xu L., Wei B., Liu W., Zhang H., Su C., Che J.* Flower-like ZnO-Ag<sub>2</sub>O composites: precipitation synthesis and photocatalytic activity // *Nanoscale Research Letters*. 2013. V. 8. P. 536.
24. *Евстропьев С.К., Никоноров Н.В., Саратовский А.С., Данилович Д.П.* Влияние УФ облучения на формирование молекулярных кластеров серебра и их стабилизация в растворах, композиционных и оксидных покрытиях // *Оптика и спектроскопия*. 2020. Т. 128. Вып. 6. С. 701–706.
25. *Pyne S., Sahoo G.P., Bhui D.K., Bar H., Sarkar P., Samanta S., Maity A., Misra A.* Enhanced photocatalytic activity of metal coated ZnO nanowires // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012. V. 93. P. 100–105.
26. *Chi Y., Zhao L., Li X., Zhu H., Guo W.* First principles study of the nanoclusters adsorption effect on the photocatalytic properties of AgBr (110) surface // *Applied Surface Science*. 2018. V. 440. P. 907–915.

27. *Matsunaga K., Tanaka I., Adachi H.* Electronic mechanism of Ag-cluster formation in AgBr and AgI // *Journal of the Physical Society of Japan.* 1998. V. 67. P. 2027–2036.
28. *Stolyarchuk M.V., Sidorov A.I.* Electronic absorption spectra of neutral and charged silver molecular clusters // *Optics and spectroscopy.* 2018. V. 125(3). P. 305–310.
29. *Silvert P.-Y., Herrera-Urbina R., Tekaia-Elhsissen K.* Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 2. Mechanism of particle formation. // *Journal of Materials Chemistry.* 1997. V. 7. № 2. P. 293–299.
30. *Wang H., Qiao X., Chen J., Wang X., Ding S.* Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles. // *Materials Chemistry and Physics.* 2005. V. 94. № 2–3. P. 449–452.
31. *Ramesh T.N., Madhu T.L.* Thermal decomposition studies of layered metal hydroxynitrates (Metal: Cu, Zn, Cu/Co, and Zn/Co) // *International Journal of Inorganic Chemistry.* 2015. V. (2015) Article ID 536470, 11 p.
32. *Mirsalari S.A., Nezamzadeh-Ejhieh A.* The catalytic activity of the coupled CdS-AgBr nanoparticles: a brief study on characterization and its photo-decolorization activity towards methylene blue // *Desalination and Water Treatment.* 2020. V. 175. P. 263–272.
33. *Родный П.А., Черненко К.А., Венецев И.Д.* Механизмы люминесценции ZnO в видимой области спектра // *Оптика и спектроскопия.* 2018. Т. 125. Вып. 3. С. 357–363.