

Спектральные свойства композиционных материалов на основе нанопористых высококремнеземных стекол, активированных ионами серебра и лантана

© М.А. Гирсова, Г.Ф. Головина, И.Н. Анфимова, Л.Н. Куриленко, А.С. Саратовский

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: girsovama@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.06.2023 г.

В окончательной редакции 27.10.2023 г.

Принята к публикации 29.10.2023 г.

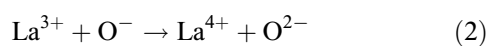
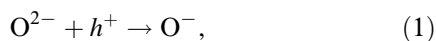
Исследованы спектральные свойства композиционных материалов на основе матриц из высококремнеземных пористых стекол, активированных ионами серебра, а также ионами лантана. Рассмотрены спектры оптической плотности (270–900 nm) и инфракрасные спектры пропускания (11000–9000 и 9000–4000 cm^{-1}) композиционных материалов различных составов, подвергнутых тепловой обработке по одному из трех режимов (120, 500 и 800°C). Синтезированные композиционные материалы исследованы методами рентгенофазового анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Анализ оптических спектров позволил выявить формирование молекулярных кластеров, кластеров, димеров и наночастиц серебра, а также полос поглощения, относящихся к переносу заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{La}^{3+}$ (282, 285, 300 nm) и к наночастицам лантана (282, 285 nm), при различных условиях синтеза композиционных материалов. Установлено, что изменение режима тепловой обработки композитов приводит к изменениям в ИК спектрах композитов, а изменение их состава — к появлению дополнительных полос, связанных с атомом кислорода ОН-группы, который может координироваться с несколькими соседними атомами лантана.

Ключевые слова: композиционные материалы, высококремнеземное пористое стекло, серебро, лантан, ближняя инфракрасная спектроскопия, оптическая спектроскопия, рентгенофазовый анализ, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.

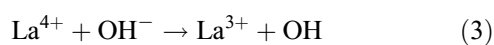
DOI: 10.61011/OS.2023.10.56891.5304-23

Введение

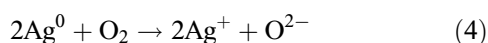
Материалы, активированные серебром в присутствии/без лантана, могут быть применены в качестве нанокатализаторов, а также в сенсорных приложениях (газовые сенсоры, колориметрические датчики), в нанопотонике, для солнечных батарей, для оптических устройств, оптической памяти [1–5]. Ион La^{3+} имеет незаполненную орбиталь ($4f^0 5d^0 6s^0$), благодаря чему он относительно стабилен, и захваченные дырки могут быть легко высвобождены [6]. Этот механизм можно описать с помощью следующих уравнений (1)–(4) (см. уравнения (3), (5)–(7)) в работе [6]):



— дырочная ловушка („hole trap“),



— высвобождение дырок („hole release“),



— высвобождение электронов („electron release“).

Известно, что La_2O_3 имеет широкую запрещенную зону (wide band gap, 4.3 eV) [7,8], а край фундаментального поглощения расположен в области ниже 250 nm [9]. В работе [8] показано влияние температуры отжига (от 400 до 800°C) на структуру и оптические свойства пленок La_2O_3 , а также на их полупроводниковые свойства (ширина запрещенной зоны увеличивается от 4.17 до 5.11 eV с повышением температуры отжига). В наших предыдущих работах [10–12] было показано, что тепловая обработка композиционных материалов (КМ), содержащих ионы, наночастицы (НЧ), молекулярные кластеры (МК) серебра в присутствии/без ионов церия или эрбия влияет на концентрационное распределение элементов по толщине образцов КМ (метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии), на структуру (метод ИК спектроскопии в области частот 1100–400 cm^{-1}) и на спектральные свойства КМ (метод оптической спектроскопии). В работе [13] отмечается, что тепловая обработка (отжиг) материалов, одновременно активированных серебром и лантаном, приводит к формированию НЧ La_2O_3 и серебра, что благоприятно сказывается на спектрально-люминесцентных свойствах материала (интенсивность фотолуминесценции увеличивается).

В настоящей работе важной задачей является подбор температурно-временных режимов синтеза КМ, чтобы эффективно контролировать формирование оксидов серебра и лантана, НЧ и МК серебра в наноразмерных структурах, избегая эффектов кластеризации. Проведено исследование влияния химического состава и режима тепловой обработки КМ на их спектральные свойства в УФ, видимом и ближнем ИК диапазоне спектра.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являются КМ на основе высококремнеземных пористых стекол (ПС-8В-НТ-120), активированных ионами серебра в присутствии или без ионов лантана, которые были синтезированы методом одностадийной пропитки.

Образцы ПС-8В-НТ-120 (средний диаметр пор в диапазоне 3–5 нм, пористость ~ 30%) толщиной 1.5 ± 0.15 мм были получены по методике [14]. Методами аналитической химии был определен состав ПС-матриц (ПС-8В-НТ-120) по анализу (мас%): 0.30 Na₂O, 3.14 B₂O₃, 0.11 Al₂O₃, 96.45 SiO₂, который приведен в [14]. Образцы ПС-матриц были пропитаны в водно-солевых растворах AgNO₃ с добавлением или без La(NO₃)₃ (массовое соотношение нитратов в растворе Ag/La составляло 1:1 и 10:1) с последующей тепловой обработкой КМ в воздушной атмосфере по специально разработанным температурно-временным режимам с изотермическими выдержками при температуре $T_{\text{то.}} = 120, 500$ и 800°C в соответствии с процедурой, использованной в [15]. Известно, что термолиз нитрата лантана при $780\text{--}800^\circ\text{C}$ приводит к формированию оксида лантана La₂O₃ [15,16]. При температуре выше 300°C происходит разложение нитрата серебра с образованием Ag⁰ [16], а по данным [17] термолиз AgNO₃ происходит при $360\text{--}515^\circ\text{C}$. Следует учитывать, что кристаллизация La₂O₃ в воздушной атмосфере происходит при 800°C согласно [7]. Обозначение синтезированных образцов 100Ag, 100Ag/10La, 100Ag/100La было принято в соответствии с концентрацией пропитывающих растворов. При приготовлении растворов для синтеза КМ использовали такие реагенты, как нитрат серебра AgNO₃ (марка реактива хч, 99.9%), 6-водный нитрат лантана La(NO₃)₃·6H₂O (марка реактива хч, 99.0%). В КМ 100Ag, 100Ag/10La, 100Ag/100La содержание серебра и щелочных металлов определялось методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCE 3000 (Thermo Fisher Scientific). Оно составило (мас%) (0.14–0.20) Na₂O, (0.01–0.05) K₂O, (0.60–0.79) Ag₂O. Стандартное квадратичное отклонение для Na₂O составляло 0.2–1.1%, для K₂O — 0.1–0.5%, для Ag₂O — 0.1–0.8%. Ранее в [15] методом ИК спектроскопии ($1000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) были исследованы серии образцов 100Ag и 100Ag/100La при 120, 500 и 800°C . Выявлены полосы, соответствующие присутствию Ag₂O, La₂O₃ и колебаниям связей Ag–O,

Ag–O–Ag, O–Ag–O, La–O–H и La–O. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии у КМ 100Ag/100La (при 500°C) установлено, что содержание серебра меняется по толщине образцов КМ в пределах 1.15–4.45 мас% (среднее значение 3.40 ± 0.26 мас%), а лантан распределен достаточно равномерно в пределах 0.71–1.15 мас% (среднее значение 0.85 ± 0.18 мас%) за исключением поверхностного слоя (~ 40–65 нм) [15].

Исследования КМ 100Ag, КМ 100Ag/10La, КМ 100Ag/100La в сравнении с ПС-8В-НТ-120 методом ближней ИК спектроскопии (рис. 1–4) были выполнены при комнатной температуре с помощью спектрофотометра ФСМ-2211 в областях частот 11000–9000 и 9000–4000 см^{-1} со спектральным разрешением 2 см^{-1} . При работе в спектральном диапазоне 11000–9000 см^{-1} приемником является фотодиод Si, в диапазоне 9000–4000 см^{-1} — фотодиод InGaAs. Источником излучения является галогенная лампа. Исследования КМ 100Ag, КМ 100Ag/10La, КМ 100Ag/100La в диапазоне 270–900 нм (рис. 5) проводили на спектрофотометре СФ-2000. Наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм, предел допускаемого значения абсолютной погрешности установки для спектрального диапазона 270–390 нм составлял ± 0.4 нм, для 390–900 нм — ± 0.8 нм. При работе в спектральном диапазоне 190–390 нм источником излучения служила дейтериевая лампа, в диапазоне 390–1100 нм — галогенная лампа. Измерения спектров пропускания и оптической плотности проводили при комнатной температуре на образцах КМ и ПС-8В-НТ-120 в форме плоскопараллельных пластин толщиной 1.50 ± 0.15 мм. Рентгенофазовый анализ порошков КМ проводился при применении дифрактометра Rigaku Ultima IV (Япония). Использовалось излучение медного анода с $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.5418 \text{ \AA}$. Рентгенограммы снимались в диапазоне углов 2θ от 5 до 80° . Скорость сканирования по 2θ составила $3^\circ/\text{min}$. Для интерпретации дифракционных рефлексов использовалась база дифракционных данных ICDD PDF–2 (2022). Элементный состав композитов изучен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Измерены линейные профили концентрации элементов с шагом 35–47 μm . Измерения проводили на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500, оборудованном энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li)-детектор с площадью 10 mm^2 и разрешающей способностью 138 eV (на MnK α -излучение)). Образцы КМ запрессовывали в полимерные шайбы, полировали и напыляли на поверхность углерод. Измерения проводили на плоскопараллельных пластинах толщиной 1.50 ± 0.15 мм.

Результаты исследований

На рис. 1–3 представлены ИК спектры пропускания (в диапазонах частот 11000–9000 и 9000–4000 см^{-1})

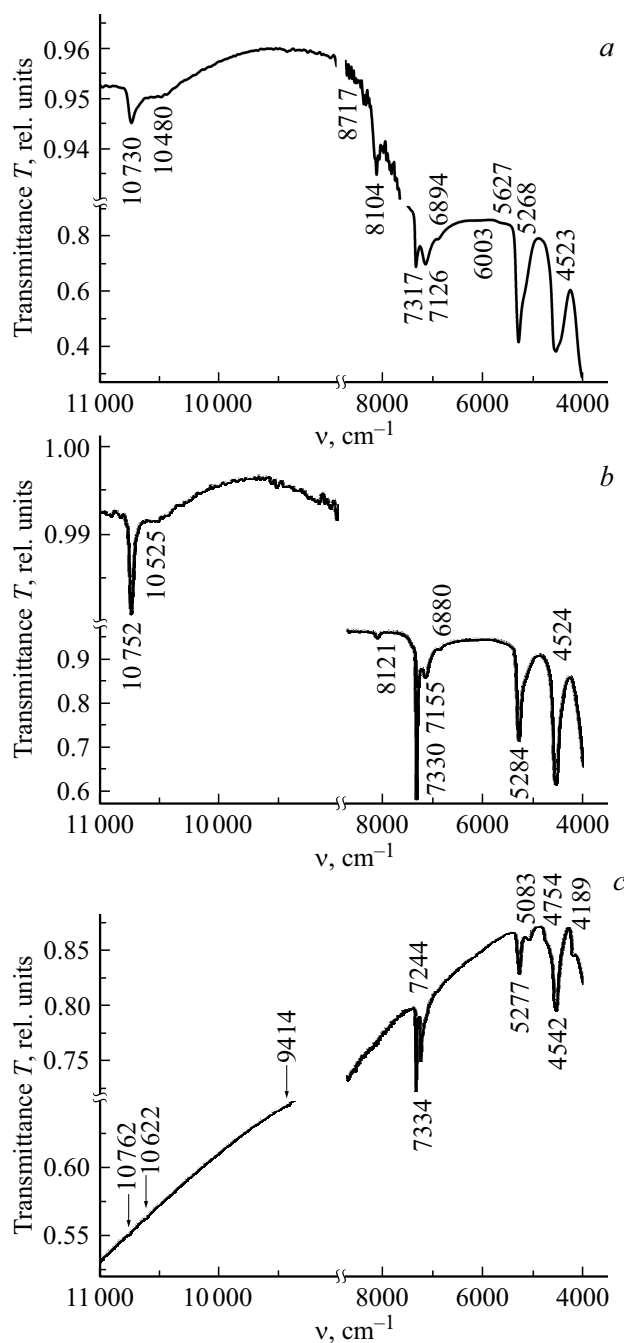


Рис. 1. Спектры пропускания КМ 100Ag в зависимости от температуры тепловой обработки: *a* — 120°C, *b* — 500°C, *c* — 800°C.

компози́тов состава 100Ag, 100Ag/10La, 100Ag/100La, полученных тепловой обработкой при 120, 500 и 800°C.

На рис. 4, *a* показаны ИК спектры пропускания ПС-8В-НТ-120 в диапазонах частот 11000–9000 и 9000–4000 cm^{-1} . Из рис. 4, *a* видны полосы поглощения при 10732, 10458, 8113, а также при 7317, 7133, 6876, 5272, 4548 cm^{-1} .

В табл. 1 приведены полосы поглощения, обнаруженные у КМ и ПС-8В-НТ-120, а также идентифи-

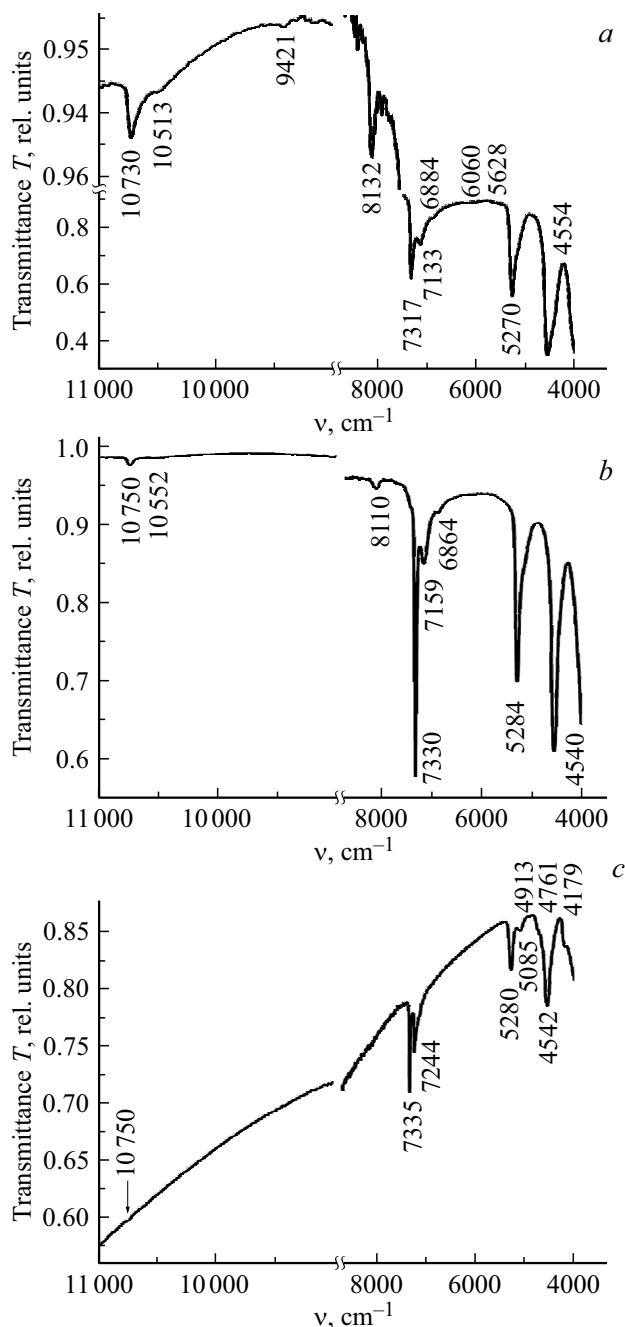


Рис. 2. Спектры пропускания КМ 100Ag/10La в зависимости от температуры тепловой обработки: *a* — 120°C, *b* — 500°C, *c* — 800°C.

кация полос. У всех компози́тов вне зависимости от состава и режима тепловой обработки и ПС-8В-НТ-120 обнаружено четыре группы полос: при 10762–10730, 7335–7317, 5284–5267 и 4554–4523 cm^{-1} . Установлено влияние тепловой обработки КМ, которое приводит к появлению/исчезновению полос. Для КМ (вне зависимости от состава), высушенных при 120°C, характерны дополнительные полосы в шести областях частот: при 10513–10480, 8132–8104, 7133–7126, 6894–6870, 6060–6003, 5662–5627 cm^{-1} . Кроме того, у КМ 100Ag

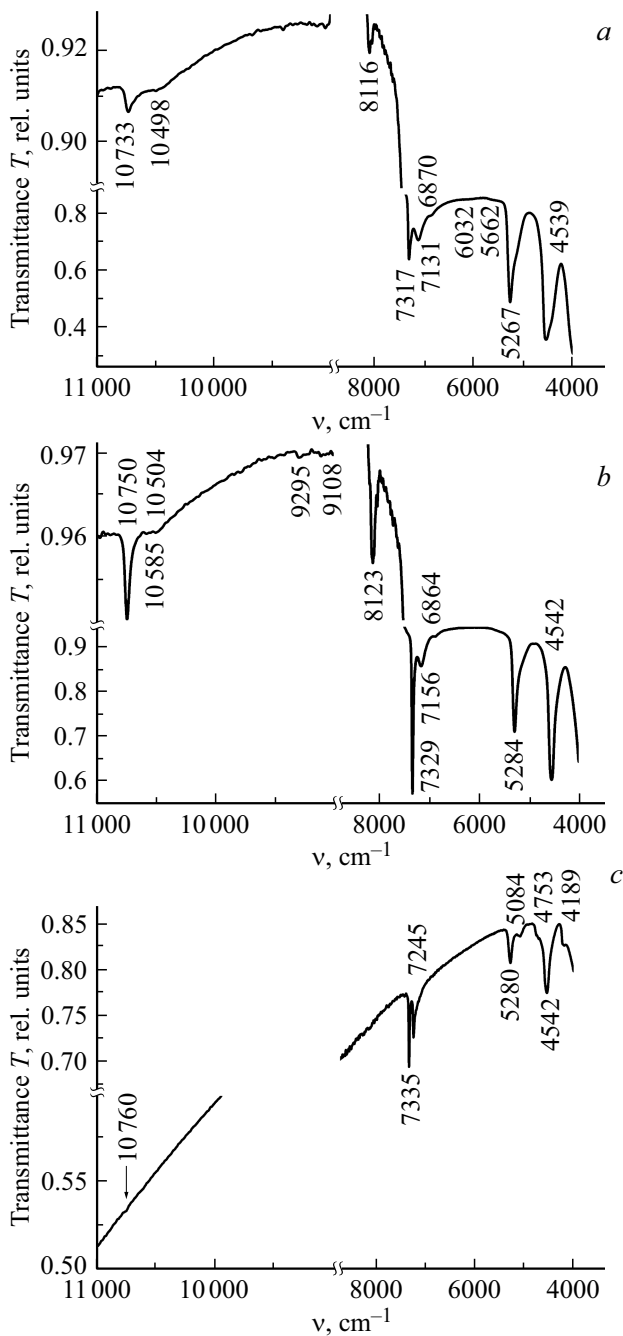


Рис. 3. Спектры пропускания КМ 100Ag/100La в зависимости от температуры тепловой обработки: *a* — 120°C, *b* — 500°C, *c* — 800°C.

и 100Ag/10La (при 120°C) обнаружено еще по одной дополнительной полосе при 8717 и 9421 cm^{-1} , что говорит о влиянии химического состава КМ. С повышением температуры тепловой обработки КМ (при 500°C) дополнительные полосы в четырех областях частот (при 10585–10504, 8123–8110, 7159–7155, 6880–6864 cm^{-1}) сохраняются у всех КМ (вне зависимости от состава), а полосы при 6060–6003 и 5662–5627 cm^{-1} пропадают. У КМ 100Ag/100La (при

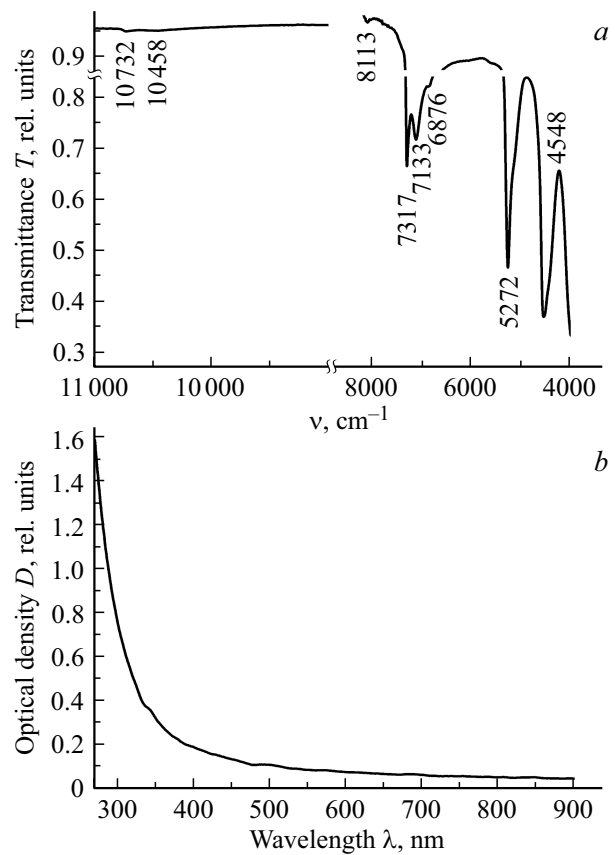


Рис. 4. Спектры пропускания (*a*) и оптической плотности (*b*) КМ PC-8B-NT-120.

500°C) обнаружены еще две полосы: при 9295 и 9108 cm^{-1} , что косвенно указывает на влияние химического состава КМ. У КМ, подвергнутых тепловой обработке при 800°C, происходит исчезновение полос в нескольких областях частот, но также обнаружены дополнительные полосы у всех КМ (вне зависимости от состава): при 7245–7244, 5085–5083, 4761–4753, 4189–4179 cm^{-1} . Влияние состава КМ установлено также. Для КМ 100Ag (при 800°C) обнаружены две дополнительные полосы при 10622 и 9414 cm^{-1} , а для КМ 100Ag/10La (при 800°C) — при 4913 cm^{-1} .

Установлено существенное влияние режима тепловой обработки КМ (120, 500 и 800°C), которое проявляется в появлении/исчезновении дополнительных полос. Известно, что при нагревании пористых стекол характерны следующие процессы (см. обзор в [18–22]). При $T_{\text{то}} \leq 200^\circ\text{C}$ происходит удаление физически адсорбированной воды. В области температур 200–600°C удаляется координационно-связанная вода. При температурах 600–800°C происходит дегидроксилирование связанных силанольных групп и размягчение кремнеземного каркаса. Дальнейшее повышение температуры сопровождается необратимым дегидроксилированием и конденсацией силанольных групп, расположенных на поверхности соседних стенок пор, что приводит к закрытию пор.

Таблица 1. Полосы поглощения (в диапазоне 11000–4000 см⁻¹), обнаруженные у КМ в зависимости от состава и температуры тепловой обработки в сравнении с ПС-8В-НТ-120

Обозначение стекол и композитов, температура тепловой обработки КМ. Положение полос поглощения, см ⁻¹										Отнесение полос
ПС-8В- НТ-120	КМ 100Ag			КМ 100Ag/10La			КМ 100Ag/100La			
	120°C	500°C	800°C	120°C	500°C	800°C	120°C	500°C	800°C	
10732	10730	10752	10762 10622	10730	10750	10750	10733	10750 10585	10760	3ν(OH _{СВ}), ν(Si-OH), 3ν ₃ OH
10458	10480	10525		10513	10552		10498	10504		
			9414	9421				9295 9108		2ν ₃ (OH) + 2ν ₁ (SiO ₄), атом кислорода ОН-группы может координироваться с несколькими соседними атомами лантана
	8717									2ν ₃ (OH) + 2ν ₁ (SiO ₄)
8113	8104	8121		8132	8110		8116	8123		2ν(OH _{СВ}) + ν(Si-O), 2ν ₃ (OH) + ν ₁ (SiO ₄)
7317	7317	7330	7334	7317	7330	7335	7317	7329	7335	2ν ₃ (OH), ν(Si-OH)
			7244			7244			7245	ν(B ^{III} -OH), 2ν ₃ (OH)
7133	7126	7155		7133	7159		7131	7156		поглощение гидроксильных групп и адсорбированных на поверхности молекул воды
6876	6894	6880		6884	6864		6870	6864		поглощение капиллярно-конденсированных молекул воды
	6003			6060			6032			ν _{sym} (OH)
	5627			5628			5662			(δ + ν)(H ₂ O)
5272	5268	5284	5277	5270	5284	5280	5267	5284	5280	поглощение гидроксильных групп и адсорбированных на поверхности молекул воды, (δ + ν)(H ₂ O)
			5083			5085			5084	поглощение молекул воды, координационно связанных с примесными атомами бора
						4913				(δ + ν)(OH), ν(B ^{III} -OH), атом кислорода ОН-группы может координироваться с несколькими соседними атомами лантана
			4754			4761			4753	ν(OH), ν(B ^{IV} -OH)
4548	4523	4542	4542	4554	4540	4542	4539	4542	4542	δ(Si-OH), ν(OH), ν(Na-OH), (δ + ν)(Si-OH)
			4189			4179			4189	ν(OH) с низкой частотой колебаний решетки

Влияние химического состава КМ проявляется только в появлении дополнительных полос при 10622, 9421, 9414, 9295, 9108, 8717, 4913 см⁻¹, характерных для отдельных КМ. Известно, что La(NO₃)₃·6H₂O и La₂O₃ являются гигроскопичными веществами, которые увеличивают колебания ОН и увеличивают количество воды [23]. Причина появления дополнительных полос при 9421, 9295, 9108, 4913 см⁻¹, возможно, обусловлена тем, что атом кислорода ОН-группы может координироваться с несколькими соседними атомами лантана [23,24].

Следует отметить, что при 800°C у всех серий КМ наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения во всем диапазоне частот, а пропускание в диапазоне частот 11000–9000 см⁻¹ по сравнению с КМ (при 120

и 500°C) значительно снижается. Это может косвенно указывать на уменьшение количества ОН-групп и воды в КМ с ростом температуры тепловой обработки.

Наблюдаемые слабые полосы при 10762–10730 см⁻¹ (~ 929–932 nm), 10622–10458 см⁻¹ (~ 941–956 nm) могут относиться ко второму обертому валентных колебаний свободных ОН-групп (3ν(OH_{СВ})), ко второму обертому валентных колебаний Si-OH-групп ν(Si-OH) и к колебаниям ОН-групп (3ν₃(OH)) [25–27]. Дополнительные полосы слабой интенсивности при 9421–9414 см⁻¹ (~ 1061–1062 nm), 9295 см⁻¹ (~ 1076 nm), 9108 см⁻¹ (~ 1098 nm) могут быть связаны с сочетанием валентных колебаний 2ν₃(OH) + 2ν₁(SiO₄) [26].

Перейдем к рассмотрению области частот 9000–4000 cm^{-1} . Дополнительная слабая полоса поглощения при 8717 cm^{-1} (~ 1147 nm), наблюдаемая только у КМ 100Ag, может быть связана с сочетанием валентных колебаний $2\nu_3(\text{OH}) + 2\nu_1(\text{SiO}_4)$ [26]. Полосы при 8132–8104 cm^{-1} (~ 1230 –1234 nm), которые были обнаружены у ПС-8В-НТ-120 и у всех КМ (вне зависимости от состава) при 120 и 500°C, скорее всего, относятся к сочетанию первого обертона валентных колебаний свободных ОН-групп на поверхности пористого стекла и валентных колебаний Si–O-связей $2\nu(\text{OH}_{\text{CB}}) + \nu(\text{Si}-\text{O})$ [25], а также могут быть связаны с сочетанием валентных колебаний $2\nu_3(\text{OH}) + \nu_1(\text{SiO}_4)$ [26]. Полосы при 7335–7317 cm^{-1} (~ 1363 –1367 nm), выявленные у всех КМ и ПС-8В-НТ-120, возможно, связаны с первым обертоном валентных колебаний $2\nu_3$ ОН-групп и ν Si–ОН-групп [10,25–27,28–30]. Тепловая обработка КМ при 800°C приводит к появлению дополнительных полос поглощения при 7245 и 7244 cm^{-1} (~ 1380 nm), которые могут относиться к колебаниям ν B^{III} –ОН-групп, где бор находится в тройной координации [28–31], и к обертонам валентных колебаний $2\nu_3$ ОН-групп [26].

У ПС-8В-НТ-120 и у всех КМ (вне зависимости от состава) при 120 и 500°C были обнаружены полосы при 7159–7126 cm^{-1} (~ 1397 –1403 nm) и слабые полосы при 6894–6864 cm^{-1} (~ 1451 –1457 nm). Первая группа полос, скорее всего, относится к поглощению гидроксильных групп и адсорбированных на поверхности молекул воды, а вторые слабые полосы — к поглощению капиллярно-конденсированных молекул воды [10,25,28–31]. Дополнительные полосы низкой интенсивности, наблюдаемые у КМ при 120°C при 6060–6003 cm^{-1} (~ 1650 –1666 nm) и 5662–5627 cm^{-1} (~ 1766 –1777 nm), могут быть приписаны к обертонам симметричных валентных колебаний ОН-групп $\nu_{\text{sym}}(\text{OH})$ и к сочетанию деформационных и валентных колебаний воды $(\delta + \nu)(\text{H}_2\text{O})$ соответственно [30,32].

У ПС-8В-НТ-120 и у всех КМ были обнаружены полосы при 5284–5267 cm^{-1} (~ 1893 –1899 nm) и при 4554–4523 cm^{-1} (~ 2196 –2211 nm). Первая группа полос может относиться к поглощению гидроксильных групп и адсорбированных на поверхности молекул воды, к сочетанию деформационных и валентных колебаний воды $((\delta + \nu)(\text{H}_2\text{O}))$, а вторая группа полос — к деформационным колебаниям Si–ОН-групп $(\delta(\text{Si}-\text{OH}))$, к валентным колебаниям ОН-групп ($\nu(\text{OH})$) и Na–ОН-групп ($\nu(\text{Na}-\text{OH})$), к сочетанию деформационных и валентных колебаний Si–ОН-групп $((\delta + \nu)(\text{Si}-\text{OH}))$ соответственно [10,28–31]. Тепловая обработка КМ при 800°C (вне зависимости от состава) приводит к появлению дополнительных полос поглощения в трех областях частот: 5085–5083 cm^{-1} (~ 1967 nm), 4761–4753 cm^{-1} (~ 2100 –2104 nm), 4189–4179 cm^{-1} (~ 2387 –2393 nm), а также к полосе поглощения слабой интенсивности у КМ 100Ag/10La при 4913 cm^{-1}

(2035 nm). Полосы при 5085–5083 cm^{-1} возможно приписать к поглощению молекул воды, координационно связанным с примесными атомами бора [29–31]. Полосы при 4761–4753 cm^{-1} , скорее всего, относятся к валентным колебаниям ОН-групп ($\nu(\text{OH})$) и B^{IV} –ОН-групп ($\nu(\text{B}^{\text{IV}}-\text{OH})$), где бор находится в четверной координации [33]. Полосы при 4189–4179 cm^{-1} могут быть связаны с валентными колебаниями ОН-групп с низкой частотой колебаний решетки [29–31,34]. Слабая полоса при 4913 cm^{-1} может быть приписана к сочетанию деформационных и валентных колебаний ОН-групп $((\delta + \nu)(\text{OH}))$, к валентным колебаниям B^{III} –ОН-групп ($\nu(\text{B}^{\text{III}}-\text{OH})$), где бор находится в тройной координации [33,34].

Ранее было установлено, что для матриц ПС-8В-НТ-120 характерен край фундаментального поглощения при 240 nm [28]. На рис. 4, b представлен спектр оптической плотности ПС-8В-НТ-120 в диапазоне 270–900 nm. Полосы поглощения в указанном диапазоне не были обнаружены, но виден край сильной УФ полосы.

На рис. 5 представлены спектры оптической плотности КМ в зависимости от состава (100Ag, 100Ag/10La, 100Ag/100La) и режима тепловой обработки КМ (120, 500 и 800°C) в диапазоне 270–900 nm. В табл. 2 сведены все данные по обнаруженным полосам поглощения у КМ и их расшифровка согласно литературным данным (см. обзор в [11], [35–53]).

На спектральных зависимостях оптической плотности КМ 100Ag, высушенных при 120°C, видны слабые полосы поглощения при 400 nm (~ 3.10 eV), 473 nm (~ 2.62 eV), 739 nm (~ 1.68 eV). С введением лантана у КМ 100Ag/10La, высушенных при 120°C, проявляются дополнительные полосы при 489 nm (~ 2.54 eV) и 570 nm (~ 2.18 eV), а также полоса при 742 nm (~ 1.67 eV), а для КМ 100Ag/100La при 120°C обнаружены полосы только при 397 nm (~ 3.12 eV) и 740 nm (~ 1.68 eV). Видно, что состав КМ влияет на форму спектров, на интенсивность и положение полос поглощения, а также приводит к появлению дополнительных полос поглощения (489, 570 nm).

Тепловая обработка КМ при 500°C приводит к дальнейшему изменению формы спектров, которое проявляется в увеличении интенсивности оптической плотности в УФ области спектра. Для КМ 100Ag установлено наличие дополнительной УФ полосы поглощения сильной интенсивности при 315 nm (~ 3.94 eV) и сохранение полосы при 734 nm (~ 1.69 eV). Для КМ 100Ag/10La характерна также дополнительная УФ полоса поглощения сильной интенсивности при 300 nm (~ 4.13 eV) и полоса при 747 nm (~ 1.66 eV). С повышением концентрации лантана у КМ 100Ag/100La на спектре появляется дополнительная полоса слабой интенсивности при 535 nm (~ 2.32 eV) и полоса при 745 nm (~ 1.66 eV). Что указывает на влияние состава КМ и режима тепловой обработки на появление дополнительных полос поглощения по сравнению с высушенными образцами КМ.

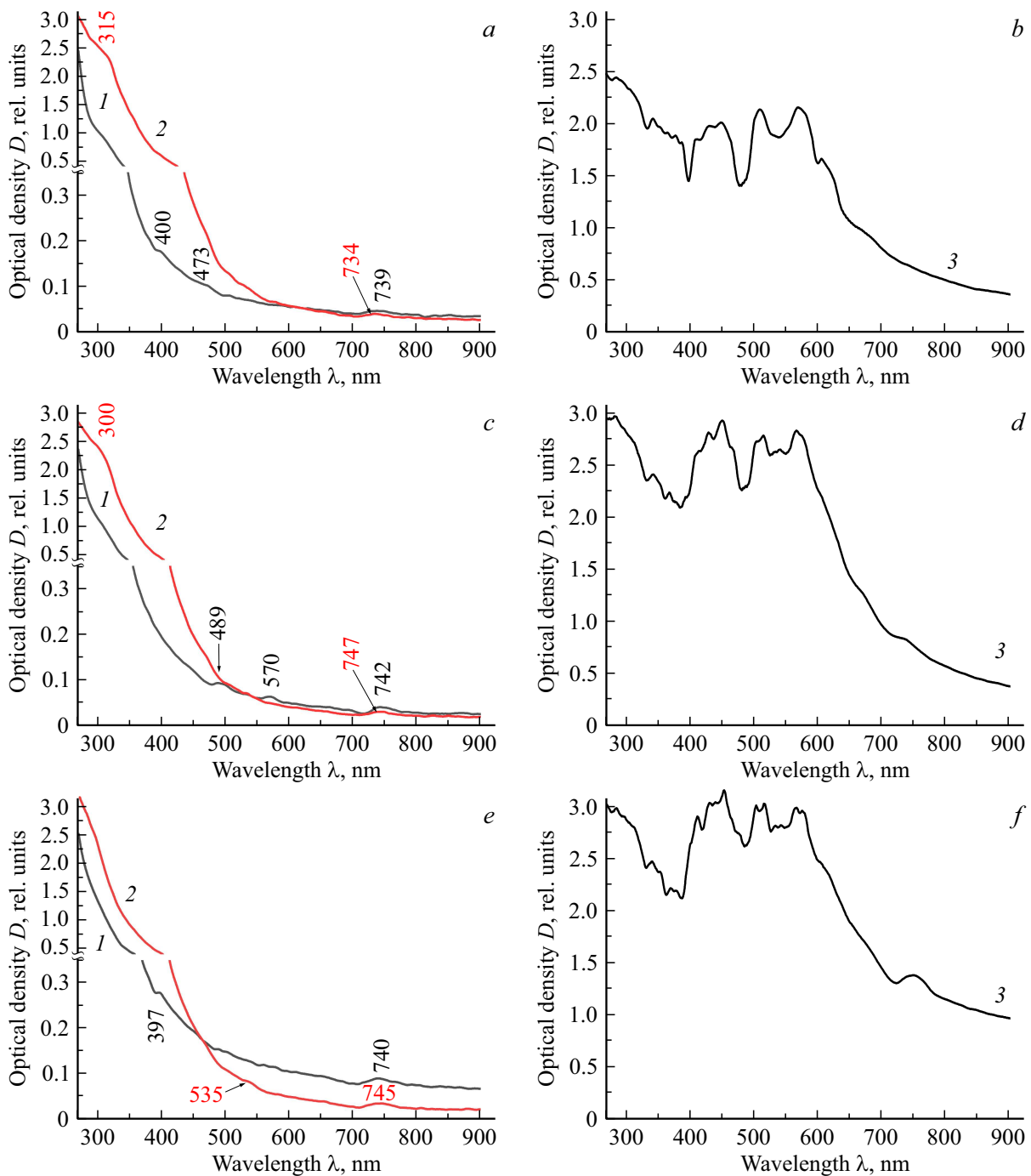


Рис. 5. Спектры оптической плотности КМ в зависимости от состава (*a, b* — 100Ag , *c, d* — $100\text{Ag}/10\text{La}$, *e, f* — $100\text{Ag}/100\text{La}$) и температуры тепловой обработки: *1* — 120°C , *2* — 500°C , *3* — 800°C .

Дальнейшее повышение температуры тепловой обработки КМ (при 800°C) приводит к резкому увеличению интенсивности оптической плотности во всем диапазоне (270–900 nm), в том числе это проявляется в росте интенсивности полос поглощения и их количестве по сравнению с КМ, подвергнутыми тепловой обработке при 120 и 500°C . Этот же характер спектров проявляется для всех серий КМ. Кроме того, тепловая обработка при 800°C КМ серий $100\text{Ag}/10\text{La}$ и $100\text{Ag}/100\text{La}$ при-

водит к существенным изменениям в форме спектров по сравнению с КМ 100Ag при том же режиме обработки.

Для КМ 100Ag (при 800°C) обнаружены полосы с максимумами при 286 nm (~ 4.34 eV), 343 nm (~ 3.62 eV), 388 nm (~ 3.20 eV), 412 nm (~ 3.01 eV), 431 nm (~ 2.88 eV), 449 nm (~ 2.76 eV), 510 nm (~ 2.43 eV), 569 nm (~ 2.18 eV), 606 nm (~ 2.05 eV), 664 nm (~ 1.87 eV). Для КМ $100\text{Ag}/10\text{La}$ (800°C)

Таблица 2. Полосы поглощения (в диапазоне 270–900 nm), обнаруженные у КМ в зависимости от состава и температуры тепловой обработки

Обозначение стекол и композитов, температура тепловой обработки КМ. Положение полос поглощения, nm									Отнесение полос
КМ 100Ag			КМ 100Ag/10La			КМ 100Ag/100La			
120°C	500°C	800°C	120°C	500°C	800°C	120°C	500°C	800°C	
		286			282			285	МК Ag ₄ , кластеры Ag ₄ ²⁺ и Ag ₈ ²⁺ , из-за переноса заряда O ²⁻ → La ³⁺ (charge transfer), НЧ лантана
				300					МК Ag ₁ , МК Ag ₄ , МК Ag ₉ , нейтральные атомы Ag ⁰ , из-за переноса заряда O ²⁻ → La ³⁺ (charge transfer)
	315								молекулярные ионы Ag ₂ ⁺ , МК Ag ₁
		343			343			341	нейтральные атомы Ag ₀ , МК Ag ₆ и Ag ₇
								353	МК Ag ₃ , La ₂ O ₃
					368			370	МК Ag ₃ , МК Ag ₅ и МК Ag ₅ ⁺ , La ₂ O ₃
								376	МК Ag ₅ , La ₂ O ₃
		388							МК Ag ₂ , Ag ₃ , Ag ₄ и Ag ₈
400						397			МК Ag ₄ , Ag ₆ , кластеры Ag ₈ ²⁺
		412			414			411	МК Ag ₂ , НЧ серебра
		431			429			430	МК Ag ₄ , НЧ серебра
		449			451			453	МК Ag ₃ , НЧ серебра
473					465			475	димеры Ag ⁺ –Ag ⁺
			489						МК Ag ₃ и Ag ₄
					504			503	МК Ag ₅ , НЧ серебра
		510			515			515	МК Ag ₃ , НЧ серебра
							535	533	МК Ag ₇ , НЧ серебра, кластеры серебра, в том числе Ag _m ⁿ⁺ (m ≥ 8, n ≤ 4)
					541			541	НЧ серебра, кластеры серебра, в том числе Ag _m ⁿ⁺ (m ≥ 8, n ≤ 4)
		569	570		566			566	НЧ серебра, кластеры серебра, в том числе Ag _m ⁿ⁺ (m ≥ 8, n ≤ 4)
								575	НЧ серебра, кластеры серебра, в том числе Ag _m ⁿ⁺ (m ≥ 8, n ≤ 4)
		606						603	НЧ серебра, кластеры серебра, в том числе Ag _m ⁿ⁺ (m ≥ 8, n ≤ 4)
		664			670				НЧ серебра, кластеры серебра, в том числе Ag _m ⁿ⁺ (m ≥ 8, n ≤ 4)
739	734		742	747	735	740	745	748	НЧ серебра, кластеры серебра, в том числе Ag _m ⁿ⁺ (m ≥ 8, n ≤ 4)

проявляются полосы с максимумами при 282 nm (~ 4.40 eV), 343 nm (~ 3.62 eV), 368 nm (~ 3.37 eV), 414 nm (~ 3.00 eV), 429 nm (~ 2.89 eV), 451 nm (~ 2.75 eV), 465 nm (~ 2.67 eV), 504 nm (~ 2.46 eV), 515 nm (~ 2.41 eV), 541 nm (~ 2.29 eV), 566 nm (~ 2.19 eV), 670 nm (~ 1.85 eV), 735 nm (~ 1.69 eV).

Для КМ 100Ag/100La (800°C) видны полосы с максимумами при 285 nm (~ 4.35 eV), 341 nm (~ 3.64 eV), 353 nm (~ 3.51 eV), 370 nm (~ 3.35 eV), 376 nm (~ 3.30 eV), 411 nm (~ 3.02 eV), 430 nm (~ 2.88 eV), 453 nm (~ 2.74 eV), 475 nm (~ 2.61 eV), 503 nm (~ 2.47 eV), 515 nm (~ 2.41 eV), 533 nm (~ 2.33 eV), 541 nm (~ 2.29 eV), 566 nm (~ 2.19 eV),

575 nm (~ 2.16 eV), 603 nm (~ 2.06 eV), 748 nm (~ 1.66 eV).

Следует отметить, что для всех серий КМ (100Ag, 100Ag/10La и 100Ag/100La) при 800°C обнаружены полосы поглощения с максимумами при 282–286, 341–343, 411–414, 429–431, 449–453, 510–515, 566–569 nm. Дополнительные полосы при 388, 510, 606, 664 nm (КМ 100Ag), при 368, 465, 504, 541, 670, 735 nm (КМ 100Ag/10La) и при 353, 370, 376, 475, 503, 533, 541, 575, 603, 748 nm (КМ 100Ag/100La) прямо указывают на влияние состава КМ на спектральные свойства.

Перейдем к описанию обнаруженных полос поглощения в диапазоне 270–900 nm. УФ полосы с максимумами при 282–286 nm, наблюдаемые у КМ при 800°C, скорее всего, связаны с МК Ag₄ и кластерами Ag₄²⁺ и Ag₈²⁺ [35–39]. Кроме того, УФ широкие полосы с максимумами при 282 и 285 nm могут относиться к переносу заряда O²⁻ → La³⁺, а также быть связанными с поглощением НЧ лантана [40,41]. УФ дополнительная полоса поглощения при 300 nm у КМ 100Ag/10La (при 500°C) может быть обусловлена образованием МК Ag₁, МК Ag₄, МК Ag₉ и нейтральными атомами Ag⁰ [35,42,43–45], а также из-за переноса заряда O²⁻ → La³⁺ (charge transfer) [40]. Для КМ 100Ag (при 500°C) наблюдаем УФ полосу при 315 nm, которую можно приписать к молекулярным ионам Ag₂⁺ и МК Ag₁ [11,43,44,46]. УФ полосы поглощения при 341–343 nm, наблюдаемые у КМ при 800°C, возможно связать с нейтральными атомами Ag⁰ и МК Ag₆ и Ag₇ [11,42,43,46]. УФ полоса при 353 nm может указывать на формирование МК Ag₃ [42,44], УФ полосы при 368 и 370 nm — на МК Ag₃, МК Ag₅ и МК Ag₅⁺ [36,43], а при 376 nm — на МК Ag₅ [42]. Полосы поглощения при 353, 368, 370, 376 nm, возможно, связаны также с поглощением La₂O₃ [47]. Полоса при 388 nm, скорее всего, вызвана образованием МК Ag₂, МК Ag₃, МК Ag₄ и МК Ag₈ [42–45]. Полосы поглощения слабой интенсивности при 397 и 400 nm у КМ 100Ag и КМ 100Ag/100La при 120°C могут относиться к МК Ag₄, Ag₆ и к кластерам Ag₈²⁺ [35–37,42]. Широкие полосы с максимумами при 411–414, 429–431, 449–453 nm характерны для НЧ серебра, обладающих поверхностным плазмонным резонансом (ППР) (см. обзор в [11]), [35,46,48–51]. Кроме того, полосы при 411–414 nm могут свидетельствовать об образовании МК Ag₂ [43]. Полосы при 429–431 nm возможно приписать к МК Ag₄ [43], а полосы при 449–453 nm — к МК Ag₃ [44]. Полоса поглощения слабой интенсивности при 473 nm у КМ 100Ag при 120°C, скорее всего, относится к димерам Ag⁺–Ag⁺ [52], а сдвиг полосы в длинноволновую сторону (при 489 nm) у КМ 100Ag/100La при 120°C, возможно, связан с образованием МК Ag₃ и Ag₄ [42–44]. Наличие дополнительных полос поглощения при 465 и 475 nm у КМ 100Ag/10La и КМ 100Ag/100La при 800°C могут возникать из-за димеров Ag⁺–Ag⁺ [52]. Широкие полосы с максимумами при 503–504 и 515 nm у КМ 100Ag/10La и КМ 100Ag/100La при 800°C, а также полоса при 510 nm у КМ 100Ag при 800°C,

возможно, связаны с наличием МК Ag₅ и МК Ag₃ соответственно [36,43], а также с формированием НЧ серебра, обладающих ППР [11,48]. Наблюдаемые у КМ 100Ag/100La при 500 и 800°C дополнительные полосы поглощения при 535 и 533 nm, возможно, приписать к формированию НЧ серебра, обладающих ППР, к МК Ag₇ и к различным кластерам серебра, в том числе Ag_mⁿ⁺ ($m \geq 8, n \leq 4$) [11,43,48,53]. Полоса при 541 nm, обнаруженная у КМ 100Ag/10La и КМ 100Ag/100La при 800°C, может быть обусловлена наличием НЧ серебра, обладающих ППР, и различных кластеров серебра, в том числе Ag_mⁿ⁺ ($m \geq 8, n \leq 4$) [48,53]. Полосы поглощения при 566–570 nm, которые характерны для КМ 100Ag/10La при 120°C и для всех серий КМ при 800°C, скорее всего, связаны с наличием НЧ серебра, обладающих ППР, и кластеров серебра, в том числе Ag_mⁿ⁺ ($m \geq 8, n \leq 4$) [11,39,48,53]. Наличие дополнительных полос поглощения у образцов, подвергнутых тепловой обработке при 800°C, при 606 и 664 nm (КМ 100Ag), при 670 nm (КМ 100Ag/10La) и при 575 и 603 nm (КМ 100Ag/100La) также, возможно, связано с формированием НЧ серебра (разной формы), обладающих ППР, и различных кластеров серебра, в том числе Ag_mⁿ⁺ ($m \geq 8, n \leq 4$) [11,39,48,53]. У всех КМ вне зависимости от состава и температуры тепловой обработки (кроме КМ 100Ag при 800°C) были обнаружены полосы с максимумами при 734–748 nm, которые, возможно, свидетельствуют об образовании кластеров серебра, в том числе Ag_mⁿ⁺ ($m \geq 8, n \leq 4$), и НЧ серебра, обладающих ППР [11,38,39 48].

Установлено влияние тепловой обработки КМ, которое приводит к росту интенсивности полос поглощения у КМ при 800°C. Кроме того, следует отметить, что тепловая обработка КМ при 800°C (у всех серий) приводит к тому, что в спектрах оптической плотности наблюдается большее количество полос поглощения, связанных с присутствием МК серебра, кластеров серебра, в том числе Ag_mⁿ⁺ ($m \geq 8, n \leq 4$), а также появляются сильные широкие полосы поглощения, связанные с НЧ серебра, обладающими плазмонным резонансом.

На рис. 6, а представлены рентгенограммы КМ 100Ag, 100Ag/10La и 100Ag/100La после тепловой обработки при 800°C. На приведенной рентгенограмме КМ 100Ag видны многочисленные пики при 2θ : 23.36°, 26.62°, 26.99°, 30.90°, 38.14°, 38.55°, 44.30°, 45.26°, 47.69°, 55.66°, 61.15°, 62.90°, 64.37°, 69.78° и 77.40°. Наблюдаемые пики при 2θ (hkl): 38.14° (111), 44.30° (200), 64.37° (220) и 77.40° (311) характерны для кубической модификации металлического Ag⁰ (JCPDS № 01-080-4432) [54–56]. Отражения при 2θ (hkl): 26.62° (110), 38.55° (200), 47.69° (211) и 55.66° (226) относятся к кубической модификации Ag₂O (JCPDS № 00-043-0997) [57,58]. Пики при 2θ (hkl): 23.36° (402), 30.90° (314), 44.30° (-808), 45.26° (226), 47.69° (-511), 55.66° (131), 61.15° (136), 62.90° (137) связаны с кристаллизацией моноклинной модификации SiO₂, тридимита (Tridymite-M, JCPDS № 00-018-1170) [59,60].

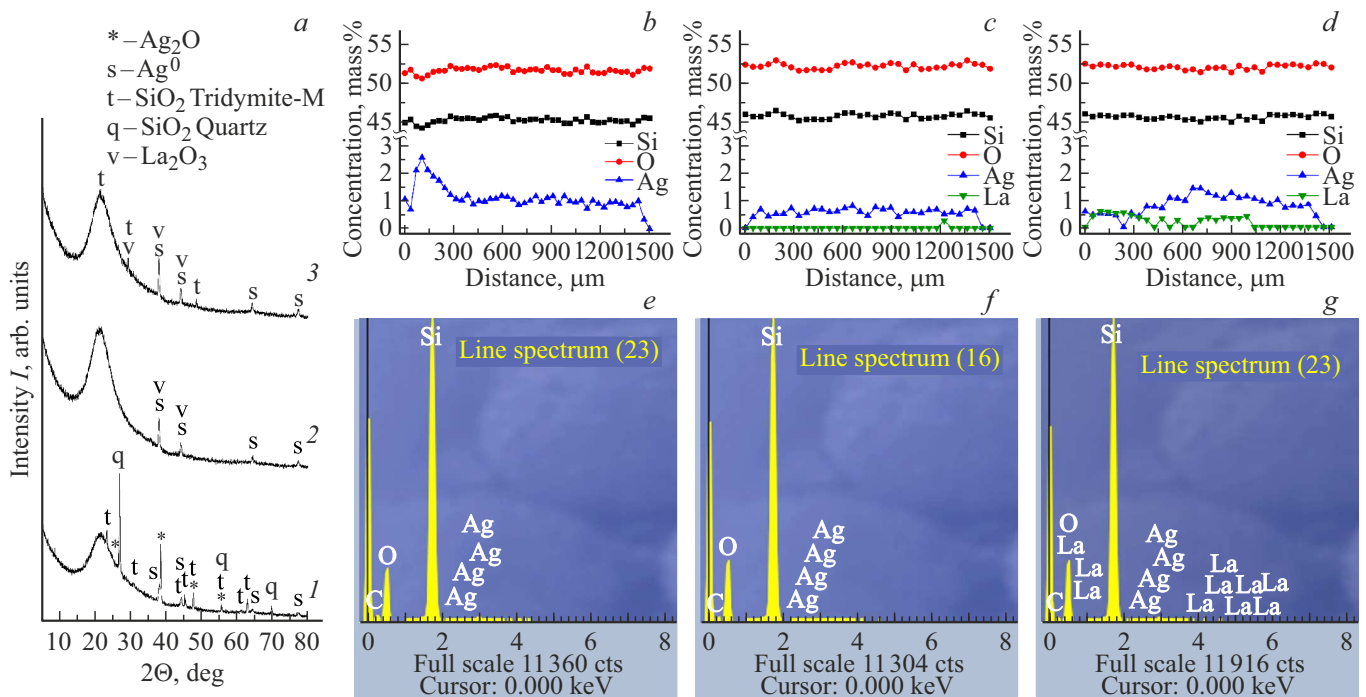


Рис. 6. Рентгенограммы КМ при 800°С в зависимости от состава (а) (1 — 100Ag, 2 — 100Ag/10La, 3 — 100Ag/100La). Данные EDS: концентрационные профили элементов по толщине образцов (b–d) и характерные спектры элементного состава центральной части образцов (e–g) КМ при 800°С в зависимости от состава (b, e) — 100Ag, c, f — 100Ag/10La, d, g — 100Ag/100La.

Видны пики при 2θ (hkl): 26.99° (100), 55.66° (202) и 69.78° (301), которые относятся к гексагональной модификации Quartz low HP (High-Purity Quartz), SiO₂ (JCPDS № 01-083-2470) [61]. Для КМ 100Ag/10La и 100Ag/100La характерно меньшее количество пиков при 2θ : 38.04°, 44.15°, 64.48°, 77.31° и 21.24°, 29.32°, 38.02°, 44.19°, 48.58°, 64.32°, 77.35° соответственно. Отражения, наблюдаемые у КМ 100Ag/10La и 100Ag/100La при 2θ (hkl) = 38.02° (111), 38.04° (111), 44.15° (200), 44.19° (200), 64.32° (220), 64.48° (220), 77.31° (311) и 77.35° (311) относятся к кубической модификации металлического Ag (JCPDS № 01-071-4613) [62]. Наблюдаемые у КМ 100Ag/10La и КМ 100Ag/100La пики при 2θ (hkl) = 29.32° (10-1), 38.02°, 38.04° (10-2), 44.15° и 44.19° (100) относятся к гексагональной модификации La₂O₃ (JCPDS № 00-040-1279) [63]. Слабые пики у КМ 100Ag/100La при 2θ (hkl) = 21.24° (-404), 29.32° (-604) и 48.58° (-8010) связаны с моноклинной модификацией Tridymite-M, syn SiO₂ (JCPDS № 00-018-1170) [59,60].

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии были исследованы КМ в зависимости от их состава (100Ag, 100Ag/10La и 100Ag/100La) после термообработки при 800°С. На рис. 6, b–d представлены концентрационные профили элементов по толщине образцов КМ, а на рис. 6, e–g показаны характерные спектры элементного состава центральной части образцов КМ. Следует отметить, что бор и азот методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии не

определяются из-за того, что являются легкими элементами. Распределение кислорода и кремния достаточно равномерное по всей глубине образцов КМ. Содержание кислорода и кремния для образцов КМ 100Ag находится в пределах 50.57–52.31 mas% (среднее значение: 51.61 ± 0.33 mas%) и 44.23–45.84 mas% (среднее значение: 45.23 ± 0.30 mas%), для КМ 100Ag/10La — 51.52–52.86 mas% (среднее значение: 52.11 ± 0.33 mas%) и 45.12–46.36 mas% (среднее значение: 45.69 ± 0.30 mas%), для КМ 100Ag/100La — 51.12–52.30 mas% (среднее значение: 51.81 ± 0.34 mas%) и 44.75–45.87 mas% (среднее значение: 45.40 ± 0.31 mas%) соответственно. Концентрация натрия во всех образцах была ниже уровня чувствительности прибора (наблюдаем нулевые значения по всей глубине образцов), а содержание лантана в КМ 100Ag/10La и КМ 100Ag/100La также было недостаточным (наблюдали нулевые значения почти по всей глубине образцов) для определения концентрации элемента, которая должна быть не ниже 0.1–0.2 mas%.

На рис. 6, c, d видны отдельные концентрационные „всплески“ распределения лантана для КМ 100Ag/10La при 0.27 mas% и для КМ 100Ag/100La в пределах 0.25–0.58 mas% (среднее значение 0.20 ± 0.15 mas%). Серебро распределено неравномерно по толщине образцов КМ 100Ag и КМ 100Ag/100La, напротив, у КМ 100Ag/10La серебро достаточно равномерно распреде-

лено за исключением поверхностного слоя образцов ($\sim 100 \mu\text{m}$).

Содержание серебра меняется по толщине у КМ 100Ag в пределах 0.00–2.60 mas% (среднее значение: $1.11 \pm 0.20 \text{ mas\%}$), у КМ 100Ag/10La в пределах 0.00–0.81 mas% (среднее значение: $0.55 \pm 0.17 \text{ mas\%}$), у КМ 100Ag/100La в пределах 0.00–1.41 mas% (среднее значение: $0.78 \pm 0.17 \text{ mas\%}$). На характерных спектрах элементного состава центральной части образцов КМ (рис. 6, e–g) были обнаружены пики, соответствующие основным компонентам (сильные пики — Si, O), слабые и сильные пики лантана, слабые пики серебра. Схожие данные по положению пиков серебра и лантана были обнаружены в [1,64,65].

Заключение

Синтезированы образцы КМ на основе матриц из высококремнеземных пористых стекол, активированных ионами серебра в присутствии или без ионов лантана, которые были подвергнуты тепловой обработке в воздушной атмосфере от 120 до 800°C. Методом рентгенофазового анализа установлено, что в КМ (при 800°C) есть наличие кристаллов кубической модификации металлического Ag^0 , кубической модификации Ag_2O , гексагональной модификации La_2O_3 , моноклинной модификации Tridymite-M и гексагональной модификации Quartz low HP. Исследования КМ методом ближней ИК спектроскопии показали, что у КМ, активированных ионами серебра и лантана, проявляются дополнительные полосы, обусловленные присутствием ОН-групп, которые могут координироваться с несколькими соседними атомами лантана. Методом оптической спектроскопии подтверждено, что для КМ при различных условиях синтеза характерно наличие полос поглощения, которые отвечают за перенос заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{La}^{3+}$ (282, 285, 300 nm) и за НЧ лантана (282, 285 nm).

Благодарности

Авторы признательны А.В. Антонову (ФГУП ВСЕ-ГЕИ, Санкт-Петербург) за исследования КМ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Исследование кристаллической структуры КМ методом рентгенофазового анализа выполнено при использовании оборудования Инжинирингового центра СПбГТИ (ТУ).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № АААА-А19-119022290087-1 и № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Abdulkareem-Alsultan, N. Asikin-Mijan, N. Mansir, H.V. Lee, Z. Zainal, A. Islam, Y.H. Taufiq-Yap. *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*, **137**, 171 (2019). DOI: 10.1016/j.jaap.2018.11.023
- [2] C.R. Michel, A.H. Martínez-Preciado. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **208**, 355 (2015). DOI: 10.1016/j.snb.2014.11.034
- [3] J. Fonseca. *Frontiers of Materials Science*, **16**, 220607 (2022). DOI: 10.1007/s11706-022-0607-7
- [4] M.A.U. Haq, K. Hussain, Z. Aslam, A.R. Umar, M.R. Shan, Sirajuddin, Mujeeb-ur-Rehman, S.T.H. Sherazi, J. Nisar. *Microchemical J.*, **185**, 108289 (2023). DOI: 10.1016/j.microc.2022.108289
- [5] H.M.A. Dayem, S.S. Al-Shihry, S.A. Hassan. *J. Rare Earths*, **37** (5), 500 (2019). DOI: 10.1016/j.jre.2018.09.003
- [6] N. Zhao, M.-M. Yao, F. Li, F.-P. Lou. *J. Solid-State Chemistry*, **184** (10), 2770 (2011). DOI: 10.1016/j.jssc.2011.08.014
- [7] Y. Gao, Y. Masuda, K. Koumoto. *J. Colloid and Interface Science*, **274**, 392 (2004). DOI: 10.1016/j.jcis.2004.02.050
- [8] G. Gao, L. Yang, B. Dai, F. Xia, Z. Yang, S. Guo, P. Wang, F. Geng, J. Han, J. Zhu. *Surface & Coatings Technology*, **365**, 164 (2019). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.07.001
- [9] Q. Mu, Y. Wang. *J. Alloys and Compounds*, **509** (2), 396 (2011). DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.09.041
- [10] M.A. Girsova, T.V. Antropova, G.F. Golovina, I.N. Anfimova, L.N. Kurilenko, M.Yu. Arsent'ev. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **704**, 012004 (2019). DOI: 10.1088/1757-899X/704/1/012004
- [11] М.А. Гирсова, Л.Н. Куриленко, И.Н. Анфимова, М.Ю. Арсентьев, Л.Ф. Дикая, Е.А. Семенова. *Известия Академии наук. Серия химическая*, **5**, 920 (2020). [M.A. Girsova, L.N. Kurilenko, I.N. Anfimova, M.Yu. Arsent'ev, L.F. Dikaya, E.A. Semenova. *Russian Chemical Bulletin*, **69** (5), 920 (2020). DOI: 10.1007/s11172-020-2849-9].
- [12] М.А. Гирсова, Г.Ф. Головина, Л.Н. Куриленко, И.Н. Анфимова. *Физика и химия стекла*, **46** (6), 574 (2020). DOI: 10.31857/S0132665120060098 [M.A. Girsova, G.F. Golovina, L.N. Kurilenko, I.N. Anfimova. *Glass Physics and Chemistry*, **46** (6), 541 (2020). DOI: 10.1134/S1087659620060097].
- [13] R. Jbeli, A. Boukhachem, I.B. Jemaa, N. Mahdhi, F. Saadallah, H. Elhouichet, S. Alleg, M. Amlouk, H. Ezzaouiia. *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **184** (5), 71 (2017). DOI: 10.1016/j.saa.2017.04.072
- [14] T. Antropova, M. Girsova, I. Anfimova, I. Drozdova, I. Polyakova, N. Vedishcheva. *J. Non-Crystalline Solids*, **401**, 139 (2014). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.01.033
- [15] M.A. Girsova, G.F. Golovina, L.N. Kurilenko, I.N. Anfimova. *Glass Physics and Chemistry*, **47** (Suppl. 1), S36 (2021). DOI: 10.1134/S1087659621070051
- [16] Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. *Константы неорганических веществ: справочник* (Дрофа, М., 2008), с. 73, 124.

- [17] K. Otto, I.O. Acik, M. Krunks, K. Tönsuaadu, A. Mere. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **118**, 1065 (2014). DOI: 10.1007/s10973-014-3814-3
- [18] Т.В. Антропова. *Физико-химические процессы создания пористых стекол и высококремнеземных материалов на основе ликвирующих щелочноборосиликатных систем*. Автореф. докт. дис. (Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, 2005), 588 с.
- [19] T.V. Antropova, I.A. Drozdova. *Optica Applicata*, **33** (1), 13 (2003).
- [20] T.V. Antropova, A.V. Volkova, D.V. Petrov, S.V. Stolyar, L.E. Ermakova, M.P. Sidorova, E.B. Yakovlev, I.A. Drozdova. *Optica Applicata*, **35** (4), 717 (2005).
- [21] Т.В. Антропова, И.А. Дроздова, Т.Н. Василевская, А.В. Волкова, Л.Э. Ермакова, М.П. Сидорова. *Физика и химия стекла*, **33** (2), 154 (2007). [T.V. Antropova, I.A. Drozdova, T.N. Vasilevskaya, A.V. Volkova, L.E. Ermakova, M.P. Sidorova. *Glass Physics and Chemistry*, **33** (2), 109 (2007). DOI: 10.1134/S1087659607020034].
- [22] Т.В. Антропова, С.В. Столяр, И.Н. Анфимова, М.А. Гирсова. *Физика и химия стекла*, **47** (4), 404 (2021). DOI: 10.31857/S0132665121040041 [T.V. Antropova, S.V. Stolyar, I.N. Anfimova, M.A. Girsova. *Glass Physics and Chemistry*, **47** (4), 329 (2021). DOI: 10.1134/S1087659621040040].
- [23] A. Igityan, N. Aghamalyan, S. Petrosyan, I. Gambaryan, G. Badalyan, R. Hovsepyan, Y. Kafadaryan. *Appl. Phys. A*, **123**, 448 (2017). DOI: 10.1007/s00339-017-1057-4
- [24] T.A. Hamdalla, T.A. Hanafy. *Optik*, **127** (2), 878 (2016). DOI: 10.1016/j.ijleo.2015.10.187
- [25] В.А. Никитин, А.Н. Сидоров, А.В. Карякин. *Журн. физ. хим.*, **30** (1), 117 (1956).
- [26] O. Humbach, H. Fabian, U. Grzesik, U. Haken, W. Heitmann. *J. Non-Crystalline Solids*, **203**, 19 (1996). DOI: 10.1016/0022-3093(96)00329-8
- [27] A. Baraldi, R. Capelletti, N. Chiodini, C. Mora, R. Scotti, E. Uccellini, A. Vedda. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **486** (1–2), 408 (2002). DOI: 10.1016/S0168-9002(02)00743-X
- [28] М.А. Гирсова, Г.Ф. Головина, И.Н. Анфимова, Л.Н. Куриленко. *Физика и химия стекла*, **44** (5), 464 (2018). DOI: 10.7868/S0132665118050025 [M.A. Girsova, G.F. Golovina, I.N. Anfimova, L.N. Kurilenko. *Glass Physics and Chemistry*, **44** (5), 381 (2018). DOI: 10.1134/S1087659618050061].
- [29] М.А. Гирсова, Г.Ф. Головина. *Физика и химия стекла*, **44** (6), 599 (2018). DOI: 10.1134/S0132665118060070 [M.A. Girsova, G.F. Golovina. *Glass Physics and Chemistry*, **44** (6), 569 (2018). DOI: 10.1134/S1087659618060068].
- [30] М.А. Гирсова, Г.Ф. Головина, Л.Н. Куриленко, И.Н. Анфимова. *Физика и химия стекла*, **46** (6), 560 (2020). DOI: 10.31857/S0132665120060086 [M.A. Girsova, G.F. Golovina, L.N. Kurilenko, I.N. Anfimova. *Glass Physics and Chemistry*, **46** (6), 531 (2020). DOI: 10.1134/S1087659620060085].
- [31] М.А. Гирсова, Т.В. Антропова, Г.Ф. Головина, И.Н. Анфимова, Л.Н. Куриленко. *Опт. и спектр.*, **131** (1), 84 (2023). DOI: 10.21883/OS.2023.01.54542.4040-22 [M.A. Girsova, T.V. Antropova, G.F. Golovina, I.N. Anfimova, L.N. Kurilenko. *Opt. Spectrosc.*, **131** (1), 80 (2023). DOI: 10.21883/EOS.2023.01.55521.4040-22].
- [32] J.T. Klopogge, R.D. Schuiling, Z. Ding, L. Hickey, D. Wharton, R.L. Frost. *Vibrational Spectroscopy*, **28** (2), 209 (2002). DOI: 10.1016/S0924-2031(01)00139-4
- [33] U. Bauer, H. Behrens, M. Fechtelkord, S. Reinsch, J. Deubener. *J. Non-Crystalline Solids*, **423–424**, 58 (2015). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.004
- [34] R. Balzer, H. Behrens, S. Schuth, T. Waurischk, S. Reinsch, R. Müller, M. Fechtelkord, J. Deubener. *J. Non-Crystalline Solids*, **519**, 119454 (2019). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.030
- [35] D.A. Klyukin, V.D. Dubrovin, A.S. Pshenova, S.E. Putilin, T.A. Shakhverdov, A.N. Tsytkin, N.V. Nikonorov, A.I. Sidorov. *Optical Engineering*, **55** (6), 067101 (2016). DOI: 10.1117/1.OE.55.6.067101
- [36] М.В. Столярчук, А.И. Сидоров. *Опт. и спектр.*, **125** (3), 291 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.09.46540.42-18 [M.V. Stolyarchuk, A.I. Sidorov. *Opt. Spectrosc.*, **125** (3), 305 (2018). DOI: 10.1134/s0030400x18090229].
- [37] B.G. Ershov, E.A. Abkhalimov, N.L. Sukhov. *High Energy Chemistry*, **39** (2), 55 (2005). DOI: 10.1007/s10733-005-00261
- [38] M. Mostafavi, M.O. Delcourt, G. Picq. *Radiation Physics and Chemistry*, **41** (3), 453 (1993). DOI: 10.1016/0969-806x(93)90004-e
- [39] Б.М. Сергеев, Г.Б. Сергеев. *Коллоидный журн.*, **69** (5), 680 (2007). [B.M. Sergeev, G.B. Sergeev. *Colloid J.*, **69**(5), 639 (2007). DOI: 10.1134/S1061933X07050158].
- [40] J.-G. Kang, Y.-Il Kim, D.W. Cho, Y. Sohn. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **40**, 737 (2015). DOI: 10.1016/j.mssp.2015.07.050
- [41] Довнар Р.И., А.Ю. Васильков, И.С. Довнар, Н.Н. Иоскевич. *Кардиология в Беларуси*, **15** (1), 99 (2023). DOI: 10.34883/PI.2023.15.1.008 [R. Dovnar, A. Vasilkov, I. Dovnar, N. Iaskevich. *Cardiology in Belarus*, **15** (1), 99 (2023). DOI: 10.34883/PI.2023.15.1.008. In Russian].
- [42] S. Lecoultre, A. Rydlo, J. Buttet, C. Félix, S. Gilb, W. Harbich. *The J. Chemical Physics*, **134**, 184504 (2011). DOI: 10.1063/1.3589357
- [43] G.A. Ozin, H. Huber. *Inorganic Chemistry*, **17** (1), 155 (1978).
- [44] S. Fedrigo, W. Harbich, J. Buttet. *J. Chem. Phys.*, **99** (8), 5712 (1993). DOI: 10.1063/1.465920
- [45] C. Félix, C. Sieber, W. Harbich, J. Buttet, I. Rabin, W. Schulze, G. Ertl. *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 105 (1999).
- [46] А.В. Востоков, А.И. Игнат'ев, Н.В. Никоноров, О.А. Подсви́ров, А.И. Сидоров, А.В. Нащекин, Р.В. Соколов, О.А. Усов, В.А. Цехомский. *Письма в ЖТФ*, **35** (17), 58 (2009). [A.V. Vostokov, A.I. Ignat'ev, N.V. Nikonorov, O.A. Podsvirov, A.I. Sidorov, A.V. Nashchekin, R.V. Sokolov, O.A. Usov, V.A. Tsekhomskii. *Technical Phys. Lett.*, **35** (9), 812 (2009). DOI: 10.1134/S1063785009090089].
- [47] C.G. Hu, H. Liu, W.T. Dong, Y.Y. Zhang, G. Bao, C.S. Lao, Z.L. Wang. *Advanced Materials*, **19** (3), 470 (2007). DOI: 10.1002/adma.200601300
- [48] A.J. Haes, C.L. Haynes, A.D. McFarland, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, S. Zou. *MRS Bulletin*, **30**, 368 (2005). DOI: 10.1557/mrs2005.100
- [49] M.C. Mathpal, P. Kumar, S. Kumar, A.K. Tripathi, M.K. Singh, J. Prakash, A. Agarwal. *RSC Advances*, **5** (17), 12555 (2015). DOI: 10.1039/c4ra14061c

- [50] A.E. Abbass, H.C. Swart, R.E. Kroon. *J. Sol-Gel Science and Technology*, **76** (3), 708 (2015). DOI: 10.1007/s10971-015-3825-y
- [51] M.V. Shestakov, M. Meledina, S. Turner, V.K. Tikhomirov, N. Verellen, V.D. Rodríguez, J.J. Velázquez, G. Van Tendeloo, V.V. Moshchalkov. *J. Appl. Phys.*, **114** (7), 073102 (2013). DOI: 10.1063/1.4818830
- [52] П.А. Образцов, А.В. Нашекин, Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров, А.В. Панфилова, П.Н. Брунков. *ФТТ*, **55** (6), 1180 (2013). [P.A. Obratsov, A.V. Nashchekin, A.V. Panfilova, P.N. Brunkov, N.V. Nikonorov, A.I. Sidorov. *Physics of the Solid State*, **55** (6), 1272 (2013). DOI: 10.1134/S1063783413060267].
- [53] J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.-L. Marignier, M.-O. Delcourt. *New J. Chemistry*, **22** (11), 1239 (1998). DOI: 10.1039/a801445k
- [54] H.A. Oualid, Y. Essamlali, O. Amadine, K. Daanoun, M. Zahouily. *Ceramics International*, **43** (16), 13786 (2017). DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.07.097
- [55] H.A. Oualid, O. Amadine, Y. Essamlali, I.M. Kadmiri, H.El. Arroussi, M. Zahouily. *Nanoscale Advances*, **1** (8), 3151 (2019). DOI: 10.1039/c9na00075e
- [56] C. Tonna, C. Wang, D. Mei, S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, J. Buhagiar. *Bioactive Materials*, **7**, 426 (2022). DOI: 10.1016/j.bioactmat.2021.05.48
- [57] H. Xu, J. Xie, W. Jia, G. Wu, Y. Cao. *J. Colloid and Interface Science*, **516**, 511 (2018). DOI: 10.1016/j.jcis.2018.01.071
- [58] H. Yang, J. Tian, T. Li, H. Cui. *Catalysis Communications*, **87**, 82 (2016). DOI: 10.1016/j.catcom.2016.09.013.
- [59] V.A. Kukartsev, A.I. Cherepanov, V.V. Kukartsev, V.S. Tynchenko, V.V. Bukhtoyarov, A.M. Popov, R.B. Sergienko, S.V. Tynchenko. *Minerals*, **12** (2), 233 (2022). DOI: 10.3390/min12020233
- [60] Е.Б. Шадрин, Д.А. Курдюков, А.В. Ильинский, В.Г. Голубев. *ФТП*, **43** (1), 110 (2009). [E.B. Shadrin, D.A. Kurdyukov, A.V. Ilinskiy, V.G. Golubev. *Semiconductors*, **43** (1), 102 (2009). DOI: 10.1134/S1063782609010205].
- [61] W.S. Geleta, E. Alemayehu, B. Lennartz. *Molecules*, **27**, 2527 (2022). DOI: 10.3390/molecules27082527
- [62] S. Al-Thawadi, A.S.A. Rasool, K. Youssef. *J. Bioanalysis & Biomedicine*, **9** (6), 299 (2017). DOI: 10.4172/1948-593X.1000197
- [63] K. Shah, K. Agheda, M. Ahire, K.V.R. Murthy, B. Chakraborty. *Bull. Mater. Sci.*, **46**, 186 (2023). DOI: 10.1007/s12034-023-03012-3
- [64] А. Игитян, Н. Агамалян, Р. Овсепян, С. Петросян, Г. Бадалян, И. Гамбарян, А. Папикян, Е. Кафадарян. *ФТП*, **54** (2), 117 (2020). DOI: 10.21883/FTP.2020.02.48915.9280 [A. Igityan, N. Aghamalyan, R. Hovsepyan, S. Petrosyan, G. Badalyan, I. Gambaryan, A. Papikyan, Y. Kafadaryan. *Semiconductors*, **54** (2), 163 (2020). DOI: 10.1134/S1063782620020104].
- [65] K. Wang, Y. Wu, H. Li, M. Li, F. Guan, H. Fan. *J. Inorganic Biochemistry*, **141**, 36 (2014). DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2014.08.009