

НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В КОМПОЗИТНЫХ СТЕКЛЯННЫХ МАТЕРИАЛАХ

С.Е. КИЧАНОВ¹, Д.П. КОЗЛЕНКО¹, Г.П. ШЕВЧЕНКО², В.С. ГУРИН²,
Г.Е. РАЧКОВСКАЯ³, Б.Н. САВЕНКО¹

¹Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

²Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
Минск, Беларусь

³Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
ekich@nf.jinr.ru

В докладе приводятся результаты исследований методом малоуглового рассеяния нейтронов структурных аспектов формирования сложных наночастиц и кластеров в стеклах при их допировании редкоземельными и щелочными элементами. Приводятся результаты исследований структуры и морфологии наночастиц Ce-Ti-O, PbS и PbF₂ в стеклянном материале, рассматривается их эволюция при варьировании условиями синтеза: относительной концентрации допирующих оксидов и температурного отжига. Обсуждается взаимосвязь между структурными характеристиками обнаруженных нанокластеров и оптическими свойствами исследуемых силикатных стекол.

Ключевые слова: стеклянные оптические материалы, наноструктурная организация, малоугловое рассеяние нейтронов
PACS: 28.20.-v

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из актуальных задач современной физики конденсированных сред является поиск новых оптических материалов с гибким управлением их оптическими характеристиками за счет вариации химического состава. Оптические материалы на основе люминесцентных наночастиц находят применение в различных оптических технологиях, таких как лазерная техника, инфракрасные люминофоры, оптические маркеры и датчики [1]. Перспективными материалами являются стекла, допированные соединениями переходных и редкоземельных элементов. Такие стекла характеризуются избирательным поглощением света, высокой температурной стабильностью и устойчивостью к жесткому ультрафиолетовому излучению. Вследствие выраженных размерных эффектов, связанных с изменением физических и оптических свойств стекла в зависимости от размера инкапсулированных наночастиц, успешно реализуется возможность контроля спектральных характеристик поглощения и люминесценции таких стекол в широких пределах: от УФ до среднего ИК-диапазона даже для одних и тех же химических соединений. Предполагается, что уникальные физические свойства таких стекол обусловлены формированием в процессе их синтеза сложных наночастиц. Оптические свойства таких стекол зависят как от химического состава сформированных наночастиц, так и от структурных параметров этих наносистем. В настоящей работе особое внимание уделено исследованиям структурного аспекта формирования оптических свойств в стеклах методом малоуглового рассеяния нейтронов [2-7].

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для охвата широкого класса стеклянных соединений были выбраны три типа образцов для исследования: стекла с оксидными наночастицами Ce-Ti-O, стекла с квантовыми точками PbS, и стекла с наночастицами PbF₂ с добавлением редкоземельных элементов для формирования ап-конверсионной люминесценции. Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов проводились на времяпролетном спектрометре ЮМО [8] на импульсном высокопоточном реакторе ИБР-2 (Дубна, Россия). Детекторы спектрометра располагались на расстоянии 5.28 и 13.04 м от образца, таким образом, достижимый в эксперименте диапазон переданных импульсов Q составлял от 0.007 \AA^{-1} до 0.25 \AA^{-1} . Такой диапазон по Q позволяет эффективно исследовать объекты с размерами от 2.5 до 90 нм, что существенно расширяет область исследований структур, образующихся из оксидных нанокластеров в стекле. Полученные спектры МУРН корректировались с учетом пропускания, толщины образца и фона рассеяния от подложки пленки и эталонного образца ванадия. Для корректного анализа данных малоуглового рассеяния сформированных в стекле нанокластеров церия и титана были рассчитаны и учтены физические параметры, весовые и молярные коэффициенты, параметры рассеяния для каждого компонента исследуемых стеклянных матриц. Обработка полученных экспериментальных данных МУРН проводилась с использованием программного комплекса SASfit.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

В нашей работе исследованы структурные механизмы формирования сложных оксидных

нанокластеров церия и титана Ce-Ti-O в стеклянной матрице. Обнаружено, что эти нанокластеры формируются на основе присутствующих в стеклянной матрице неоднородностей плотности, причем при малых исходных концентрациях оксида церия формирование Ce-Ti-O нанокластеров не изменяет морфологию этих неоднородностей и слабо влияют на их размер [2, 3]. При больших концентрациях оксида церия наблюдается значительный рост размеров оксидных нанокластеров и изменение их фрактальной размерности. Это может указывать на различные механизмы формирования оксидных нанокластеров в стеклянной матрице при различных концентрациях церия, что обуславливает изменение валентного состояния церия и, как следствие, нелинейные изменения оптических свойств этих силикатных стекол при изменении относительной концентрации оксидов CeO₂/TiO₂ [4].

Методом малоуглового рассеяния нейтронов исследованы структурные аспекты формирования наночастиц PbS в силикатных стеклах при различных условиях термообработки [5, 6]. Установлено, что в таких стеклах формируются сферические наночастицы с радиусом от 3.0 нм до 3.9 нм. При увеличении времени отжига стеклянных образцов наблюдается рост среднего размера наночастиц и изменение их фрактальной размерности. Предполагается, что сложный характер изменения размеров наночастиц связан с различиями в эффектах высокотемпературной обработки на стеклянную матрицу и на формируемые в ней наночастицы PbS.

Методами малоуглового рассеяния нейтронов и дифракции нейтронов исследовано образование

наночастиц PbF₂ в виде ап-конверсионных люминесцентных центров в оксидах оксифторид-свинцово-силикатного стекла, легированных редкоземельными оксидами [6]. В процессе двухэтапной термообработки первоначально формировались аморфные наночастицы размером ~5-7 нм, которые затем агрегировали в более сложные кластеры со средними размерами до ~30 нм. Это создает условия для более легкой активации наночастиц редкоземельными ионами. Кристаллические наночастицы, легированные редкоземельными ионами, являются структурным источником формирования ап-конверсионной люминесценции. Рассчитаны размеры аморфных и кристаллических наночастиц, фракционные размеры флуктуаций плотности стеклянных материалов, а также параметры решетки фазы PbF₂.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В докладе приводятся экспериментальные результаты исследований наноструктурированных стеклянных материалов методом малоуглового рассеяния нейтронов. Привлечение широкого круга объектов исследования и разноплановые научные результаты демонстрируют, в первую очередь, возможности метода малоуглового рассеяния нейтронов. Во вторую очередь, в докладе демонстрируются многогранность и комплексность наноструктурной организации стеклянных материалов, ее связь с оптическими свойствами исследуемых соединений.

- [1] С.А. Кутюлин, А.И. Нейч, Физическая химия цветного стекла. М:Стройиздат 1988.
- [2] С.А. Самойленко, С.Е. Кичанов, А.В. Белушкин, Д.П. Козленко, В.М. Гарамус, В.С. Гурин, Е.А. Трусова, Г.П. Шевченко, С.К. Рахманов, Л.А. Булавин, Б.Н. Савенко «Исследование структурных аспектов кластерообразования в силикатных стеклах, допированных оксидами церия и титана, методом малоуглового рассеяния нейтронов» Физика твердого тела, 2011, том 53, вып. 12, 2308-2311 (2011)
- [3] S.A. Samoilenko, S. E. Kichanov, D. P. Kozlenko, A. V. Belushkin, V. M. Haramus, E. A. Trusova, G. P. Shevchenko, V. S. Gurin, L. A. Bulavin, S. K. Rakhmanov, B. N. Savenko «The studies of nanoparticles formed in silicate glasses doped by cerium and titanium oxides by means of small angle neutron scattering» Journal of Physics: Conference Series, 351, 012017 (2012)
- [4] С.Е. Кичанов, А.Х. Исламов, С.А. Самойленко, Д.П. Козленко, А.В. Белушкин, В.С. Гурин, Г.П. Шевченко, Е.Е. Трусова, Л.А. Булавин, Б.Н. Савенко «Исследование особенностей структуры оксидных нанокластеров церия и титана в силикатном стекле методом малоуглового рассеяния нейтронов» «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования» № 2, с. 5–10 (2014).
- [5] S.O. Samoilenko, S.E. Kichanov, D.P. Kozlenko, O.I. Ivankov, V.S. Gurin, G.E. Rachkovskaya, G.B. Zakharevych, L.A. Bulavin, A. Kh. Islamov, B.N. Savenko «Study of silicate glasses with PbS nanoparticles using small-angle neutron scattering», Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 10, 1, 187-190 (2016)
- [6] V.S. Gurin, G.E. Rachkovskaya, G.B. Zakharevich, S.E. Kichanov «SANS AND WXR D STUDY OF PbSe-DOPED SILICATE GLASSES: Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2017», chapter in book «Physics, Chemistry and Application of Nanostructures», 532pp, pp.136-140
- [7] S. E. Kichanov, D. P. Kozlenko, Yu. E. Gorshkova, G. E. Rachkovskaya, G.B. Zakharevich, B. N. Savenko «Structural studies of nanoparticles doped with rare-earth ions in oxyfluoride lead-silicate glasses», Journal of Nanoparticle Research, 20, 54 (2018)
- [8] A.I. Kuklin, A.K. Islamov, Gordeliy VI (2005) Scientific reviews: two-detector system for small-angle neutron scattering instrument. Neutron News, 16(3):16