

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ В
ОКСИФТОРИДНЫХ СТЕКЛАХ**

Трусова Е.Е.¹, Дюсембекова С.Б.^{2,3}, Лис О.Н.²

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

²Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

³Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

e-mail: trusova@belstu.by

Люминесцирующие стеклокерамики привлекают внимание широких научных кругов благодаря уникальным физическим явлениям, связанным с квантовыми оптическими эффектами и необычным нелинейным оптическим откликом. Именно стеклянные материалы с наночастицами, содержащие ионы редкоземельных элементов, зарекомендовали себя как источники эффективной люминесценции с высоким квантовым выходом и пониженным концентрационным тушением. Вторичная температурная обработка стекол является эффективным способом структурной модификации оптических наночастиц с редкоземельными ионами. Это связано с процессами кристаллизации аморфных наночастиц с добавлением оксидов редкоземельных ионов и образованию наноструктурированных центров с повышенным выходом ап-конверсионной люминесценции. Принимая во внимание практический аспект разработки люминесцирующих стеклокерамик, в работе детально исследовали процессы формирования наночастиц в стеклах методом малоуглового рассеяния нейтронов.

Синтез стекол на основе $PbO-PbF_2-CdF_2-YbF_3-GeO_2-SiO_2$, с совместными допированием YbF_3 , Er_2O_3 , Ho_2O_3 (серия 3L); YbF_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 (серия 4L) проводили в электрической печи при 900 ± 50 °C с выдержкой при максимальной температуре 30 мин. Стекла отжигали при температуре 300 °C и обозначены как «исходные». Температура вторичной термообработки стекол выбрана на основе данных дифференциально-сканирующей калориметрии. Стекла серии 3L обработаны в интервале температур 390–400°C; 4L – 390–415 °C с выдержкой в течение 5 ч (таблица 1). В области температур 400 и 415°C установлено формирование кристаллической фазы PbF_2 . Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов (МУРН) проводились на времяпролетном спектрометре ЮМО на импульсном высокопоточном реакторе ИБР-2. 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 люминесцентных наночастиц. Полученные спектры МУРН корректировались с учетом пропускания, толщины образца и фона рассеяния от подложки пленки и эталонного образца ванадия.

На рисунке 1 представлены спектры МУРН для исследуемых серий образцов термообработанных стекол. Из полученных экспериментальных данных видно, что в исследуемых «исходных» наблюдается формирование довольно крупных рассеивающих областей. В качестве таких рассеивающих областей могут выступать неоднородности плотности материала стекла. Для оценки средних размеров оптически активных наночастиц и их кластеров внутри стеклянной матрицы использовался модельный подход в рамках единого экспоненциально-степенного закона Бекожа. В этом случае кривые малоуглового рассеяния представляются в виде сопряжения экспоненциальной и степенной функций с плавными переходами между ними, отражающих вклад от соответствующих рассеяний в областях Гинье и Порода. Согласно этой модели, наблюдаемую форму кривых малоуглового рассеяния можно представить в виде суперпозиции двух функций на соответствующих структурных уровнях:

$$I(Q) = G_1 \exp\left(\frac{-Q^2 R_{g1}^2}{3}\right) + B_1 \exp\left(\frac{-Q^2 R_{g1}^2}{3}\right) \left(\frac{1}{Q^*_{1}}\right)^{P_1} + G_2 \exp\left(\frac{-Q^2 R_{g2}^2}{3}\right) + B_2 \exp\left(\frac{-Q^2 R_{g2}^2}{3}\right) \left(\frac{1}{Q^*_{2}}\right)^{P_2} \quad (1),$$

где коэффициенты G_1 , G_2 , B_1 и B_2 , радиусы гирации R_{g1} и R_{g2} , степени при экспонентах P_1 и P_2 являются подгоночными параметрами для первого и второго структурного уровня.

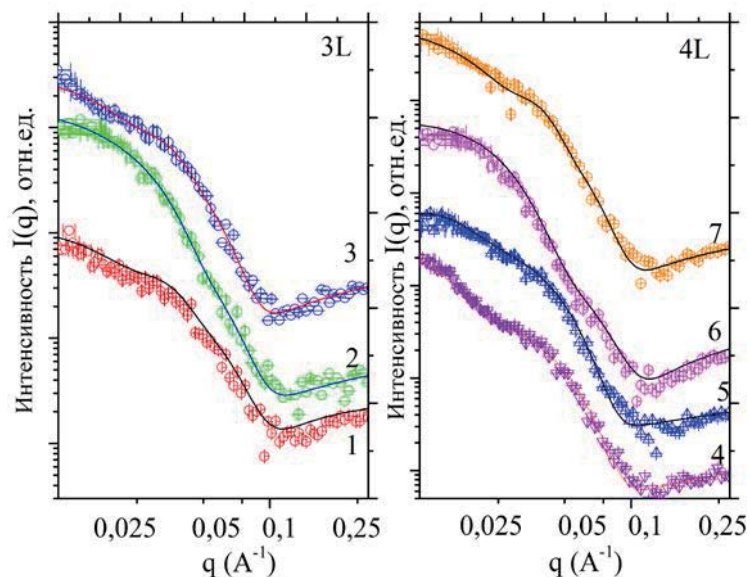


Рис. 1. Спектры малоуглового рассеяния нейтронов исследуемых стекол. Представлены экспериментальные данные МУРН и расчетная кривая в соответствии с уравнением (1)

Параметры Q_1^* и Q_2^* в степенной функции нормируются как:

$$Q_1^* = \frac{Q}{\left[\operatorname{erf}\left(\frac{k_1 Q R g_1}{\sqrt{6}}\right)\right]^3} \text{ and } Q_2^* = \frac{Q}{\left[\operatorname{erf}\left(\frac{k_2 Q R g_2}{\sqrt{6}}\right)\right]^3} \quad (2),$$

где k_1 и k_2 – эмпирические коэффициенты в диапазоне от 1.0 до 1.06.

Полученные структурные параметры для флуктуаций плотности и формирования наночастиц представлены в таблице 1.

Таблица 1. Структурные параметры для флуктуаций плотности и наночастиц

Тип стекла	№ стекла	Температура термообработки, °С	Rg наночастиц, нм	Rg стекла, нм
3L	1	390 / 5 ч	36(1)	102(1)
	2	405 / 5 ч	38(2)	88(1)
	3	395 / 5 ч	42(1)	103 (1)
4L	4	395 / 5 ч	43(1)	137(2)
	5	390 / 5 ч	47(1)	149(1)
	6	415 / 5 ч	32(1)	79(1)
	7	400 / 5 ч	38(2)	98(1)
3L	Исходное	–	–	71(3)
4L	Исходное	–	–	74(1)

С учетом полученных данных и результатов предыдущих исследований предложена модель формирования оптически активных наночастиц в оксифторидных свинцовых силикатных стеклах. При температурной обработке при сравнительно низкой температуре отжига в стеклах формируются преимущественно аморфные наночастицы и кластеры PbF_2 . Эти аморфные наночастицы организуются в сложные полимерные структуры с упорядоченной фрактальной структурой, состоящей из концентрационных сгустков внутри стеклянного материала. В ходе высокотемпературной обработки происходит кристаллизация наночастиц PbF_2 из исходных концентрационных неоднородностей. Именно кристаллические наночастицы являются хост-системами для редкоземельных элементов, что и обеспечивает формирование условий для конверсионной люминесценции.