

Исследование структурных аспектов кластерообразования в силикатных стеклах, допированных оксидами церия и титана, методом малоуглового рассеяния нейтронов

© С.А. Самойленко^{1,2}, С.Е. Кичанов¹, А.В. Белушкин¹, Д.П. Козленко¹, В.М. Гарамус³, В.С. Гурин⁴, Е.А. Трусова⁵, Г.П. Шевченко⁴, С.К. Рахманов⁴, Л.А. Булавин², Б.Н. Савенко¹

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская обл., Россия

² Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина

³ Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Geesthacht, Germany

⁴ Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Белоруссия

⁵ Белорусский государственный технологический университет, Минск, Белоруссия
E-mail: ekich@nf.jinr.ru

(Поступила в Редакцию 24 мая 2011 г.)

Методом малоуглового рассеяния нейтронов исследованы структурные аспекты формирования нанокластеров Ti–Ce–O в силикатных стеклах при их допировании оксидами TiO₂ и CeO₂. Установлено, что в таких стеклах формируются сложные оксидные нанокластеры в области размеров 300–380 Å, при увеличении концентрации исходных оксидов наблюдается рост их среднего размера и изменение фрактальной размерности. Обсуждается взаимосвязь между структурными характеристиками сформированных нанокластеров и оптическими свойствами допированных силикатных стекол.

Работа выполнена при поддержке грантов БРФФИ–ОИЯИ № X10Д-007, Федеральных целевых программ „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 гг.“ и „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.“, госконтрактов № 02.740.11.0542 и 16.518.11.7029.

1. Введение

Одной из актуальных задач современной физики конденсированных сред является поиск новых оптических материалов с возможностями гибкого управления их оптическими характеристиками за счет варьирования химического состава. Перспективными материалами являются силикатные стекла, допированные оксидами переходных и редкоземельных элементов [1]. Такие стекла, допированные оксидами титана и церия, имеют избирательное поглощение света в видимой части спектра (обладают выраженным желто-оранжевым цветом) и характеризуются высокой температурной стабильностью и устойчивостью к жесткому ультрафиолетовому излучению [1,2]. Это определяет широкие возможности использования таких материалов в качестве оптических фильтров для лазерной техники, изготовления колб автомобильных и сигнальных ламп или имитации драгоценных камней [2,3].

Оптические исследования силикатных стекол, допированных оксидами TiO₂/CeO₂ указывают на смещение края оптического пропускания (что обуславливает изменение цвета материала) при варьировании относительной концентрации оксидов [3,4], причем суммарное поглощение этих стекол не складывается из парци-

альных вкладов поглощения ионов церия, титана или их оксидов. Предполагается, что в процессе синтеза формируются сложные оксидные кластеры Ce_xTi_yO_z, где титан четырехвалентен, а церий может находиться как в виде Ce³⁺, так и Ce⁴⁺ [3–5]. Эта особенность обуславливает возможность контролируемого изменения окраски стекла, а температурная стабильность таких структур определяет его термическую устойчивость.

Физические свойства и эксплуатационные характеристики допированных силикатных стекол определяются химическим составом стекла, электронным состоянием допантов и структурными особенностями кластеров Ti–Ce–O. Эксперименты по малоугловому рентгеновскому рассеянию [6] однозначно указывают на формирование кластеров Ti–Ce–O размером до 2 nm. Метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) позволяет расширить область размеров исследуемых структур и более детально изучить эти структуры при изменении относительной концентрации TiO₂/CeO₂. В настоящей работе методом МУРН выполнено структурное исследование силикатных стекол с различными относительными концентрациями оксидов TiO₂/CeO₂ с целью выявить роль кластерообразования в формировании их оптических свойств.

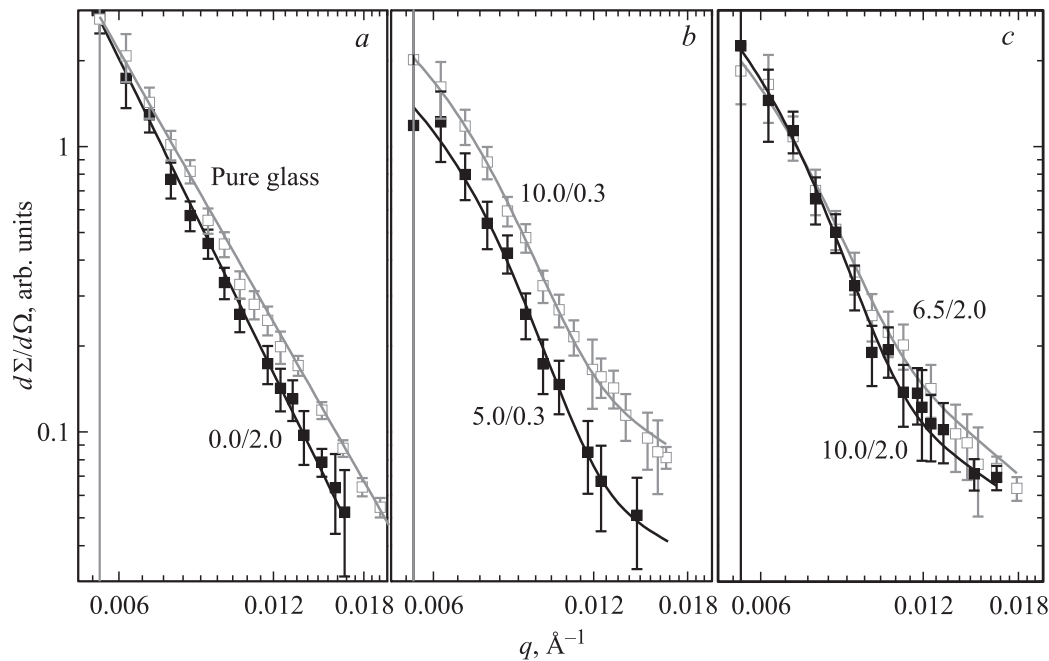


Рис. 1. Кривые МУРН чистого силикатного стекла и стекла, допированного только оксидом церия с молярной концентрацией 2.0, аппроксимированные функцией (1) (a), и стекло, допированных оксидами $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ с относительной молярной концентрацией 5.0/0.3 и 10.0/0.3 (b), 6.5/2.0 и 10.0/2.0 (c), аппроксимированные функцией (2).

2. Описание эксперимента

Исследуемые силикатные стекла были получены из расплава неорганической стеклянной матрицы состава $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--CaO--BaO--SrO--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--Li}_2\text{O}$ с добавлением соответствующих количеств оксидов титана и церия. Расплав производился в газовой печи при температуре 1420–1450°C. Для экспериментов был получен набор стекол со следующими относительными молярными концентрациями оксидов $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$: 0.0/2.0, 1.0/2.0, 5.0/2.0, 6.5/2.0, 10.0/2.0, 0.0/0.3, 5.0/0.3 и 10.0/0.3. Этот набор охватывает интервал концентраций TiO_2 и CeO_2 до максимально возможных значений, при которых стеклообразное состояние образцов еще остается стабильным.

Эксперименты по МУРН были проведены на установке SANS-1 на стационарном реакторе FRG-1 (GKSS, Германия) [7]. Четыре позиции детектора, соответствующие различным расстояниям от образца, позволяли проводить измерения в диапазоне переданного импульса q от 0.005 до 0.25 \AA^{-1} . Длина волны нейтронов λ составляла 8.1 \AA , а разрешение $\Delta q/q = 0.01$. Для всех полученных спектров была выполнена стандартная процедура коррекции на фон и анизотропию детектора.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры МУРН для недопированного и допированных образцов стекол с различными относительными концентрациями оксидов $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$.

Кривая МУРН недопированного силикатного стекла (рис. 1, a) соответствует характеру рассеяния на фрактальной структуре и может быть аппроксимирована функцией вида [8]

$$d\Sigma(q)/d\Omega = Aq^{-\alpha} + B, \quad (1)$$

где A и B — подгоночные коэффициенты, α — степень наклона кривой МУРН, характеризующая фрактальную размерность рассеивающих объектов [8,9]. Полученное из анализа экспериментальных данных значение фрактальной размерности составляет $\alpha = 2.99(5)$. В качестве рассеивающих объектов могут выступать поры, образовавшиеся в процессе изготовления стекол. Они не вносят вклад в оптические свойства материалов [5].

При допировании стекол оксидами титана и церия наблюдается заметное изменение формы кривых МУРН (рис. 1, b, c): они принимают обратный S-образный вид, причем степень отклонения от линейности возрастает с увеличением количества диоксида титана. Для их описания использовалась модель, включающая рассеяние от крупных объектов — пор стекла (как в случае недопированных стекол) — и дополнительное рассеяние от оксидных нанокластеров Ce--Ti--O меньшего размера (согласно формуле Гинье). Тогда суммарную интенсивность рассеяния можно представить в виде [8,9]

$$d\Sigma(q)/d\Omega = Aq^{-\alpha} + C \exp\left(-\frac{1}{3} q^2 R_g^2\right) + D, \quad (2)$$

где A , C и D — подгоночные коэффициенты, R_g — радиус гирации, характеризующий средний размер сформированных оксидных нанокластеров.

Рассчитанные значения радиуса гирации R_g для нанокластеров, сформированных в силикатном стекле

Молярное соотношение исходных оксидов TiO_2/CeO_2	Радиус гирации $R_g, \text{Å}$	Степень наклона кривой рассеяния α
0.3/2.0	344 ± 2	1.79 ± 0.11
1.0/2.0	347 ± 2	1.91 ± 0.03
5.0/2.0	360 ± 4	1.63 ± 0.02
6.5/2.0	364 ± 4	1.6 ± 0.1
10.0/2.0	371 ± 4	1.28 ± 0.02
5.0/0.3	331 ± 5	1.06 ± 0.16
10.0/0.3	329 ± 4	1.16 ± 0.09
0.0/2.0	—	3.05 ± 0.08
0.0/0.3	—	3.09 ± 0.11

С помощью аппроксимации экспериментальных данных уравнением (2) были получены значения радиуса гирации R_g , а также параметра α для сформированных оксидных нанокластеров (см. таблицу).

Полученный размер нанокластеров Ce–Ti–O намного больше, чем для обнаруженных в работе [6] кластеров. Это может быть связано с тем, что методом МУРН в используемом интервале значений q детектируются более сложные объекты, включающие в себя указанные выше кластеры из редкоземельных ионов [6] (вследствие высокой по сравнению с рентгеновским излучением чувствительности нейтронов к вкладу кислорода в общий структурный фактор малоуглового рассеяния [8]).

В стеклах, допированных только оксидом церия (с относительными концентрациями TiO_2/CeO_2 0.0/2.0 и 0.0/0.3), не было обнаружено формирования указанных оксидных нанокластеров. Следует отметить, что при допировании стекол оксидом CeO_2 без TiO_2 происходит красное смещение полосы поглощения при увеличении концентрации церия, но оно незначительно. Это смещение вызвано образованием ионов Ce^{4+} . В то же время при низкой концентрации церия он находится преимущественно в состоянии Ce^{3+} [4,5].

Зависимость радиуса гирации сформированных нанокластеров от молярной концентрации TiO_2 при фиксированной концентрации оксида церия $x(CeO_2) = 2.0$ представлена на рис. 2. Она может быть описана комбинацией линейных функций с разным наклоном в области малых и больших концентраций TiO_2 . С увеличением молярной концентрации TiO_2 от 0.3 до 10.0 наблюдается рост радиуса гирации R_g с $344(2)$ до $371(2)$ Å, при этом коэффициент dR_g/dx составляет 4.3 Å в области малых концентраций оксида титана $x(TiO_2) < 2.0$ и уменьшается до значения 2.2 Å при больших концентрациях TiO_2 . Величина параметра α уменьшается от 1.8 до 1.3 при увеличении молярной концентрации TiO_2 с 0.3 до 10.0, что указывает на изменение фрактальной размерности рассеивающих объектов в матрице стекла при образовании указанных выше оксидных агрегатов. Возможно, это

связано с тем, что с ростом концентрации оксида титана возрастает дополнительный вклад в рассеяние от границ раздела объект–матрица из-за увеличения относительного количества сформированных нанокластеров.

В стеклах с меньшей концентрацией оксида церия $x(CeO_2) = 0.3$ также наблюдается формирование оксидных нанокластеров, при этом радиус гирации слабо зависит от концентрации TiO_2 : $R_g \approx 330 \text{ Å}$, его значение заметно меньше по сравнению с составами, имеющими более высокую концентрацию $x(CeO_2) = 2.0$ (см. таблицу). Это может подтверждать предположение о формировании таких агрегатов именно из оксидов титана и церия при минимальном участии других компонентов стекол [3].

Используя данные оптических исследований [3,4] силикатных стекол с разными молярными концентрациями оксидов титана и церия, можно построить зависимость коэффициента наклона K для спектра оптического пропускания и соответствующей его максимальной значению длины волны λ_{\max} , характеризующей порог оптического пропускания стекол, от радиуса гирации оксидных нанокластеров в этих стеклах (рис. 3). Для $R_g < 350 \text{ Å}$ наблюдается значительное уменьшение коэффициента наклона кривой пропускания K , в то время как величина λ_{\max} практически не изменяется ($\lambda_{\max} \sim 390 \text{ Å}$). При значениях радиуса гирации $R_g > 350 \text{ Å}$ наблюдается скачкообразное увеличение λ_{\max} до $\sim 470 \text{ Å}$ с последующим ее возрастанием при увеличении среднего размера нанокластеров. Коэффициент наклона K оптического спектра остается почти неизменным для $R_g > 360 \text{ Å}$.

Таким образом, основываясь на представленных результатах МУРН и данных по исследованию центров окраски в исследуемых стеклах [3], можно предложить модель формирования сложных оксидных нанокластеров в этих объектах. При небольших относительных концентрациях оксидов TiO_2/CeO_2 они формируются преимущественно из кислорода, трехвалентных ионов

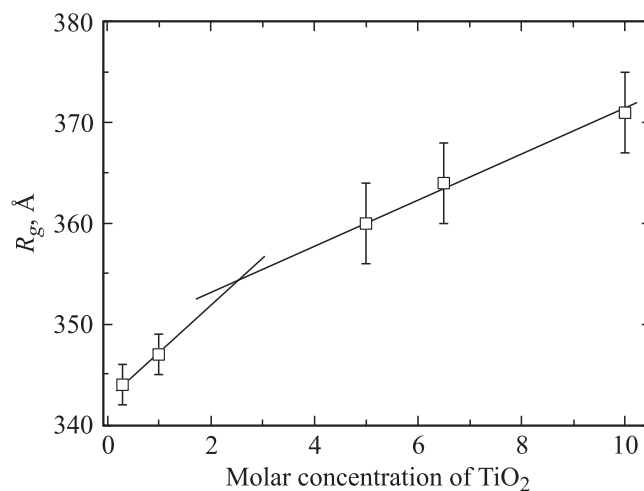


Рис. 2. Зависимость радиуса гирации R_g оксидных нанокластеров от молярной концентрации TiO_2 для фиксированного уровня допирования $x(CeO_2) = 2.0$.

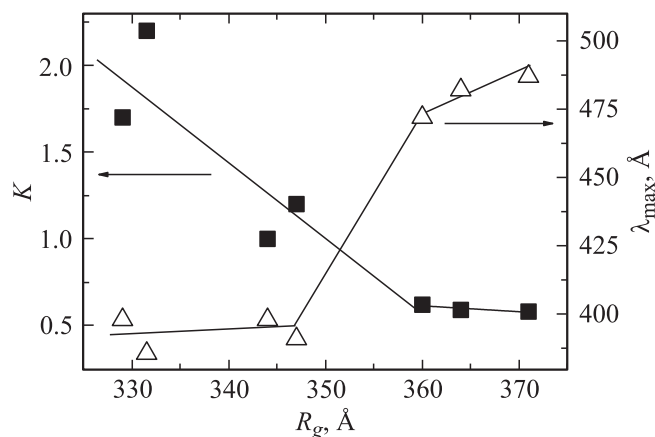


Рис. 3. Зависимость наклона спектра оптического пропускания K и соответствующей ему длины волны λ_{\max} (по данным работы [3]) от радиуса гирации R_g нанокластеров.

церия Ce^{3+} и четырехвалентного титана Ti^{4+} [3]. При увеличении относительной концентрации $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ происходит изменение валентного состояния иона церия до Ce^{4+} [3,10], что обуславливает формирование другого типа нанокластеров с большим средним размером (рис. 2) и изменение оптических стекол (рис. 3). Вероятно, при изменении соотношения $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ меняется стехиометрия структур $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, но для более точного заключения о составе необходимо дальнейшее исследование.

4. Заключение

Результаты настоящей работы показывают, что в силикатных стеклах при одновременном допировании оксидами церия и титана образуются оксидные нанокластеры размером 330–380 Å. Для стекол с малыми концентрациями $x(\text{CeO}_2) = 0.3$ средний размер сформированных нанокластеров слабо зависит от содержания TiO_2 . Для стекол с большими концентрациями $x(\text{CeO}_2) = 0.2$ наблюдается неравномерное возрастание их среднего размера. Концентрационная зависимость размера нанокластеров характеризуется величиной коэффициента $dR_g/dx = 4.3 \text{ Å}$ в области $x(\text{TiO}_2) < 2.0$, которая уменьшается до 2.2 Å при больших концентрациях TiO_2 . Установлена корреляция среднего размера этих нанокластеров и оптических свойств исследуемых силикатных стекол, которая может быть связана с изменением валентности ионов церия и их стехиометрического состава.

Список литературы

- [1] С.А. Кутолин, А.И. Нейч. Физическая химия цветного стекла. Стройиздат, М. (1988). 296 с.
- [2] Г.С. Богданова, С.Л. Антонова, Б.Ф. Джурицкий. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **6**, 943 (1970).

- [3] Е.Е. Трусова, Н.М. Бобкова, В.С. Гурин, Г.К. Глушенок. ЖПС **76**, 211 (2009).
- [4] Е.Е. Трусова, Н.М. Бобкова, В.С. Гурин. Стекло и керамика **7**, 9 (2009).
- [5] Г.А. Зенковец, А.А. Шутилов, В.Ю. Гаврилов, С.В. Цыбуля, Г.Н. Крюкова. Кинетика и катализ **48**, 792 (2007).
- [6] E.E. Trusova, N.M. Bobkova, V.S. Gurin, V.V. Golubkov. In: Physics, chemistry and application of nanostructures. Reviews and short notes to nanomeeting-2009 / Ed. V.E. Borisenko. World Scientific, Singapore (2009). P. 345.
- [7] H.B. Stuhmann, N. Bukhardt, G. Dietrich, R. Jünemann, W. Meerwinck, M. Schmitt, J. Wadzack, R. Willumeit, J. Zhao, K.H. Nierhaus. Nucl. Instr. Meth. A **356**, 133 (1995).
- [8] Д.И. Свєргун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Наука, М. (1986). 280 с.
- [9] H. Brumberger. Modern aspects of small angle scattering. Kluwer Acad. Publ., Dordrecht (1995). 221 p.
- [10] В.И. Арбузов, Н.Б. Белянкина. ФХС **16**, 593 (1990).