

# ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР В Се-Ті-СОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛАХ И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Трусова Е.Е.<sup>1</sup>, Бобкова Н.М.<sup>1</sup>, Гурин В.С.<sup>2</sup>, Голубков В.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup> НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, г. Минск, Беларусь

<sup>3</sup> Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург

Для объяснения особенностей оптических свойств стекол, допированных оксидами переходных и редкоземельных элементов, обычно не рассматривается формирование наночастиц соответствующих оксидов, поскольку ионы металлов способны встраиваться в аморфную матрицу из стеклообразующих оксидов в процессе высокотемпературного приготовления стекол без образования новых фаз. Собственно ионы металлов обуславливают оптические свойства окрашенных стекол и лежат в основе одного из давно известных способов их получения. Однако, в случае возможностей формирования устойчивых наночастиц, слабо взаимодействующих с матрицей стекла, свойства материала обусловлены присутствием наночастиц (CdS, PbS, Ag, Au и др.) и могут контролироваться не только их химическим составом, но и размером и особенностями локализации частиц в матрице [1]. В оксидных системах формирование наночастиц возможно в случае образования устойчивых высокотемпературных фаз. Примером такого материала являются представленные в настоящей работе стекла, допированные оксидами церия и титана. Их сочетание в составе стекла обеспечивает характерное избирательное поглощение света и дает возможность применять стекла для производства желто-оранжевых колб автомобильных ламп и термостабильных светофильтров [2].

Были разработаны стекла на основе алюмосиликатной стеклообразующей системы, модифицированной щелочными и щелочноземельными элементами, допированные  $\text{CeO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  в широком интервале концентраций. Спектры поглощения (рис. 1а) демонстрируют резкий край в ближней УФ-области при высокой прозрачности в длинноволновой части спектра.

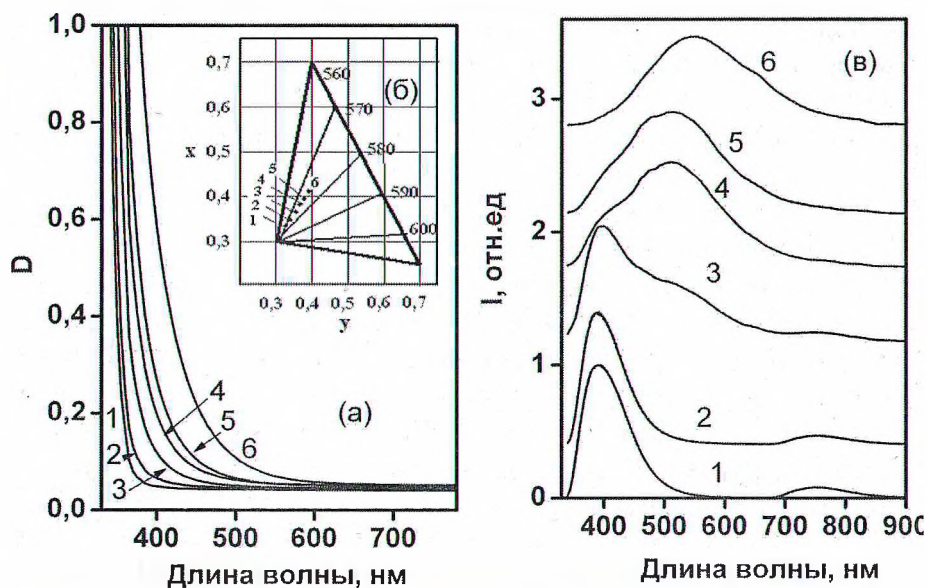


Рис. 1 Спектры поглощения (а), колориметрические характеристики (б) и спектры фотолуминесценции ( $\lambda_{\text{возб}}=325$  нм) (в) Се-Ті содержащих стекол при различном молярном соотношении  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ : 1– 0,3/0; 2– 0,3/1,0; 3– 0,3/3; 4– 0,3/5,0; 5– 0,3/6,5; 6–0,3/10

Форма спектров поглощения при разном соотношении  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  изменяется незначительно, но наблюдается смещение края поглощения при увеличении содержания  $\text{TiO}_2$ . При этом также уменьшается крутизна спектров, а окраска стекол углубляется до ярко-оранжевого (рис. 1, табл. 1). Указанные особенности оптических характеристик стекол при увеличении содержания  $\text{TiO}_2$  можно объяснить взаимодействием  $\text{CeO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  в процессе синтеза стекол, вследствие чего поглощение света определяется не совокупностью вкладов ионов церия и титана, а появлением новой оксидной фазы, стабилизированной в матрице стекла. Согласно данным измерений рентгеновского малоуглового (РМУ) рассеяния в этих стеклах формируются области неоднородности разного размера (табл. 1) - до  $\sim 16 \text{ \AA}$  при высоком содержании титана. Их размер сильно зависит от соотношения  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ . На спектрах фотолюминесценции (рис. 1б) образование новой наноразмерной фазы регистрируется как появление широкой длинноволновой полосы (состоящей из нескольких компонент) и исчезновение характерного сигнала от  $\text{Ce}^{3+}$  с максимумом около 400 нм. Такая картина может отвечать формированию новых оксидных фаз с различным электронным состоянием ионов церия и титана, причем титан представлен преимущественно как  $\text{Ti}^{4+}$  во всех стеклах, а состояние церия ( $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ) зависит от соотношения  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ .

Таблица 1. Спектральные и колориметрические характеристики стекол и данные РМУ-исследований: крутизна края по спектру пропускания  $K_{\text{max}}=(dT/d\lambda)_{\text{max}}$  с длиной волны максимального  $K$ , максимальное пропускание спектра  $T_{\text{max}}$ , цветовые координаты по СЕI системе, средний размер областей рассеяния  $R$  и величины среднего квадрата разности электронной плотности ( $\langle(\Delta\rho)^2\rangle$ ) между этими областями и стеклом

№ стекла на рис. 1	Спектральные характеристики		Колориметрические характеристики			РМУ данные	
	$K_{\text{max}}/\lambda_{\text{max}}$	$T_{\text{max}}, \%$	x	y	Доминирующая длина волны, нм	$R, \text{ \AA}$	$\langle(\Delta\rho)^2\rangle / 10^3$
1	3,5/350	90,6	0,3503	0,3605	570	7,5	0,5
2	3,3/356	89,3	0,3507	0,3618	571	5,0	1,8
3	2,5/361	87,8	0,3529	0,3638	572	6,0	3,5
4	2,2/363	86,7	0,3565	0,3702	574	9,0	4,6
5	1,88/366	85,4	0,3605	0,3718	575	10,0	5,3
6	0,80/398	84,1	0,3793	0,3737	577	16,0	18,0

Таким образом, в силикатных стеклах, допированных оксидами церия и титана, образуются хромофорные центры, которые могут быть отнесены к формированию нанофаз системы  $\text{Ce-Ti-O}$  переменного состава. Оптические характеристики стекол контролируются соотношением  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  вследствие вариации стехиометрии нанофаз. Разработанные оптические материалы характеризуются избирательным поглощением в УФ- и видимой областях спектра и могут быть рекомендованы для применения в оптоэлектронике и электротехнической промышленности.

*Работа выполнена при частичной поддержке проекта БРФФИ X08Д-002.*

- [1] Коцик И. Небрженский И. Фандерлик И. Окрасивание стекла. М.: Стройиздат, 1983. 211 с.  
 [2] Трусова Е.Е., Бобкова Н.М., Гурин В.С., Глушонок Г.К. // ЖПС. 2009. Т.76. № 2. С.211.