

P14-2021-52

А. В. Руткаускас<sup>1\*</sup>, Ю. Е. Горшкова<sup>1,2</sup>, В. С. Гурин<sup>3</sup>,  
С. Е. Кичанов<sup>1</sup>, Д. П. Козленко<sup>1</sup>, А. А. Алексеенко<sup>4</sup>

ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛИКАТНЫХ  
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-СТЕКЛОЛ, ДОПИРОВАННЫХ  
НАНОЧАСТИЦАМИ  $\text{Cu}_2\text{Se}$  И  $\text{Eu}$ ,  
МЕТОДАМИ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ  
НЕЙТРОНОВ И АТОМНО-СИЛОВОЙ  
МИКРОСКОПИИ

Направлено в журнал «Физика твердого тела»

---

<sup>1</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

<sup>2</sup> Казанский федеральный университет, Казань, Россия

<sup>3</sup> Научно-исследовательский институт физико-химических проблем  
Белорусского государственного университета, Минск

<sup>4</sup> Гомельский государственный технический университет  
им. П. О. Сухого, Гомель, Беларусь

\* E-mail: ranton@nf.jinr.ru

Исследование силикатных золь-гель-стекол, допированных наночастицами  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Eu}$ , методами малоуглового рассеяния нейтронов и атомно-силовой микроскопии

Силикатные золь-гель-стекла с наночастицами  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , допированные европием, исследовались методом малоуглового рассеяния нейтронов и атомно-силовой микроскопии. На основании экспериментальных данных получены структурные характеристики как для наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , так и для областей флуктуаций плотности стеклянной матрицы. Установлено, что изменение концентрации европия практически не влияет на морфологию и размер наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , однако наблюдаются локальные изменения в структуре неоднородностей плотности стекла. Обсуждаются возможные структурные механизмы формирования таких композиционных наноматериалов сложного состава.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Study of Silicate Sal-Gel Glasses Doped with  $\text{Cu}_2\text{Se}$  and  $\text{Eu}$  Nanoparticles by Means of Small-Angle Neutron Scattering and Atomic Force Microscopy Methods

Silicate sal-gel glasses with  $\text{Cu}_2\text{Se}$  nanoparticles doped with  $\text{Eu}$  have been studied by small-angle neutron scattering and atomic force microscopy methods. Structure characteristics both for  $\text{Cu}_2\text{Se}$  nanoparticles and density fluctuation areas of the glass matrix have been obtained from the experimental data. We have found that changing of the  $\text{Eu}$  concentration makes practically no effect on the morphology and the  $\text{Cu}_2\text{Se}$  nanoparticle sizes. However, the local changes have been observed in the structure of the glass density heterogeneities. Possible structural mechanisms forming the composite materials of complex composition are discussed.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

## ВВЕДЕНИЕ

Исследование оптических материалов, способных эффективно излучать световую энергию в заданной области спектра, является важной задачей современной физики и химии люминофоров, требующей детальной информации об их структуре и оптических свойствах [1–4]. Перспективными материалами для прозрачных люминесцирующих сред являются композитные стекла, активированные редкоземельными элементами (РЗЭ) и содержащие наночастицы полупроводников [5–7]. Последние могут быть как эффективными поглотителями излучения за счет реализации разных физических механизмов (межзонного, экситонного, плазмонного и др.), так и уникальными оптическими излучателями. Сюда относятся и квантовые точки в режиме конфайнмента, и другие 1D- и 2D-объекты с проявлением режимов сильного квантования. Введение в такие системы ионов РЗЭ позволяет получать интенсивное излучение люминесценции с достаточно узкими линиями в различных частях оптического спектра. Сочетание в одном материале поглощающих и излучающих наноструктурированных элементов разной природы открывает широкие возможности для регулирования оптических свойств. Рассматриваемые в настоящей работе оптические стекла являются примером таких композиционных материалов, содержащих наночастицы полупроводника селенида меди и ионов европия в виде оксида  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Отдельно следует отметить, что люминесцентные системы, содержащие полупроводниковые наночастицы разного химического состава и РЗЭ, изучались во многих работах на предмет процесса излучения за счет переноса поглощенной энергии светового излучения от полупроводника [8–13] к РЗЭ. Исследуемые композиционные материалы уникальны по нескольким причинам. Во-первых, наночастицы селенида меди в стеклах имеют сложный характер поглощения света — межзонные переходы резко увеличиваются при изменении стехиометрии наночастицы  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  [14]. Кроме того, появляется дополнительная полоса в ближнем ИК-диапазоне, которая относится либо к плазмонному резонансу от высокой концентрации носителей, либо к электронным переходам с участием примесных уровней от частичного окисления  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Полупроводниковые частицы жестко локализованы в термически стабильной и оптически прозрачной матрице стекла, не содержащей других компонентов кроме  $\text{SiO}_2$ , а используемая технология приготовления таких допированных стекол обеспечивает однородность распределения  $\text{Eu}$  в стеклянной матрице. Из-за химической инертности стеклообразной матрицы таких материалов имеются широкие возможности их допирования компонентами различной химической природы, что ока-

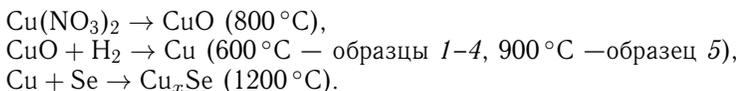
зывает влияние на оптические свойства полупроводниковых наночастиц. Исследуемые композиционные стекла демонстрируют интересные нелинейно-оптические и спектрально-люминесцентные свойства в зависимости от состава и структурных параметров наночастиц, а также от содержания европия вследствие комбинации эффектов от различных оптических центров и особенностей структуры стеклянной матрицы [15–20].

Известно, что люминесценция РЗЭ (например, Eu) в присутствии наночастиц  $Cu_2Se$  существенно изменяется вследствие возможности явлений переноса световой энергии между наночастицами и РЗЭ [15]. При добавлении допантов в виде РЗЭ структура композиционных стекол заметно усложняется, поскольку возникают различные варианты потенциальной локализации РЗЭ, но их низкая концентрация не дает возможности их прямого детектирования дифракционными методами. В то же время детальное понимание влияния особенности структуры и состава на оптические свойства стекол отсутствует в связи с ограниченностью использованных ранее методов исследования. В этой связи применение метода малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) для этих материалов представляется весьма перспективным подходом, поскольку в результатах малоуглового рассеяния интегрированы вклады от всех компонентов системы и особенностей их структурной организации [21–24]. С учетом высокой активности исследований структуры и свойств наноструктурированных халькогенидов меди с выраженным плазмонным резонансом от повышенной концентрации носителей заряда за счет собственной нестехиометрии и дефектности мы провели исследование стекол с этими полупроводниковыми наночастицами методом МУРН. Следует отметить, что наночастицы, сформированные в коллоидах [25–27], имеют принципиально иную структурную организацию и иное состояние системы «частицы–окружение».

Таким образом, целью настоящей работы является исследование структуры золь-гель-стекол, содержащих наночастицы селенида меди и ионы европия, методом МУРН. В качестве комплементарного метода привлекался метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) для анализа состояния поверхности композиционных стекол.

## 1. ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

**1.1. Синтез композиционных стекол.** Стекла, исследуемые в рамках настоящей работы, были получены по оригинальной золь-гель-технологии, детально описанной в работах [28–30]. Методика основана на кислотном гидролизе тетраэтоксисилана с получением пористых ксерогелей, способных инкорпорировать жидкую фазу с прекурсорами (растворы солей, Cu и Eu), которые являются носителями для проведения реакций формирования наноструктур желаемого химического состава. Далее проводится термическая трансформация  $SiO_2$ -ксерогеля в стекло, сопровождающаяся взаимодействием меди с селеном и стабилизацией формирующихся наноструктурированных фаз в матрице стекла. Последовательность химических превращений при образовании  $Cu_xSe$  можно представить как



Для исследований была получена серия стекол с относительными массовыми концентрациями наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , составляющими 0,13–0,4 % от массы стекла, и Eu (оксида  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) с массовыми долями от 0,2 до 0,3 % (табл. 1). Образец 5 отличается от остальных более высокой температурой стадии получения частиц металлической меди, однако это незначительно влияет на конечное состояние наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , поскольку процесс идет достаточно длительное время — 1 ч, что обеспечивает термодинамически равновесное состояние восстановленной меди в виде локализованных в ксерегелях наночастиц.

Таблица 1. Характеристики исследуемых стекол, различающихся способом приготовления и относительной концентрацией оксида  $\text{Eu}_2\text{O}_3$

| Образец | Концентрация Cu<br>(соотношение Cu/SiO <sub>2</sub> ) | Концентрация Eu<br>(соотношение Eu/SiO <sub>2</sub> ) |
|---------|---|---|
| 1       | 0,4   | 0   |
| 2       | 0,13  | 0,20  |
| 3       | 0,13  | 0,30  |
| 4       | 0,13  | 0,20  |
| 5       | 0,13  | 0,30  |

В предыдущих работах было установлено, что в результате описанных процедур формируются наночастицы селенида меди (в общем случае  $\text{Cu}_x\text{Se}$ , где  $x \sim 2$ ), локализованные в матрице стеклообразного  $\text{SiO}_2$ , преимущественно одиночные, в размерном интервале 5–100 нм [29, 30].

## 1.2. Малоугловое рассеяние нейтронов и анализ данных.

Эксперименты МУРН проводились на времяпролетном спектрометре ЮМО [31, 32] 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 до 0,25  $\text{Å}^{-1}$ . Размер образца в нейтронном пучке не превышал 14 мм. Измерения проводились при комнатной температуре. Полученные данные МУРН корректировались с учетом пропускания, толщины образца и фона рассеяния от подложки и эталонного образца. Анализ кривых МУРН проводился с помощью программного пакета SasView [33].

Для получения информации о структуре исследуемых материалов, включающей размеры и морфологию наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , образование возможных агрегатов в объеме стеклянной матрицы, а также изменения самой матрицы вследствие формирования частиц внутри нее, использовался апробированный для разных материалов сложного состава модельный подход на основе экспоненциально-степенного закона Бекожа [34, 35]. Такая модель может учесть изменения кривых рассеяния для объектов достаточно широ-

кого размерного диапазона, поскольку сочетает вклады в кривые МУРН по законам Гинье и Порода с плавными переходами между областями разных диапазонов переданного импульса  $q$ , выполняющего здесь роль параметра рассеяния. Интенсивность рассеяния представляется следующим выражением:

$$I(q) = G_1 \exp\left(\frac{-q^2 R_{g1}^2}{3}\right) + B_1 \exp\left(\frac{-q^2 R_{g1}^2}{3}\right) \left(\frac{1}{q_1^*}\right)^{P_1} + G_2 \exp\left(\frac{-q^2 R_{g2}^2}{3}\right) + B_2 \exp\left(\frac{-q^2 R_{g2}^2}{3}\right) \left(\frac{1}{q_2^*}\right)^{P_2}, \quad (1)$$

где коэффициенты  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $B_1$  и  $B_2$  и степени при экспонентах  $P_1$  и  $P_2$  являются оптимизационными параметрами для первого и второго структурных уровней, соответственно, которым отвечают главные параметры размеров рассеивающих объектов — радиусы гирации  $R_{g1}$  и  $R_{g2}$ . Знаменатели  $q_1^*$  и  $q_2^*$  в степенной функции нормируются как

$$q_1^* = \frac{q}{\left[\operatorname{erf}\left(\frac{k_1 q R_{g1}}{\sqrt{6}}\right)\right]^3}, \quad q_2^* = \frac{q}{\left[\operatorname{erf}\left(\frac{k_2 q R_{g2}}{\sqrt{6}}\right)\right]^3}, \quad (2)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — эмпирические коэффициенты. Используя формулы (1) и (2), из экспериментальных данных МУРН можно определить размеры наночастиц и других рассеивающих объектов, например, флуктуаций плотности стекляннной матрицы, а также другие возможные особенности структурной организации частиц [36–38]. Следует отметить, что даже при отсутствии наночастиц в стекляннной матрице в качестве рассеивающих объектов могут выступать неоднородности плотности стекла и дефекты разной природы.

Кроме вышеприведенного анализа по формулам Бекожа, для оценки фрактальной размерности рассеивающих объектов использовались классические степенные зависимости для фрактальных неупорядоченных систем, применимые при отсутствии корреляций между исследуемыми частицами, что может быть обосновано вследствие их низкой концентрации в исследуемой системе [39, 40]:

$$I(q) = A \cdot q^{-\alpha} + B, \quad (3)$$

где  $A$  и  $B$  — подгоночные коэффициенты, а  $\alpha$  — степень наклона кривой МУРН, собственно и характеризующая величину фрактальной размерности [26]. При этом если исследуемые частицы имеют сложную шероховатую поверхность, то степень наклона находится в диапазоне  $1 < \alpha < 3$  (массовый фрактал с размерностью от 1 до 3). В случае, если  $3 < \alpha < 4$ , можно считать, что рассеяние имеет место от поверхностей с разветвленной структурой — поверхностных фракталов с размерностью от 2 до 3, поскольку в таком случае величина фрактальной размерности определяется как  $6 - \alpha$  [26].

**1.3. Атомно-силовая микроскопия.** Для визуализации структурной организации через топологию поверхности стекол с наночастицами  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , допированных европием, использовался атомно-силовой микроскоп NTEGRA PRIMA производства компании NT-MDT Spectrum Instruments (Зеленоград, Россия). АСМ-изображения регистрировались с помощью стандартного зонда NSG01 с радиусом кривизны 10 нм. Для анализа экспериментальных изображений АСМ использовалась программа для обработки изображений ImageJ [41]. При анализе полученных результатов следует иметь в виду, что наночастицы в исследуемых материалах локализованы во всем объеме образца, в то время как АСМ зондирует только поверхность. Данные АСМ отражают как элементы структуры материала, так и состояние поверхности вследствие ее формирования при термическом превращении ксерогелей в стекло, механической обработке образцов, контакта с атмосферой и др.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости интенсивности МУРН для исследуемой серии образцов и их аппроксимация. Полученные зависимости для всей серии образцов довольно сходны и не имеют выраженных максимумов, что типично для неупорядоченных систем и материалов с низкой концентрацией рассеивающих объектов. Слабо выраженные осо-

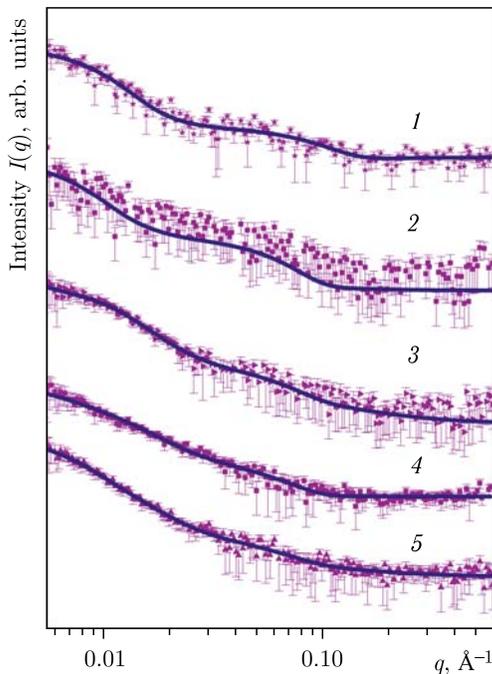


Рис. 1. Результаты измерений МУРН для серии исследуемых образцов, различающихся составом допантов: нумерация спектров соответствует нумерации образцов в табл. 1

бенности можно отметить для первых двух кривых — область перегиба при  $q \sim 0,02-0,03 \text{ \AA}^{-1}$ . Небольшие изменения наклона, которые могут соответствовать изменениям фрактальной размерности рассеивающих объектов, имеются для всех случаев. Таким образом, уже приближенный качественный анализ свидетельствует об изменениях структуры стекол даже при незначительных вариациях их состава (табл. 1). В то же время только 1-й образец отличается от остальных отсутствием европия, но серия кривых на рис. 1 не указывает на существенные отличия для кривой 1 по сравнению с остальными. Следовательно, можно отметить более существенную роль в формировании картины рассеяния наночастиц селенида меди, нежели дополнительного допирования европием. Все зависимости интенсивности МУРН были аппроксимированы с помощью уравнений (1) и (2) в рамках предположения о рассеянии от наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , флуктуаций плотности внутри стеклянной матрицы, а также возможных изменений на границе частицы–матрица.

Полученные структурные параметры для наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , их возможных агрегатов и других рассеивающих объектов (например, флуктуаций плотности стекла) представлены в табл. 2. Значения  $R_{g1}$  и  $R_{g2}$  оказываются в области сотен и десятков нанометров соответственно, и для образца 1 оба параметра заметно меньше, чем для остальных. Радиус гирации  $R_{g2}$  можно отнести собственно к размеру наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , а приблизительно на порядок больший радиус гирации  $R_{g1}$ , вероятно, можно ассоциировать с окружением наночастиц, т. е. изменениями в структуре матрицы стекла вокруг частиц. Такой эффект может возникнуть вследствие разных коэффициентов термического расширения  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}$ : при охлаждении от максимальной температуры  $1200^\circ\text{C}$ . Селенид меди сначала находится в расплавленном состоянии  $T_{\text{пл}} = 1113^\circ\text{C}$  [42], и при его кристаллизации можно ожидать существенного изменения объема частиц, что вызывает возникновение напряжений и деформаций в стекле вблизи частиц.

Для образцов 2–5, содержащих Eu наряду с наночастицами  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , отмечаются явно большие значения  $R_{g1}$  и  $R_{g2}$ , и для более высоких концентраций европия  $R_{g1}$  больше, в то время как величины  $R_{g2}$  практически не зависят от концентрации европия. Такая ситуация соответствует тому, что  $R_{g2}$  относится к наночастицам  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , которые мало изменяются от наличия европия вследствие его довольно низкой концентрации, а  $R_{g1}$  связан с изменениями структуры стекла в окружении частиц. Данное заключение поддерживает предположение, что европий в виде оксидных структур локализуется в стекле, а не в наночастицах. Положение основных линий в спектрах люминесценции таких стекол с европием соответствует ионам  $\text{Eu}^{3+}$  в аморфной матрице [43–45], а  $\text{Eu}^{3+}$  при внедрении в кристаллическую решетку  $\text{Cu}_2\text{Se}$  демонстрировал бы спектры люминесценции, модифицированные кристаллическим полем  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

Таким образом, в результате проведенного анализа измерений МУРН серии образцов можно заключить, что в исследуемых стеклах без допирования европием формируются наночастицы селенида меди диаметром около 57 нм, а с европием — около 90 нм ( $D = 2(5/3)^{1/2}R_g$  для сфер), и

приблизительно на порядок большего размера вокруг частиц происходит изменение структуры матрицы стекла. Несколько неожиданным является такой эффект от наночастиц для стекла, с другими методами он ранее не наблюдался. В то же время указанные выводы из анализа МУРН согласуются с полученными ранее данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 2). Согласно этим данным полупроводниковые частицы действительно не имеют жестких границ с матрицей стекла, но ПЭМ демонстрирует только явные изменения в ближайшем окружении. Можно заметить, что подобный эффект существенного увеличения размера частиц от присутствия европия в низкой концентрации достаточно неожиданный и требует подтверждения другими методами.

Анализ величины фрактальной размерности структуры образцов, полученной в результате аппроксимации данных МУРН по формуле (3) через определение наклона участков кривых, представлен в табл. 2. Несколько разных значений величины фрактальной размерности, соответствующих разным участкам кривых, указывают на сложность структуры материала, обусловленную присутствием частиц, которую в общем случае нельзя свести к модели изолированных частиц в матрице, поскольку изменения в матрице (например, флуктуации плотности) оказываются неоднородными. Примечательно, что величины фрактальной размерности для меньшего масштаба рассеивающих объектов — наночастиц селенида меди — имеют довольно низкие значения: 1,1–2,0, которые относятся к массовым фракталам достаточно низкой плотности. По-видимому, это соответствует неплотной границе раздела частицы–стекло, которая может образоваться в результате обсуждаемого выше затвердевания материала при его охлаждении.

Можно отметить, что эффект влияния европия на размерные характеристики частиц и их окружения имеет место для величин фрактальной размерности (табл. 2). Величины  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  для образца 1 заметно отличаются от остальных, и более высокой концентрации европия соответствуют большие значения фрактальной размерности. Причина такого сложного поведения этих характеристик не ясна, и для более определенных заключений требуется детальное исследование концентрационной зависимости для допантов из серии однотипных образцов.

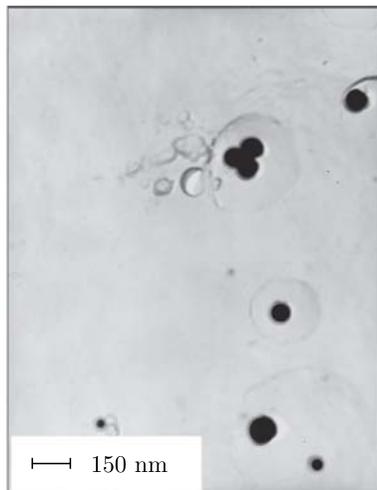


Рис. 2. Пример ПЭМ-изображения наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , локализованных в стеклянной матрице. Вокруг полупроводниковых частиц наблюдаются зоны изменений плотности стеклянного материала

Таблица 2. Рассчитанные значения радиусов гирации  $R_{g1}$ ,  $R_{g2}$  и показатели степени  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  из формулы (3) для исследуемой серии образцов

| Образец | $R_{g1}$ , нм | $\alpha_1$ | $R_{g2}$ , нм | $\alpha_2$ |
|---------|---------------|------------|---------------|------------|
| 1       | 253(30)       | 3,6(1)     | 22(1)         | 1,4(1)     |
| 2       | 324(40)       | 2,0(2)     | 37(6)         | 1,8(2)     |
| 3       | 348(26)       | 3.2(1)     | 34(7)         | 2,0(1)     |
| 4       | 303(22)       | 2.6(2)     | 34(5)         | 1,1(2)     |
| 5       | 332(26)       | 3,7(1)     | 33(7)         | 1,4(1)     |

При обсуждении влияния допирования европием на структуру материалов следует иметь в виду, что информация о состоянии европия в этих стеклах не проясняется также дифракционными исследованиями на нейтронном дифрактометре ДН-6 [46], так как не обнаруживается формирование кристаллических фаз. Поэтому можно предположить, что Eu в виде оксида  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  распределен в объеме стекла, но в областях, близких к локализации наночастиц селенида меди, к флуктуациям плотности стекла, могут добавляться флуктуации распределения европия в нем.

В качестве примера получаемых изображений АСМ на рис.3 представлены результаты для образца 1. Изображение соответствует частицам разного размера до 100 нм на поверхности. Подобные изображения для

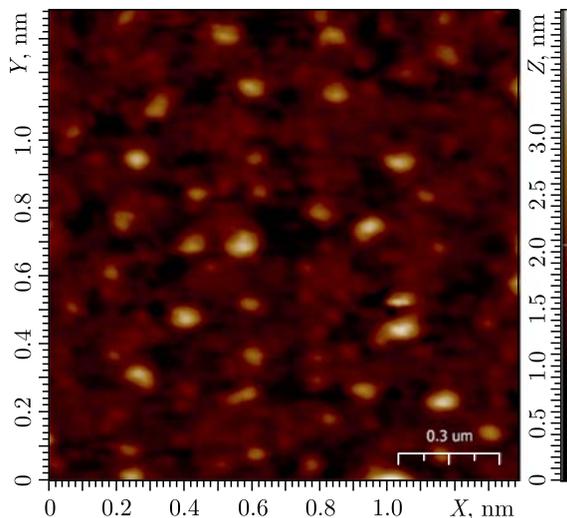


Рис. 3. Пример характерного изображения АСМ для исследуемого образца 1. Вариация яркости изображения соответствует изменениям топологии поверхности стекла. Представлены линейные и глубинные размерные шкалы. Рассчитанная поверхностная концентрация частиц, наблюдаемых в АСМ, составляет около  $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$

других образцов анализировались стандартными процедурами сегментации изображений. Получены средние размеры полупроводниковых наночастиц, в предположении в первом приближении их формы, близкой к сферической. Можно видеть, что по порядку размеров это соответствует данным МУРН (табл. 2, для диаметра частиц  $\sim 2(5/3)^{1/2}R_g$ ). Оба метода подтверждают формирование структурных элементов указанного размерного диапазона (табл. 3), которые можно отнести к наночастицам селенида меди. Но в формировании картины АСМ нельзя исключить разнообразные поверхностные неоднородности. Структурные элементы, которые при сравнении с результатами МУРН можно отнести к большему масштабу размеров ( $R_{g1}$ ), в АСМ-изображениях труднее идентифицировать. Они, вероятно, являясь изменениями плотности стеклянной матрицы, не создают существенных эффектов для выявляемого АСМ-рельефа поверхности.

Таблица 3. Средний размер поверхностных структур в исследуемой серии образцов по данным АСМ

| Образец | Диаметр, нм |
|---------|-------------|
| 1       | 41(2)       |
| 2       | 57(5)       |
| 3       | 68(3)       |
| 4       | 81(3)       |
| 5       | 60(2)       |

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследованы структурные особенности силикатных золь-гель-стекол с наночастицами  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и европием методами МУРН и АСМ. Установлено, что в стеклах формируются наночастицы селенида меди в размерном интервале 50–90 нм, и происходит существенное изменение структуры окружающей частицы матрицы стекла. Размер этих локальных неоднородностей в несколько раз больше размеров самих полупроводниковых частиц. При добавлении европия увеличивается как размер наночастиц, так и размер локальных областей в матрице стекла. Предполагается, что локализация европия осуществляется преимущественно в стекле. Формирующиеся наноструктуры в системе  $\text{Eu}/\text{Cu}_2\text{Se}/\text{SiO}_2$ , по данным МУРН, могут быть охарактеризованы как массовые фракталы, но при добавлении ионов европия величина размерности массовых фракталов заметно возрастает. Полученная информация об особенностях сложной структурной организации системы будет полезна для анализа ее оптических свойств, обусловленных возможным взаимным переносом энергии излучения между наночастицами и ионами РЗЭ.

Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований Республики Беларусь (2021–2025 гг.) «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограммы «Наноструктурные материалы, нанотехнологии, нанотехника (“Наноструктура”)».

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Kitai A.* Luminescent Materials and Applications. John Wiley & Sons, 2008. 277 p.
2. Luminescence. From Theory to Application / Ed. C. Ronda. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2008. 260 p.

3. *Lyu L., Cheong H., Ai X., Zhang W., Li J., Yang H., Lin J., Xing B.* // NPG Asia Materials. 2018. V. 10. P. 685.
4. *Zhu X., Zhang J., Liu J., Zhang Y.* // Adv. Sci. 2019. V. 6, P. 1901358.
5. *Eliseeva S. V., Bünzli J.-C. G.* // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 189.
6. *Qin X., Liu X., Huang W., Bettinelli M., Liu X.* // Chem. Rev. 2017. V. 117, P. 4488.
7. *Зак П. П., Лапина В. А., Павич Т. А., Трофимов А. В., Трофимова Н. Н., Цаплев Ю. Б.* // Успехи химии. 2017. Т. 86, № 9. С. 831.
8. *Bol A. A., van Beek R., Meijerink A.* // Chem. Mater. 2002 V. 14. P. 1121.
9. *Chen X. Y., Luo W. Q., Liu Y. H., Liu G. K.* // J. Rare Earths. 2007. V. 25. P. 515.
10. *Shrivastava R., Shrivastava S. C., Singh R. S., Singh A. K.* // Indian J. Phys. 2015. V. 89. P. 1153.
11. *Ashwini K., Pandurangappa C., Nagabhushana B. M.* // Phys. Scr. 2012. V. 85. P. 065706.
12. *Hu Q., Li Z., Tan Z., Song H., Ge C., Niu G., Han J., Tang J.* // Adv. Opt. Mater. 2017. V. 6. P. 1700864.
13. *Archana L. S., Rajendran D. N.* // Materials Today: Proc. 2021. V. 41, No. 3. P. 461.
14. *Горбачев В. В.* Полупроводниковые соединения  $A_2B^{IV}$ . М.: Металлургия, 1980. 99 с.
15. *Gurin V. S., Yumashev K. V., Prokoshin P. V., Zolotovskaya S. A., Alexeenko A. A.* // Proc. SPIE. 2002. V. 4808. P. 123.
16. *Malyarevich A. M., Yumashev K. V., Lipovskii A. A.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 081301-1.
17. *Малыревич А. М., Юмашев К. В.* Твердотельные просветляющиеся среды. Минск: БНТУ, 2008. 204 с.
18. *Zolotovskaya S. A., Savitski V. G., Prokoshin P. V., Yumashev K. V., Gurin V. S., Alexeenko A. A.* // J. Opt. Soc. Am. B. 2006. V. 23. P. 1268.
19. *Gurin V. S., Alexeenko A. A., Yumashev K. V., Prokoshin P. V., Zolotovskaya S. A., Zhaonerko G. A.* // Mater. Sci. Eng. C. 2003. V. 23. P. 1063.
20. *Yumashev K. V., Gurin V. S., Prokoshin P. V., Prokopenko V. B., Alexeenko A. A.* // Phys. Status Solidi B. 2001. V. 224. P. 815.
21. *Banfi G. P., Degiorgio V., Speit B.* // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. P. 6925.
22. *Ushakova E. V., Golubkov V. V., Litvin A. P., Parfenov P. S., Cherevkov S. A., Fedorov A. V., Baranov A. V.* // Opt. Eng. 2015. V. 55. P. 081302.
23. *Raghuwanshi V. S., Harizanov R., Haas S., Tatchev D., Gugov I., Dewhurst C., Rüssel C., Hoell A.* // J. Non. Cryst. Solids. 2014. V. 385. P. 24.
24. *Голубков В. В., Ким А. А., Никонов Н. В., Цехомский В. А., Ширшнев П. С.* // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38, № 5. С. 303.
25. *Hollamby M. J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 10565.
26. *Авдеев М. В., Аксёнов В. Л.* // УФН. 2010. Т. 180. С. 1009.
27. *Boué F.* Nanostructure Characterization Using Synchrotron Radiation and Neutrons // Nanotechnology in Agriculture and Food Science / Eds. M. A. V. Axelos, M. Van de Voorde. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2017. P. 87.
28. *Gurin V. S., Prokopenko V. B., Melnichenko I. M., Poddenezhny E. N., Alexeenko A. A., Yumashev K. V.* // J. Solgel Sci. Technol. 1998. V. 232/234. P. 162.

29. Gurin V. S., Prokopenko V. B., Alexeenko A. A., Wang S., Yumashev K. V., Prokoshin P. V. Sol-Gel Silica Glasses with Nanoparticles of Copper Selenide: Synthesis, Optics and Structure // Int. j. inorg. mater. 2001. V. 3. P. 493.
30. Gurin V. S., Alexeenko A. A., Zolotovskaya S. A., Yumashev K. V. // Mater. Sci. Eng. C. 2006. V. 26. P. 952.
31. Kuklin A. I., Islamov A. K., Gordeliy V. I. // Neutron News. 2005. V. 16, No. 3. P. 16–18.
32. Kuklin A. I., Soloviov D. V., Rogachev A. V., Utrobin P. K., Kovalev Yu. S., Balasoiu M., Ivankov O. I., Sirotnin A. P., Murugova T. N., Petukhova T. B., Gorshkova Yu. E., Erhan R. V., Kutuzov S. A., Soloviev A. G., Gordeliy V. I. // J. Phys. Conf. Ser. 2011. V. 291. P. 012013.
33. Alina G., Butler P., Cho J., Doucet M., Kienzle P. SasView for Small-Angle Scattering Analysis, 2016. <http://www.sasview.org>.
34. Beaucage G. // J. Appl. Crystallogr. 1995. V. 28. P. 717.
35. Beaucage G., Kammler H. K., Pratsinis S. E. // J. Appl. Crystallogr. 2004. V. 37. P. 523.
36. Кичанов С. Е., Исламов А. Х., Самойленко С. А., Козленко Д. П., Белушкин А. В., Гурин В. С., Шевченко Г. П., Трусова Е. Е., Булавин Л. А., Савенко Б. Н. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. Т. 2. С. 5.
37. Kichanov S. E., Gorshkova Yu. E., Rachkovskaya G. E., Kozlenko D. P., Zakharevich G. B., Savenko B. N. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 237. P. 121830.
38. Kichanov S. E., Kozlenko D. P., Gorshkova Y. E., Rachkovskaya G. E., Zakharevich G. B., Savenko B. N. // J. Nanopart. Res. 2018. V. 20. P. 54.
39. Teixeira J. // J. Appl. Crystallogr. 1988. V. 21. P. 581.
40. Schmidt P. W. // Modern Aspects of Small-Angle Scattering / Ed. H. Brumberger. Springer Science + Business Media, LLC, 1995. P. 1.
41. Schneider C. A., Rasband W. S., Eliceiri K. W. // Nat. Methods. 2012. V. 9, No. 7. P. 671–675.
42. Лудин П. А., Андреева К. К., Молочко В. А. Константы неорганических веществ. Справочник. М.: Изд-во «Дрофа», 2006. С. 104.
43. Gurin V. S., Alexeenko A. A., Kaparikha A. V. // Mater. Lett. 2011. P. 65. P. 2442.
44. Ferrari M., Campostrini R., Carturan G., Montagna M. // Philos. Mag. Part B. 1992. V. 65. P. 251.
45. Lukowiak A., Chiasera A., Chiappini A., Righini G. C., Ferrari M. // Handbook on Sol-Gel Science and Technology / Ed. L. Klein. Springer Int. Publ. AG. 2018. P. 1607.
46. Kozlenko D., Kichanov S., Lukin E., Savenko B. // Crystals. 2018. V. 8, No. 8. P. 331.

Получено 24 ноября 2021 г.

Редактор *М. И. Зарубина*

Подписано в печать 17.12.2021.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,75. Уч.-изд. л. 0,82. Тираж 205 экз. Заказ № 60327.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: [publish@jinr.ru](mailto:publish@jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)