

УДК 535.015:538.9

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

© 2022 г. А. В. Руткаускас<sup>a, \*</sup>, Ю. Е. Горшкова<sup>a, b</sup>, В. С. Гурин<sup>c, \*\*</sup>,  
С. Е. Кичанов<sup>a</sup>, Д. П. Козленко<sup>a</sup>, А. А. Алексеенко<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

<sup>b</sup>Казанский федеральный университет, Казань, 420008 Россия

<sup>c</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем  
Белорусского государственного университета, Минск, 220030 Беларусь

<sup>d</sup>Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого,  
Гомель, 246029 Беларусь

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

\*\*e-mail: gurin@bsu.by

Поступила в редакцию 16.01.2022 г.

После доработки 22.02.2022 г.

Принята к публикации 22.02.2022 г.

Силикатные золь-гель стекла с наночастицами  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , допированные европием, исследованы методом малоуглового рассеяния нейтронов и атомно-силовой микроскопии. На основании экспериментальных данных получены структурные характеристики наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и 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.

**Ключевые слова:** стекла, полупроводниковые наночастицы, золь-гель технология, малоугловое рассеяние нейтронов, атомно-силовая микроскопия.

**DOI:** 10.31857/S1028096022120251

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование оптических материалов, способных эффективно излучать световую энергию в заданной области спектра, — важная задача современной физики и химии люминофоров, требующая 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]. Наночастицы могут быть как эффективными поглотителями излучения за счет реализации разных физических механизмов (межзонного, экситонного, плазмонного и других), так и уникальными оптическими излучателями. Сюда относятся и квантовые точки в режиме конфайнмента, и другие 1D и 2D объекты, проявляющие режимы 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 излучение люминесцентных систем, содержащих полупроводниковые наночастицы разного химического состава и РЗЭ, за счет переноса поглощенной энергии светового излучения от полупроводника к РЗЭ изучали во многих работах [8–13]. Исследуемые композиционные материалы уникальны по нескольким причинам. Во-первых, наночастицы селенида меди в стеклах сложным образом поглощают свет — межзонные переходы резко увеличиваются при изменении стехиометрии наночасти-

цы  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  [14]. Во-вторых, появляется дополнительная полоса в ближнем ИК-диапазоне, которая относится либо к плазмонному резонансу вследствие высокой концентрации носителей, либо к электронным переходам с участием примесных уровней в результате 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 легирования компонентами различной химической природы, что оказывает 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, проявляемых различными оптическими центрами, и особенностей структуры стеклянной матрицы [15–20].

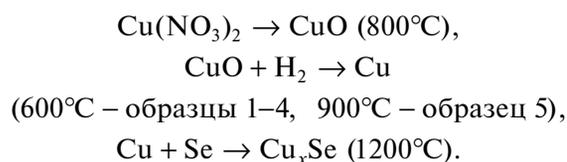
Известно, что люминесценция РЗЭ (например,  $\text{Eu}$ ) в присутствии наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$  существенно изменяется вследствие возможного переноса световой энергии между наночастицами и РЗЭ [15]. При добавлении примесей в виде РЗЭ структура композиционных стекол заметно осложняется, поскольку возникают различные варианты потенциальной локализации РЗЭ, но их низкая концентрация не дает возможность их детектировать дифракционными методами. В то же время детальное понимание влияния особенностей 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 результате, получаемых этим методом, интегрированы вклады всех компонентов системы и особенностей их структурной организации [21–24]. В наноструктурированных халькогенидах меди выражен плазмонный резонанс вследствие повышенной концентрации носителей заряда, возникающей за счет собственной нестехиометрии и дефектности. 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 было исследование структуры золь-гель стекол, содержащих наночастицы селенида меди и ионы европия, методом МУРН. В качестве комплексного метода привлечена атомно-силовая микроскопия (АСМ) для анализа состояния поверхности композиционных стекол.

## ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### *Синтез композиционных стекол*

Стекла, исследуемые в рамках настоящей работы, были получены по оригинальной золь-гель технологии, детально описанной в [28–30]. Методика основана на кислотном гидролизе тетраэтоксисилана с получением пористых ксерогелей, способных инкорпорировать жидкую фазу с прекурсорами (растворы солей,  $\text{Cu}$  и  $\text{Eu}$ ), которые являются носителями для проведения реакций формирования наноструктур желаемого химического состава. Далее проводится термическая трансформация  $\text{SiO}_2$ -ксерогеля в стекло, сопровождающаяся взаимодействием меди с селеном и стабилизирующей формирующихся наноструктурированных фаз в матрице стекла. Последовательность химических превращений при образовании  $\text{Cu}_x\text{Se}$  можно представить, как



Для исследований была получена серия стекол с концентрациями наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$  0.13–0.4 мас. % (относительно массы стекла) и  $\text{Eu}$  (оксида  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) 0.2–0.3 мас. % (табл. 1). Образец 5 отличается от остальных более высокой температурой 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 равновесное термодинамическое состояние восстановленной меди в виде локализованных в ксерогелях наночастиц. Ранее [29, 30] 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, с размерами 5–100 нм.

### *Малоугловое рассеяние нейтронов и анализ данных*

Эксперименты МУРН проводили на время-пролетном спектрометре ЮМО [31, 32] 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 до 0.25  $\text{\AA}^{-1}$ . Размер образца в нейтронном пучке не превышал 14 мм. Измерения проводили при комнатной температуре. Полученные данные МУРН корректировали с учетом пропускания, толщины образца и фона рассеяния подложкой и эталонным образцом. Кривые МУРН анализировали с помощью программного пакета SasView [33].

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

Образец	Концентрация Cu (соотношение Cu/SiO <sub>2</sub> )	Концентрация Eu (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

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, использовали апробированный на разных материалах сложного состава модельный подход на основе экспоненциально-степенного закона Бекожа [34, 35]. Такая модель может учесть изменения кривых рассеяния объектов достаточно широкого 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 структурного уровня, 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:

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

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 стеклянной матрицы, а также другие возможные особенности структурной организации частиц [36–38]. Следует отметить, что даже при отсутствии наночастиц в стеклянной 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 использовали 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]:

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

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

#### Атомно-силовая микроскопия

Для визуализации топологии поверхности стекол с наночастицами  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , легированных европием, использовали атомно-силовой микроскоп NTEGRA PRIMA производства компании NT-MDT Spectrum Instruments (Зеленоград, Россия). АСМ-изображения получали с помощью стандартного зонда NSG01 с радиусом кривизны 10 нм. Для анализа экспериментальных АСМ-изображений использовали программу 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.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые МУРН для исследуемой серии образцов и их аппроксимация.

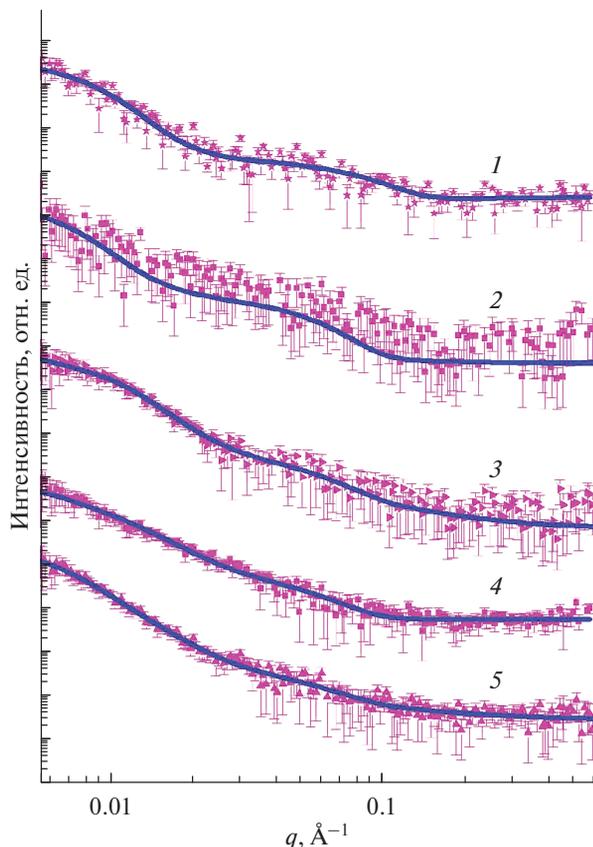


Рис. 1. Результаты измерений МУРН для серии исследуемых образцов, различающихся составом примесей: нумерация спектров соответствует нумерации образцов в табл. 1.

Полученные зависимости всех образцов схожи и не имеют выраженных максимумов, что типично для неупорядоченных систем и материалов с низкой концентрацией рассеивающих объектов. Можно отметить слабо выраженные особенности на первых двух кривых – области перегиба при  $q \sim 0.02\text{--}0.03 \text{ \AA}^{-1}$ . Небольшие изменения наклона, которые могут соответствовать изменениям фрактальной размерности рассеивающих объектов, наблюдаются во всех случаях. Таким образом, приблизительный качественный анализ свидетельствует об изменениях структуры стекол даже при незначительных вариациях их состава

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)

(табл. 1). В то же время только первый образец отличается от остальных отсутствием европия, но серия кривых на рис. 1 не указывает на существенные отличия кривой 1 от остальных. Следовательно, можно отметить более существенную роль наночастиц селенида меди в формировании картины рассеяния по сравнению с легированием европием. Все зависимости интенсивности МУРН были аппроксимированы с помощью уравнений (1) и (2) в рамках предположения о рассеянии наночастицами  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , флуктуациях 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  $R_{g2}$  порядка 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 в структуре матрицы стекла, т.е. с его изменениями. 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  $R_{g2}$ . В случае высоких концентраций европия  $R_{g1}$  больше, в то время как величины  $R_{g2}$  практически не зависят от его концентрации. Такая ситуация соответствует тому, что  $R_{g2}$  относится к наночастицам  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , которые мало реагируют на наличие 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 исходных стеклах формируются наночастицы селенида меди диаметром около 57 нм, а в образцах, легированных европием, – около 90 нм ( $D = 2(5/3)^{1/2}R_g$  для сфер). И прибли-

зительно на порядок большего размера образуются области с РЗЭ вокруг частиц. Такое воздействие наночастиц на стекло несколько неожиданно и другими методами не наблюдалось. Данные МУРН согласуются с полученными ранее данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 2). 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 вследствие присутствия европия в низкой концентрации достаточно неожиданный и требует подтверждения другими методами.

Анализ фрактальной размерности структуры образцов, полученной в результате аппроксимации данных МУРН по формуле (3) по определению наклона участков кривых, представлен в табл. 3. Несколько разных значений 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) неоднородны. Примечательно, что величины фрактальной размерности для рассеивающих объектов меньшего масштаба – наночастиц селенида меди – довольно низкие – 1.1–2.0, они 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 объектов 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 требуется детальное исследование концентрационной зависимости примесей для серии однотипных образцов.

При обсуждении влияния легирования европием на структуру материалов следует иметь в виду, что информация о состоянии европия в этих стеклах не проясняется также в результате дифракционных исследований на нейтронном дифрактометре ДН-6 [46], поскольку не обнаруживаются кристаллические фазы. Поэтому можно предположить, что Eu в виде оксида  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  распределен в объеме стекла, но в областях, близких к локализованным наночастицам селенида меди, к флуктуациям плотности стекла могут добавляться флуктуации распределения европия в нем.

На рис. 3 в качестве примера представлено АСМ-изображение образца 1. Видно, что на по-

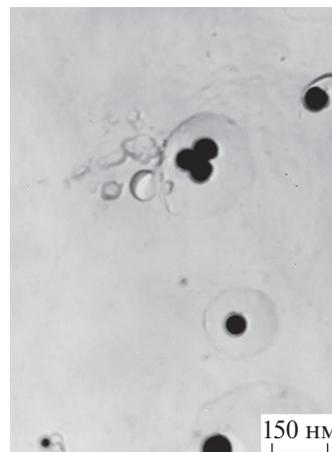


Рис. 2. Пример ПЭМ-изображения наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , локализованных в стеклянной матрице. Вокруг полупроводниковых частиц наблюдаются зоны изменений плотности стеклянного материала.

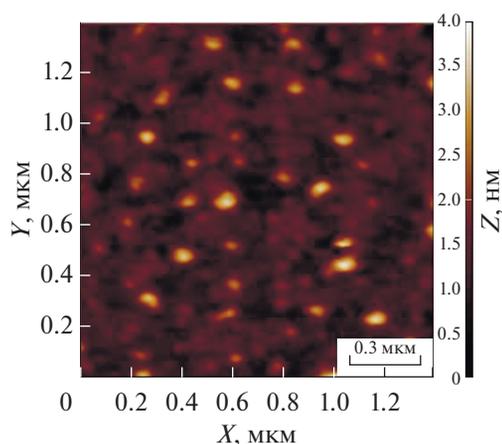


Рис. 3. АСМ-изображение образца 1. Вариация яркости изображения соответствует изменению топологии поверхности стекла. Представлены линейные и глубинные размерные шкалы. Рассчитанная поверхностная концентрация частиц, наблюдаемых в АСМ, составляет  $\sim 2 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ .

верхности находятся частицы разного размера до 100 нм. Подобные изображения других образцов анализировали с помощью стандартных процедур сегментации изображений и получали средние размеры полупроводниковых наночастиц, полагая в первом приближении, что их форма близка к сферической. Можно видеть, что по порядку

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)

это соответствует данным МУРН (табл. 2, диаметр частиц  $\sim 2(5/3)^{1/2}R_g$ ). Оба метода подтверждают формирование структурных элементов указанного размерного диапазона, 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 ( $R_{g1}$ ), на АСМ-изображениях труднее идентифицировать. Они, вероятно, образуются в результате изменений плотности стеклянной матрицы и не создают существенных искажений рельефа поверхности, которые можно выявить методом АСМ.

### 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 размером 50–90 нм и существенно изменяется структура матрицы стекла, окружающей частицу. 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 европий локализован 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 их размерность заметно возрастает. Полученная информация об особенностях сложной структурной организации системы будет полезна для анализа ее оптических свойств, обусловленных возможным переносом энергии излучения между наночастицами и ионами РЗЭ.

### БЛАГОДАРНОСТИ

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

**Конфликт интересов:** авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Luminescent Materials and Applications / Ed. Kitai A. John Wiley & Sons, 2008.
- Luminescence. From Theory to Application / Ed. Ronda C. Weinheim: Wiley–VCH Verlag, 2008.
- Lyu L., Cheong H., Ai X., Zhang W., Li J., Yang H-H., Lin J., Xing B. // NPG Asia Mater. 2018. V. 10. P. 685. <https://doi.org/10.1038/s41427-018-0065-y>
- Zhu X., Zhang J., Liu J., Zhang Y. // Adv. Sci. 2019. V. 6. P. 1901358. <https://doi.org/10.1002/advs.201901358>
- Eliseeva S.V., Bünzli J-C.G. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 189. <https://doi.org/10.1039/B905604C>
- Qin X., Liu X., Huang W., Bettinelli M., Liu X. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 4488. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00691>
- 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. <https://doi.org/10.1070/RCR4735>
- Bol A.A., van Beek R., Meijerink A. // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 3. P. 1121. <https://doi.org/10.1021/cm011195s>
- Chen X.Y., Luo W.Q., Liu Y.H., Liu G.K. // J. Rare Earths. 2007. V. 25. P. 515. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60555-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60555-9)
- Shrivastava R., Shrivastava S.C., Singh R. S., Singh A.K. // Indian J. Phys. 2015. V. 89. P. 1153. <https://doi.org/10.1007/s12648-015-0694-8>
- Ashwini K., Pandurangappa C., Nagabhushana B.M. // Phys. Scr. 2012. V. 85. P. 065706. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/85/06/065706>
- Hu Q., Li Z., Tan Z., Song H., Ge C., Niu G., Han J., Tang J. // Adv. Opt. Mater. 2017. V. 6. P. 1700864. <https://doi.org/10.1002/adom.201700864>
- Archana L.S., Rajendran D.N. // Mater. Today: Proc. 2021. V. 41. № 3. P. 461. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.227>
- Горбачев В.В. // Полупроводниковые соединения  $A_2B^{IV}$ . М.: Металлургия, 1980. С. 99.
- Gurin V.S., Yumashev K.V., Prokoshin P.V., Zolotovskaya S.A., Alexeenko A.A. // Proc. SPIE. 2002. V. 4808. P. 123. <https://doi.org/10.1117/12.451977>
- Malyarevich A.M., Yumashev K., Lipovskii A.A. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 081301. <https://doi.org/10.1063/1.2905320>
- Малыаревич А.М., Юмашев К.В. Твердотельные просветляющиеся среды. Минск: БНТУ, 2008. 204 с.
- 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. № 7. P. 1268. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.23.001268>
- Gurin V.S., Alexeenko A.A., Yumashev K.V., Prokoshin P.V., Zolotovskaya S.A., Zhavnerko G.A. // Mater. Sci. Eng. C. 2003. V. 23. P. 1063. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2003.09.073>
- Yumashev K.V., Gurin V.S., Prokoshin P.V., Prokopenko V.B., Alexeenko A.A. // Phys. Stat. Sol. B. 2001. V. 224. P. 815. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(200104\)224:3<815::AID-PSSB815>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(200104)224:3<815::AID-PSSB815>3.0.CO;2-H)
- Banfi G.P., Degiorgio V., Speit B. // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. P. 6925. <https://doi.org/10.1063/1.355067>
- 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. № 8. P. 081302. <https://doi.org/10.1117/1.OE.55.8.081302>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.10.007>

25. Golubkov V.V., Kim A.A., Nikonov N.V., Tsekhomskii V.A., Shirshnev P.S. // *Glass Phys. Chem.* 2012. V. 38. № 3. P. 259. <https://doi.org/10.1134/S1087659612030042>
26. Hollamby M.J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 10565. <https://doi.org/10.1039/C3CP44710C>
27. Авдеев М.В., Аксенов В.Л. // *УФН.* 2010. Т. 180. № 10. С. 1009. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0180.201010a.1009>
28. Boue F. // *Nanostructure Characterization Using Synchrotron Radiation and Neutrons // Nanotechnology in Agriculture and Food Science / Ed. Axelos M.A.V., Van de Voorde M. Weinheim: Wiley–VCH Verlag, 2017. P. 87.*
29. Gurin V.S., Prokopenko V.B., Melnichenko I.M., Poddenezhny E.N., Alexeenko A.A., Yumashev K.V. // *J. Sol-gel Sci. Technol.* 1998. V. 232/234. P. 162. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00461-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00461-X)
30. Gurin V.S., Prokopenko V.B., Alexeenko A.A., Wang S., Yumashev K.V., Prokoshin P.V. // *Int. J. Inorg. Mater.* 2001. V. 3. № 3. P. 493. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00061-7](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00061-7)
31. Gurin V.S., Alexeenko A.A., Zolotovskaya S.A., Yumashev K.V. // *Mater. Sci. Eng. C.* 2006. V. 26. P. 952. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.09.021>
32. Kuklin A.I., Islamov A.K., Gordeliy V.I. // *Neutron News.* 2005. V. 16. № 3. P. 16. <https://doi.org/10.1080/10448630500454361>
33. Kuklin A.I., Soloviov D.V., Rogachev A.V., Utrobin P.K., Kovalev Yu.S., Balasoiu M., Ivankov O.I., Sirotin 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. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/291/1/012013>
34. Alina G., Butler P., Cho J., Doucet M., Kienzle P. *SasView for Small-Angle Scattering Analysis.* 2016. <https://www.sasview.org>
35. Beaucage G. // *J. Appl. Crystallogr.* 1995. V. 28. P. 717. <https://doi.org/10.1107/S0021889895005292>
36. Beaucage G., Kammler H.K., Pratsinis S.E. // *J. Appl. Crystallogr.* 2004. V. 37. P. 523. <https://doi.org/10.1107/S0021889804008969>
37. Кичанов С.Е., Исламов А.Х., Самойленко С.А., Козленко Д.П., Бедушкин А.В., Гурин В.С., Шевченко Г.П., Трусова Е.Е., Булавин Л.А., Савенко Б.Н. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2014. Т. 5. № 2. С. 5. <https://doi.org/10.7868/S0207352814020103>
38. 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. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121830>
39. Kichanov S.E., Kozlenko D.P., Gorshkova Yu.E., Rachkovskaya G.E., Zakharevich G.B., Savenko B.N. // *J. Nanopart. Res.* 2018. V. 20. P. 54. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121830>
40. Teixeira J. // *J. Appl. Crystallogr.* 1988. V. 21. P. 581. <https://doi.org/10.1107/S00218898801163X>
41. Schmidt P.W. // *Modern Aspects of Small-Angle Scattering / Ed. Brumberger H. Springer Science–Business Media, 1995. P. 1.*
42. Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W. // *Nat. Methods.* 2012. V. 9. № 7. P. 671. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>
43. Лидин Р.А., Андреева К.К., Молочко В.А. // *Константы неорганических веществ. Справочник. М.: Дрофа, 2006. С. 104.*
44. Gurin V.S., Alexeenko A.A., Kaparikha A.V. // *Mater. Lett.* 2011. V. 65. P. 2442. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.04.098>
45. Ferrari M., Camprostrini R., Carturan G., Montagna M. // *Phil. Magazine. B.* 1992. V. 65. P. 251. [10.1080/13642819208217900](https://doi.org/10.1080/13642819208217900)
46. Lukowiak A., Chiasera A., Chiappini A., Righini G.C., Ferrari M. // *Handbook on Sol-Gel Science and Technology / Ed. Klein L. et al. Springer, 2018. P. 1607.*
47. Kozlenko D., Kichanov S., Lukin E., Savenko B. // *Crystals.* 2018. V. 8. № 8. P. 331. <https://doi.org/10.3390/cryst8080331>

## Study of Silicate Sol-Gel Glasses Doped with Cu<sub>2</sub>Se and Eu Nanoparticles Small-Angle Neutron Scattering and Atomic Force Microscopy

A. V. Rutkauskas<sup>1, \*</sup>, Yu. E. Gorshkova<sup>1, 2</sup>, V. S. Gurin<sup>3, \*\*</sup>, S. E. Kichanov<sup>1</sup>,  
D. P. Kozlenko<sup>1</sup>, A. A. Alexeenko<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

<sup>2</sup>Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

<sup>3</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, 220030 Belarus

<sup>4</sup>Sukhoi State Technical University of Gomel, Gomel, 246029 Belarus

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

\*\*e-mail: gurin@bsu.by

Europium-doped silicate sol-gel glasses with Cu<sub>2</sub>Se nanoparticles were studied by small-angle neutron scattering and atomic force microscopy. Based on the experimental data, the structural characteristics of both Cu<sub>2</sub>Se nanoparticles and density fluctuation areas of the glass matrix were obtained. A change in the Eu concentration was found to have almost no effect on the morphology and size of Cu<sub>2</sub>Se nanoparticles. However, local changes were observed in the structure of glass density heterogeneities. Possible structural mechanisms for the formation of such composite nanomaterials of complex composition are discussed.

**Keywords:** glasses, semiconductor nanoparticles, sol-gel technologies, small-angle neutron scattering, atomic force microscopy.