

УДК 546.28; 535.8

**И.И. Ганина, Ю.Н. Велихов, В.К. Клочков, Ю.В. Малюкин**

Институт сцинтилляционных материалов  
НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины  
пр-т Ленина, 60, г. Харьков, 61001, Украина

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-SiO<sub>2</sub>-МАТРИЦЫ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

**Ключевые слова:** золь-гель-матрица, наночастицы, редкоземельные ионы, спектры люминесценции

*С использованием модифицированного золь-гель-метода получены чистые и легированные различными соединениями SiO<sub>2</sub>-матрицы, обладающие хорошими оптическими и механическими свойствами. Введение добавок осуществлялось как на стадии синтеза (Re-ионы, где Re — Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, коллоиды, содержащие наночастицы CePO<sub>4</sub>:Tb, LaPO<sub>4</sub>:Eu), так и путем пропитки матриц растворами красителей (родамин 6G, нильский голубой). Изучены люминесцентные свойства легированных образцов.*

### Введение

Неорганические материалы, содержащие редкоземельные элементы, являются эффективными люминофорами и сцинтилляторами как в порошкообразном виде, так и в составе пленочных и монокристаллических и аморфных матриц [1]. Оксидные стеклокерамические (ксерогель-, золь-гель-, SiO<sub>2</sub>-) матрицы, содержащие микро- или наночастицы соединений редкоземельных элементов, являются перспективной средой для создания трехмерных дисплеев и суперлюминесцирующих материалов, обладающих высокой химической стабильностью и механической прочностью [2].

В последние годы значительно возрос интерес к неорганическим золь-гель-матрицам с внедренными в них органическими люминофорами как к основе для создания материалов для твердотельных лазеров [3–5]. Однако основными недостатками известных материалов на основе золь-гель-матриц являются их низкая фотостабильность и химическая стойкость. Кроме того, использование различных наполнителей для золь-гель-матриц может отрицательно сказываться на их механических и оптических характеристиках.

Целью данной работы является разработка метода получения фотостабильных люминесцентных твердотельных аморфных материалов на основе золь-гель-SiO<sub>2</sub>-матриц с внедренными в их структуру органическими красителями, неорганическими солями и наночастицами на основе активированных диэлектрических нанокристаллов.

© И.И. ГАНИНА, Ю.Н. ВЕЛИХОВ,  
В.К. КЛОЧКОВ, Ю.В. МАЛЮКИН, 2009

## Материалы и методы

Синтез матриц осуществлялся с использованием золь-гель-метода [6], который был модифицирован нами для решения цели, поставленной в данной работе. Гидролиз выбранного в качестве прекурсора тетраметоксисилана (ТМОС) проводился в водно-метанольном растворе с использованием соляной или азотной кислоты как катализатора. Введение неорганических легирующих компонентов в матрицу осуществлялось как с использованием водных растворов нитратов редкоземельных элементов  $\text{Re}(\text{NO}_3)_3$ , где  $\text{Re} = \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ , так и в виде водных коллоидных растворов нанокристаллов ортофосфата церия, допированного тербием  $\text{CePO}_4:\text{Tb}$  (20 мол.%), и лантана, допированного европием  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$  (20 мол.%). При этом размеры частиц фосфатов составляли  $\sim 2$  нм. Концентрации Re во всех случаях были одинаковы. При использовании в качестве наполнителей органических красителей применялись метанольные растворы родамина 6G (Rh6G) и нильского голубого (NB).

Особо следует остановиться на способах введения легирующих добавок в матрицу. Экспериментально было установлено, что наилучшим условием для достижения гомогенного распределения неорганических компонентов в золь-

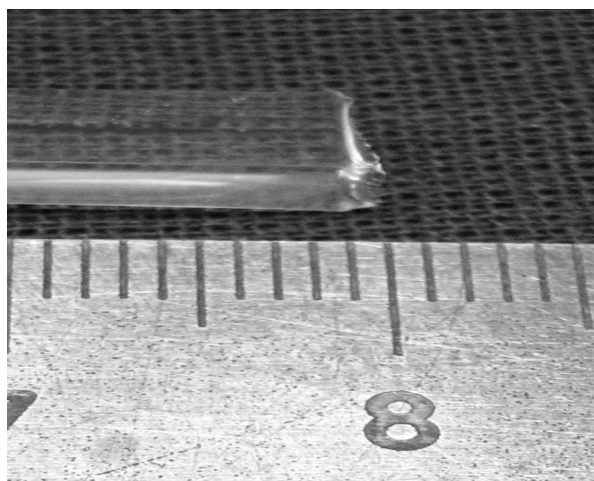


Рис. 1. Образец  $\text{SiO}_2$ -матрицы

гель-матрице является введение легирующих добавок в момент проведения гидролиза ТМОС.

Водные растворы солей лантаноидов и коллоидные растворы активированных наночастиц вводились на этапе гидролиза ТМОС. Причем во избежание фазового разделения [7] концентрации добавок не превышали 3,0 мас. %.

После тщательного перемешивания реакционной смеси с наполнителем проводились литые в пластиковые контейнеры различного размера и формы, а также их герметизация. Процесс гелеобразования занимал от 20 до 24 ч. Созревание и сушка осуществлялись при температуре  $40\text{--}50$  °C в течение 2–4 недель в зависимости от исходного объема образца. Отжиг высушенных образцов осуществлялся при температуре  $750\text{--}900$  °C как на воздухе, так и в вакууме в зависимости от легирующих компонентов (в случае введения в матрицу красителей последняя операция не проводилась). В процессе сушки и отжига образцов потеря массы составила  $\sim 85\%$ . Полученные нами  $\text{SiO}_2$ -матрицы представляют собой высокопористый материал ( $\sim 50\%$ ) с размерами преимущественно сквозных пор  $\sim 10$  нм [8] (рис. 1). Плотность материала находилась в пределах  $0,9844\text{--}1,3050$  г/см<sup>3</sup> в

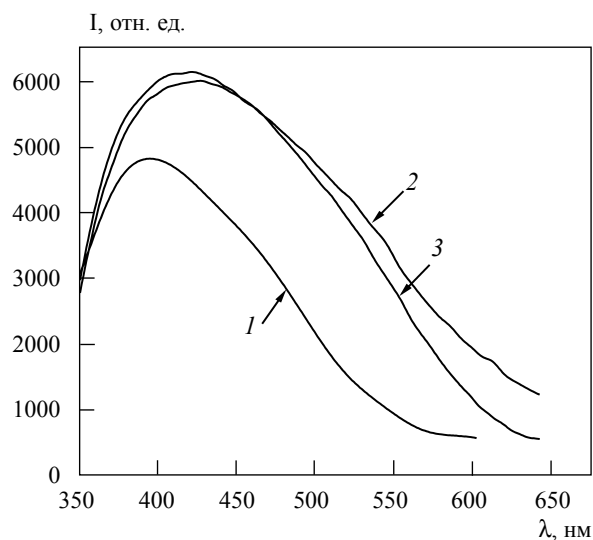
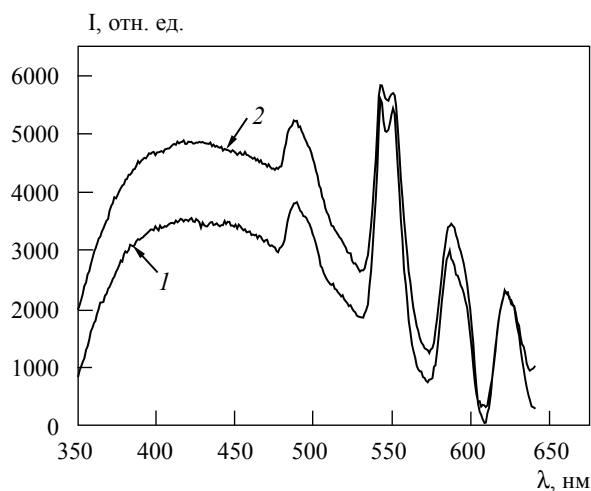
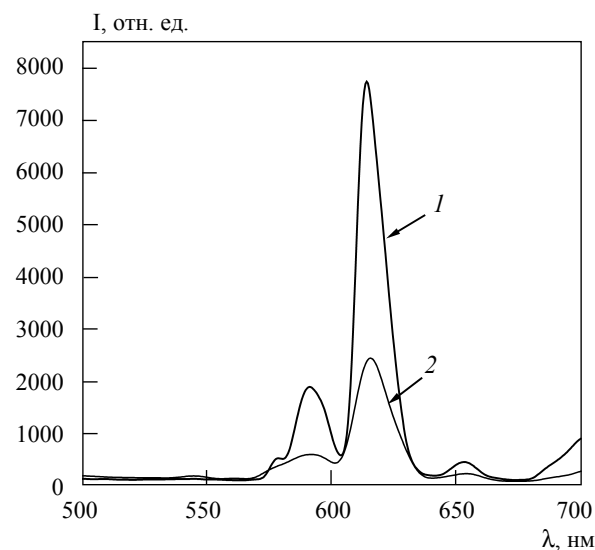


Рис. 2. Спектры люминесценции матрицы, допированной ионами  $\text{Ce}^{3+}$ : 1 — 0,01 мас. %, 2 — 0,1 мас. %, 3 — 0,5 мас. %;  $\lambda_{\text{exc}} = 325$  нм



**Рис. 3.** Спектры люминесценции допированной Ce:Tb-матрицы: 1 — с коллоидным раствором  $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ , 2 — с ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ ;  $\lambda_{\text{exc}} = 325$  нм



**Рис. 4.** Спектры люминесценции допированной La:Eu-матрицы: 1 — с коллоидным раствором  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , 2 — с ионами  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ ;  $\lambda_{\text{exc}} = 395$  нм

зависимости от условий термообработки, что хорошо согласуется с литературными источниками [9].

Рентгеноструктурный анализ показал, что  $\text{SiO}_2$ -матрица, получаемая таким способом, имеет аморфную структуру. Полученные образцы с размерами  $5 \times 5 \times 18$  мм использовались для дальнейших измерений без дополнительной обработки.

Для внедрения красителей был использован метод пропитки отоженных  $\text{SiO}_2$ -матриц соответствующими растворами красителей. Образцы выдерживались в растворах красителей в течение 24 ч, затем высушивались при температуре  $40\text{--}50$  °C в течение 12 ч. После сушки масса  $\text{SiO}_2$ -матрицы увеличивалась на  $\sim 12\%$  с равномерным объемным окрашиванием матрицы за счет адсорбции молекул красителей на границе раздела фаз внутри пор.

Микротвердость матриц как одна из наиболее важных механических характеристик определялась с использованием алмазной пирамидки Виккерса; при внешней нагрузке  $0,1$  кг среднее значение микротвердости составило  $170$  кг/мм<sup>2</sup>. Введение неорганических солей и коллоидных частиц не снижало значение микротвердости. Приводимые в лите-

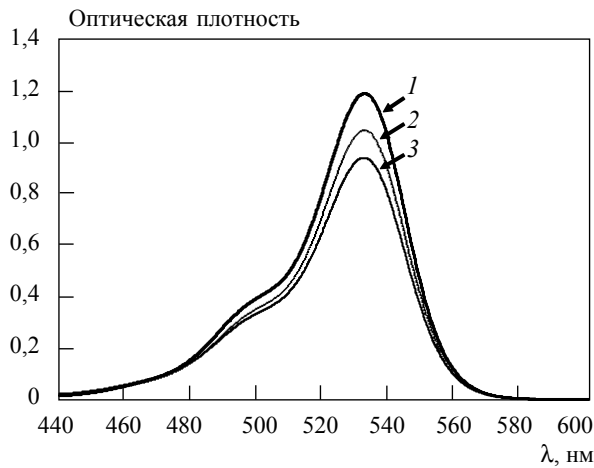
ратуре данные демонстрируют более низкие значения — до  $85$  кг/мм<sup>2</sup> [4].

Для возбуждения спектров люминесценции образцов, содержащих наночастицы  $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ , нитрат церия, смесь нитратов церия и тербия, использовался He-Cd лазер ( $\lambda = 325$  нм), возбуждение люминесценции образцов, содержащих наночастицы  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  и смесь нитратов La и Eu, проводилось с использованием ксеноновой лампы с монохроматором ( $\lambda = 395$  нм).

## Результаты и их обсуждение

Спектры люминесценции исследуемых материалов представлены на рис. 2–4.

В спектре матрицы, активированной ионами церия (рис. 2), наблюдается широкая бесструктурная полоса люминесценции, соответствующая  $5d\text{--}4f_n$ -переходам ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . При концентрациях ионов  $\text{Ce}^{3+}$  выше  $0,1$  мас.% характер спектра и интенсивность люминесценции остаются практически неизменными. Эта же полоса имеет место и в случае введения в матрицу нанокристаллов  $n\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$  и нитратов церия, тербия (рис. 3). При этом на фоне



**Рис. 5.** Деструкция в этиленгликоле Rh6G в условиях ультрафиолетового облучения: 1 — до облучения, 2 — после 10 мин облучения, 3 — после 30 мин облучения

широкой полосы люминесценции церия проявляются пики в длинноволновой области, соответствующие переходам  $5d_4-7f_n$  ионов  $Tb^{3+}$ . В спектрах люминесценции образцов, содержащих в качестве активатора  $Eu^{3+}$ , наблюдаются характерные  $5d_0-7f_n$ -переходы (рис. 4). Причем интенсивность люминесценции образцов, легированных наночастицами  $nLaPO_4:Eu^{3+}$ , значительно превышает интенсивность люминесценции матриц, легированных смесью солей лантана и европия, хотя концентрации лантаноидов в обоих случаях равны.

Для определения относительной фотостабильности  $SiO_2$ -матрицы, пропитанной Rh6G, был использован мощный источник света в ультрафиолетовом и видимом диапазоне — ртутная лампа ДРШ-250-3. В качестве контроля использован раствор Rh6G в этиленгликоле. Образцы пропитанной матрицы и кварцевая кювета с контрольным образцом имели одинаковую толщину и располагались на расстоянии 10 см от источника света. Фотостабильность контролировалась по изменению спектров поглощения красителя ( $\lambda_{max}$ ) во времени. В первые 10 мин ультрафиолетового облучения наблюдалась постепенная деструкция красителя в обоих образцах, о чем свидетельствует снижение значения

оптической плотности в спектрах поглощения. Однако при дальнейшем облучении в течение 20 мин в образце с  $SiO_2$ -матрицей не наблюдалось снижения оптической плотности красителя, в то же время в контрольном образце продолжалось постепенное снижение  $\lambda_{max}$  (рис. 5), что свидетельствует о сохранении тенденции к деструкции красителя в сольватном окружении. Хотя нами был выбран нестандартный метод определения фотостабильности, сравнительный анализ показал, что раствор Rh6G в этиленгликоле, используемый в качестве люминесцирующей добавки для лазеров на красителях [10], менее стабилен, чем краситель, помещенный в  $SiO_2$ -матрицу.

### Закключение

Таким образом, в результате проведенных исследований было показано, что введение на стадии синтеза  $SiO_2$ -матрицы неорганических люминесцирующих добавок в виде как солей редкоземельных элементов, так и фосфатных наночастиц позволяет получать прозрачные люминесцирующие материалы с гомогенным распределением легирующих добавок, причем механические свойства образцов остаются неизменными. Применение легирующих люминесцентных наноматериалов на примере  $nLaPO_4:Eu^{3+}$  позволяет получать материалы с улучшенными оптическими характеристиками.

Внедренные в  $SiO_2$ -матрицу органические красители обладают лучшей фотостабильностью, чем их жидкие растворы.

Результаты проведенных исследований могут найти практическое применение для получения новых фотостабильных оптических материалов.

Із використанням модифікованого золь-гель-методу отримано чисті та леговані різними сполуками  $SiO_2$ -матриці з хорошими оптичними й механічними властивостями. Введення добавок здійснювалося як на стадії синтезу (Re-іони, де Re —  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ , колоїди, що містили наночастинки  $CePO_4:Tb$ ,  $LaPO_4:Eu$ ), так і шляхом просочення матриць розчинами барвників (родамін 6G, нільський блакитний). Вивчено люмінесцентні властивості легованих зразків.

**Ключові слова:** золь-гель-матриця, наночастинки, рідкісноземельні іони, спектри люмінесценції

Using modified sol-gel method pure  $\text{SiO}_2$ -matrixes and those doped with various compounds have been synthesized. The obtained matrixes are found to possess good optical and mechanical properties. The additive were introduced into the matrixes in two ways: at the stage of synthesis (Re-ions, where Re —  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ , nanoparticles  $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ ,  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ ) and by the impregnation of synthesized matrixes with solutions of dyes (Rhodamine 6G, Nile blue). Luminescent properties of the doped samples have been studied.

**Key words:** sol-gel matrix, nanoparticles, rare-earth ions, luminescent properties

1. Rao R.P. Growth and characterization of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  phosphor films by sol-gel process // Solid State Com. — 1996. — № 99. — P. 439–443.
2. Dejneka M.J. The luminescence and structure of novel transparent oxyfluorid glass-ceramics // J. Non.-Cryst. Sol. — 1998. — № 239. — P. 149–155.
3. Спектрально-люмінесцентные и генерационные характеристики лазерных красителей в силикатных гель-матрицах и тонких гель-пленках / Шапошников А.А., Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н. и др. // Квантовая электроника. — 2004. — № 34. — С. 715–721.
5. Lam K.S., Zhu X.-L., Lo D. Single longitudinal mode lasing of coumarin-doped sol-gel silica laser // Appl. Phys. B. — 1999. — № 68. — P. 1151–1153.
6. Hu L., Jiang Zh. Laser action in Rhodamin 6G doped titania-containing ormosils // Optics Communications. — 1998. — № 148. — P. 275–280.
7. Optical centers of cerium in silica glasses obtained by the sol-gel process / Malashkevich G.E., Poddenezhny E.N., Melnichenko I.M. et al. // J. Non.-Cryst. Sol. — 1995. — № 188. — P. 107–117.
8. Rahn M.D., King T.A. Comparison of laser performance of dye molecules in sol-gel, polycom, ormosil, and poly (methyl methacrylate) host media // Appl. Optics. — 1995. — № 34. — P. 8260–8271.
9. Efficiency and photostability of dye-doped solid-state lasers in different hosts / Yariv E., Schultheiss S., Saraidarov T. et al. // Optical Materials. — 2001. — № 16. — P. 29–38.
10. Жидкостные теплоносители для лазеров / Подгаецкий В.М., Волынкин В.М., Комлев И.В., Резниченко А.В. // Прикладная физика. — 2003. — № 1. — С. 123–128.