

НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Подденежный Е.Н.¹, Бойко А.А.¹, Стоцкая О.А.¹, Чижик С.А.²

¹УО «Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого», 246746, г.Гомель, пр-т Октября 48, Беларусь

²ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова НАН Б», 220072, г.Минск, ул.П.Бровки, 15, Беларусь

В последнее десятилетие люминесцентные свойства Eu^{3+} привлекают значительное внимание исследователей в связи с тем, что материалы с этим ионом дают интенсивное излучение в красной области спектра при возбуждении УФ-радиацией.

Неорганические материалы, содержащие ионы Eu^{3+} являются эффективными люминофорами и сцинтилляторами как в порошкообразном виде, так и в составе пленочных и монокристаллических матриц (кристаллических и аморфных) [1]. Такие аспекты, как влияние на эффективность люминесценции кристаллической структуры материала матрицы [2], солегирующих элементов, эффекты кластеризации ионов Eu^{3+} , поведение активных излучательных центров в стеклообразных средах, влияние температуры продолжают интенсивно изучаться [3, 4].

Разработан модифицированный золь-гель процесс получения кремнеземных матриц, включающий в себя следующие последовательные стадии: диспергирование аэросилов А-380, Т30 в дистиллированной воде с использованием ультразвуковой активации, центробежное сепарирование с целью удаления пылевидных включений, грита и кристаллических частиц, формирование коллоидной системы (рН=4,8 А-380, рН=5,6 Т30), дестабилизация с помощью аммиака при рН=8,0, литье в пластиковые формы, гелеобразование, сушка и стеклование. Для введения легирующих компонент – оксидов европия и церия были использованы пирогенные кремнеземы (аэросилы), модифицированные наночастицами оксидов европия и церия в соотношении 1:24 к чистому аэросилу. Термообработка матриц проводится в воздушной среде при температуре 600-800°C-1200°C в течение 1-2 час. Технологическая схема доработанного золь-гель процесса получения оптических материалов, содержащих наноразмерные частицы оксидов РЗЭ приведена на рис. 1.

Для определения физико-химических процессов, проходящих при термообработке, а также определения параметров пористости, была приготовлена серия образцов с различной степенью диспергирования аэросила в коллоиде с использованием УЗ-активации, с наличием и без центробежной сепарации.

ДТА и ТГА, проведенные на образцах ксерогелей, подвергнутых сушке при температуре 30-40°C в течение 3 суток с помощью дериватографа К1500D (Венгрия) в интервале 20–1400°C продемонстрировали наличие нескольких пиков, соответствующих эндо- и экзотермическим эффектам. Наблюдаются три пика (120, 290 и 450°C). Первый пик в области 120°C (эндотермический эффект) соответствует интенсивному испарению воды, экзоэффект в области 250–400°C связан, по-видимому, с началом процесса поликонденсации, а в области более высоких температур стадии десорбции воды и явлений поликонденсации накладываются друг на друга, и процесс проходит с поглощением тепла.

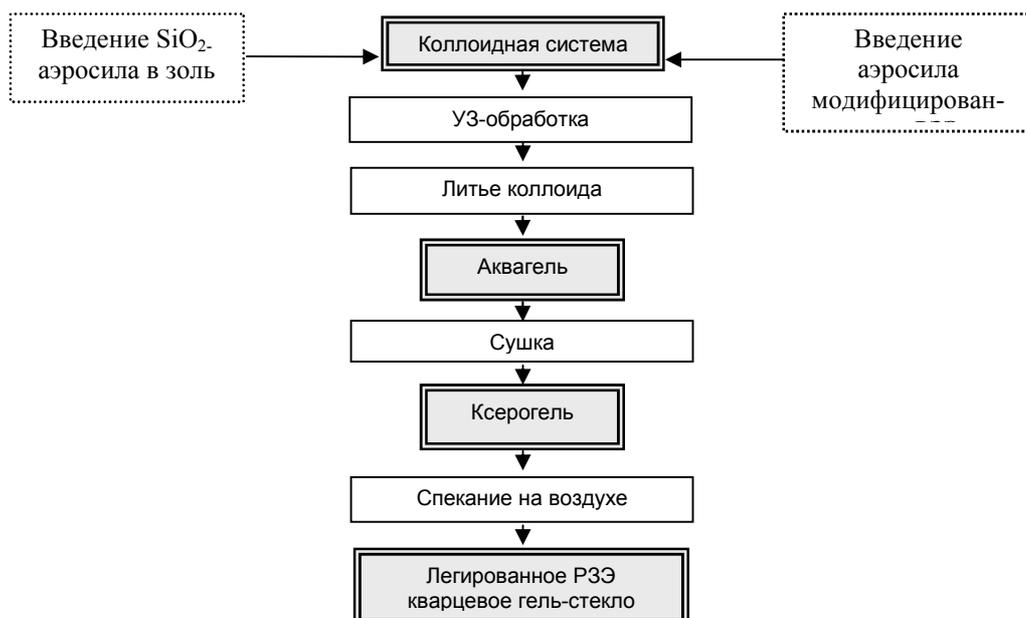


Рис. 1. Доработанная схема золь-гель процесса получения оптических материалов, содержащих наноразмерные частицы оксидов РЗЭ

Удельная поверхность образцов была определена методом тепловой десорбции аргона (ГОСТ 23401-90) на образцах объемных ксерогелей – матриц, сформированных из коллоидов, полученных с применением центробежного сепарирования и без центрифугирования (таблица). Из таблицы видно, что применение центробежной сепарации приводит к увеличению удельной поверхности матриц примерно на $50 \text{ м}^2/\text{г}$, это характерно, как для аэросила А-380, так и для аэросила Т30.

Таблица

Образец	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$		$S_{\text{уд}}, \text{ (среднее значение)}, \text{ м}^2/\text{г}$
А-380, УЗ 3 ч., ЦФ 1 ч., рН=7,1	299	289	294
А-380, УЗ 3 ч., рН=7,9	241	251	246
Т30, УЗ 3 ч., рН=8,0	243	236	240

Изучение ИК-спектров стеклообразного диоксида кремния, полученного при консолидации пористых матриц при температуре $1150\text{-}1200^\circ\text{C}$, показало наличие в их составе связанной воды в виде гидроксильных групп, находящихся на поверхности открытых пор.

Из рассмотрения ИК-спектров в области пиков поглощения ОН-групп ($2,7 \text{ мкм}$) для образцов, полученных по модифицированному золь-гель процессу с использованием ТЭОС и без него, видно, что матрицы нового типа содержат гидроксильные группы на уровне $100\text{-}150 \text{ ppm}$, а традиционные – до 2500 ppm , что затрудняет использование последних в оптических, люминесцентных и лазерных устройствах. Кремнеземные матрицы, полученные без использования ТЭОС перспективны для изготовления люминесцирующих нанокомпозитов с РЗЭ и изготовления волоконно-оптических устройств.

С использованием модифицированных аэросилов были получены оптические материалы, содержащие наночастицы Eu_2O_3 , на которых были изучены спектрально-люминесцентные характеристики. Измерение интенсивности люминесценции проводили при возбуждении ртутной лампой с длиной волны 394 нм . Изучена люминесценция,

вызываемая переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (614 нм). Установлена зависимость интенсивности пика люминесценции ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ от размеров частиц (рис. 2). Была отмечена интенсивная люминесценция синтезированного материала в области 614 нм, что соответствует известным литературным данным по спектрально-оптическим свойствам материалов, легированных ионами Eu^{3+} [5, 6].

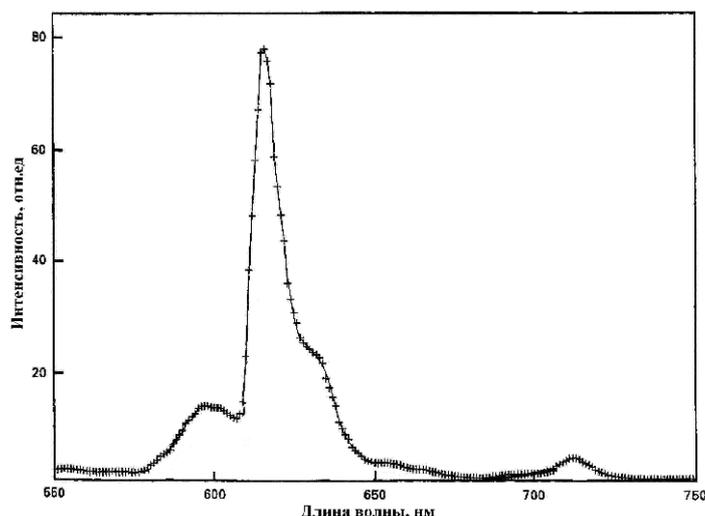


Рис. 2. Спектр флюоресценции стекла, содержащего нанокристаллы Eu_2O_3

Таким образом, разработан модифицированный золь-гель процесс получения кремнеземных матриц без использования тетраэтилортосиликата. В качестве материалов, содержащих соединения РЗЭ были использованы пирогенные кремнеземы, содержащие наночастицы оксидов европия и церия.

Показано, что в области пиков поглощения OH^- -групп (2,7 мкм) для образцов, полученных по модифицированному золь-гель процессу с использованием ТЭОС и без него матрицы нового типа содержат гидроксильные группы на уровне 100-150 ppm, а традиционные – до 2500 ppm, что затрудняет использование последних в оптических, люминесцентных и лазерных устройствах.

Исследованы спектры люминесценции материалов, содержащих наночастицы в частично обезвоженных матрицах, полученных по доработанному золь-гель процессу. Показано, что материалы, содержащие наночастицы Eu_2O_3 интенсивно люминесцируют в области 614 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rao R.P. // Solid State Comm. 1996. V. 99. P.439-443.
2. Захарченя Р.И., Мешковский И.К., Каплан Ф.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314. С.393-398.
3. Zakharchenya R.I., Vavilevskaya T.N. // J.Mater.Science. 1996. Vol. 29. P.2806-2912.
4. Василевская Т.Н., Захарченя Р.И. // Неорг. мат. 1995. Т. 31. С.1-6.
5. Bawendi M.G., Wilson W.L. // Phys. Rev.Lett. 1990. Vol.65. P.1623-1628.
6. Alivisatos A.P., Harris A.L., Lennos N.S. // J.Chem.Phys. 1998. Vol. 89. P.4001-4008.