

## Кварцевые гель-стекла, легированные Cr-содержащими наночастицами

Г. Е. Малашкевич<sup>1)</sup>, Г. И. Семкова, А. В. Семченко<sup>+</sup>, П. П. Першукевич, И. В. Прусова

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

<sup>+</sup> Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, 246699 Гомель, Беларусь

Поступила в редакцию 21 октября 2008 г.

Путем прямого перехода “золь-гель-стекло” синтезированы прозрачные кварцевые стекла, легированные на стадии золя термостойкими люминесцирующими наночастицами с ионами  $\text{Cr}^{3+}$  в “сильном” октаэдрическом кристаллическом поле. Проведено их электронно-микроскопическое и спектрально-люминесцентное исследование. Установлено, что введенные в такие стекла наночастицы подвержены изотропному сжатию матрицей, а также незначительному, благодаря отсутствию стадии расплава, растворению, при котором формируются оптические центры  $\text{Cr}^{n+}$ , где  $n = 3-6$ .

PACS: 42.70.Ce, 42.70.Hj, 78.55.Qr, 78.67.Br

Разработка новых методов получения стекловидных материалов с эффективно люминесцирующими наноструктурами диктуется необходимостью постоянного совершенствования элементной базы квантовой электроники и бурно развивающейся нанофотоники. Обычно для получения наноструктур в стеклах используется изотермический отжиг. Попытки же сохранить в них введенные в шихту наночастицы соединений активаторов оказались безуспешными из-за растворения этих наночастиц в расплаве [1]. С развитием технологии золь-гель появилась возможность получения стекол, исключая стадию расплава, что позволяет осуществлять их наноструктуризацию путем введения подобных наночастиц на стадии золя. Однако описание таких экспериментов в литературе отсутствует. По-видимому, основной причиной сложившейся ситуации является сложность получения наночастиц, способных находиться в золе во взвешенном состоянии, по крайней мере, до начала стадии гелирования, температура плавления которых существенно превышала бы температуру зарастания пор в матрице гель-стекла. Ранее [2] было показано, что эффективно люминесцирующие термостойкие наночастицы с размером агломератов  $< 500$  нм могут быть получены при легировании хромом и некоторыми буферными элементами ультрадисперсного алмаза. Такие наночастицы после термообработки на воздухе при  $T \geq 1000$  °C характеризуются люминесценцией ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в узкой спинзапрещенной полосе  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ , расщепленной на две R-линии. В отличие от них кварцевые гель-

стекла, легированные солями трехвалентного хрома и спеченные на воздухе, характеризуются широкими полосами люминесценции с максимумами при  $\lambda_{\text{max}} \sim 660$  нм [3, 4] и 1.5 мкм [5]. Первая из этих полос обусловлена, вероятнее всего, ионами  $\text{Cr}^{5+}$  [6], а вторая – ионами  $\text{Cr}^{4+}$  [7]. Поэтому для ответа на вопрос о возможности сохранения структуры подобных Cr-содержащих наночастиц при переходе “золь-гель-стекло” можно ограничиться лишь спектрально-люминесцентным и электронно-микроскопическим методами. Проведение такой работы представляет интерес и в плане создания стекловидных материалов со спектрально-люминесцентными характеристиками, подобными рубину.

Процесс синтеза гель-стекол включал гидролиз тетраэтилоортосиликата  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  в водном растворе кислоты до получения золя, добавление в полученный золь аэросила и Cr-содержащих наночастиц, нейтрализацию полученной золь-коллоидной системы аммиаком, гелеобразование, сушку и спекание ксерогелей на воздухе при  $T \approx 1240$  °C в течение 1 ч. Используемые Cr-содержащие наночастицы были получены путем термообработки на воздухе легированного хромом и буферными элементами ультрадисперсного алмаза [2] и дополнительно перемолоты для ликвидации наиболее крупных агломератов.

Микроструктура стекла исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420REM. Запись спектров светоослабления (ССО) осуществлялась на спектрофотометре “Сару 500”. Спектры люминесценции (СЛ) и возбуждения люминесценции (СВЛ) регистрировались методом “на отражение” на спектрофлуориметре СДЛ-2. СЛ и СВЛ

<sup>1)</sup> g.malashkevich@ifanbel.bas-net.by



Рис.1. Электронные микрофотографии Sr-содержащих наночастиц (а) и легированного ими кварцевого гель-стекла (б)

исправлялись с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения, соответственно, и выражались в виде зависимости числа квантов на единичный интервал длин волн  $dN/d\lambda$  от длины волны  $\lambda$ . Все измерения проводились при  $T = 298$  К.

На рис.1 приведены микрофотографии Sr-содержащих наночастиц, термообработанных на воздухе при  $T = 1200$  °С (а), и скола легированного ими кварцевого гель-стекла (б). Видно, что такие наночастицы представляют собой зерна диаметром  $\sim 50$  нм, а максимальный размер их агломератов составляет  $\sim 300$  нм. Подобные зерна и агломераты хорошо различимы и в легированном стекле, причем заметно, что их средний размер оказывается меньше, чем у вводимых наночастиц.

На рис.2 изображен ССО кварцевого гель-стекла, легированного Sr-содержащими наночастицами

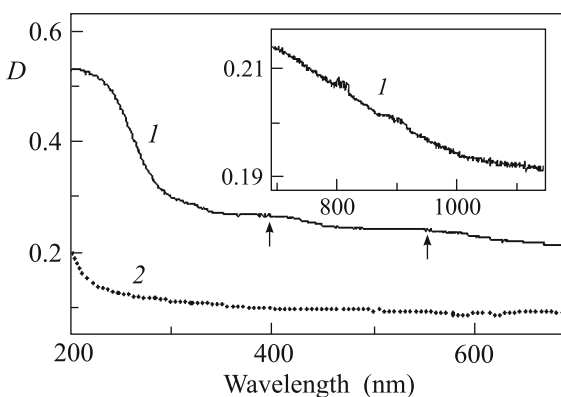


Рис.2. Спектры светоослабления кварцевых гель-стекел: легированного Sr-содержащими наночастицами (1) и нелегированного (2). Толщина образцов 3 мм

(кривая 1), на котором стрелками указано положение максимумов слабых спектральных полос. Здесь же для сравнения приведен ССО нелегированного кварцевого гель-стекла (кривая 2), полученного при аналогичных температурно-временных условиях. Видно, что легированное стекло в видимой и ближней ИК областях спектра характеризуется более высоким светорассеянием, слабыми широкими полосами поглощения с  $\lambda_{\max} \approx 400$  и  $560$  нм и монотонным спадом оптической плотности в области  $700$ – $1000$  нм. В УФ области спектра это стекло характеризуется интенсивной полосой с  $\lambda_{\max} \approx 225$  нм (значение максимума определено после предварительного вычитания из кривой 1 кривой 2) и едва заметным “плечом” при  $\lambda \approx 310$  нм.

На рис.3 изображены СЛ Sr-содержащих наночастиц (кривая 1) и легированного ими кварцевого гель-стекла (кривые 2–4), записанные с полуширинами полос возбуждения ( $\Delta\lambda_{\text{exc}}$ ) и регистрации ( $\Delta\lambda_{\text{rec}}$ ) равными 2 нм при различных длинах волн возбуждения ( $\lambda_{\text{exc}}$ ). На вставке изображены СЛ обоих сравниваемых образцов в области R-линий  $\text{Cr}^{3+}$ , записанные с  $\Delta\lambda_{\text{rec}} = 0.1$  нм. Как видно, СЛ наночастиц при  $\lambda_{\text{exc}} = 550$  нм соответствует ионам  $\text{Cr}^{3+}$  в тригонально искаженном “сильном” октаэдрическом кристаллическом поле [8]. Полос люминесценции, связанных с иными оптическими центрами хрома, для этих наночастиц при различных  $\lambda_{\text{exc}}$  не обнаружено. Инкорпорация Sr-содержащих наночастиц в стекло сопровождается, при возбуждении в видимой области спектра, коротковолновым сдвигом барицентров R-линий приблизительно на  $0.3$  нм ( $\approx 6.2$   $\text{cm}^{-1}$ ) и их уширением (ср. кривые 2 и 1 на вставке), а также повышением интенсивности люминесценции слабоструктурных полос в области  $700$ – $800$  нм. При возбуждении такого стекла в УФ области спектра ( $\lambda_{\text{exc}} = 280$  нм)

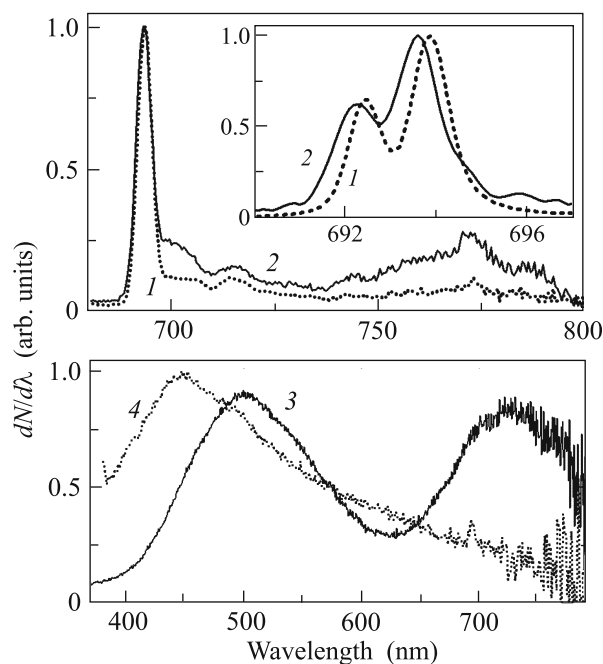


Рис.3. Спектры люминесценции Cr-содержащих наночастиц (1) и легированного ими кварцевого гель-стекла (2-4).  $\lambda_{exc} = 550$  (1, 2), 280 (3) и 350 нм (4),  $\Delta\lambda_{rec} = 0.10$  нм (на вставке) и 2 нм (обзорные спектры)

вместо рассмотренных узких линий появляются две широкие полосы люминесценции с  $\lambda_{max} \approx 500$  и 730 нм (кривая 3), а при  $\lambda_{exc} = 350$  нм – широкая полоса с  $\lambda_{max} \approx 450$  нм (кривая 4). Возбуждение стекла в ближней ИК области ( $\lambda_{exc} = 800$  нм) люминесценцией не сопровождается.

На рис.4 изображены СВЛ Cr-содержащих наночастиц (кривая 1) и легированного ими кварцевого гель-стекла (кривые 2-4) при различных длинах волн регистрации ( $\lambda_{rec}$ ). Видно, что при  $\lambda_{rec} = 694$  нм СВЛ наночастиц представлен двумя типичными для ионов  $Cr^{3+}$  в “сильном” октаэдрическом кристаллическом поле интенсивными широкими полосами с  $\lambda_{max} \approx 395$  нм (более интенсивная полоса) и 560 нм, а также слабоинтенсивной полосой при  $\lambda \approx 260$  нм. Подобный спектр в видимой области сохраняется и для легированного этими наночастицами кварцевого стекла, а в УФ области появляется интенсивная широкая полоса с максимумом при  $\lambda < 250$  нм (кривая 2). Регистрация СВЛ при  $\lambda_{rec} = 730$  нм (кривая 3) и 520 нм (кривая 4) также ведет к появлению интенсивной УФ полосы, форма длинноволнового “крыла” которой для указанных  $\lambda_{rec}$  существенно различна.

Относительно небольшое уменьшение при спекании стекла средних размеров зерен и агломератов вводимых в золь Cr-содержащих наночастиц (ср.

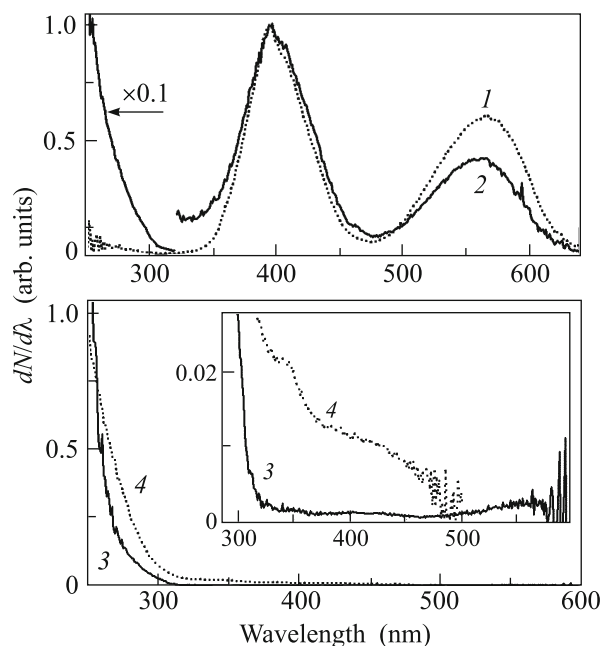


Рис.4. Спектры возбуждения люминесценции Cr-содержащих наночастиц (1) и легированного ими кварцевого гель-стекла (2-4),  $\lambda_{rec}$ , нм: 694 (1, 2), 730 (3) и 520 (4)

рис.1а и 1б) позволяет заключить, что используемая методика золь-гель-синтеза, исключая стадию расплава, дает возможность радикально ослабить агрессивное влияние матрицы на вводимые наночастицы. Инкорпорация последних в стекло, судя по ССО (рис.2), ведет не только к появлению типичных для таких наночастиц спинразрешенных полос поглощения  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  ( $\lambda_{max} \approx 400$  нм) и  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  ( $\lambda_{max} \approx 560$  нм) ионов  $Cr^{3+}$  [2], но и к появлению не связанных с этими наночастицами новых полос в УФ, видимой и ближней ИК областях спектра. Естественно, при такой инкорпорации имеет место заметное, хотя и небольшое, возрастание светорассеяния.

Существенное коротковолновое смещение R-линий люминесценции Cr-содержащих наночастиц при инкорпорации их в стекло (рис.3, ср. кривые 1 и 2 на вставке) свидетельствует, согласно диаграмме Танабе-Сугано, о повышении силы локального кристаллического поля, а уширение этих линий – об увеличении диапазона изменения такой силы. Реализацию подобной ситуации логично ожидать при уменьшении расстояний между атомами хрома и лиганда, а ее наиболее вероятной причиной, по нашему мнению, является изотропное сжатие Cr-содержащих наночастиц матрицей стекла, степень которого зависит от их размера. Заметное увеличение при этом интенсивности люминесценции слабоструктурных полос с

длинноволновой стороны от  $R$ -линий, по-видимому, связано в значительной мере с усилением электрон-фононного взаимодействия. Появление новых широких полос в видимой области СЛ стекла (рис.3, кривые 3 и 4) логично связать с формированием оптических центров хрома ионами, входившими в растворенную часть Cr-содержащих наночастиц. В частности, с достаточной степенью уверенности полосу с  $\lambda_{\max} \approx 730$  нм можно приписать изолированным ионам  $\text{Cr}^{3+}$  в "слабом" октаэдрическом локальном поле, характерном для стекол [9].

Существование в стекле ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в наночастицах и в изолированном виде подтверждается также анализом СВЛ (рис.4). Во-первых, на это указывает подобие СВЛ в видимой области при  $\lambda_{\text{rec}} = 694$  нм для Cr-содержащих наночастиц и легированного ими стекла (ср. кривые 1 и 2), свидетельствующее о сохранении структуры этих наночастиц. Во-вторых, наличие в СВЛ стекла при  $\lambda_{\text{rec}} = 730$  нм явных следов полос  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  и  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  (см. кривую 3 на вставке) позволяет связать соответствующую полосу люминесценции с распределенными в стекле изолированными ионами  $\text{Cr}^{3+}$ . Более низкая относительная интенсивность полосы  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  в этом спектре по сравнению с СВЛ ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в наночастицах может указывать на увеличение вероятности тушения состояния  ${}^4T_1$  при переходе этих ионов из наночастиц в стекло. Заметное коротковолновое смещение барьерного центра полосы  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  в СВЛ стекла (ср. кривые 1 и 2) подтверждает правомочность вывода о сжатии наночастиц кремнеземной матрицей<sup>2)</sup>. Гораздо более эффективное возбуждение люминесценции обоих типов  $\text{Cr}^{3+}$ -центров в УФ области спектра можно объяснить передачей возбуждений от структурных дефектов матрицы [10] и/или оптических центров хрома в ином зарядовом состоянии. При этом логично полагать, учитывая отсутствие передачи возбуждений от изолированных оптических центров  $\text{Ln}^{3+}$  на наночастицы  $\text{CeO}_2:\text{Ln}^{3+}$  в кварцевых гель-стеклах [11], что для Cr-содержащих наночастиц такая передача имеет место лишь от центров, находящихся на интерфейсе нанокристалл – стекло.

Здесь следует отметить, что из-за окислительных условий синтеза, кроме  $\text{Cr}^{3+}$ , в стекле будут реализовываться и атомы хрома в более высоких степенях окисления. При этом весьма вероятно замещение атомов кремния в полиэдрах  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  иова-

лентными атомами хрома, как не требующее компенсации локального заряда. Однако сравнительно большой ионный радиус четырехкоординированного  $\text{Cr}^{4+} - r \approx 0.55 \text{ \AA}$  против  $r \approx 0.40 \text{ \AA}$  для  $\text{Si}^{4+}$  [12], согласно геометрическому критерию [12], не является оптимальным для такого замещения и можно полагать, что наряду с полиэдрами  $[\text{CrO}_4]^{4-}$  существуют и полиэдры  $[\text{CrO}_6]^{8-}$ . Более благоприятная ситуация для замещения атомов кремния в полиэдрах  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  в соответствии с указанным критерием реализуется для четырехкоординированных ионов  $\text{Cr}^{5+}$  ( $r \approx 0.49 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Cr}^{6+}$  ( $r \approx 0.40 \text{ \AA}$ ) [12]. Необходимая для этого компенсация локального заряда может обеспечиваться, например, кремниевыми вакансиями – одна такая вакансия компенсирует избыточные заряды двух ионов  $\text{Cr}^{6+}$  либо четырех ионов  $\text{Cr}^{5+}$ .

В качестве экспериментального подтверждения формирования оптических центров  $\text{Cr}^{4+}$  в стекле можно привести наличие полосы поглощения в области  $600 \leq \lambda \leq 1000$  нм (см. рис.2), соответствующей переходам  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$ ,  ${}^3T_2$  этих ионов в тетраэдрическом окружении [13]. Основной же причиной отсутствия их люминесценции (она характеризуется широкой полосой при  $\lambda \sim 1.2$  мкм [7]), по нашему мнению, является ее тушение путем размена энергии возбуждения на колебания ионов гидроксидов, концентрация которых, определенная по известной спектроскопической методике [14], составляет  $\approx 0.3$  масс%.

Одним из доказательств формирования полиэдров  $[\text{CrO}_4]^{2-}$  является присутствие в ССО интенсивной полосы поглощения с  $\lambda_{\max} \approx 225$  нм (см. рис.2). Как известно [15], такие центры характеризуются поглощением в двух полосах переноса заряда  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  с  $\lambda_{\max} \approx 230$  и 360 нм. По-видимому, именно с полиэдрами  $[\text{CrO}_4]^{2-}$  и связана полоса люминесценции с  $\lambda_{\max} \approx 500$  нм (рис.3, кривая 3), в СВЛ которой присутствуют соответствующие полосы возбуждения (рис.4, кривая 4). Поскольку сами ионы  $\text{Cr}^{6+}$ , как обладающие пустой  $3d$ -оболочкой, оптических переходов в рассматриваемой области спектра не имеют, данную полосу люминесценции можно приписать высвечиванию из возбужденного состояния переноса заряда. В пользу такой интерпретации свидетельствует гораздо более длинноволновое положение полосы люминесценции стабильных центров  $\text{Cr}^{5+}$  в кварцевом стекле –  $\lambda_{\max} \approx 610$  нм при  $\lambda_{\text{exc}} \approx 364$  нм [6]. Судя по появлению слабоинтенсивного "плеча" в СЛ стекла при  $\lambda \approx 600$  нм и  $\lambda_{\text{exc}} = 350$  нм (см. рис.3, кривая 4), стабильные центры  $\text{Cr}^{5+}$  в небольшой концентрации формируются и в нашем случае. Очевидно, ими обусловлена и широкая слабоинтенсивная по-

<sup>2)</sup>Причины появления при таком сжатии отчетливого пика при  $\lambda = 594$  нм, который можно приписать спинзапрещенному переходу  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ , планируется рассмотреть в отдельной работе.

лоса возбуждения при  $\lambda \sim 450$  нм в СВЛ стекла с  $\lambda_{\text{гес}} = 520$  нм (рис.4, кривая 4), которая совпадает с абсорбционным переходом  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$  шестикоординированных  $\text{Cr}^{5+}$  [16]. Что касается широкой полосы люминесценции с  $\lambda_{\text{max}} \approx 450$  нм (рис.3, кривая 4), то она, вероятно, связана с присутствием в стекле молекулярного оксида кремния [10].

Таким образом, продемонстрирована возможность сохранения спектрально-люминесцентных свойств и, соответственно, структуры вводимых на стадии золь термостойких Cr-содержащих наночастиц в процессе прямого перехода “золь-гель-стекло”. Благодаря отсутствию стадии расплава, растворение таких наночастиц в процессе стеклования ксерогеля радикально ослаблено, а влияние матрицы выражается в их изотропном сжатии, заметном увеличении разброса значений силы локального поля, действующего на ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , и повышении интенсивности электронно-колебательных полос в спектре люминесценции. Что касается ионов хрома, входивших в растворенную часть наночастиц, то они формируют октаэдрические центры  $\text{Cr}^{3+}$  со “слабым” полем лигандов, а также оптические центры высокозарядного хрома ( $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$ ).

Работа частично поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (грант # Ф08Р-128).

1. V. N. Sigaev, S. S. Soukhov, P. D. Sarkisov et al., *Phys. and Chem. of Glasses* **46**, 236 (2005).
2. Г. Е. Малашкевич, В. А. Лапина, П. П. Першукевич, *Изв. РАН, серия физ.* **70**, 1659 (2006).
3. P. J. Deren, E. Lukowiak, M. Suszynska et al., *ЖПС* **62**, 53 (1995).
4. W. Strek, E. Lukowiak, P. J. Deren et al., *SPIE Proc.* **3176**, 249 (1997).
5. W. Strek, P. J. Deren, E. Lukowiak et al., *J. Non-Cryst. Solids* **288**, 56 (2001).
6. В. И. Глазков, К. М. Голант, Ю. С. Заворотный и др., *ФХС* **28**, 286 (2002).
7. В. В. Двойрин, Е. М. Дианов, В. М. Машинский и др., *Квантовая электроника* **31**, 996 (2001).
8. С. В. Грум-Гржимайло, Л. Б. Пастернак, Р. К. Свиридова, в кн. *Спектроскопия кристаллов. Материалы симпозиума по спектроскопии кристаллов, содержащих редкоземельные элементы и элементы группы железа*, отв. ред. С. В. Грум-Гржимайло, П. П. Феофилов, М.: Наука, 1966, с. 195.
9. И. Б. Арцыбышева, С. Г. Лунтер, Н. Т. Тимофеев, Ю. К. Федоров, *ФХС* **16**, 625 (1990).
10. А. Р. Силинь, А. Н. Трухин, *Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном  $\text{SiO}_2$* , Рига: Зинатне, 1982.
11. Г. Е. Малашкевич, Г. И. Семкова, А. П. Ступак, А. В. Суходолов, *ФТТ* **46**, 1386 (2004).
12. Б. К. Вайнштейн, В. М. Фридкин, В. Л. Инденбом, *Современная кристаллография*, т. 2, М.: Наука, 1982.
13. C. Anino, J. Thery, and D. Vivien, *Optics Mater.* **8**, 121 (1997).
14. В. К. Лeko, О. В. Мазурин, *Свойства кварцевых стекол*, Л.: Наука, 1985.
15. Cz. Koepeke, K. Wisniewski, M. Grinberg et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 2701 (2001).
16. M. Herren, H. Nishiuchi, and M. Morita, *J. Chem. Phys.* **101**, 4461 (1994).