

PACS numbers: 61.46.Df, 61.46.Hk, 68.37.Hk, 68.37.Lp, 81.07.Bc, 81.16.Pr, 82.80.Pv

Морфология нанокристаллических покрытий Lu_2O_3 на сферических частицах кремнезема

Ю. В. Ермолаева, М. В. Добротворская, В. Л. Карбовский*,
Т. И. Коршикова, А. В. Толмачев

*Институт монокристаллов НАН Украины,
просп. Ленина, 60,
61001 Харьков, Украина*

**Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Впервые получены нанокристаллические покрытия Lu_2O_3 на наноразмерных сферических аморфных частицах диоксида кремния (SiO_2) золь-гель-методом из водных растворов с образованием гетерочастиц со структурой «ядро-оболочка» состава $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$. Установлена морфология и геометрические параметры гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$, изучена структура, сплошность и фазовый состав сформированных Lu_2O_3 -покрытий с использованием методов электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгенофазового анализа (РФА). Показано, что структура Lu_2O_3 -покрытий на сферах SiO_2 может быть представлена ансамблями отдельных нанокристаллов Lu_2O_3 диаметром 15 нм или нанокристаллическими слоями с варьируемой толщиной в пределах 15–50 нм и зависит от условий синтеза и количества циклов соосаждения. Полученные нанокристаллические покрытия Lu_2O_3 с кубической симметрией кристаллической решетки перспективны как матрицы для активации редкоземельными ионами (Eu^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) с целью создания новых типов эффективных сферических фосфоров для видимого и ближнего-ИК спектральных диапазонов.

Вперше одержано нанокристалічні покриття Lu_2O_3 на нанорозмірних сферичних аморфних частинках діоксиду кремнію (SiO_2) золь-гель-методом з водних розчинів з утворенням гетерочастинок зі структурою «ядро-оболонка» складу $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$. Встановлено морфологію та геометричні параметри гетерочастинок $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$, вивчено структуру, суцільність та фазовий склад сформованих Lu_2O_3 -покриттів з використанням метод електронної мікроскопії, Рентгенової фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) і рентгенофазової аналізи (РФА). Показано, що структуру Lu_2O_3 -покриттів на сферах SiO_2 можна представити ансамблями окремих

нанокристалів Lu_2O_3 діаметром 15 нм або нанокристалічними шарами з товщиною в межах 15–50 нм; також вона залежить від умов синтезу та кількості циклів співсаджень. Одержані нанокристалічні покриття Lu_2O_3 з кубічною симетрією кристалічної ґратниці є перспективними як матриці для активації рідкісноземельними йонами (Eu^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) з метою створення нових типів ефективних сферичних фосфорів для видимого та близького-ІЧ спектральних діапазонів.

Nanocrystalline Lu_2O_3 coatings on the nanosized spherical amorphous SiO_2 particles are obtained for the first time by the sol-gel technique from water solutions forming the 'core-shell' $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ heteroparticles. The morphology and geometrical parameters of $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ heteroparticles as well as structure, continuity and phase composition of Lu_2O_3 coatings are determined by electron microscopy, x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and x-ray diffraction (XRD) methods. As shown, the Lu_2O_3 coatings on the SiO_2 spheres consist of individual 15 nm nanocrystals or uniform nanocrystalline layers with the thickness in the range of 15–50 nm depending on synthesis conditions and the number of deposition cycles. Obtained nanocrystalline Lu_2O_3 coatings with the cubic crystalline structure are promising as a host lattices for activation by rare-earth ions (Eu^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) for the fabrication of new-type effective spherical phosphors for visible and near-IR spectral ranges.

Ключевые слова: Lu_2O_3 , сфера SiO_2 , золь-гель-нанопокрывтие, гетерочастица, морфология.

(Получено 27 августа 2008 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в материаловедении и смежных областях наук резко возрос интерес к созданию и изучению принципиально нового класса оптических функциональных материалов с регулярной плотноупакованной структурой из наноразмерных элементов и улучшенным комплексом люминесцентных характеристик по сравнению с объемными аналогами. Примером могут быть фотонные кристаллы, полученные методами самосборки сферических частиц фосфоров комбинированного состава (SiO_2/ZnO , $\text{SiO}_2/\text{Er}_2\text{O}_3$) из жидкой фазы, в которых имеют место дифракционные эффекты излученного света на фотонной матрице [1, 2]. Концепция дизайна такого наноматериала базируется на умении управлять морфологией, структурой, геометрическими параметрами отдельных структурообразующих единиц (частиц фосфора), которые во многом определяют механические, оптические, структурные и др. свойства консолидированного материала. Это ведет к необходимости поиска новых методов получения эффективных фосфоров нано- и субмикронных размеров, которые бы позволили управлять морфологией, размерами и фазовым

составом на уровне отдельно взятой единицы.

Формирование кристаллических люминесцирующих наноразмерных слоев неорганических соединений на монодисперсных сферах диоксида кремния заданного диаметра, т.е. образование гетерочастиц «ядро–оболочка», где сфера SiO_2 определяет форму и размер комбинационной гетерочастицы, позволяет получить частицы фосфоров заданной геометрии и создать регулярные структуры на их основе. Высокий выход люминесценции, стабильность свечения и постоянство фазового состава фосфоров обеспечат необходимый функциональный отклик, а сферическая форма, однородность по размерам, отсутствие агрегации в водной среде позволят использовать методы самосборки для консолидации частиц в регулярные фотонные структуры.

Работы последних 5 лет в этой области направлены на разработку воспроизводимого универсального метода формирования равномерных, сплошных нанослоев фосфора постоянного состава и высокой степени кристалличности на поверхности наноразмерных сфер SiO_2 , что является сложной технологической задачей, поскольку процессы кристаллизации покрытий, проходящие в размерно-ограниченных условиях (2–50 нм) могут приводить к дефектности структуры. На сегодняшний момент на сферах SiO_2 подобные покрытия получены лишь для узкого круга соединений ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$ и др.), как правило, с использованием золь–гель-технологии [3–6], показана возможность варьирования соотношением размеров ядра и толщины оболочки гетерочастиц [6]. Структура, морфология получаемых покрытий, а также влияние условий синтеза на поверхностные свойства гетерочастиц рассмотрены намного меньше и поэтому требуют систематического изучения и анализа, что невозможно без адекватных методов контроля топологии, химического состава и структуры слоев на сферах кремнезема. Методы электронной микроскопии, оптики и дефектоскопии, традиционно применяющиеся для изучения строения, сплошности и дефектности покрытий не всегда дают исчерпывающую информацию в применении к покрытиям на сферических наноразмерных подложках. Недостаток информации о структуре, химическом составе поверхностного слоя оболочки гетерочастиц на сегодняшний день ограничивает оптимизацию условий консолидации сферических фосфоров в регулярные плотноупакованные материалы [7, 8].

Оксид лютеция по своим физико-химическим свойствам, а также благодаря прозрачности в широком диапазоне длин волн, высокой плотности (9,4 г/см³) и значительной изоморфной емкости для введения люминесцирующих ионов редкоземельных элементов является подходящей кристаллической матрицей для активации ионами (Eu^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Ce^{3+}) с получением высоких люминесцентных параметров [9, 10]. Активированный Lu_2O_3 широко описан в литературе как сцинтилляционный материал для медицинских применений, в частности, для создания позиционно-чувствительных де-

текторов рентгеновского излучения [11].

Настоящая работа посвящена формированию нанокристаллических Lu_2O_3 покрытий на наноразмерных сферах SiO_2 с образованием новых гетерочастиц «ядро–оболочка», не описанного в литературе состава $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$, золь–гель-методом из водных растворов, особое внимание уделялось сплошности и толщине наносимого покрытия, а также изучению структуры Lu_2O_3 покрытий как матрицы для последующего введения редкоземельных ионов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сферические монодисперсные гетерочастицы состава $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ с оболочкой Lu_2O_3 были синтезированы посредством золь–гель-технологии. Сферы SiO_2 диаметром 300 нм (дисперсия по размерам не более 6%) предварительно получали по методу Штобера [12] в результате гидролиза тетраэтилортосиликата с последующей конденсацией в среде абсолютного этанола. Формирование нанокристаллических покрытий Lu_2O_3 на поверхности сфер SiO_2 осуществляли по следующей схеме: на первом этапе соосаждением по реакции обмена из водных растворов (исходные реагенты $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ (осч), $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (осч)) в присутствии сфер SiO_2 при температуре 85°C были получены аморфные покрытия сложного состава на SiO_2 сферах (прекурсор). Толщину аморфных покрытий регулировали количеством циклов соосаждения. Затем прекурсор подвергали термическому отжигу при $T = 900^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 2 ч для кристаллизации покрытий в фазу Lu_2O_3 .

Анализ фазового состава образцов гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ в виде порошков после отжига проводился методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-20 (FeK_α -излучение, $\lambda = 1,93728 \text{ \AA}$, область сканирования $2\theta = 20\text{--}110^\circ$).

Морфологию гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ и структуру Lu_2O_3 оболочки исследовали методом электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-125 с ускоряющим напряжением 100 кВ и сканирующем электронном микроскопе JSM-6490 LV (JEOL) с приставкой для химического анализа Oxford Instruments EDS INCAx-act. Образцы готовили по стандартной методике нанесением водных суспензий гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ на медные подложки, покрытые тонким слоем углерода, с последующей сушкой.

Состав поверхности образцов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре XPS-800 Kratos с разрешением 1 эВ (MgK_α -излучение, $h\nu = 1253,6 \text{ эВ}$), точностью определения энергии связи 0,2 эВ. Спектры калибровали по положению линии C1s-оболочки ($E_{\text{св.}} = 285 \text{ эВ}$). Состав поверхности образца определяли по отношению площадей линий C1s-, O1s-, Lu4d-, Si2p-основных оболочек с учетом коэффициентов чувствительности.

Толщина анализируемого слоя ~ 5 нм.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Современные «растворные» методы, в частности, метод Штобера, позволяют получать коллоидные частицы диоксида кремния идеальной сферической формы в широком диапазоне диаметров (5–1000 нм) с дисперсией по размерам менее чем 5%. Такие SiO_2 -сферы с хорошо организованной сферической поверхностью по свойствам отличаются от других дисперсных систем тех же размеров, относительная химическая активность сфер SiO_2 обусловлена особенностями строения поверхности [7]. Поэтому сферические частицы кремнезема были выбраны как базис для формирования нанопокровов Lu_2O_3 . При формировании нанопокровов из растворов сферу SiO_2 можно рассматривать с одной стороны как некий каркас, задающий форму и начальные размеры гетерочастицы, а с другой как нанотемплат — часть термодинамической системы, способствующий формированию покровов заданной структуры. Модель гетерочастиц «ядро–оболочка» была реализована ранее для формирования ансамблей изолированных нанокристаллов металлов и полупроводников на специальным образом модифицированной поверхности SiO_2 -сферы [13–15]. В случае формирования Lu_2O_3 -золь–гель-покровов на сферах SiO_2 высоко развитая поверхность сферы SiO_2 с внешним слоем активных центров, — силанольных групп Si-OH , — способствует процессу гетерогенного зародышеобразования аморфной фазы в виде оболочки при достижении оптимальных параметров рабочего раствора. После термической обработки полученных аморфных покровов на сферах диоксида кремния, фаза кристаллизуется с образованием слоев Lu_2O_3 с нанокристаллической структурой.

В результате разработки и оптимизации метода синтеза $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ -гетерочастиц был найден узкий интервал параметров рабочего рас-

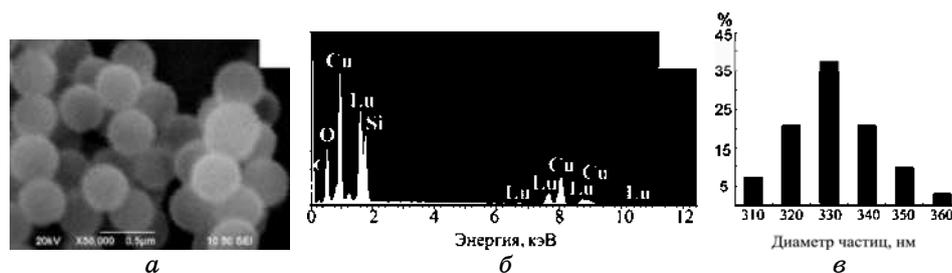


Рис. 1. Сканирующая электронная микроскопия (а) и энергодисперсионный спектр (б) гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$; гистограмма распределения масса гетерочастиц по размерам с выборкой не менее 500 частиц (в).

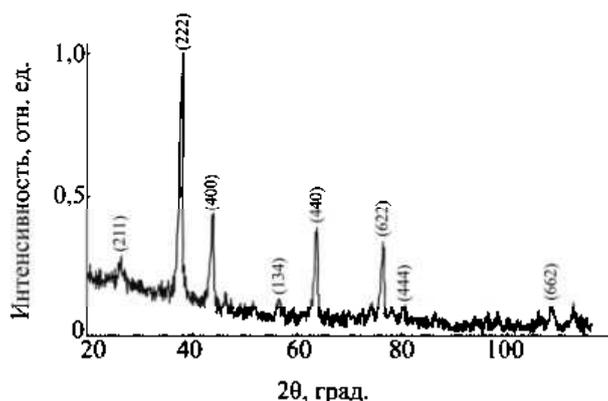


Рис. 2. Дифрактограмма гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$.

твора (соотношение концентраций исходных компонентов — $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3/\text{SiO}_2$, скорость перемешивания) и температура процесса, позволяющие получить равномерные кристаллические оболочки на всех сферах SiO_2 в объеме реакционной смеси с сохранением морфологических свойств исходных сфер. На рисунке 1, а приведен снимок сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) полученных гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ после отжига при $T = 900^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Как видно, гетерочастицы представляют собой правильные сферы, каждая из которых сохраняет свою индивидуальность, что свидетельствует об отсутствии процессов агрегации и спекания при выбранных условиях синтеза. Элементный состав гетерочастиц определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Энергодисперсионный спектр гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ (рис. 1, б) представлен линиями элементов Lu, Si, O, соотношение атомных концентраций которых соответствуют ожидаемому составу образца $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$. Линии элементов Cu и C проявляются от подложки, на которую были нанесены образцы для анализа. Дисперсия по размерам массива полученных гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ была рассчитана из данных электронной микроскопии и не превышала 7%. Гистограмма распределения гетерочастиц по размерам приведена на рис. 1, в.

Дифрактограмма гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ представлена на рис. 2. Характерные рефлексы, соответствующие плоскостям (211), (222), (400), (440), (622), свидетельствуют о кубической симметрии кристаллической решетки Lu_2O_3 . Параметр кристаллической решетки $a = 10,40 \pm 0,02 \text{ \AA}$ практически совпадает с теоретическим значением параметра решетки Lu_2O_3 ($a = 10,39 \text{ \AA}$). Было установлено, что дальнейшее повышение температуры отжига (свыше 1000°C) инициирует взаимодействие ядра SiO_2 и оболочки Lu_2O_3 с образованием пирросиликата лютеция ($\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) с моноклинной структурой.

Толщину покрытий Lu_2O_3 на сферах SiO_2 варьировали методом

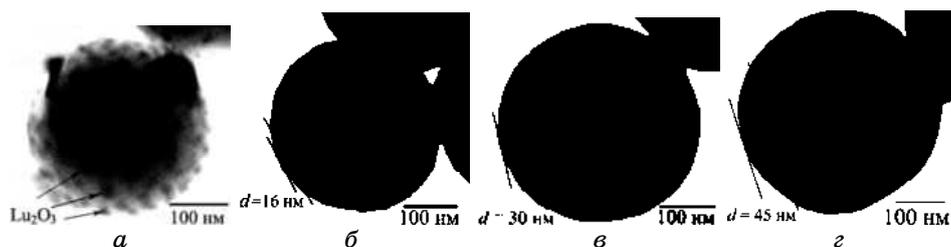


Рис. 3. ПЭМ гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ для: образца с оболочкой из отдельных Lu_2O_3 -нанокристаллов диаметром 15 нм (*a*), образца $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ -1 (*б*), $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ -2 (*в*), $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ -3 (*г*).

поэтапного соосаждения на стадии синтеза прекурсора. Сферы SiO_2 использовали как нанотемплаты при первом цикле осаждения (образец $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ -1), для последующих циклов в качестве нанотемплат использовали гетерочастицы с уже сформированным аморфным покрытием (образцы $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ -2, $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ -3). Было показано, что равномерное покрытие формировалось при оптимальной концентрации исходного компонента (Lu^{3+}) в рабочем растворе $c = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л в пересчете на 0,1 г частиц SiO_2 , для каждого цикла соосаждения концентрация Lu^{3+} оставалась постоянной. При увеличении концентрации Lu^{3+} до предельной $c = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л наблюдалось формирование аморфной фазы как на поверхности SiO_2 частиц, так и в рабочем растворе, однородность растущих покрытий при этом нарушалась. Для получения оболочек гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$, представляющих собой ансамбли отдельных нанокристаллов Lu_2O_3 , соосаждение проводили в один цикл при концентрации ионов лутеция в растворе $c = 10^{-4}$ моль/л. В таблице представлен химический состав гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ после N циклов соосаждения.

Толщину полученных кристаллических покрытий Lu_2O_3 на сферах SiO_2 определяли из данных электронной микроскопии. На рисунке 3 приведены микроснимки просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) гетерочастиц с покрытием, представляющим собой отдельные нанокристаллы диаметром 15 нм на сферах SiO_2 (рис. 3, *a*) и однородную оболочку толщиной в пределах $d = 15$ –50 нм (рис. 3, *б–г*).

На рисунке 4 приведены нормированные рентгеновские фотоэлектронные спектры $\text{Si}2p$ -, $\text{Lu}4d$ -, $\text{O}1s$ -основных оболочек с поверхности образца гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ -1. В спектре $\text{O}1s$ -оболочки наблюдаются две линии с энергиями связи 529,5 эВ и 531,8 эВ, что соответствует кислороду в соединениях Lu_2O_3 и SiO_2 , соответственно. Положение и форма линий $\text{Si}2p$ ($E_{\text{св}} = 102,7$ эВ) и $\text{Lu}4d$ ($E_{\text{св.}4d_{5/2}} = 196,7$ эВ) в образце являются характерными для наноразмерных сфер SiO_2 [4] и оксидных соединений лутеция, соответственно [16].

Сплошность Lu_2O_3 покрытий на сферах SiO_2 для каждого цикла соосаждения оценивали из отношения атомных концентраций



Рис. 4. Нормированные рентгеновские фотоэлектронные спектры Si2p-, Lu4d- и O1s-основных оболочек с поверхности образца гетерочастиц SiO₂/Lu₂O₃-1.

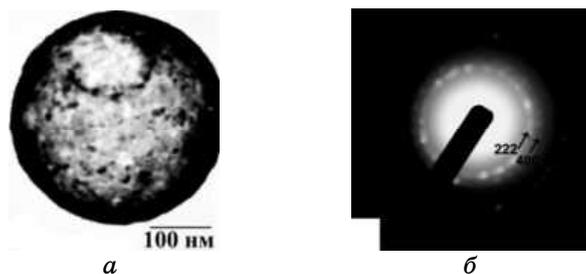


Рис. 5. ПЭМ полый сферы Lu₂O₃ (а); микродифракция Lu₂O₃-оболочки (б).

$n = c_{\text{Si}}/c_{\text{Lu}}$ в поверхностном слое гетерочастиц, который составляет ~ 5 нм (табл.). Показано, что по мере увеличения количества циклов соосаждения соотношение концентраций $n = c_{\text{Si}}/c_{\text{Lu}}$ для образцов SiO₂/Lu₂O₃ стремится к нулю. Поскольку толщина покрытия после 1 цикла соосаждения составляет 16 нм по данным ПЭМ, что превышает глубину анализа методом РФЭС, можно говорить о прерывности оболочки, с последующими циклами сплошность Lu₂O₃ покрытий на сферах SiO₂ увеличивается.

Сплошность Lu₂O₃ покрытия P на сферах SiO₂ оценивали по следующей формуле:

$$P = \frac{1/n}{1/n + 2 \left(\frac{\rho_{\text{Lu}_2\text{O}_3} M_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2} M_{\text{Lu}_2\text{O}_3}} \right)^{2/3}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $n = c_{\text{Si}}/c_{\text{Lu}}$ — отношение атомных концентраций; ρ_{SiO_2} и $\rho_{\text{Lu}_2\text{O}_3}$ — плотность SiO₂ и Lu₂O₃ (г/см³); M_{SiO_2} и $M_{\text{Lu}_2\text{O}_3}$ — молекулярная масса SiO₂ и Lu₂O₃ (г/моль).

Из результатов оценки сплошности Lu₂O₃ покрытия, приведенных в табл., следует, что сплошная непрерывная оболочка формируется только после 3 цикла соосаждения. Следует отметить, что данный метод оценки P дает усредненную оценку сплошности по-

ТАБЛИЦА. Характеризация гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ после N циклов соосаждения.

Образец	Количество циклов соосаждения N	Содержание Lu_2O_3 , масс. % (ЭДРС)	Молярное содержание $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Толщина оболочки d , нм (ПЭМ)	Соотношение атомных концентраций $n = c_{\text{Si}}/c_{\text{Lu}}$ в поверхностном слое глубиной 5 нм (РФЭС)	Сплошность покрытия, P , %
$\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ -1	1	35,7	0,09	16 ± 3	0,4	65
$\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ -2	2	53,1	0,16	30 ± 2	0,05	96
$\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ -3	3	63,2	0,28	45 ± 3	0	100

крытия на массиве сфер SiO_2 в анализируемом слое.

Структуру Lu_2O_3 -покрытий изучали методом электронной микроскопии после предварительного удаления SiO_2 сердцевин из гетерочастиц. Полые Lu_2O_3 -сферы получали в результате выдерживания гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ в водном растворе NaOH ($c = 1$ моль/л) до полного растворения SiO_2 . Микроснимок полой сферы Lu_2O_3 приведен на рис. 5, а, покрытие Lu_2O_3 было получено в результате 1 цикла соосаждения. Микродифракция образца (рис. 5, б) свидетельствует о кубической кристаллической структуре оксида лутеция. Как видно, покрытие Lu_2O_3 имеет однородную нанокристаллическую структуру и состоит из контактирующих между собой кристаллических блоков.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследованы условия получения ансамблей нанокристаллов Lu_2O_3 и нанокристаллических Lu_2O_3 -покрытий в диапазоне толщин 15–50 нм на сферических монодисперсных частицах SiO_2 диаметром 300 нм золь–гель-технологией путем поэтапного соосаждения и изучены характеристики полученных покрытий (структура, сплошность, фазовый состав). Показано, что после осаждения Lu_2O_3 -покрытий, сферическая форма и монодисперсность исходных нанотемплатов SiO_2 сохраняются. Установлено, что изменением условий и количеством циклов соосаждения можно задавать структуру и толщину нанокристаллических покрытий, что важно при создании компактных упорядоченных материалов на основе гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ с регулируемым набором функциональных свойств.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. G. A. Emelchenko, A. N. Gruzintsev, V. V. Masalov et al., *J. Opt. A: Pure Appl.*

- Opt.*, **7**: 213 (2005).
2. A. Chiappini, C. Armellini, A. Chiasera et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **353**: 674 (2007).
 3. H.-J. Feng, Y. Chen, F.-Q. Tang et al., *Mater. Lett.*, **60**: 737 (2006).
 4. M. Yu, J. Lin, and J. Fang, *Chem. Mater.*, **17**: 1783 (2005).
 5. G. Li, Z. Wang, and Z. Quan, *Surface Science*, **600**: 3321 (2006).
 6. G. Li, Z. Wang, Z. Quan et al., *J. Cryst. Growth Des.*, **7**: 1797 (2007).
 7. Р. Айлер, *Химия кремнезема* (Москва: Мир: 1982).
 8. D. J. Norris and Y. A. Vlasov, *Adv. Mater.*, **13**: 371 (2001).
 9. E. Zych, J. Trojan-Piegza, and P. Dorenbos, *Radiation Measurements*, **38**: 471 (2004).
 10. M. Xua, W. Zhang, N. Dong et al., *J. Solid State Chem.*, **178**: 477 (2005).
 11. A. Lempicki, C. Brecher, P. Szupryczynski et al., *Nucl. Instr. Measur. A*, **488**: 579 (2002).
 12. W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, No. 1: 62 (1968).
 13. Yu. V. Yermolayeva, N. A. Matveevskaya, V. P. Semynozhenko et al., *Functional Materials*, **13**, No. 4: 244 (2006).
 14. Н. А. Матвеевская, В. П. Семиноженко, А. В. Толмачев, *Материаловедение*, **7**: 39 (2006).
 15. Н. А. Матвеевская, В. П. Семиноженко, Н. О. Мчедлов-Петросян и др. *Доповіди НАН України*, **2**: 101 (2007).
 16. Yu. A. Teterin and A. Yu. Teterin, *Russ. Chem. Rev.*, **71**, No. 5: 347 (2002).