

Respuesta óptica de materiales híbridos dopados con Ce(III) y Eu(II) sintetizados mediante procesado Sol-Gel

E. CORDONCILLO¹, J. CARDA¹, H. BELTRÁN¹, F.J. GUAITA¹, A. BARRIO¹, P. ESCRIBANO¹, B. VIANA², C. SANCHEZ²

¹Departamento de Química Inorgánica y Orgánica. Universitat Jaume I. Castellón, España.

²Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée UMR CNRS 7574. Université Pierre et Marie Curie, 75252, France.

En este trabajo se aborda la preparación de dos matrices híbridas orgánico-inorgánicas por vía sol-gel, a partir de mezclas de alquilcoxisilanos $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (MTEOS)– $\text{SiH}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ (MDES), sistema A, y $\text{SiH}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ (MDES)– $\text{SiH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (TREOS), sistema B, en presencia de *n*-propóxido de circonio. Se efectúa una variación del sistema A por adición de acetilacetona, sistema A-acac. Las matrices se caracterizan por espectroscopia infrarroja, resonancia magnética nuclear (RMN-MAS) y análisis químico. Se estudian las características ópticas de los materiales obtenidos. Las matrices A-acac y B se dopan con una sal de Eu(III) y las matrices A y B con una sal de Ce(IV). Los estudios de absorción y emisión indican la presencia de Eu(II) y Ce(III), es decir estos estados de oxidación se han generado *in situ* a temperatura ambiente en los sistemas estudiados, debido a la presencia de hidrógeno generado procedente de la rotura de los enlaces Si–H catalizada por la presencia de *n*-propóxido de circonio. Dependiendo del método de síntesis, los materiales híbridos resultantes pueden constituirse en forma de monolitos, películas, fibras, etc. transparentes en el intervalo UV–visible. Tanto las matrices sin dopar con las dopadas con iones de tierras raras exhiben una fuerte emisión azul.

Palabras clave: sol-gel, materiales híbridos, tierras raras, luminiscencia

Optical response of Ce(III) and Eu(II) doped hybrid materials synthesised by Sol-Gel processing

This study deals with the preparation of two hybrid organic-inorganic matrices via sol-gel, starting from alkylalkoxisilanes $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (MTEOS)– $\text{SiH}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ (MDES), A system, and $\text{SiH}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ (MDES)– $\text{SiH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (TREOS), B system, together with zirconium *n*-propoxide. Another type-A is carried out by adding acetylacetone, A-acac system. The matrices are characterised by infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR-MAS), and chemical analysis. Optical characteristics of the matrices have been studied. A-acac and B matrices are doped with an Eu(III) salt, and A and B matrices are doped with a Ce(IV) salt. Absorption and emission studies show the presence of Eu(II) and Ce(III). The transition metal alkoxide that catalysed cleavage of the Si–H bonds was used to reduce *in situ* at room temperature, the rare earth cations. Depending on chemical strategy, the resulting hybrid materials can be processed as transparent bulks or coatings which exhibit a good transparency in the UV–visible domain. Both the undoped and the rare earth doped matrices exhibit a strong blue emission.

Key words: sol-gel, hybrid materials, rare earth, luminescence.

1. INTRODUCCION

La preparación de materiales por métodos sol-gel para su aplicación en el campo de la óptica es un área de gran interés por sus implicaciones tecnológicas (1,2). Los procesos sol-gel ofrecen una serie de ventajas frente a los métodos tradicionales cerámicos ya que, generalmente, permiten un mejor control de la estructura y microestructura de los sistemas, consiguiéndose materiales de alta pureza sin tener que alcanzar altas temperaturas, lo que conlleva a su uso en nuevas aplicaciones, al conformado en forma de películas finas, capas, monolitos, fibras, etc. (2–4).

Las características del procesado sol-gel: precursores metalorgánicos, disolventes orgánicos y bajas temperaturas de síntesis, permiten la introducción de moléculas orgánicas en una red inorgánica en un gran intervalo de composiciones, obteniéndose materiales híbridos extremadamente versátiles en

1. INTRODUCTION

The preparation of materials via sol-gel for their application in the optics field is a very interesting area due to its technological implications (1,2). Sol-gel processes offer a series of advantages when compared to the traditional ceramic methods, as they usually allow a better control of the structure and microstructure of the systems. Thus obtaining very pure materials with no need for high temperatures, which leads to their use in new applications, the conforming of thin films, coats, monoliths, fibres, and so on (2–4).

The sol-gel method (metal-organic precursors, organic solvents, and low synthesis temperatures) allows the introduction of organic molecules within an inorganic network in a wide range of compositions. In this way, hybrid materials with very versatile compositions are obtained, providing the possibility of modulating their optical, electrical, and magnetic properties among others (5–8).

composición, que ofrecen la posibilidad de poder modular sus propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, etc. (5–8).

Entre los materiales híbridos, las matrices obtenidas a partir de mezclas de alcóxidos y/o alquilalcoxisilanos, son excelentes para ser usadas en dispositivos ópticos, pues se pueden formar películas o monolitos sin que se pierda su transparencia al evaporarse el disolvente y, además, poseen buenas propiedades mecánicas (9–11). La síntesis de estos materiales se puede efectuar a partir de alcóxidos de silicio modificados orgánicamente tales como $\text{SiR}'_x(\text{OR})_{4-x}$ donde R y R' son grupos orgánicos o hidrógeno que originan redes Si–O–Si en donde los grupos R' van a gobernar la naturaleza de la red macromolecular (12–16).

Los hidrosilanos orgánicos tipo $\text{HSi}(\text{OR})_3$ son precursores muy versátiles en la síntesis de nuevos materiales híbridos. Por una parte se ha demostrado que matrices híbridas obtenidas a partir de $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ y $\text{HSi}(\text{CH}_3)(\text{OEt})_2$ presentan buenas características como matrices huéspedes para colorantes fotocromicos; además, la cinética de estos colorantes en estas matrices es más rápida que cuando se introducen en matrices convencionales. Por otra parte, dada la diferencia de electronegatividad entre el silicio y el hidrógeno, durante la reacciones de hidrólisis y condensación se genera hidrógeno que puede actuar in situ como agente reductor (17–19).

Las propiedades fotolíticas de los iones de tierras raras se están estudiando con mucho interés para su uso como fuentes de radiación en el infrarrojo cercano y en el visible. Algunas de ellas son de particular importancia para sistemas láser y dispositivos de comunicación óptica: amplificadores para fibras y láseres sólidos (20, 21). El procesado sol-gel es particularmente atractivo para la síntesis de estos materiales porque ofrece la posibilidad de controlar la microestructura y composición de la matriz principal y la oportunidad de preparar vidrios homogéneos con una variada concentración de iones de tierras raras.

Si la luminiscencia de los iones de tierras raras en sus estados de oxidación máximos es hoy bien conocida, la de los estados inferiores ha sido poco estudiada por su baja estabilidad (22). Sin embargo, muchos de ellos son importantes en el campo de la óptica, así, el ion $\text{Eu}(\text{II})$ es interesante ya que presenta una banda ancha de luminiscencia debida a la transición $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ cuyas longitudes de onda se extienden desde el UV al rojo en el espectro electromagnético (23–25). Esto hace que estos materiales se puedan utilizar como materiales luminiscentes. Trabajos previos han demostrado la posibilidad de utilizar compuestos dopados con Eu^{2+} como fósforos en lámparas que emitan en la región del azul, en dispositivos de memoria de alta densidad, en pantallas de plasma y en emisores UV para aplicaciones médicas (26–29). Actualmente, los materiales cristalinos o vítreos dopados con $\text{Eu}(\text{II})$ se obtienen a alta temperatura, ya que la síntesis y estabilización de europio divalente a baja temperatura no es fácil y, según nuestro conocimiento, hay pocos estudios de materiales dopados con $\text{Eu}(\text{II})$ sintetizados a temperatura ambiente.

Los iones lantánidos, Ln^{3+} , tienen un electrón (p.e. Ce^{3+}) o más en su capa 4f, llegando a llenarse en el caso del Lu^{3+} . Un electrón 4f se puede excitar a una capa 5d vacía y, en el caso del Ce^{3+} , la desexcitación ocurre a través de una transición eléctrica dipolar permitida 5d–4f con tiempos de vida pequeños (10^{-9} – 10^{-6} s). En los otros iones lantánidos, la desexcitación se dará, principalmente, entre transiciones prohibidas 4f–4f, que son más lentas (10^{-6} – 10^{-3} s) (30).

Actualmente también hay un gran interés en la preparación de matrices vítreas o cristalinas dopadas con Ce (III) ya que pueden aplicarse como centelleadores, trampas para defectos

Among the hybrid materials, the matrices obtained from the mixture of alkylalkoxisilanes are excellent for their use in optical devices, as films can be formed or monoliths can be made with no loss of transparency when the solvent evaporates. On top of that, they have good mechanical properties (9–11). The synthesis of those materials can be carried out from silicon alkoxides organically modified, such as $\text{SiR}'_x(\text{OR})_{4-x}$ where R and R' are organic groups, or hydrogen, which generate Si–O–Si networks, where R' groups will govern the nature of the macromolecular network (12–16).

The organic hydrosilanes of the type $\text{HSi}(\text{OR})_3$ are very versatile precursors in the synthesis of new hybrid materials. On the one hand, it has been demonstrated that hybrid matrices obtained from $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ and $\text{HSi}(\text{CH}_3)(\text{OEt})_2$ present good characteristics in order to be used as host matrices for photochromic colorants. On top of that, the kinetic of those colorants into the above mentioned matrices is quicker than when they are introduced into conventional matrices. On the other hand, taking into account the difference in electronegativity between Si and H, during the hydrolysis and condensation reactions, hydrogen is generated which can act in situ as a reducing agent (17–19).

The photolytic properties of the rare earth ions are being studied with a high interest for their use as sources of radiation in the infrared and the visible range. Some of them are of a particular importance for laser systems and optical communication devices: amplifiers for fibres and solid lasers (20, 21). Sol-gel processing is particularly attractive for the synthesis of those materials because it offers the possibility of controlling the microstructure and composition of the main matrix, and the opportunity of preparing homogeneous glasses with a varied concentration of rare earth ions.

If the luminescence of rare earth ions in their states of maximum oxidation is nowadays widely known, the one of the inferior states has been little studied due to its low stability (22). However, a lot of them are important in the optics field. For instance, the $\text{Eu}(\text{II})$ ion is interesting, as it presents a wide luminescence band originated in the $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ transition, whose wave length extends from the UV to the infrared in the electromagnetic spectrum (23–25). This is the reason why those materials can be used as luminescent materials. Previously reported studies have demonstrated the possibility to use $\text{Eu}(\text{II})$ doped compounds as phosphors, notably blue-emitting $\text{Eu}^{2+}:\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ in lamp, in high-density memory devices and plasma display panels and UV-emitting $\text{Eu}^{2+}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ for medical applications (26–29). Nowadays, crystalline or glassy materials doped with $\text{Eu}(\text{II})$ are obtained at a high temperature, as the synthesis and stability of divalent europium at a low temperature is not easy and, as far as we know, there are not many studies of materials doped with $\text{Eu}(\text{II})$ synthesised at room temperature.

The lanthanide ions, Ln^{3+} , have one or more electrons (e.g. Ce^{3+}) in their 4f shell, being even filled with them as in the case of Lu^{3+} . One electron 4f can be excited into an empty 5d shell and, in the case of Ce^{3+} , the deexcitation occurs through an allowed dipolar electrical 5d–4f transition within short lifetimes (10^{-9} – 10^{-6} s). In the other lanthanide ions, the deexcitation will mainly occur between the slower forbidden 4f–4f transitions (10^{-6} – 10^{-3} s) (30).

There is also much interest in Ce(III)-doped crystalline or glassy hosts for applications in scintillators, traps for defects created under neutron irradiation, and tunable lasers in the UV and visible ranges (30–32).

creados por irradiación de neutrones y, láseres modulables en las regiones UV y visible (30–32).

El objetivo del presente trabajo es la preparación por métodos sol-gel de materiales híbridos orgánico-inorgánicos dopados con Eu(III) y Ce(IV) en los que, por el uso de alquilalcoxilanos con enlaces Si–H, la generación de hidrógeno durante las etapas de hidrólisis y condensación permita la reducción a temperatura ambiente de estos iones de tierras raras a los estados de oxidación divalente y trivalente, respectivamente.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los productos de partida en la preparación de las muestras fueron los siguientes: metiltrietoxisilano ($\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, MTEOS, riq. >98% Fluka), metildietoxisilano ($\text{SiH}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, MDES, riq. 100%, ABCR), trietoxisilano ($\text{SiH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, TREOS, riq. >90% Fluka), tetrapropóxido de circonio ($\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$, disuelto al 70% en peso en propanol, Fluka), acetilacetona ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, acac, riq. 99,5% Fluka), etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, riq. 99,5%, Normasolv), EuCl_3 (riq. 99,9%, Strem) y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ (riq. 99,9%, Merck). Los reactivos se utilizaron sin purificación adicional.

2.1. Preparación de geles dopados con Eu(III) / Eu(II).

Se prepararon dos sistemas a partir de combinaciones de $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (MTEOS)- $\text{SiH}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ (MDES) y $\text{SiH}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ (MDES) $\text{SiH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (TREOS). En el primer sistema (sistema A-acac), las proporciones molares MDES : MTEOS : H_2O : Etanol fueron 1 : 2 : 7,82 con una relación molar de Zr : Si : acac = 1 : 9 : 1. Se adiciona acetilacetona para disminuir la velocidad de hidrólisis del alcóxido de circonio por formación de un complejo con la acac. En el segundo sistema (sistema B), las proporciones molares MDES : TREOS : H_2O : Etanol fueron 1,4 : 0,6 : 2 : 1,0 y la relación molar Zr : Si = 2 : 10.

La sal precursora de Eu (III) fue en todos los casos EuCl_3 , que se incorporó a la mezcla de alcóxidos en concentraciones del 1% y 0,1% molar con respecto al silicio.

La preparación de los geles se especifica en las figuras 1 y 2. En el sistema A-acac (fig.1), se disuelve en primer lugar la sal precursora de Eu(III) en una mezcla de etanol-agua-acetilacetona-*n*-propóxido de circonio hasta conseguir fase única. Separadamente se realiza una prehidrólisis del MTEOS, ya que de los dos precursores de silicio utilizados éste es el que se hidroliza más lentamente. A continuación se mezclan ambas disolu-

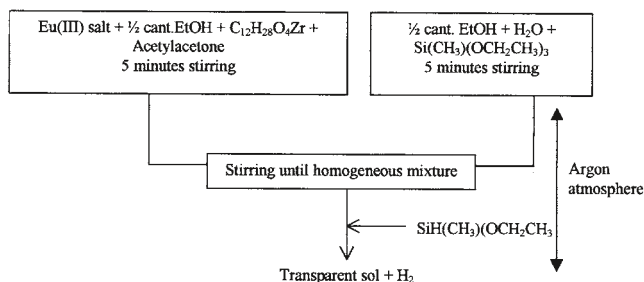


Figura 1. Diagrama de flujo de la síntesis del sistema A-acac.

Figure 1 Diagram of the A-acac system synthesis flux.

The aim of the present study is the preparation of hybrid organic-inorganic materials doped with Eu(III) and Ce(IV) via sol-gel. In them, the generation of hydrogen during the hydrolysis and condensation stages allows the reduction, at room temperature, of those rare earth ions to the states of divalent and trivalent oxidation, respectively, due to the use of alkylalcoxilanes with Si–H bonds.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The raw materials used in the preparation of the samples were: metiltrietoxisilane ($\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, MTEOS, purity >98% Fluka), metildietoxisilane ($\text{SiH}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, MDES, purity 100%, ABCR), trietoxisilane ($\text{SiH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, TREOS, purity >98%, Fluka), tetrapropoxide of zirconium ($\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$, in propanol at 70 wt%, Fluka), acetylacetone ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, acac, purity 99.5%, Fluka), ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, purity 99.5%, Normasolv), EuCl_3 (purity 99.9%, Strem) and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ (purity 99.9%, Merck). The reactives were used without an additional purification.

2.1 Gel preparation in the Eu(III)/Eu(II) system.

Two systems were prepared following the combinations of $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (MTEOS) $\text{SiH}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ (MDES) and $\text{SiH}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ (MDES) $\text{SiH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (TREOS). In the first system (A-acac system), the molar proportions MDES: MTEOS: H_2O : Ethanol were 1:2:7.82 with a molar ratio of Zr:Si:acac = 1:9:1, acetylacetone is added to slow down the hydrolysis of the zirconium alkoxide. In the second system (B system), the molar proportions MDES: TREOS: H_2O : Ethanol were 1.4:0.6:2:1.0= and the molar ratio Zr: Si = 2:10.

The Eu (III) precursor salt was EuCl_3 in every case, incorporated to the mixture of alkoxides in rare earth/Si molar ratio 0.01 and 0.001.

The preparation of the gels is specified in Figures 1 and 2. In the A-acac system (Fig. 1), in the first place, the Eu(III) precursor salt is solved in a mixture of ethanol–water–acetylacetone–zirconium *n*-propoxide until a unique phase is obtained.

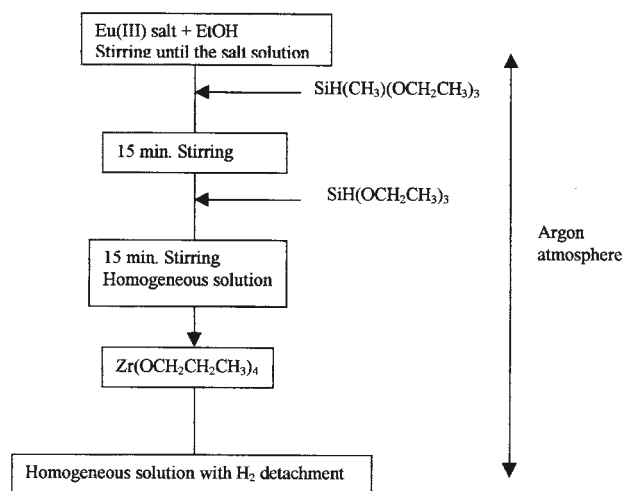


Figura 2. Diagrama de flujo de la síntesis del sistema B.

Figure 2. Diagram of the B system synthesis flux.

ciones y, una vez conseguida la homogeneidad, se le añade el MDES. Al adicionar el MDES se observa un desprendimiento de burbujas que se asocia a la formación de hidrógeno.

En el sistema B (fig.2), la síntesis se realizó de la siguiente manera: en primer lugar se disolvió la sal precursora de europio en una mezcla de etanol-agua. Una vez disuelta la sal, se adicionaron, poco a poco, los dos precursores de silicio y, se agitó la mezcla resultante hasta que se obtuvo una fase homogénea. Esta disolución se introdujo gota a gota y muy lentamente a una disolución de *n*-propóxido de circonio en propanol, observando un desprendimiento de gas y la formación de un sol transparente.

En todos los casos, las reacciones se realizaron en atmósfera de argón con el fin de evitar la presencia de aire, lo que previene de posibles reacciones con la atmósfera de síntesis. Los soles obtenidos se colocaron en frascos de plástico y se secaron en un desecador al que previamente se había practicado el vacío e incorporado una corriente de argón. Después de una semana (sistema A-acac) y dos o tres días (sistema B), se obtuvieron geles transparentes.

2.2. Preparación de geles dopados con Ce(IV) / Ce(III).

La metodología seguida ha sido análoga a la anteriormente mencionada en la síntesis de los geles con europio, pero sin la adición en el sistema A-acac de acetilacetona, ya que se ha observado que con acetilacetona se obtienen, tras el secado, materiales de coloración amarillenta, que puede interferir en la caracterización del Ce(III), la denominación de este sistema será, por tanto, sistema A. Se optimizó la secuencia de dosificación de los precursores para obtener geles transparentes y monolíticos sin alterar las relaciones molares de precursores y sin el uso de acetilacetona.

Los nuevos geles incoloros y transparentes se prepararon disolviendo $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ en etanol en concentración del 0,05% molar en relación a Si + Zr. Se agitó la mezcla hasta la total disolución de la sal y posteriormente se adicionó agua. Después de unos minutos de agitación se incorporaron el MTEOS y MDES con agitación continua hasta que se obtuvo una disolución homogénea. Esta disolución se incorporó poco a poco sobre una disolución de *n*-propóxido de circonio-propanol, con lo que se evita una elevada concentración local de agua que acelere la hidrólisis del alcóxido de circonio. Las reacciones se realizaron en corriente de argón con el fin de eliminar la presencia de aire, por idénticas razones que en el caso anterior. Posteriormente se introdujo el sol en un frasco de plástico y se obtuvo un gel transparente e incoloro a los siete días. El secado de los geles se realizó como en los casos anteriores.

Para el sistema B, el procedimiento de obtención fue análogo al seguido en las muestras con europio. La cantidad de Ce(IV) que se adicionó fue del 0,03% molar en relación a Si + Zr.

2.3. Espectroscopia infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) y análisis elemental

Los espectros de IR se han realizado en pastilla con KBr, utilizando un espectrómetro Nicolet Magna-IR 550. Los experimentos de ^{29}Si RMN MAS (*Magic Angle Spinning*) y ^{29}Si RMN CP MAS se han registrado en un espectrómetro Bruker MSL 400, operando a 79,5 MHz con una velocidad de giro 5 kHz.

Separately, a MTEOS prehydrolysis is carried out, as this is the silicon precursor that takes less to hydrolyse from the two used. Then, both solutions are mixed and, once homogeneity has been obtained, the MDES is added. When adding the MDES, a bubble release can be observed. This effect is associated to the hydrogen formation.

In the B system (Fig. 2), the synthesis was carried out in the following way: first, the precursor europium salt was dissolved in a mixture of ethanol-water. Once the salt had been solved, the two silicon precursors were little by little added to the prior solution, and the resultant mixture was stirred until a homogeneous phase was obtained. This solution was introduced drop by drop and very slowly into a solution of zirconium *n*-propoxide in propanol, thus observing a gas release and the formation of a transparent sol.

In every case, the reactions were carried out in an argon atmosphere in order to avoid the presence of air, which prevents of reactions with atmosphere. The sols obtained were placed in plastic cuvettes and dried in a desiccator void of air, and to which an argon current had been attached. After a week (A-acac system), and two or three days (B system), transparent gels were obtained.

2.2 Gels preparation in the Ce(IV) / Ce(III) system.

The methodology followed was analogous to the one aforementioned in the synthesis of gels with europium, except by the addition of acetylacetone in the A-acac system, as it was observed that the materials obtained by means of acetylacetone after the drying are yellowish, something that can interfere in the characterisation of the Ce(III). For this reason, the system will be designated A system. The sequence of the precursors dosage was optimised in order to obtain transparent monolithic gels without altering the precursors molar relations and without the use of acetylacetone.

The new colourless and transparent gels were carried out by solving $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ in ethanol, in a concentration of 0.05 mol% as related to Si + Zr. The mixture was stirred until the salt was totally solved and then, some water was added. After stirring it for some minutes, the MTEOS and MDES were incorporated with a continuous stirring until a homogeneous solution was obtained. That solution was incorporated little by little into a zirconium *n*-propoxide-propanol solution, in this way avoiding a high local water concentration, which hastens the zirconium alkoxyde hydrolysis. The reactions were carried out in argon current in order to eliminate the presence of air, for identical reasons than prior cases. Subsequently, the sol was introduced into a plastic cuvette and a transparent colourless gel was obtained seven days later. The drying of the gels was carried out in the same way as in the previous cases.

For the B system, the procedure was similar to the one followed with the samples with Eu. The quantity of Ce(IV) added was 0.03 mol% with regard to the Si + Zr.

2.3 Infrared Spectroscopy (IR), Nuclear Magnetic Resonance NMR), and Elemental Analysis

The IR spectra were carried out in a pellet with KBr, in a Nicolet Magna-IR 550 spectrometer. The ^{29}Si NMR MAS (*Magic Angle Spinning*) and ^{29}Si NMR CP MAS experiments were registered on a Bruker MSL 400 spectrometer, working at 79.5 MHz with a spinning rate of 5 kHz. The C.N.R.S. The

Los análisis químicos elementales de carbono, hidrógeno, silicio y circonio han sido realizados por el Servicio Central de Microanálisis del C.N.R.S., en Vernaison (Francia).

2.4. Espectroscopia de absorción y de emisión

Los espectros de absorción de las muestras se registraron a temperatura ambiente en el intervalo de 200 a 900 nm con un espectrofotómetro Cary 5 (Varian), utilizando como referencia soles y xerogeles no dopados. Las medidas de emisión se realizaron a temperatura ambiente excitando las muestras a 355 nm (europio y cerio) y 266 nm (cerio) con un láser a pulsos de Nd:YAG (Jobin-Yvon) y después se detectaron con un analizador multicanal óptico (O.M.A.-EG&G).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de las matrices por IR, RMN-MAS y análisis elemental

En la figura 3 se muestra el espectro infrarrojo (IR) de la matriz A, se puede observar la presencia de una banda ancha a 3.500 cm^{-1} que se asocia a grupos hidroxilo residuales ($n_{\text{O-H}}$), bandas centradas aproximadamente en 2.200 cm^{-1} y $\sim 1.635\text{ cm}^{-1}$ que se pueden asignar a vibraciones longitudinales de los grupos Si-H y $\delta(\text{H-O-H})$, respectivamente. La banda a 1.265 cm^{-1} indica la presencia de grupos Si-CH₃ y el conjunto de bandas entre $1.145\text{--}1.025\text{ cm}^{-1}$ son características de enlaces Si-O-Si, lo que pone de manifiesto que la red de siloxano está parcialmente homocondensada. Además, la existencia de una banda centrada a 960 cm^{-1} está relacionada con enlaces Si-O-Zr, lo que indica que la red de siloxano está enlazada a grupos oxopoliméricos de circonio (33).

El espectro del sistema A-acac es prácticamente idéntico al del sistema A con la salvedad de la banda debida al enlace Zr-acac ($\nu_{\text{CO}} = 1.598\text{ cm}^{-1}$ and $\nu_{\text{C=C}} = 1.527\text{ cm}^{-1}$) que únicamente se presenta en la matriz con acetilacetona. El espectro IR del sistema B presenta la mismas bandas que el anterior y una banda adicional correspondiente a la vibración Si-H ($\nu_{\text{Si-H}} = 2.236\text{ cm}^{-1}$) procedente del TREOS.

Por tanto, esta clase de redes híbridas generadas a partir de la hidrólisis y condensación de alcoxisilanos y alcóxido de circonio se pueden describir como nanocomposites formados por polímeros de siloxano enlazados a oxoespecies de circonio.

Se ha realizado una caracterización espectroscópica de los tres sistemas a través de RMN del ²⁹Si MAS y CP MAS. En la figura 4 se muestran los espectros y las asignaciones correspondientes para los sistemas A-acac (²⁹Si MAS) y B (²⁹Si CP MAS). En el caso de la representación del sistema B se ha elegido el espectro ²⁹Si CP MAS en lugar del ²⁹Si MAS porque presenta una mejor relación señal/ruido. En todos los casos los porcentajes asociados a cada grupo silanol se calcularon a partir de la deconvolución de las señales de los espectros ²⁹Si MAS y los resulta-

Microanalysis Central Service in Vernaison (France) carried out the carbon, hydrogen, silicon and zirconium elemental chemical analyses.

2.4 Absorption and emission spectroscopy

The samples absorption spectra were registered at room temperature in the range from 200 to 900 nm with a Cary 5 (Varian) spectrophotometer, using sols and non-doped xerogels as a reference. The emission measurements were carried out at room temperature by exciting the samples at 355 nm (europium and cerium), and 266 nm (cerium) with a Jobin-Yvon Nd:YAG pulse laser; later on, they were detected by an (O.M.A.-)EG&G optical multichannel analyser.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Characterisation of the matrices by IR, NMR-MAS, and Elemental Analysis

Figure 3 shows the infrared spectrum (IR) of the A matrix. The presence of a wide band can be observed at 3500 cm^{-1} , associated to hydroxyl residual groups ($n_{\text{O-H}}$), as well as absorption bands approximately centred at 2200 cm^{-1} and $\sim 1635\text{ cm}^{-1}$, which can be assigned to longitudinal vibrations of Si-H and $\delta(\text{H-O-H})$ groups, respectively. The band at 1265 cm^{-1} shows the presence of Si-CH₃ groups and the whole set of bands between $1145\text{--}1025\text{ cm}^{-1}$ are characteristic of Si-O-Si bonds, which states the fact that the siloxane network is partially homocondensed. On top of that, the existence of a band centred at 960 cm^{-1} is related to Si-O-Zr bonds, which shows that the siloxane network is linked to zirconium oxo polymeric groups (33).

The A-acac system spectrum is practically identical to the A-system one, except for the Zr-acac absorption band ($\nu_{\text{CO}} = 1598\text{ cm}^{-1}$ and $\nu_{\text{C=C}} = 1527\text{ cm}^{-1}$), which only occurs in the matrix with acac. The B system IR spectrum presents the same bands as the previous one, and an additional band corresponding to the vibration Si-H ($\nu_{\text{Si-H}} = 2236\text{ cm}^{-1}$) from the TREOS.

Therefore, this type of hybrid networks generated from the hydrolysis and condensation of alkylalkoxysilanes and zirconium alkoxides can be described as nanocomposites formed by siloxane polymers linked to zirconium oxospecies.

A spectroscopy characterisation of the three systems has been carried out by NMR of the ²⁹Si MAS and CP MAS. Figure

4 shows the spectra and the assignments corresponding to the A-acac (²⁹Si MAS) and B (²⁹Si CP MAS) systems. With regard to the B system representation, the spectrum ²⁹Si CP MAS has been chosen instead of the ²⁹Si MAS one, because it represents a better signal/noise ratio. In every case the percentages associated to each silanol group were calculated from the deconvolution of the ²⁹Si MAS spectra signals. Table I shows the results for the A, A-acac, and B-systems.

In the A-acac system, the existence of resonance peaks at $\delta \approx -35.8$; -58.3 and -65.6 ppm shows

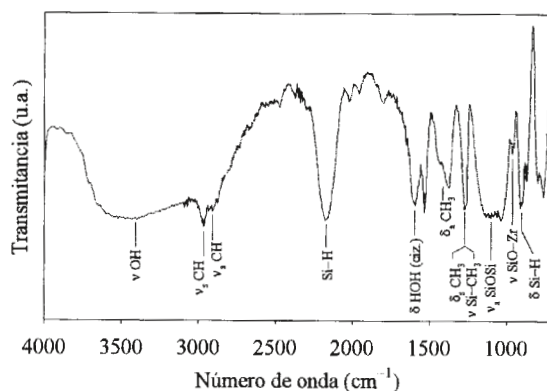


Figura 3. Espectro infrarrojo (IR) de la matriz A.

Figure 3. Infrared spectrum (IR) of A matrix.

dos para el sistema A, A-acac y B se indican en la tabla I.

En el sistema A-acac, la existencia de picos de resonancia a $\delta \approx -36,8$; $-58,3$ y $-65,6$ ppm indican la presencia de grupos Si-H y Si-CH₃ en los xerogeles finales, corroborando de esta forma los resultados obtenidos por espectroscopia IR. La realización de un análisis químico de los elementos de la matriz, en el cual fue detectado un porcentaje de carbono e hidrógeno superior al que se hubiera obtenido si la hidrólisis de los alcóxidos hubiera sido total (33), junto con la presencia de ciertas bandas en el espectro IR (δ Si-H, ν SiO-H, δ_s Si-CH₃), confirman la existencia de una red parcialmente condensada.

3.2. Propiedades ópticas de las matrices sin dopar

Los sistemas A y B son transparentes en la región del visible y ultravioleta hasta 250 nm (A) y 280 nm (B). Cuando al sistema A se le adiciona acetilacetona, caso de las muestras preparadas con europio, se observa una fuerte absorción en el visible a partir de 400 nm que se asocia a la transferencia de carga de la transición $\Pi \rightarrow \Pi^*$ del complejo acac-Zr (34). Esta fuerte absorción es la responsable de la coloración amarilla que muestran todos los geles en los que coexiste el alcóxido de circonio y la acetilacetona, independientemente de los dopantes.

Los geles sin dopar fueron excitados a 355 nm observándose una emisión a 425 nm en los geles del sistema A y, 400 nm en los del B. En el sistema A-acac, aparece bajo la misma excitación, una intensa emisión a 440 nm. Es de resaltar el hecho que estas matrices sean emisoras. La luminiscencia de las matrices se debe fundamentalmente a grupos peróxido generados por las condiciones reductoras proporcionadas por el medio durante la síntesis.

TABLA I. CUANTIFICACIÓN DE LOS GRUPOS SILANOL PARA LOS SISTEMAS A, A-ACAC Y B.

TABLE I. QUANTIFICATION OF THE SILANOL GROUPS FOR THE A, A-ACAC, AND B SYSTEMS.

System	Peaks position (d, ppm)	Proportions (%)
A	-35,6	28
	-57,6	11
	-65,5	60
A-acac	-36,8	16
	-58,3	22
	-65,6	62
B	-35,5	22
	-56,0	24
	-64,3	24
	-83,5	8
	-95,5	19

*The signals percentages were calculated through the NMR 29 Si MAS spectra deconvolution.

the presence of Si-H and Si-CH₃ groups in the final xerogeles, thus corroborating the results obtained by means of IR spectroscopy. The carrying out of a chemical analysis of the matrix elements, where a carbon and hydrogen percentage higher to the one obtained if the hydrolysis of the alkoxides were complete (33) was detected. This, together with the presence of certain bands in the IR spectrum (δ Si-H, ν SiO-H, δ_s Si-CH₃), back the idea of a not completely condensed network.

3.2 Optical properties of the undoped matrices

A and B systems are transparent in the visible and ultraviolet area up to 250 nm (A) and 280 nm (B).

When acetylacetone is added to the A system, as is the case of the samples prepared with europium, a strong absorption in the visible from 400 nm can be observed. This absorption is associated to the charge transference of the $\Pi \rightarrow \Pi^*$ transition of the acac-Zr (34) complex. This strong absorption is responsible for the yellow colour which gels show when zirconium alkoxide and acac coexist independently of the rare earth.

The undoped gels were excited at 335nm. Then, an emission at 425 nm in the A system gels and at 400 nm in the B system ones could be observed; whereas an intense emission at 440 nm occurs under the same excitation in the A-acac system. The fact that those matrices are emitters is outstanding. The luminescence arises from matrix-peroxide defects promoted by the reductive medium of the synthesis.

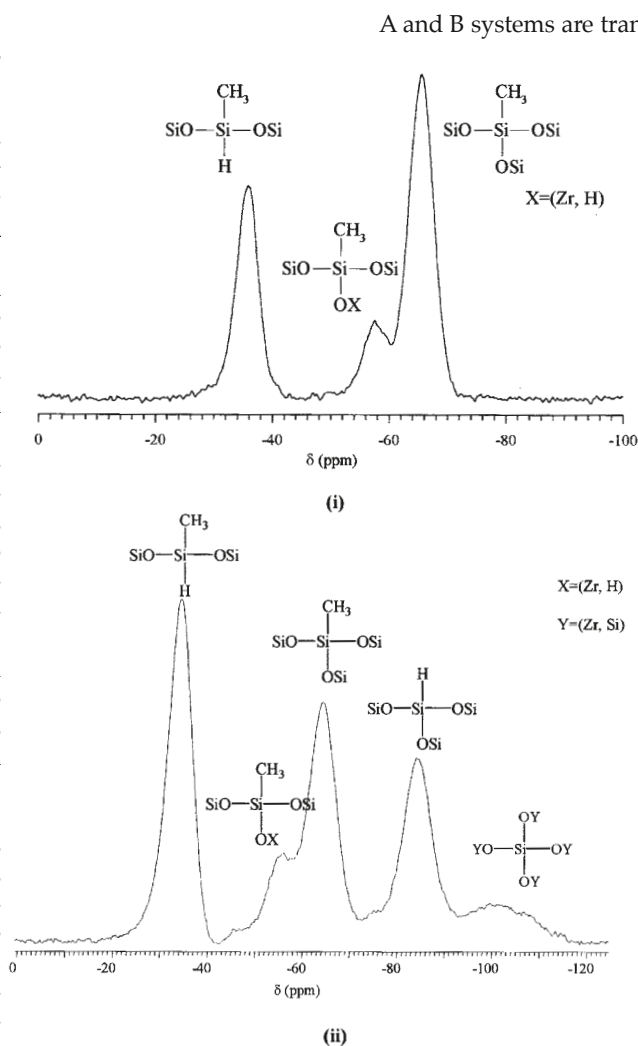


Figura 4. Espectros RMN: (i) 29Si MAS del sistema A-acac, (ii) 29Si CP MAS del sistema B.

Figure 4. NMR spectra: (i) 29 Si MAS A-acac system, (ii) Si CP MAS B system.

3.3. Propiedades ópticas de las matrices dopadas con Eu

En la figura 5 se muestran los espectros de absorción de los materiales híbridos dopados con Eu en las matrices A, A-acac y B a temperatura ambiente, para las muestras con un mayor contenido de europio. Los espectros presentan una banda ancha de absorción en el intervalo correspondiente a la región UV (250-400 nm) que se asigna a la transición $4f^7 5d^0 \rightarrow 4f^6 5d^1$ del Eu(II), lo que indicaría que durante la síntesis, el hidrógeno generado ha reducido el Eu(III) a Eu(II). No obstante, la reducción no es total ya que aparecen también pequeñas bandas en la zona visible atribuidas a Eu(III) y que corresponderían a transiciones desde el estado fundamental 7F_0 a estados excitados $^5D_{0,1,2,3}$ y 5L_6 . Las muestras que contienen menor cantidad de europio, muestran un aspecto similar, aunque con menor intensidad de absorción.

Con el fin de corroborar los resultados obtenidos por espectroscopia de absorción y, dado que los iones Eu(III) y Eu(II) presentan diferencias notables en sus espectros de emisión, se excitaron las muestras a 355 nm y se observaron las emisiones de Eu(III) y Eu(II). En la figura 6 se recogen los espectros de emisión de las muestras que se analizaron por espectroscopia de absorción. Puede observarse una banda ancha alrededor de 400 nm correspondiente a la transición interconfiguracional $5d \rightarrow 4f$ del Eu(II) y una serie de picos agudos correspondientes a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (590 nm) y $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (610 nm) del Eu(III). La banda ancha a 400 nm es debida también a emisiones asociadas a defectos tales como oxígeno absorbido en la propia.

3.4. Propiedades ópticas de las matrices dopadas con Ce

En la figura 7 se han representado los espectros de absorción de las muestras dopadas con cerio, correspondientes a las matrices A y B, realizados a temperatura ambiente. En los espectros se puede observar una banda centrada a 305 nm que podría ser asignada a la transición $4f \rightarrow 5d$ del Ce(III). La pequeña extensión espacial del electrón 4f y su apantallamiento por los electrones 5s y 5p son los responsables de

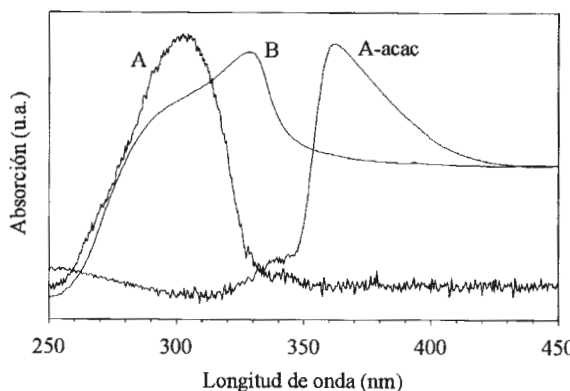


Figura 5. Espectros de absorción de los materiales híbridos dopados con europio en las matrices A, A-acac y B.

Figure 5. Absorption spectra of the hybrid materials doped with Eu in A, A-acac, and B matrices.

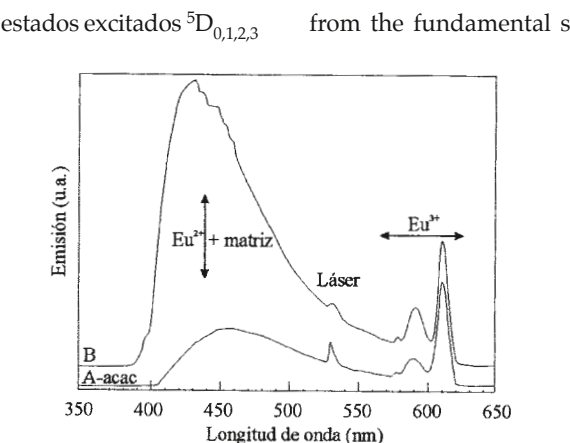


Figura 6. Espectros de emisión de las muestras dopadas con europio en las matrices A-acac y B, excitadas a 355 nm.

Figure 6. Emission spectra of the samples doped with Eu in the A-acac and B matrices, excited at 355 nm.

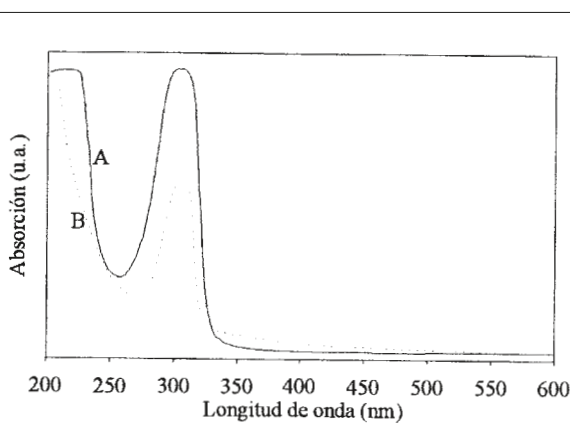


Figura 7. Espectros de absorción de los materiales híbridos dopados con cerio en las matrices A y B.

Figure 7. Absorption spectra of the hybrid materials doped with Ce in A and B matrices.

3.3 Optical properties of the matrices doped with Eu

Figure 5 shows the absorption spectra of the hybrid materials doped with Eu in the A, A-acac and B matrices at room temperature, for the samples with a higher Eu content. The spectra present a wide absorption band in the range corresponding to the UV region (250-400 nm) assigned to the $4f^7 5d^0 \rightarrow 4f^6 5d^1$ Eu(II) transition, which indicates that during the synthesis, the hydrogen generated has reduced the Eu(III) to Eu(II). Nevertheless, the reduction is not complete, as small bands appear at the same time in the visible zone which are attributed to the Eu(III), and which correspond to transitions

from the fundamental state 7F_0 to the excited states $^5D_{0,1,2,3}$ and 5L_6 . The samples containing a lower quantity of Eu show a similar aspect, with lower absorption intensity. The samples were excited at 355 nm, and the Eu(III) and Eu(II) emissions were observed, in order to corroborate the absorption spectroscopy results, as the Eu(III) and Eu(II) ions present outstanding differences in their emission spectra. Figure 6 shows the samples emission spectra analysed by absorption spectroscopy. A wide band around 400 nm can be observed corresponding to the interconfigurational $5d \rightarrow 4f$ Eu(II) transition, as well as a series of sharp peaks corresponding to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (590 nm), and $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (610 nm) Eu(III) transitions. The broad band at 400 nm is also due to emissions attributed to defects such as absorbed oxygen within the matrix itself.

3.4 Optical properties of the matrices doped with Ce

Figure 7 shows the absorption spectra of the samples doped with cerium, corresponding to the A and B matrices and carried out at room temperature. In those spectra, a band centred at 305 nm can be observed, which could be assigned to the $4f \rightarrow 5d$ Ce(III) transition. The small spatial extension of the 4f electron and its shielding by the 5s and 5p electrons are responsible for the states $^2F_{5/2}$ and

que los estados ${}^2F_{5/2}$ y ${}^2F_{7/2}$ se vean poco afectados por los iones vecinos, a diferencia de lo que le sucede a los electrones de los orbitales 5d. Como el par electrón-fonón de los electrones 4f y 5d son distintos, la transición entre los estados 4f y 5d origina bandas anchas de absorción y fluorescencia. El que sólo pueda observarse una banda de absorción en las muestras dopadas con Ce(III) es debido a que, como se indicaba en el apartado 2.4, las matrices no son transparentes en la zona UV por debajo de 250 nm (A) y 280 nm (B).

En la figura 8, se muestra el espectro de emisión de la muestra del sistema B dopada con cerio, bajo excitación a 266 nm. Se observa una emisión alrededor de 385 nm que se asocia a la transición $5d \rightarrow 4f$ de dipolo eléctrico permitida por la paridad de los iones Ce(III).

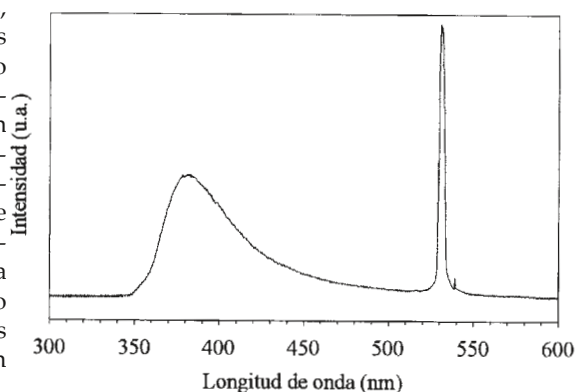


Figura 8. Espectro de emisión de una muestra dopada con cerio en la matriz A, excitada a 266 nm, sin corrección de la respuesta del OMA (optical multichannel analyser).

Figure 8. Emission spectra of a sample doped with Ce in the A matrix, excited at 266 nm, with no OMA response correction

${}^2F_{7/2}$ to be little affected by the neighbour ions. This is the opposite of what happens to the electrons of the 5d orbital. As the pair electron-phonon of 4f and 5d electrons is different, the transition between the states 4f and 5d originates broad absorption and fluorescence bands. Only one absorption band can be observed in the samples doped with Ce(III), due to the fact that, as it was indicated in part 2.4, the matrices are not transparent in the UV range below 250 nm (A), and 280 nm (B).

Figure 8 shows the emission spectrum of the B system sample doped with Ce, under an excitation at 266 nm. An emission around 385 nm is observed, associated to the electrical dipole $5d \rightarrow 4f$ transition allowed by the Ce(III) ions parity.

4. CONCLUSIONES

La metodología sol-gel ha permitido la síntesis de materiales híbridos orgánico-inorgánicos con gran transparencia en los tres sistemas estudiados.

Las medidas de IR, RMN-MAS y análisis químico indican que la condensación de los alcoxisilanos no es total y que la red de siloxano está enlazada a grupos oxopoliméricos de circonio.

Los procesos de hidrólisis y condensación de los alquilcoxisilanos con grupos Si-H generan, en el curso de la reacción, hidrógeno que, tanto en el caso de las muestras dopadas con Eu(III) como en las de Ce(IV), actúa como reductor de los mismos. Las medidas de absorción y de emisión indican la presencia de Eu(II) y Ce(III). Sin embargo, en el caso de la reducción del europio, las medidas espectroscópicas han demostrado que la reducción no ha sido completa. Carecemos de evidencias de la posible presencia del ion Ce(IV) a partir de los datos de las técnicas de caracterización aquí empleadas.

La transparencia de las matrices las hace idóneas para estudiar las propiedades ópticas de muestras híbridas dopadas con iones de tierras raras.

La interferencia de la absorción de la matriz del sistema A-acac observada por espectroscopia de absorción con respecto a la posición de absorción de los iones Eu(II), indica que habría que evitar el uso de acetilacetona.

Los iones Eu(II) y Ce(III) se encuentran efectivamente incluidos en las matrices y protegidos de la acción de la atmósfera, ya que las medidas de luminiscencia no muestran una disminución de intensidad apreciable tras un período de exposición al aire ambiental de un año.

Las propiedades luminiscentes, tanto de las matrices sin dopar como de las dopadas con Ce(III), hacen que estos materiales sean potencialmente válidos para su aplicación en los campos de los centelleadores y sistemas detectores de neutrones en el intervalo del MeV.

Por otra parte, las matrices dopadas con Eu(II) podrían ser usadas como fósforos en dispositivos emisores de radiación azul, en pantallas de plasma y en emisores UV para aplicaciones médicas.

4. CONCLUSIONS

The sol-gel methodology has allowed for the inorganic-organic hybrid materials synthesis with a high transparency in the three systems studied.

The IR, NMR-MAS, and chemical analysis measurements show that the alcoxysilanes condensation is not total, and that the siloxane network is linked to zirconium oxo polymeric groups. The alkylalkoxysilanes hydrolysis-condensation processes with Si-H groups generate, during the reaction, hydrogen which, in the case of samples doped with Eu(III) as well as with Ce(IV), acts as their reducing agent. The absorption and emission measurements indicate the presence of Eu(II) and Ce(III). However, in the europium reduction case the spectroscopic measurements involve that reduction was not completely achieved. We have no evidences of Ce(IV) by using these characterisation techniques.

The matrices transparency makes them perfect for the study of the optical properties of hybrid samples doped with rare earth ions.

The matrix absorption in A-acac system with regarding to the position of the Eu(II) ions absorption indicate that the use of acetylacetone should be avoided.

The intensity of the rare earth luminescence did not change when the xerogels (A and B systems) were kept in air during more than one year, showing that rare earth ions are efficiently trapped inside the hybrid matrix.

The very strong emission of the undoped or Ce(III) doped hybrid matrices could be very useful in the field of scintillators and neutron detectors systems in the MeV energy range.

On the other hand the Eu(II) doped siloxane-oxide matrices could be used as phosphors, blue-emitting devices, plasma display panels.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el aporte económico concedido mediante la acción integrada Hispano-Francesa Picasso nº HF1998-0.196 y Eloisa Cordoncillo agradece a la Fundació Caixa Castelló por la concesión de una beca. Estas ayudas han permitido la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA / REFERENCES

1. B. Lebeau and C. Sanchez, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 4:11-23. 1999.
2. S. Diré, F. Babonneau, C. Sanchez and J. Livage, *J. Mater. Chem.* 2(2), 1992, 239.
3. C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* 18, 1007 (1994).
4. C. Sanchez, F. Ribot and B. Lebeau, *J. Mater.Chem.*, 9, 35 (1999).
5. H. Schmidt, A. Kaiser, H. Patzelt and H. Sholze, "Mechanical and physical properties of amorphous solids based on (CH₃)₂SiO-SiO₂ gels" *Journal de Physique*, N°12, 43, C9-275 (1982),.
6. C. Sanchez, F. Ribot. "Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry". *New J. Chem.*, 18,1007-1047 (1994).
7. B. M. Novak, "Hybrid nanocomposite materials between inorganic glasses and organic polymers.", *Adv. Mater.* 5, 422 (1993). U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz, "Hybrid Inorganic-Organic by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides". *Chem. Mater.* 7, 2010 (1995).
8. D. A. Loy, K. J. Shea, "Bridged polysilsequioxanes highly porous hybrid organic-inorganic materials" *Chem. Rev.*, 95, 1431 (1995).
9. B. Lebeau and C. Sanchez, "Sol-gel derived hybrid inorganic-organic nanocomposites for optics." *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 4,11-23 (1999).
10. Z. Ahmad, M. I. Sarwar, S. Wang, and J. E. Marck, "Synthesis, structure and properties of hybrid organic-inorganic composites based on polysiloxanes. I. Poly(dimethylsiloxane) elastomers containing silica" *Polymer*, 38, 4523 (1997).
11. S. Diré, F. Babonneau, C. Sanchez and J. Livage, "Sol gel synthesis of siloxane-oxide hybrid coatings (Si(CH₃)₂O-MOx : M=Si, Ti, Zr, Al) with luminescent properties" *J. Mater. Chem.*, 2(2) 239 (1992).
12. S. Diré, F. Babonneau, C. Sanchez and J. Livage, *J. Mater. Chem.* 2(2), 239. 1992.
13. C.L. Schutte, J.R. Fox, R.D. Boyer and D.R. Uhlmann, in *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*, ed. D.R. Uhlmann and D.R. Ulrich, p. 95-102. 1992.
14. F. Babonneau, *Polyhedron*, 13, 1123. 1994
15. F. Babonneau, *New J. Chem.*, 18, 1065-1071. 1994.
16. C. Guerneur, J. Lambard, J.F. Gerard and C. Sanchez, *J. Mat.Chem.*, 1999.
17. E. Cordoncillo, P. Escribano, B. Viana and C. Sanchez. "Room temperature synthesis of hybrid organic-inorganic nanocomposites containing Eu²⁺". *J. Mater. Chem.*, 8 [3] 507-509 (1998).
18. J. Chrusciel and Z. Lasocki, *Pol. J. Chem.*, 57, 121. 1983.
19. R. Camostrini and S. Diré "Advanced Materjais and Processes by Sol-Gel Techniques, Proc. 2nd Eur. Conf on Sol-Gel Technol., Colmar ed. 1992 North-Holland, Amsterdam, 1993.
20. A. Diaz and D. A. Keszler, "Red, green and blue Eu²⁺ luminescence in solid-state borates a structure-property relationship", *Materials Res. Bull.*, Vol. 31, No. 2, p. 147, (1995).
21. Jiarong Qiu, M. Kawasaki, K. Tanaka, Y. Shimizugawa and K. Hirao, "Phenomenon and mechanism of long-lasting phosphorescence in Eu²⁺-doped aluminosilicates glasses", *J. Phys. Chem. Solids* Vol. 59, p. 1521, (1998).
22. G. Blasse, "Special cases of divalent lanthanide emission". *Eur. J. Solid State Inorg. Chem. T.*, 33, 175-184 (1996).
24. A. Diaz and D. A. Keszler, "Eu²⁺ Luminescence in the Borates X₂Z(BO₃)₂ (X=Ba, Sr; Z=Mg, Ca)". *Chem. Mater.*, 9, 2071-2077 (1997).
25. A. Diaz and D. A. Keszler, "Red, Green and Blue Eu²⁺ Luminescence in Solid-State Borates: a Structure-Property Relationship". *Mat. Res. Bull.*, 31, 147-151 (1996).
26. G.J. Dirksen and G. Blasse, *J. Solid State Chem.*, 92, 591. (1991)
27. A. Diaz and D.A. Keszler, *Chem. Mater.*, 9, 2071. (1997)
28. A. Diaz and D.A. Keszler, *Mater. Res. Bull.*, 31, 147. (1996)
29. H.F. Folkerts and G. Blasse, *J. Mater. Chem.*, 5, 1547. (1995)
30. Blasse, G. and Grabmaier, B. C., *Luminescent Materials* (Springer, Berlin, 1994).
31. G. J. Dirksen and G. Blasse, "Luminescence in the Pentaborate LiBa₂B₅O₁₀". *J. Solid State Chem., Brief Communications*, 92, 591-593 (1991).
32. C. W. E. van Eijk, J. Andriessen, P. Dorenbos and R. Visser, "Ce³⁺ doped inorganic scintillators". *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. A* 348, 546-550 (1994).
33. G.D. Sorarú, G.D'Andrea, R. Camostrini and F. Babonneau, "Characterization of methyl-substituted silica gels with Si-H functionalities". *J. Mater. Chem.* 5(9), 1363-1374 (1995).
34. D. W. Barnum, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 22, 183 (1961).

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to thank the economical contribution offered by means of the integrated action Spanish-French Picasso no. HF1998-0.196 and Eloisa Cordoncillo thanks the Fundació Caixa Castelló for the award of a scholarship. This support allowed the authors to carry out the present work.

¹ Dirección permanente: Dpto. Química Inorgánica y Orgánica. Universitat Jaume I. Castellón