

На правах рукописи

Анурова Мария Олеговна

**Гибридные люминесцентные
материалы на основе органических
электролюминофоров
и стеклянных матриц**

Специальность 05.27.06 - Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва-2017

Работа выполнена на кафедре химии и технологии кристаллов
Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Петрова Ольга Борисовна,
доцент кафедры химии и технологии
кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
Ломонова Елена Евгеньевна,
заведующий лабораторией «Фианит»
Научного центра лазерных материалов и
технологий
Института общей физики
им. А.М. Прохорова РАН

Кандидат химических наук,
Садовский Андрей Павлович,
начальник отдела обработки оптических
материалов ООО Научно-техническое
объединение «ИРЭ-Полус»

Ведущая организация: **ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН**

Защита состоится «26» февраля 2018 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева (<http://diss.muctr.ru/author/218/>). Автореферат диссертации размещён на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ г.

Учёный секретарь диссертационного совета
Д 212.204.12

Н.А. Макаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Исследования гибридных органо-неорганических материалов для фотоники интенсивно развиваются и охватывают уже все области применения оптических материалов - пассивные (избирательно прозрачные покрытия, материалы с управляемым показателем преломления), активные (фотохромные материалы для быстрых переключателей и для записи информации, твердотельные лазеры на центрах окраски) оптические материалы и материалы интегральной фотоники (оптоэлектронные структуры, одномодовые и многомодовые световоды, 3D-фотонные структуры). Применение гибридных материалов (ГМ) в органических светоизлучающих диодах (ОСИД) пока еще не так широко, но работы по применению гибридных материалов в качестве излучающих, электронно- или дырочно-транспортных и защитных слоев ведутся во всем мире.

Основными методами получения гибридных органо-неорганических материалов остаются различные вариации золь-гель методов, вакуумного осаждения и атомно-послойного осаждения.

Пионерская работа группы Дэвида Авнира считается отправной точкой в истории исследования гибридных материалов. Группа Авнира первой продемонстрировала возможность получения неорганических стекол допированных органическим красителем, который сохранял свою оптическую активность после включения в матрицу.

При создании органо-неорганических гибридных материалов (ГМ) выделяют две основные базовые концепции - «сочетание» и «синергия», поскольку основная идея развития этого быстрорастущего класса материалов заключается в объединении органических и неорганических строительных блоков, чтобы получить материал, наделенный свойствами обоих компонентов, и преодолеть недостатки исходных веществ.

Традиционные методы синтеза ГМ значительно ограничивают возможности получения ГМ, однако появление стабильных при высоких температурах (выше 300°C) органических люминофоров позволяет расширить применяемые методы синтеза. Внедрение люминесцирующего металлокомплекса в стеклянную матрицу позволило бы с одной стороны противостоять деградации органического компонента под действием факторов среды, а с другой стороны совместить оптические свойства люминофора и прозрачность, механическую и химическую стойкость стекла.

Актуальность работы подтверждается тем, что она выполнялась в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» по теме: «Разработка технологий высокочистых веществ для

компонентной базы фотоники и СВЧ электроники» уникальный идентификатор RFMEFI57716X0218; была поддержана грантом Российского Научного Фонда на тему «Фундаментальные исследования в области высокоэффективных светоизлучающих структур на основе органических металлокомплексов платиновой группы и гибридных органо-неорганических материалов» (№ 14-13-01074); а также грантом Минобрнауки РФ № 14Z50.310009 (постановление Правительства РФ № 220), «Лазерное микро и нано модифицирование материалов для фотоники и информационных технологий».

Цели и задачи работы

В данной работе была поставлена цель - создание новых люминесцентных гибридных материалов на основе люминесцентных металлоорганических комплексов и стеклянных матриц, определение механизмов протекания гетерофазных реакций и установление взаимосвязи между свойствами полученных структур, характеристиками исходных веществ и условиями синтеза

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие **задачи**:

1. Поиск по совокупности оптических, механических и термодинамических свойств и исследование низкоплавких стекол для использования их в качестве матриц для получения ГМ.

2. Разработка методики синтеза ГМ расплавленным методом на основе люминесцентных металлокомплексов в различных низкоплавких стеклянных матрицах.

3. Синтез ГМ на основе металлокомплексов лантаноидов с β -дикетонными лигандами в различных стеклянных матрицах и исследование их спектрально-люминесцентных свойств.

4. Синтез ГМ на основе 8-оксихинолятов металлов I, II и III групп Таблицы Д.И. Менделеева в различных стеклянных матрицах и исследование их спектрально-люминесцентных свойств.

5. Исследование воздействия факторов среды, таких как длительная экспозиция во влажной среде, воздействие УФ-излучения, температуры, кристаллизации стекломатрицы, лазерного воздействия на функциональные свойства ГМ.

Научная новизна работы:

1. Впервые получены люминесцентные гибридные материалы расплавленным методом на основе металлоорганических люминофоров β -дикетонной группы с редкоземельными центральными атомами (Y, Nd, Eu, Gd, Er, Yb).
2. Впервые получены люминесцентные гибридные материалы расплавленным методом на основе металлоорганических люминофоров 8-оксихинолятов металлов I, II и III групп Периодической таблицы.

3. Показано, что расплавным методом возможно получение люминесцирующих гибридных материалов на основе отдельных органических лигандов (1,10-фенантролин, 4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил)бутан-1,3-дион и 4,4,4-трифторо-1Н-пирозол-4-ил-гексан-1,3-дион).
4. С помощью комплекса спектрально-люминесцентных и кинетических методов показано, что полученные гибридные материалы сформировались путем обменной реакции в расплаве стекла, при этом металлокомплекс подвергается деструкции, центральный атом переходит в стекломатрицу, а лиганды соединяются с ионами матрицы.
5. Показано, что полученные ГМ стабильны и сохраняют свои люминесцентные свойства при воздействии факторов среды, таких как длительная экспозиция на воздухе, воздействие паров воды, УФ-излучения, нагревания.

Практическая значимость работы:

1. Разработана методика синтеза ГМ расплавным методом на основе люминесцентных металлокомплексов в различных низкоплавких стеклянных матрицах
2. Полученные гибридные материалы имеют широкую гладкую полосу люминесценции в области 400-700 нм и координаты цветности близкие к белому цвету и могут быть использованы для формирования люминофорных светодиодных источников света с УФ-подсветкой с высокой цветопередачей.
3. Полученные данные и описанный расплавный метод может применяться для получения гибридных материалов с другим функциональным назначением.
4. Полученные методики используются в учебном процессе на кафедре химии и технологии кристаллов.

Надежность и достоверность

Результатов исследования основана статистической значимости экспериментальных данных, полученных с помощью взаимодополняющих современных инструментальных физико-химических методов: порошковая рентгеновская дифрактометрия (EQUINOX-2000), рентгено-флюоресцентный зондовый анализ (INCA ENERGY 3D MAX), сканирующая электронная микроскопия (VEGA-3 LMU), дифференциально-термический анализ (MOM-1500), спектрально-абсорбционный анализ (Unico-2800), комплекс спектрально-люминесцентных методов, включающий исследования спектров фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции и кинетики затухания фотолюминесценции (Fluorolog FL3-22). Научные положения и выводы теоретически обоснованы.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2015»; E-MRS 2015 Spring Meeting, SYMPOSIUM E: Materials design and processing concepts for efficient and stable organic, hybrid, perovskite and dye solar cells, Lille (France), May 11 - 15, 2015; 5th European Conference on Crystal Growth (ECCG-2015), Bologna, Italy 9-11 September 2015; XXI Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 13-19 сентября 2015 г.; 14-й Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», 29 сентября - 2 октября 2015 г. Саранск; XI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии 2015, Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов», 26-27 ноября 2015 г., Москва; Chemical Technologies and Chemical Engineering International Conference (CHEMTECH '15). Istanbul, Turkey, 30 November - 1 December 2015, Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2016» - Москва, 13-15 апреля 2016; Российско-Швейцарском семинаре «От фундаментальных исследований к коммерциализации научных идей», Москва, 26-27 мая 2016 года; E-MRS 2016 Spring Meeting SYMPOSIUM A, Hybrid materials: from the laboratory to the market: Proc. - Lille, France, 2 - 6 May 2016; International Conference on Laser Optics -2016; The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy. Nagoya, Japan, August 7-12, 2016; XXI Международной научной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 18-24 сентября 2016 г., Краснодар; 15-й Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», 11-14 октября 2016. Саранск; XII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии 2016; EMRS-2017; Borate & Phosphate 2007, 24-28 July 2017 Oxford; XXI Международной научной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 17-23 сентября 2017 г., Краснодар; 16-й Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», 19-22 сентября 2017. Саранск, The 3rd International Conference on Rheology and Modeling of Materials, XIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии.

Личный вклад автора

В диссертации изложены результаты работ, выполненных автором в течение 4 лет. Личный вклад в диссертационную работу заключается в участии в постановке задач исследований, в проведении экспериментов и анализов, в обсуждении и обработке результатов и формулировании основных выводов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав и заключения. Общий объем диссертации – 137 страниц, включая 67 рисунков, 24 таблицы и библиографию, содержащую 210 наименований.

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 26 работ, в том числе 5 работ – в изданиях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертационная работа на тему «Гибридные люминесцентные материалы на основе металлорганических люминофоров и стеклянных матриц» соответствует паспорту специальности научных работников 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники», охватывающей проблемы создания новых и совершенствование существующих технологий для изготовления и производства материалов электронной техники: полупроводников, диэлектриков, включающая проблемы и задачи, связанные с разработкой научных основ, физико-технологических и физико-химических принципов создания указанных материалов, научные и технические исследования и разработки в области технологии, моделирования, измерения характеристик указанных материалов и технологических сред в диссертационной работе:

- разработана методика расплавного синтеза новых органо-неорганических гибридных материалов (область исследования п. 1, 5);
- исследованы физико-химические принципы формирования люминесцентных гибридных материалов (область исследования п. 1);
- исследованы функциональные характеристики новых гибридных материалов, включая их стойкость к внешним воздействующим факторам (область исследования п. б).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведено обоснование актуальности темы диссертации, изложена научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава - обзор литературы, в котором рассмотрены гибридные материалы в целом, и их применение для оптики и фотоники. Рассмотрены стратегии синтеза гибридных материалов (золь-гель метод, интеркаляция, захват органического компонента при росте неорганических водорастворимых кристаллов и расплавный метод;

легкоплавкие стекла (свинцовые оксидные и оксофторидные) в качестве матриц для синтеза ГМ; органические люминофоры (8-оксихинолиновые и β-дикетонные металлокомплексы), а также координационные соединения свинца. Гибридные материалы - материалы, соединяющие в себе органическую и неорганическую составляющую. ГМ широко применяются во всех областях науки, медицины и промышленности. В фотонике ГМ применяют как активные и пассивные элементы. Перспективным является использование люминесцентных ГМ. ГМ получают золь-гель методом, интеркаляцией, темплатным синтезом, гидротермальным синтезом и расплавной технологией. Легкоплавкие стекла с низкой вязкостью расплава применяют в качестве флюсов и материалов для герметизации. Наиболее интересными для синтеза объемных ГМ по расплавной технологии являются свинец-содержащие легкоплавкие составы в системах $PbF_2-B_2O_3$, $PbO-B_2O_3-SiO_2$ и $PbO-B_2O_3-ZnO-SiO_2$. Из последних систем надо отметить наиболее легкоплавкие составы: $62PbO-26B_2O_3-12SiO_2$ и $55PbO-30B_2O_3-5ZnO-10SiO_2$ имеющие температуры плавления 484 и 450°C, соответственно. Замена PbO на PbF_2 приводит к снижению температуры плавления для свинцовых стекол. Край фундаментального поглощения стекол на основе оксида свинца лежит в области более 400 нм, что приводит к желтой окраске стекол. Среди эффективных органических люминофоров, применяемых в ОСИД-технологии наибольшими температурами плавления или разложения обладают металлокомплексы 8-оксихинолина с металлами I, II и III групп периодической таблицы, фенантолиновые и β-дикетонные комплексы РЗЭ.

Свинец является очень хорошим комплексообразователем. Он способен образовывать комплексы с координационными числами от 2 до 9 и более, при этом свинец может присутствовать в двух- и четырехвалентном состояниях, а также образовывать димерные и многомерные цепи со связями Pb-Pb.

Вторая глава - методическая часть, в которой описаны используемые реактивы и материалы, оборудование, методы исследования и методики синтеза стекломатриц, две различные методики синтеза гибридных материалов (M1 и M2), методика проверки устойчивости гибридных материалов к неблагоприятным факторам среды.

Третья глава - синтез и исследования характеристик легкоплавких стеклянных матриц для получения объемных гибридных материалов. Для оценки пригодности легкоплавких стекол в качестве стеклянных матриц для синтеза ГМ были синтезированы стекла следующих составов: $80PbF_2-20B_2O_3$, $62PbO-26B_2O_3-12SiO_2$, $62PbF_2-26B_2O_3-12SiO_2$, $55PbO-30B_2O_3-5ZnO-10SiO_2$, $55PbF_2-30B_2O_3-5ZnO-10SiO_2$.

Для всех исследованных составов определены характеристические температуры, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), температура начала ак-

тивного улетучивания компонентов расплава, реальный состав, показатель преломления, ширина энергетической щели, микротвердость. Показано, что замена оксида свинца на фторид приводит к снижению характеристических температур, показателя преломления, микротвердости, росту ТКЛР, повышению агрессивности расплава, увеличению ширины энергетической щели.

По совокупности оптических, механических и термодинамических свойств для синтеза объемных ГМ из исследованных составов подходят оксофторидные стекломатрицы: $80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$, $62\text{PbF}_2-26\text{B}_2\text{O}_3-12\text{SiO}_2$, $55\text{PbF}_2-30\text{B}_2\text{O}_3-5\text{ZnO}-10\text{SiO}_2$.

Четвертая глава - гибридные материалы на основе β -дикетонных металлокомплексов редкоземельных элементов. Синтезированы новые ГМ на основе металлокомплекса $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$ и боратных стеклянных матриц (проплавленный и непроплавленный B_2O_3 , стекло состава $80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$). В спектрах ФЛ ГМ (рис. 1) на основе проплавленного оксида бора, практически отсутствует испускание в коротковолновой области, обусловленное флуоресценцией органического лиганда, и присутствуют полосы иона $\text{Eu}(\text{III})$. При этом спектр ГМ близок к спектру неорганического стекла. В ГМ на основе непроплавленного оксида бора и, особенно, свинцового фтороборатного стекла наблюдается широкая полоса люминесценции в зеленой области спектра (400-600 нм, максимумы полос 510 и 480 нм соответственно).

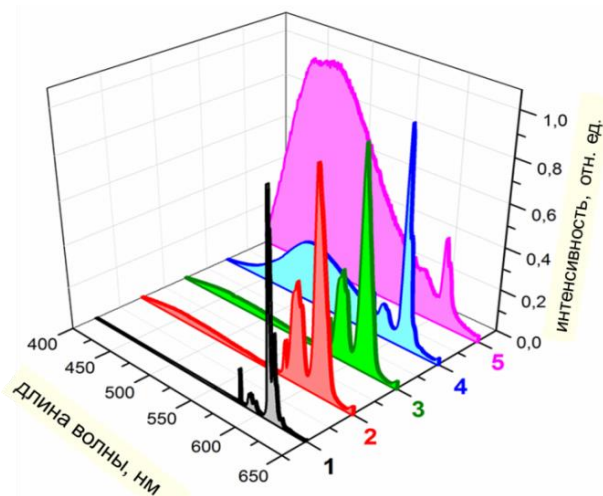


Рис. 1. Спектр люминесценции исходного люминофора $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$ (1), стекла $79\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3-1\text{EuF}_3$ (2), и ГМ с различными матрицами (3-5)

Синтезированы новые ГМ (рис. 2) на основе органических люминофоров β -дикетонатов Eu с различными лигандами и матричного стекла состава $80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$ и исследованы их спектральные характеристики. Показано, что формирование широкой полосы люминесценции в диапазоне 400-600 нм протекает во всех ГМ, но в случае разных лигандов с разной интенсивностью (для ГМ на основе фторзамещенных люминофоров с пиразольной группой эта полоса менее интенсивная, чем

линии Eu^{3+} , а для люминофоров с нафтильной группой интенсивность «зеленой» полосы значительно превосходит линии Eu^{3+}). Предположительно это связано с большей термоустойчивостью фтор-замещенных пиразольных комплексов.

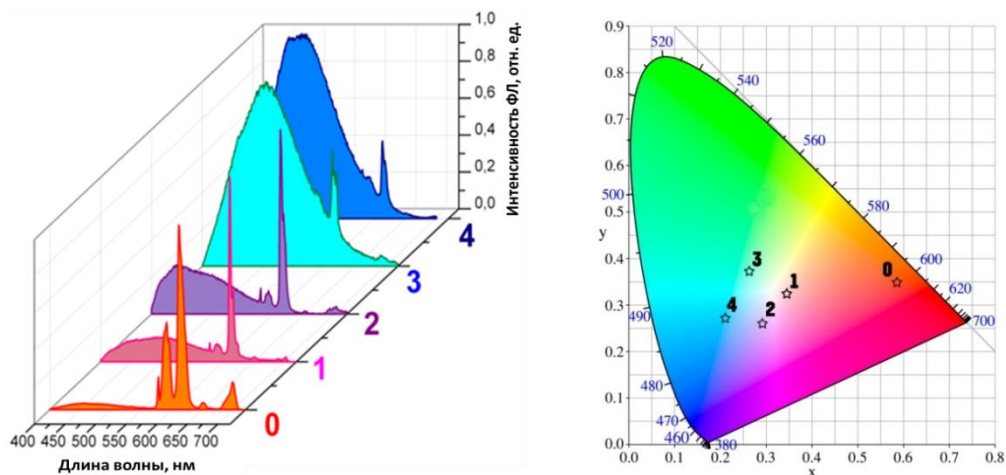


Рис. 2. Стекло $79\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{EuF}_3$ (0) и ГМ на основе матрицы $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ и различных Eu -комплексов: спектры ФЛ (слева), координаты цветности (справа)

В ходе проведения исследований ГМ показано, что формирование новых люминесцентных материалов возможно путем проведения обменной гетерофазной реакции между компонентами стеклокристаллической матрицы и металл-органическими координационными соединениями без использования растворителей в неокислительной атмосфере.

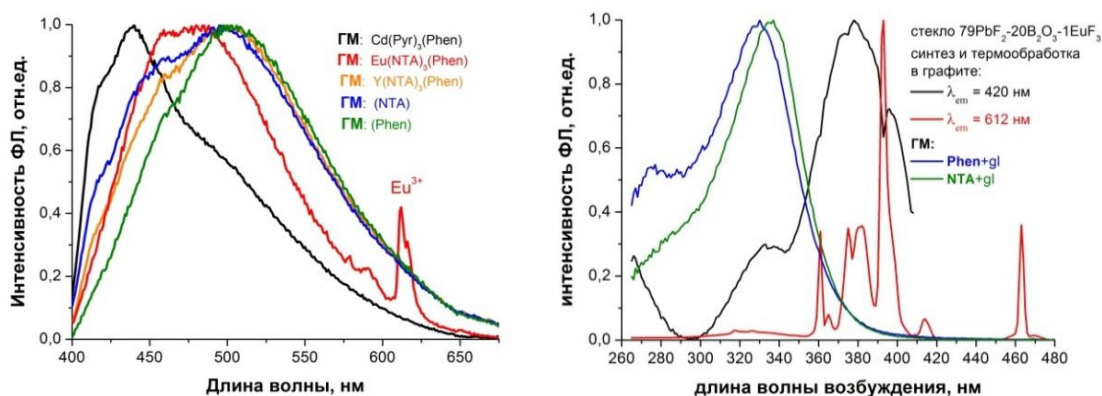


Рис. 3. Спектры ФЛ ГМ с лигандами Phен и NTA и с Y- и Gd-комплексами (справа). Спектры возбуждения люминесценции в стекле $79\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{EuF}_3$ (синтез и термообработка в графите) и в ГМ с лигандами Phен и NTA (слева)

Для уточнения механизма образования синтезированы ГМ (рис. 3 слева) на основе отдельных лигандов с нафтильной и фенантролиновой группой и металлокомплексов с лигандо-центрированной люминесценцией ($\text{Gd}(\text{Pyr})_3(\text{Phen})$ и $\text{Y}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$), а также стекло состава $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$, активированное Eu^{2+} (рис. 3 справа). Сравнение спектров люминесценции и возбуждения люминесценции ГМ и Eu^{2+} в стекле показало,

что широкая полоса люминесценции ГМ в зеленой области не связана с ионами Eu^{2+} , а связана с новым комплексом, образованным лигандами и ионами стекломатрицы.

Синтезированы новые ГМ на основе фтороборатных матриц и органических люминофоров β -дикетонных комплексов РЗЭ ($\text{Nd}(\text{Pyr})_3(\text{Phen})$) (рис. 4), $\text{Er}(\text{Pyr})_3(\text{Phen})$ и $\text{Yb}(\text{Pyr})_3(\text{Phen})$ (рис. 5).

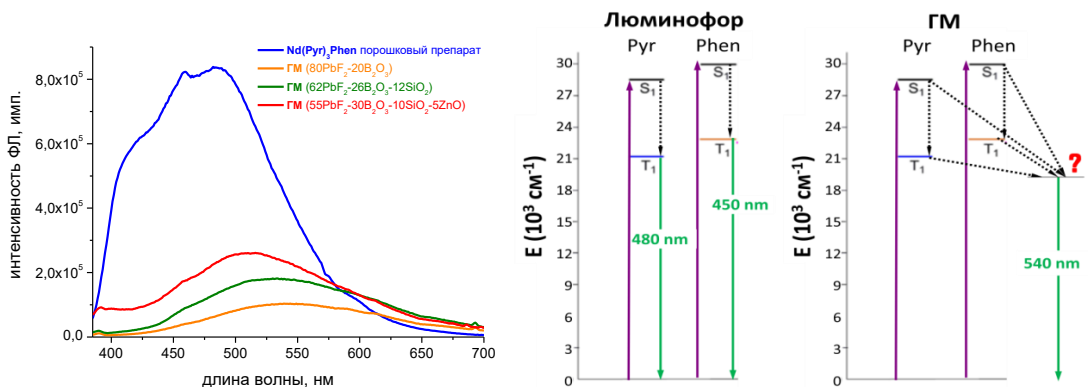


Рис. 4. Спектры ФЛ ГМ на основе Nd-комплекса в разных матрицах, возбуждение 377 нм (слева) и схемы переходов между уровнями (справа)

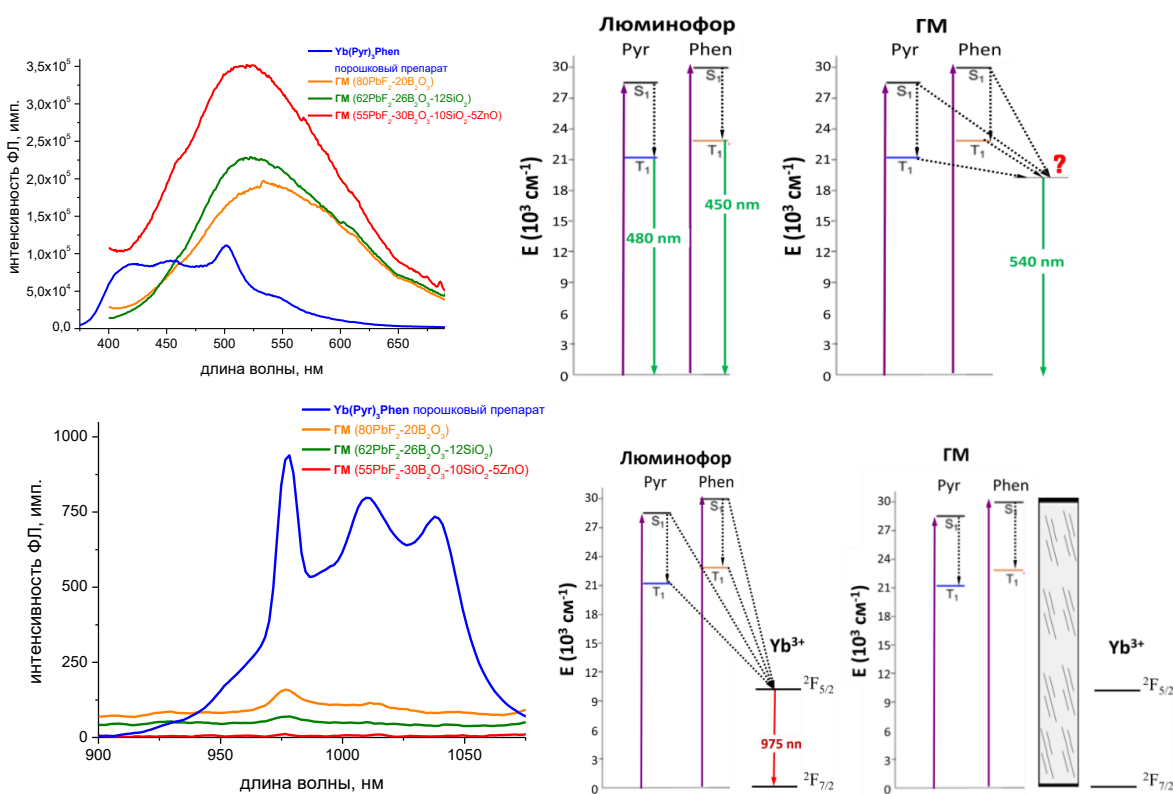
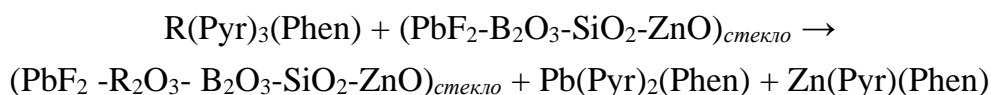
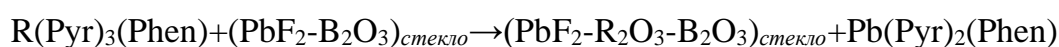


Рис. 5. Спектры ФЛ ГМ на основе Yb-комплекса в разных матрицах, возбуждение 377 нм (слева). Схемы уровней (справа)

Для ГМ на основе оксифторидных матриц и люминофоров $\text{Nd}(\text{Pyr})_3(\text{Phen})$ и $\text{Yb}(\text{Pyr})_3(\text{Phen})$ определены времена жизни люминесценции, координаты цветности свечения, предложен механизм образования ГМ.

Характерно, что координаты цветности ГМ на основе Zn-содержащей матрицы заметно смещены относительно координат ГМ на основе двух других (не содержащих Zn) матриц. Можно предположить, что при синтезе ГМ протекают обменные реакции:



с образованием различных комплексов свинца и цинка. Ионы РЗЭ в комплексах имеют координацию 8 (и окружены 4-мя лигандами).

Таблица 1 – Спектральные данные ГМ на основе β -дикетонатов РЗЭ

Состав	λ_{max} , нм ± 1	FWHM, нм ± 2	Координаты цветности (CIE), X – Y	Времена жизни люминесценции, нс
Nd(Pyr) ₃ (Phen) порошковый препарат	454, 477	141	0,1867 – 0,2568	$\tau_1 = 62,3 \pm 1,1$ $\tau_2 = 521,4 \pm 5,1$
ГМ (Nd(Pyr) ₃ (Phen) +80 PbF ₂ – 20 B ₂ O ₃	534	156	0,3576 – 0,4454	$\tau_1 = 65,6 \pm 1,2$ $\tau_2 = 537,4 \pm 5,7$
ГМ (Nd(Pyr) ₃ (Phen) +62 PbF ₂ – 26 B ₂ O ₃ – 12 SiO ₂	528	159	0,3410 – 0,4384	$\tau_1 = 71,8 \pm 1,3$ $\tau_2 = 559,4 \pm 5,9$
ГМ (Nd(Pyr) ₃ (Phen) +55PbF ₂ –30B ₂ O ₃ –5ZnO-10SiO ₂	511	144	0,2867 – 0,3890	$\tau_1 = 70,9 \pm 1,2$ $\tau_2 = 544,4 \pm 5,8$
Yb(Pyr) ₃ (Phen) порошковый препарат	419, 502	128	0,1840 – 0,2444	$\tau_1 = 71,8 \pm 1,3$ $\tau_2 = 559,4 \pm 5,9$
ГМ (Yb(Pyr) ₃ (Phen) +80 PbF ₂ – 20 B ₂ O ₃	534	139	0,3424 – 0,4386	$\tau_1 = 73,8 \pm 1,2$ $\tau_2 = 579,8 \pm 6,2$
ГМ (Yb(Pyr) ₃ (Phen) +62 PbF ₂ – 26 B ₂ O ₃ – 12 SiO ₂	523	144	0,3344 – 0,4458	$\tau_1 = 64,9 \pm 1,2$ $\tau_2 = 554,8 \pm 5,7$
ГМ (Yb(Pyr) ₃ (Phen) +55PbF ₂ –30B ₂ O ₃ –5ZnO-10 SiO ₂	519	141	0,2880 – 0,3907	$\tau_1 = 74,2 \pm 1,3$ $\tau_2 = 575,8 \pm 6,0$

Свинец может иметь различную координацию (например, для подобных лигандов, 6, для цинка с подобными лигандами характерно к.ч. = 4, все эти образующиеся комплексы в совокупности дают широкую полосу люминесценции.

Пятая глава - гибридные материалы на основе металлокомплексов 8-оксихинолинового ряда. Синтезированы новые ГМ на основе боратной матрицы (80PbF₂-20B₂O₃) и различных органических люминофоров: 8-оксихинолятов металлов I, II и III группы (Mq_x) (Li_q, K_q, Na_q, Rb_q, Mg_{q2}, Sr_{q2}, Zn_{q2}, Sc_{q3}, Al_{q3}, Ga_{q3} и In_{q3}).

Методом РСМА установлен химический состав ГМ и показано равномерное распределение элементов (в том числе и центрального атома М из Mq_x), в матрице стекла.

Изучены оптические и механические свойства полученных ГМ. Показано, что ГМ прозрачны в диапазоне длин волн 350 - 3600 нм. Их твердость соответствует 4 по шкале Мооса, что примерно соответствует твердости матричного стекла. Показатель преломления составляет 1,81-1,85, что несколько ниже, чем у матричного стекла.

Спектры люминесценции всех исследованных ГМ на основе 8-оксихинолятов представляли собой широкую полосу в диапазоне 400-700 нм (рис. 6). При переходе от порошковых люминофоров к ГМ происходит смещение координат цветности из зеленой, голубой и синей области к центру треугольника цветности - белому цвету. Максимумы спектров возбуждения люминесценции ГМ приходятся на 310-350 нм. Кинетика затухания люминесценции описывается двумя экспонентами с характерными временами жизни порядка десятков и сотен нс.

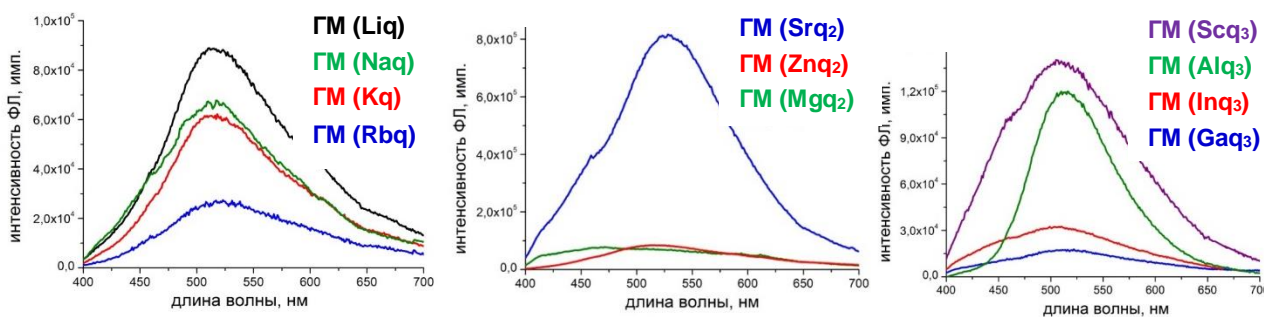


Рис. 6. Спектры ФЛ ГМ на основе 8-оксихинолятов металлов I, II и III группы

Спектры возбуждения люминесценции (рис. 7) подтверждают предположение о механизме свечения ГМ – образование новых комплексов между лигандами и ионами матрицы.

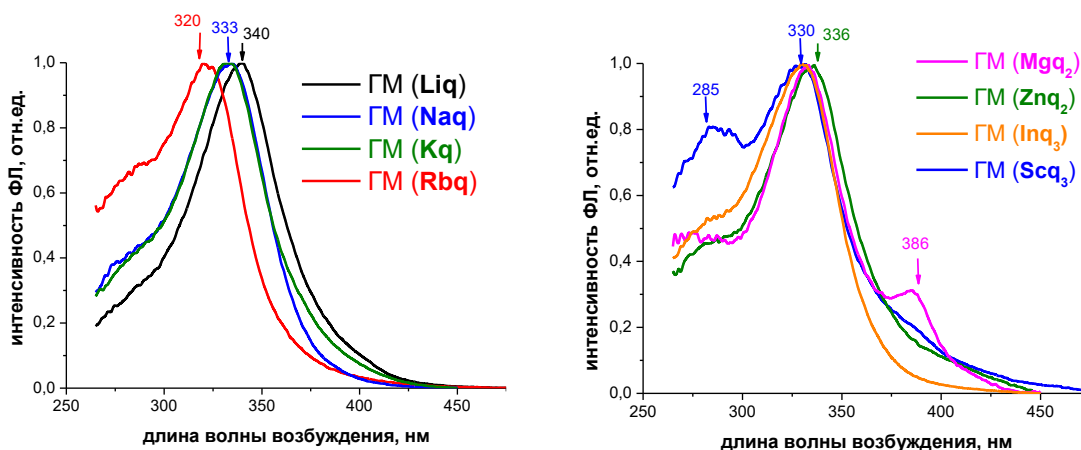
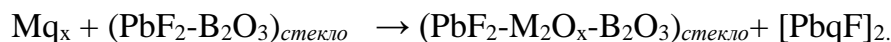


Рис. 7. Спектры возбуждения люминесценции ГМ

Известно, что с 8-оксихинолином свинец может образовывать устойчивый до высоких температур (выше 413°C) димерный комплекс с йодом $[PbqI]_2$, который обладает интенсивной фото- и электролюминесценцией с широкой полосой 400-700 нм и максимумом 540 нм и может применяться в технологии ОСИД.

Предположительно, в стекломатрице происходит реакция образования аналогичного комплекса:



Шестая глава - устойчивость гибридных материалов к факторам среды. Гибридные материалы, синтезированные по методике М2 на основе оксофторидных стекол обладают высокой устойчивостью к неблагоприятным факторам среды (рис. 8).

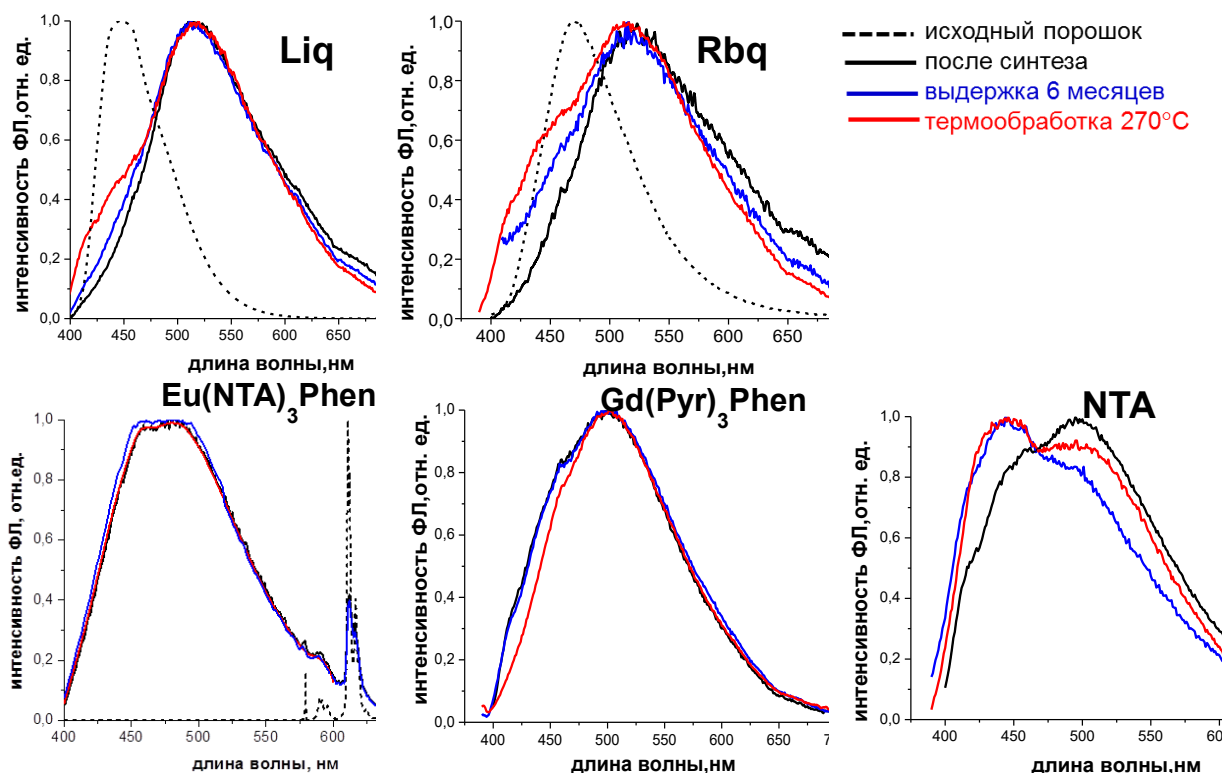


Рис. 8. Спектры ФЛ ГМ на основе матрицы $80PbF_2-20B_2O_3$ до и после воздействия различных факторов среды

Частичная кристаллизация стекломатрицы может индуцировать завершение обменной реакции в матрице, в этом случае интенсивность люминесценции возрастет. Если температура термообработки слишком высока, то часть органических компонентов может термически разложиться, при этом наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции (рис. 9). В ГМ возможно создавать структуры путем локального лазерного нагрева.

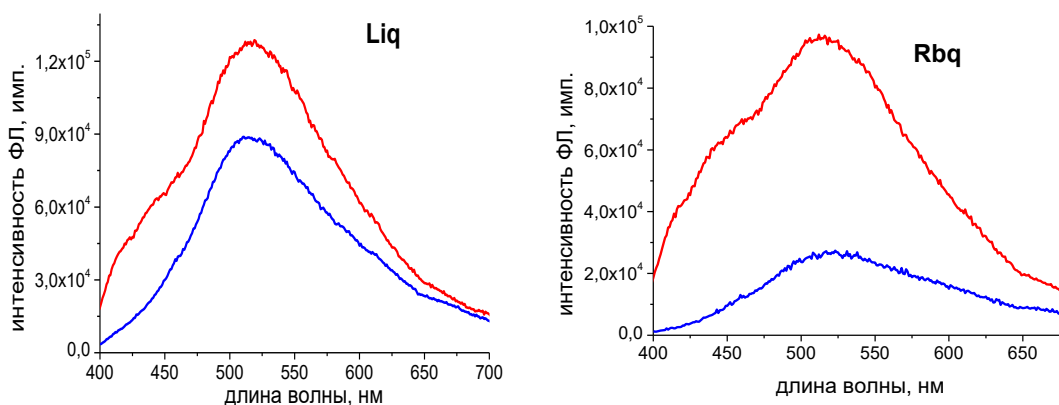


Рис. 9. Спектры ФЛ ГМ на основе 8-оксихинолятов до (синяя линия) и после (красная линия) кристаллизации

ВЫВОДЫ

1. По совокупности физико-химических свойств (диапазон прозрачности, показатель преломления, микротвердость, характеристические температуры стекла, ТКЛР, температура начала активного улетучивания компонентов расплава) для синтеза объемных люминесцентных гибридных материалов на основе стеклянных неорганических матриц и металл-органических координационных соединений оптимизированы базовые составы стекломатрицы $80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$, $62\text{PbF}_2-26\text{B}_2\text{O}_3-12\text{SiO}_2$, $55\text{PbF}_2-30\text{B}_2\text{O}_3-5\text{ZnO}-10\text{SiO}_2$.
2. Разработаны методики синтеза новых люминесцентных гибридных материалов путем проведения в расплаве стекла обменной гетерофазной реакции между компонентами неорганической матрицы и металл-органическими координационными соединениями без использования растворителей в неокислительной атмосфере.
3. Впервые получены новые люминесцентные ГМ на основе координационных соединений β -дикетонатов с РЗМ (Y, Nd, Eu, Gd, Er, Yb), индивидуальных лигандообразующих соединений (1,10-фенантролин 4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дион, 4,4,4-трифторо-1Н-пиразол-4-ил-гексан-1,3-дион) и различных стекломатриц. Полученные в этом ряду ГМ характеризуются широкой полосой фотолюминесценции (400-700 нм), которая атрибутирована с формированием новых комплексов на основе ионов стекломатрицы и органических лигандов. Установлено, что при использовании координационных соединений β -дикетонатов РЗМ в результате обменной реакции при синтезе ГМ ионы РЗМ переходят в матрицу стекла.
4. Экспериментально установлены основные закономерности изменения спектрально-люминесцентных и физико-химических свойств в ряду ГМ на основе матрицы $80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$ и 8-оксихинолятов металлов I, II и III группы (Mq_x) (Liq, Kq, Naq, Rbq, Mgq₂, Srq₂, Zmq₂, Scq₃, Alq₃, Gaq₃, Inq₃).
5. Экспериментально показано, что люминесцентные ГМ на основе оксофторидных

стекло сохраняют свои функциональные свойства при длительной экспозиции во влажном воздухе, при УФ облучении, и кратковременном нагревании.

6. Установлено, что общей тенденцией для всех исследованных люминесцентных ГМ является смещение координаты цветности от цвета исходного органического люминофора к белому цвету и короткие времена затухания фотолюминесценции (10^0 - 10^2 нс), характерные для органических люминофоров, что позволяет рассматривать их как потенциальные материалы для создания новых энергоэффективных источников белого света и твердотельных сцинтилляторов.

Список публикаций по теме диссертации:

1. Petrova O., Taydakov I., **Anurova M.**, Akkuzina A., Avetisov R., Khomyakov A., Mozhevitina E., Avetissov I. Luminescent hybrid materials based on europium organic complex and borate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2015. Vol. 429. P. 213-218 (*Web of Science, Scopus*).
2. Taydakov I., **Anurova M.**, Akkuzina A., Avetisov R., Khomyakov A., Avetissov I., Petrova O. New fluorescent hybrid materials based on Eu-complexes in oxyfluoride glass and glass ceramic matrix // Periodica Polytechnica Chemical Engineering. 2016. Vol. 60. №3. P. 152-156 (*Web of Science, Scopus*).
3. **Anurova M.O.**, Ermolaeva C.V., Petrova O.B., Khomyakov A.V., Akkuzina A.A., Avetisov R.I., Avetissov I.Ch. Novel hybrid materials based on various oxyquinoline organic phosphour complexes and oxyfluoride glass // Proceedings IEEE 2016 International Conference Laser Optics. St. Petersburg, Russia 27 June-1 July 2016. R6-p06. (*Web of Science, Scopus*).
4. Petrova O.B., **Anurova M.O.**, Akkuzina A.A., Saifutyarov R.R., Ermolaeva E.V., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Taydakov I.V., Avetissov I.Ch. Luminescent hybrid materials based on (8-hydroxyquinoline)-substituted metal-organic complexes and lead-borate glasses // Optical Materials. 2017. Vol. 69. P. 141-147 (*Web of Science, Scopus*).
5. Petrova O., Avetisov R., Akkuzina A., **Anurova M.**, Mozhevitina E., Khomyakov A., Taydakov I., Avetissov I. Luminescent stability of hybrids based on different borate glass matrix's and organic metal complexes // IOP Conference Series. 2017. Vol. 225. P. 012083. (*Web of Science, Scopus*).
6. **Анурова М.О.** Люминесцентные гибридные материалы на основе металлоорганических комплексов Eu и боратных стекол // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2015». 13-17 апреля 2015 г. Москва [Электронный ресурс]: М.: МАКС Пресс. 2015.
7. Taydakov I., **Anurova M.**, Akkuzina A., Avetisov R., Khomyakov A., Mozhevitina E., Avetissov I., Petrova O. Luminescent hybrid materials based on europium organic complexes and borate glasses // E-MRS 2015 Spring Meeting, SYMPOSIUM E: Materials design and processing concepts for efficient and stable organic, hybrid, perovskite and dye solar cells. Lille (France), May 11 - 15 2015. EP 1-2.
8. Petrova O., Taydakov I., **Anurova M.**, Akkuzina A., Avetisov R., Khomyakov A., Avetissov I. New fluorescent hybrid materials in oxyfluoride glass matrix // 5th European Conference on Crystal Growth (ECCG-2015). Bologna, Italy 9-11 September

2015. Abstracts Book S11-P16.

9. Петрова О.Б., **Анурова М.О.**, Тайдаков И.В., Хомяков А.В., Аккузина А.А., Аветисов И.Х. Влияние параметров синтеза и состава стеклянной матрицы на люминесцентные свойства гибридных материалов на основе металлорганических комплексов Eu // *Материалы XXI всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред»*. г. Краснодар, 13-19 сентября 2015. С. 85-90.
10. **Анурова М.О.**, Хомяков А.В., Петрова О.Б., Тайдаков И.В. Синтез и люминесцентные свойства гибридных материалов на основе металлорганических комплексов Eu в стеклянных матрицах // *Сборник трудов 14-й Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение»*. 29 сентября - 2 октября 2015 г. Саранск. С. 125.
11. **Анурова М.О.**, Тайдаков И.В., Петрова О.Б., Хомяков А.В. Устойчивость гибридных материалов на основе металлорганических комплексов Eu и боратных стеклянных матриц // *Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии»*. Том XXIX. 2015. №3(162). С. 61-63.
12. **Анурова М.О.**, Тайдаков И.В., Хомяков А.В., Аветисов И.Х., Петрова О.Б. Наноструктурированные органо-неорганические гибридные материалы на основе Eu металлокомплексов и свинцово-боратной стеклокристаллической матрицы. // *Сборник трудов Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов»*, 26-27 ноября 2015 г. Москва. С. 31-32.
13. Taydakov I., **Anurova M.**, Akkuzina A., Avetisov R., Khomyakov A., Avetissov I. New fluorescent hybrid materials based on Eu-complexes in oxyfluoride glass and glassceramic matrix // *Chemical Technologies and Chemical Engineering International Conference (CHEMTECH '15)*. Istanbul, Turkey, 30 November - 1 December 2015. P. 243-248.
14. **Анурова М.О.**, Ермолаева Е.В. О возможности восстановления Eu^{3+} до Eu^{2+} в процессе синтеза гибридных материалов на основе металлорганических комплексов Eu и стеклянной матрицы. // *Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»*. г. Москва, 13-15 апреля 2016. [Электронный ресурс]: М.: МАКС Пресс. 2016.
15. **Анурова М.О.**, Аккузина А.А., Ермолаева Е.В., Хомяков А.В., Петрова О.Б., Аветисов И.Х. Новые люминесцентные гибридные материалы на основе оксихинолиновых металл-комплексов и свинцовой оксифторидной стеклянной матрицы // *Сборник материалов Российско-Швейцарского семинара «От фундаментальных исследований к коммерциализации научных идей»*. г. Москва, 26-27 мая 2016. С. 57-59.
16. Saifutyarov R., Petrova O., **Anurova M.**, Akkuzina A., Taydakov I., Avetisov R., Khomyakov A., Avetissov I. Luminescent hybrid materials based on (8-hydroxyquinoline)-substituted metal-organic complexes and borate glasses // *E-MRS 2016 Spring Meeting SYMPOSIUM A, Hybrid materials: from the laboratory to the market: Proc. Lille, France, 2 - 6 May 2016*. P. PI.21.
17. Saifutyarov R., Petrova O., **Anurova M.**, Akkuzina A., Taydakov I., Avetisov R., Mozhevitina E., Khomyakov A., Avetissov I. Laser control of luminescence of hybrid

- nanofilms // E-MRS 2016 Spring Meeting SYMPOSIUM C, Laser-material interactions for tailoring future applications. Lille, France, 2 - 6 May 2016. С. PI.44.
18. **Анурова М.**, Ermolaeva E., Petrova O., Taydakov I., Khomyakov A., Akkuzina A., Avetisov R., Avetissov I. Luminescent properties of new hybrid materials synthesized by high temperature heterophase reaction // Technical Digest The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy. Nagoya, Japan, August 7-12, 2016. P. 135.
 19. Петрова О.Б., **Анурова М.О.**, Ермолаева Е.В., Тайдаков И.В., Аккузина А.А., Хомяков А.В., Аветисов И.Х. Люминесцентные гибридные материалы на основе фенантролиновых и оксихинолиновых металл-комплексов и фтороборатной стеклянной матрицы // Материалы XXI Международной научной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». Краснодар, 18-24 сентября 2016 г. С.105-108.
 20. **Анурова М.О.**, Ермолаева Е.В., Хомяков А.В., Петрова О.Б. Гибридные материалы на основе люминесцентных оксихинолиновых металл-комплексов и фтороборатной стеклянной матрицы // Сборник трудов 15-й Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», Саранск 11-14 октября 2016. С.93.
 21. **Анурова М.О.**, Ермолаева Е.В., Тайдаков И.В., Хомяков А.В., Петрова О.Б. Анализ спектрально-люминесцентных характеристик гибридных материалов на основе металлорганических комплексов европия и оксифторидного стекла // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии. Т. XXX. 2016. №3(172). С.105-107.
 22. Petrova O.B., **Анурова М.О.**, Runina K.I., Taydakov I.V., Khomyakov A.V., Avetisov R.I., Avetissov I.Ch. Luminescent hybrid materials based on nanoparticles of metal-organic phosphors in PbO-SiO₂-B₂O₃ glass matrix // E-MRS 2017 Spring Meeting, серия SYMPOSIUM N: Semiconductor nanostructures towards electronic and opto-electronic device applications. P. N.8.7.
 23. **Анурова М.О.**, Runina K.I., Khomyakov A.V., Taydakov I.V., Petrova O.B., Avetissov I.Ch. The effect of different borate glass-matrix on the luminescent properties of organic-inorganic hybrid materials // The 9th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts, St Anne's College, Oxford, 24-28 July 2017. P. 51-52.
 24. Петрова О.Б., **Анурова М.О.**, Аккузина А.А., Рунина К.И., Тайдаков И.В., Хомяков А.В., Аветисов И.Х. Стабильность люминесцентных характеристик гибридных материалов на основе боратных и боросиликатных стеклянных матриц и органических люминофоров // «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» Материалы XXIII международной конференции, г. Краснодар, 17-22 сентября 2017. С. 66-70.
 25. **Анурова М.О.**, Рунина К.И., Петрова О.Б. Исследование и подбор легкоплавких стеклянных матриц для получения гибридных материалов на основе органических люминофоров // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии. Том XXXI. 2017. №6(187). С.99-101.
 26. **Анурова М.О.**, Ермолаева Е.В., Тайдаков И.В., Хомяков А.В., Петрова О.Б. Влияние кристаллизации стекломатрицы на спектрально-люминесцентные характеристики органо-неорганических гибридных материалов // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии. Том XXXI. 2017. №6 (187). С.102-104.

Заказ № Объем 1 п.л. Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева