



На правах рукописи

**Петрова Ольга Борисовна**

**Гетерофазные люминесцентные  
материалы на основе  
оксогалогенидных систем**

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

**Москва-2019**

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

Официальные оппоненты: Доктор химических наук  
**Игорь Владимирович Скрипачев,**  
старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук

Доктор технических наук, профессор  
**Жукова Лия Васильевна,**  
профессор кафедры физической и коллоидной химии, директор ИВЦ «Центр инфракрасных волоконных технологий»  
Химико-технологического института  
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Доктор технических наук  
**Гребенников Евгений Петрович,**  
директор по науке АО «ЦНИТИ «Техномаш»

Ведущая организация: **Акционерное общество «Научно-исследовательский институт материаловедения им. А. Ю. Малинина»**

Защита состоится «26» августа 2019г. 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 (<https://diss.muctr.ru/author/1100/>). Автореферат диссертации размещён на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Учёный секретарь диссертационного совета  
Д 212.204.12

Н.А. Макаров

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### *Актуальность темы*

Расширение номенклатуры люминесцентных материалов с уникальными спектральными свойствами идет по пути поиска новых сред, среди которых в настоящее время появляются композитные, наноструктурированные, органические и гибридные материалы. Показано, что при рассмотрении люминесцентных функциональных свойств важную роль играет структура и дисперсность систем даже при внутрицентровом механизме люминесценции. Сложные люминесцентные материалы зачастую являются гетерофазными, то есть содержат несколько фаз, распределенных в материале, и обладающих различным составом, структурой и свойствами. Такие фазы по химическому составу могут относиться к разным классам, например, галогениды и оксиды или даже органические и неорганические люминесцентные соединения.

Применение сложных гетерофазных люминесцентных сред позволяет сочетать в одном материале несколько функциональных свойств, например, эффективность люминесценции с технологичностью и высокой стойкостью материала к различным внешним факторам. Эффективность люминесценции определяется структурой и собственным фоновым спектром среды, в которой расположен оптический центр. Создание оксогалогенидных стеклокристаллических материалов (СКМ), активированных редкоземельными ионами (РЗИ), позволяет получать люминесцентные среды с низкоэнергетичным фоновым спектром, соответственно малой вероятностью мультифоновой релаксации и высокой интенсивностью излучения. Для таких систем характерно самоограничение роста галогенидных кристаллитов из-за обеднения матрицы галогеном, таким способом можно получать близкие по размерам нанокристаллиты, равномерно распределенные в матрице стекла, что позволяет создавать СКМ с высокой прозрачностью.

Молекулярная природа органических и металлоорганических люминофоров, используемых в технологиях органических светоизлучающих диодных структур (OLED), позволяет рассматривать включение молекул этих люминофоров в неорганические матрицы как гетерофазные композиционные материалы, которые могут быть получены в виде объемных слитков, тонкопленочных структур или порошковых препаратов. Однако, обменные взаимодействия, образование химических и координационных связей между органическими лигандами и элементами неорганических матриц приводят к образованию истинных гибридных материалов (ГМ) с новыми уникальными люминесцентными свойствами.

Диссертационная работа, посвящена решению важной задачи по разработке и получению новых люминесцентных материалов на основе оксогалогенидных матриц

с различной степенью упорядочения с центрами люминесценции на основе РЗЭ или органических компонентов.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что работа посвящена решению важной научной задачи по созданию новых люминесцентных материалов для фотоники и биофотоники на основе оксогалогенидных стеклокристаллических и органо-неорганических гибридных систем. Актуальность работы подтверждается тем, что она выполнялась при поддержке грантом РНФ № 14-13-01074 (с продолжением) «Фундаментальные исследования в области высокоэффективных светоизлучающих структур на основе органических металлокомплексов платиновой группы и гибридных органо-неорганических материалов»; в рамках выполнения федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» по Соглашению № 14.577.21.0218 между РХТУ и Министерством образования и науки РФ по теме: «Разработка технологий высокочистых веществ для компонентной базы фотоники и СВЧ электроники» RFMEFI57716X0218; договора № 0372100005613000718-0001698-01 от «10 » февраля 2014 г. между ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева» и ФГБУК «Государственный Эрмитаж»; базовой части государственного задания 17.1.18.0026.01 (10.4702.2017/БЧ) «Создание новых функциональных гибридных материалов на основе сложных неорганических и органических соединений».

В связи с этим в данной работе была поставлена *цель* – создать концептуальный подход к синтезу люминесцентных материалов с различной степенью упорядочения на основе оксогалогенидных матриц, в том числе активированных РЗЭ, координационными соединениями металлов и органических лигандообразующих компонентов.

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

1. Исследование кристаллизации и спектрально-люминесцентных свойств ряда оксогалогенидных систем:  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-BaCl}_2(\text{BaF}_2)$ ,  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-LnF}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Lu}$ ),  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3(\text{LaCl}_3)$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3(\text{LaCl}_3)$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$ ,  $\text{PbO-SiO}_2\text{-PbF}_2$ , активированных РЗЭ.

2. Определение закономерностей вхождения активаторов в формирующиеся кристаллические фазы. Разработка приемов увеличения эффективности люминесценции стеклокристаллических материалов.

3. Разработка методики получения люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов на основе оксогалогенидных объемных, порошковых и тонкопленочных матриц.

4. Исследование возможности локального изменения характеристик люминесценции гибридных материалов путем лазерного воздействия.

*Объекты и методики исследований.*

Объектами исследования были люминесцентные стекла и стеклокристаллические материалы в системах  $M^1O_{1-1.5}-B_2O_3-M^2X_{2-3}$  ( $M^1=Ba, Pb, La, Gd$ ;  $M^2=Ba, Pb, La, Nd, Eu, Gd, Er, Yb, Lu$ ;  $X=F, Cl$ ), гибридные материалы на основе боратных, фтороборатных и фтороборосиликатных стеклующихся, поликристаллических и тонкопленочных фторидных матриц и органических люминофоров металлокомплексов  $\beta$ -дикетонного и  $\delta$ -оксихинолинового ряда, а также отдельных лигандов. Эти материалы были охарактеризованы с помощью современных методов дифференциально-термического и гравиметрического анализа (MOM Q-1500 D), рентгенофазового анализа (D2 Phaser, Bruker AXS Ltd., Inel Equinox-2000), сканирующей электронной микроскопии (JSM-5900, VEGA-3 LMU, Tescan Orsay Holding), рентгенофлуоресцентного зондового анализа (INCA ENERGY 3D MAX, Oxford Instruments), спектроскопии комбинационного рассеяния (спектрометр SpexRamalog 1403, прибор QE65000 Ocean Optics), спектрофотометрии (Unico-2800, Unico Corp., VARIAN Cary 5000, СФ-20), ИК-Фурье спектроскопии (Tensor 28, Bruker) и спектрофлуориметрии (установка на основе монохроматора СДЛ-1, ФЭУ-83 и осциллографа С 9-8, приборов NIR Quest 512, QE65000 Ocean Optics, Fluorolog FL3-22, Horiba Jobin Yvon).

*Научная новизна работы*

Созданы научные основы синтеза люминесцентных гибридных материалов в виде объемных и наноразмерных структур путем проведения высокотемпературной обменной реакции между органическими лигандами или металлокомплексами на их основе и неорганическими матрицами на основе оксогалогенидных легкоплавких стекол и индивидуальных бинарных фаз.

Разработана концепция повышения эффективности люминесценции стеклокристаллических оксогалогенидных материалов путем совместного введения двух легирующих примесей, одна из которых отвечает за формирование люминесцентных центров, а вторая - за увеличение объемной доли кристаллической люминесцентной фазы на примере систем  $PbF_2-NdF_3-LaF_3-PbO-B_2O_3$ ,  $PbF_2-ErF_3-LuF_3-PbO-B_2O_3$ .

Экспериментально изучены спектрально-люминесцентные характеристики стеклянных и стеклокристаллических материалов в системах:  $M^1O_{1-1.5}-B_2O_3-M^2X_{2-3}$  ( $M^1=Ba, Pb, La, Gd$ ;  $M^2=Ba, Pb, La, Nd, Eu, Gd, Er, Yb, Lu$ ;  $X=F, Cl$ )

Установлено, что в системах  $PbF_2-NdF_3-PbO-B_2O_3$ ,  $PbF_2-EuF_3-PbO-B_2O_3$ ,  $PbF_2-ErF_3-PbO-B_2O_3$  возможно получение эффективных гетерофазных люминесцентных материалов при контролируемой кристаллизации.

### *Практическая ценность*

Получены справочные данные по стеклообразованию и свойствам стекол в системах:  $M^1O_{1-1.5}-B_2O_3-M^2X_{2-3}$  ( $M^1=Ba, Pb, La, Gd$ ;  $M^2=Ba, Pb, La, Nd, Eu, Gd, Er, Yb, Lu$ ;  $X=F, Cl$ )

Полученные стеклокристаллические материалы нашли применение в качестве люминесцентных компонентов маркировочных композиций для идентификационно-учетной маркировки культурных ценностей предметов в музейных фондах Государственного Эрмитажа, Государственного центрального театрального музея им. А.А. Бахрушина, Краснодарского государственного историко-археологического музея-заповедника им. Е.Д. Фелицына.

Полученные стеклянные материалы на основе фтороборатов гадолиния, активированного  $Nd^{3+}$ , являются перспективными в качестве диагностического зонда и препарата фотодинамической и бор-нейтрон-захватной терапии рака.

Разработан новый метод получения люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов путем проведения высокотемпературной обменной реакции между расплавом неорганического легкоплавкого стекла и органическим прекурсором, в качестве которого могут выступать как люминесцентные металлоорганические координационные соединения, так и отдельные органические лиганды.

Показана возможность изменения люминесцентных характеристик наноразмерных пленочных гетерофазных структур путем проведения обменной реакции, формирующей локальные области гибридных материалов с контролируемой люминесценцией с помощью короткоимпульсного и непрерывного лазерного воздействия; разработанные структуры могут найти применение при создании устройств записи и хранения информации большой емкости.

### *На защиту выносятся:*

1. Концептуальный подход к повышению эффективности люминесценции стеклокристаллических материалов на примере оксогалогенидных систем  $PbF_2-NdF_3-LaF_3-PbO-B_2O_3$ ,  $PbF_2-NdF_3-LuF_3-PbO-B_2O_3$  путем совместного введения двух легирующих примесей, одна из которых отвечает за формирование люминесцентных центров, а вторая – за увеличение объемной доли кристаллической фазы твердых растворов на основе  $\beta-PbF_2$ .

2. Экспериментальные данные по люминесцентным материалам, обладающих большой вариабельностью физико-химических параметров в зависимости от состава и степени упорядочения, что позволяет создать большое множество уникальных люминесцентных маркировочных композиций для обеспечения сохранности и учета объектов повышенной ценности в организациях Российской Федерации.

3. Результаты спектрально-люминесцентных исследований и предварительных исследований фармакокинетики наночастиц из стекла состава  $19\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--}62\text{B}_2\text{O}_3\text{--}2\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--}17\text{Na}_2\text{O}$ , которые могут быть использованы в магнитно-резонансной томографии, флуоресцентной диагностике и бор-нейтронзахватной терапии рака.

4. Концепция синтеза объемных и тонкопленочных гибридных материалов на основе органических люминесцентных металлокомплексов или отдельных лигандов путем проведения обменных реакций между ионами элементов в неорганической матрице и органическими лигандами в расплавах легкоплавких неорганических стекол и в гетерофазных тонкопленочных структурах.

#### *Достоверность результатов*

Результаты, включенные в диссертационную работу, получены на основании исследований, проведенных с помощью взаимодополняющих современных инструментальных методов химического и структурного анализа, таких как порошковая рентгеновская дифрактометрия, рентгено-флуоресцентный зондовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, дифференциально-термический анализ, спектрально-абсорбционный анализ, комплекс спектрально-люминесцентных методов, включающий исследования спектров фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции и кинетики затухания фотолюминесценции. Научные положения и выводы, сформулированные автором, теоретически обоснованы и позволяют описать ранее опубликованные экспериментальные результаты.

#### *Личный вклад*

Основные результаты работы, изложенные в диссертации, получены автором лично: проведено планирование исследований, выполнены синтезы всех люминесцентных материалов, проведены исследования и интерпретация их результатов, сформулированы выводы.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований: сотрудникам ФИАН им. Н.П. Лебедева д.х.н. И.В. Тайдакову, ЦЕНИ ИОФ им. А.М. Прохорова РАН д.ф.-м.н. В.Б. Лощену и к.ф.-м.н. А.В. Рябовой, ИЦЛМТ ИОФ им. А.М. Прохорова РАН к.ф.-м.н. А.М. Попову, к.ф.-м.н. В.Е. Шукшину и М.Н. Маяковой, сотрудникам кафедры стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева заведующему кафедрой стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева д.х.н. В.Н. Сигаеву и к.х.н. А.С. Липатьеву, сотрудникам кафедры химии и технологии кристаллов – заведующему кафедрой, д.х.н. И.Х. Аветисову, к.х.н. Е.Н. Можевитиной, к.х.н. Р.И. Аветисову, к.х.н. М.О. Ануровой, к.х.н. Т.С. Севостьяновой, А.В. Хомякову, Р.Р. Сайфутярову, М.П. Зыковой, А.А. Аккузиной.

### *Апробация результатов*

Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на International Conference Laser Optics (ICLO) (2010, 2012, 2014, 2016 и 2018 гг.), International Conference on Advanced Laser Technologies (2013 г.), Международной научной конференции-школе «Материалы нано-, микро- опто-электроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018 гг.), Международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (2009, 2011, 2012, 2014-2018 гг.), International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (2016 г.), 5<sup>th</sup> European Conference on Crystal Growth (2015 г.), The 9<sup>th</sup> International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts (2017 г.), 13<sup>th</sup> Laser Ceramic Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications (2017 г.), European materials research society. Spring meeting (E-MRS, 2015, 2016, 2017, 2018 гг.).

### *Публикации по теме диссертации*

Основные положения диссертации получили полное отражение в 115 публикациях, из которых 25 – научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в системах Web of Science и Scopus.

### *Структура и объем диссертации*

Диссертация состоит из введения, 4 глав, итогов работы и списка литературы. Общий объем диссертации – 346 страниц, включая 199 рисунков, 82 таблицы и библиографию, содержащую 298 наименований.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** приведено обоснование актуальности темы диссертации, изложена научная новизна, практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** – «**Оксогоалогенидные люминесцентные материалы**», посвящена стеклянным и стеклокристаллическим люминесцентным материалам в боратных и силикатных оксогоалогенидных системах. Оксофторидные материалы сочетают в себе оптические параметры низкофононных фторидных кристаллов и технологичность, высокие механические и химические характеристики оксидных стекол. Спектрально-люминесцентные свойства фторидов определяются их низкоэнергетичным фононным спектром, причем энергия фонона в оксидных и фторидных материалах может отличаться в 5-6 раз. В главе рассмотрено несколько серий оксогоалогенидных материалов.

**Оксогоалогенидные материалы в системах  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-BaCl}_2(\text{BaF}_2)$** , активированные  $\text{Nd}^{3+}$ . Для систем  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2$ ,  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-BaCl}_2$  и  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-BaClF}$  определены области стеклования в выбранных лабораторных условиях (до 25 мол.% галогенидных компонентов), основные свойства стёкол, характеристические температуры.

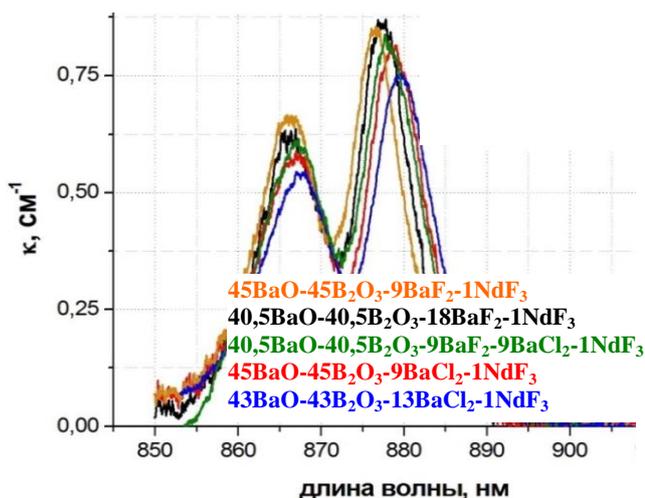


Рис. 1. Спектры поглощения иона  $\text{Nd}^{3+}$  на переходе  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$  в стеклах.

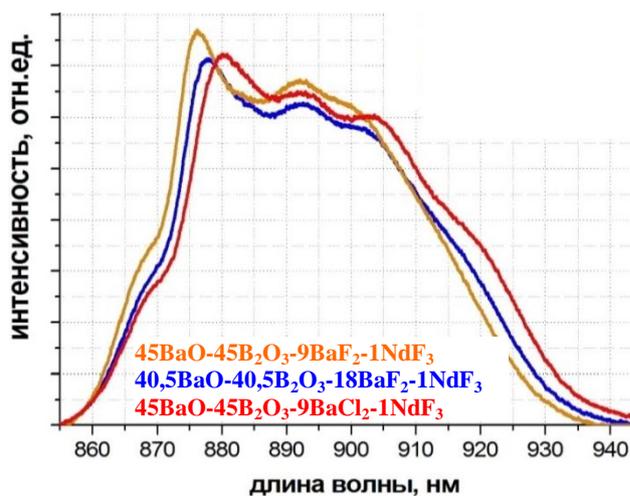
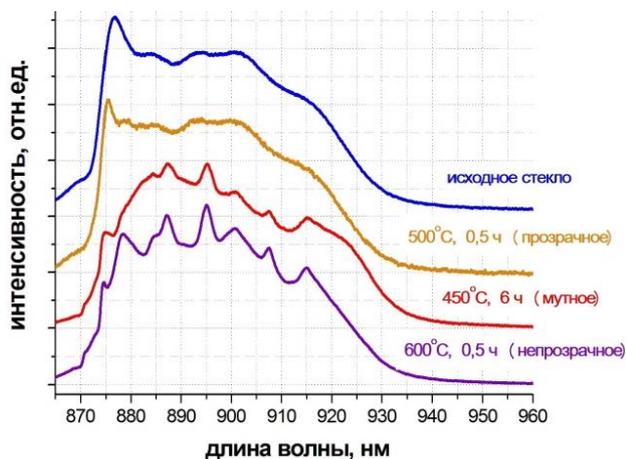


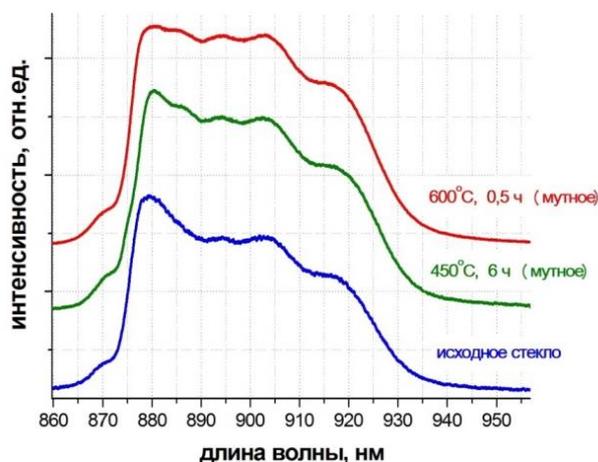
Рис. 2. Спектры люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  в стеклах.

В спектрах поглощения (рис. 1) и в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) (рис.2), добавление галогенидов смещает максимум линий в длинноволновую область, как с увеличением концентрации галогенида, как и с заменой фтора на хлор.

Контролируемая частичная кристаллизация приводит к формированию галогенидных ( $\text{BaF}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaFCl}$ ) и барий-боратных ( $\text{Ba}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}$  и  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ) фаз.



40,5BaO-40,5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-9BaF<sub>2</sub>-9BaCl<sub>2</sub>-1NdF<sub>3</sub>

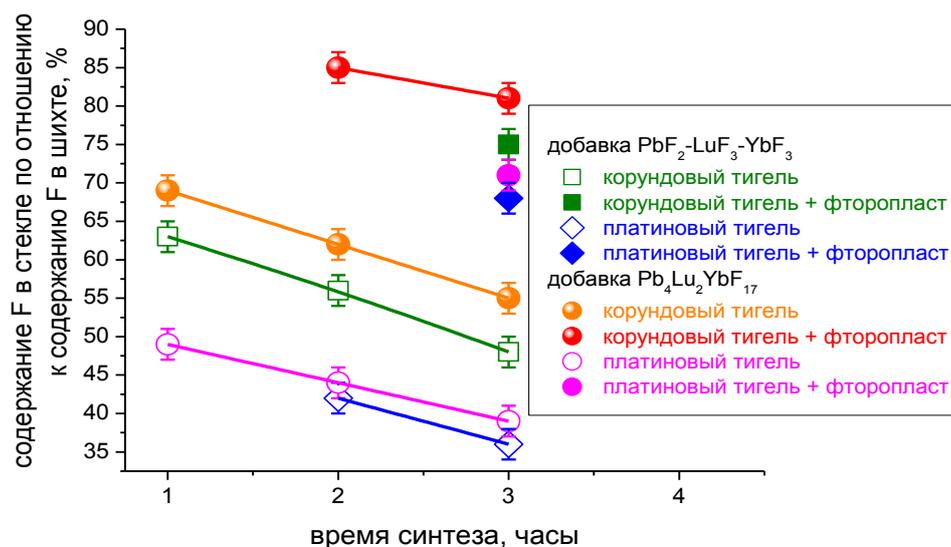


43BaO-43B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13BaCl<sub>2</sub>-1NdF<sub>3</sub>

Рис. 3. Эволюция спектра ФЛ  $\text{Nd}^{3+}$  в стеклах при контролируемой кристаллизации.

Отчетливая штарковская структура проявляется только на спектрах мутных и непрозрачных образцов (рис. 3). Таким образом, спектры люминесценции СКМ и неизменные параметры решеток кристаллических фаз свидетельствуют о низких коэффициентах распределения активатора между кристаллической и стеклофазой.

Оксогоалогенидные материалы в системах  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2\text{-LnF}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La, Lu}$ ), активированные  $\text{YbF}_3$  или  $\text{ErF}_3$ . На основе данных систем были отработаны методики синтеза оксофторидных стекол с большим содержанием фтора (рис. 4).



**Рис. 4. Усвоение фтора расплавами стекол номинального состава 41,25BaO-41,25B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10PbF<sub>2</sub>-5LuF<sub>3</sub>-2,5YbF<sub>3</sub>.**

С целью сохранения большего количества фтора в стекле, наиболее эффективным действием обладает фторирующая атмосфера (получаемая путем пиролиза фторопласта), корундовые тигли (или добавки в шихту ~ 5 мол. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), введение предварительно синтезированного твердого раствора сложного фторида незначительно улучшает удержание фтора.

Сечения поглощения и люминесценции рассчитаны для стекол с галогенидными компонентами LuF<sub>3</sub>+YbF<sub>3</sub>, Pb<sub>4</sub>Lu<sub>2</sub>YbF<sub>17</sub>. Показано, что контролируемая кристаллизация приводит к формированию фторидных и оксидных фаз. Таким образом, в барий-боратных системах с галогенидными компонентами: BaF<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>+BaCl<sub>2</sub>, LaF<sub>3</sub>, LuF<sub>3</sub>, PbF<sub>2</sub>+LuF<sub>3</sub>, Pb<sub>4</sub>Lu<sub>2</sub>YbF<sub>17</sub>, активированных Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, кристаллизация стекол выявила ряд проблем при получении СКМ с контролируемым фазовым составом и эффективным входением РЗ-активаторов в кристаллическую фазу:

- формирование большого числа кристаллических фаз;
- неэффективное распределение РЗ-активаторов между кристаллической и стеклофазами.

Оксогоалогенидные материалы в системах La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LaF<sub>3</sub> (LaCl<sub>3</sub>), активированные NdF<sub>3</sub> (NdCl<sub>3</sub>). Для данных систем определены области стеклования в выбранных лабораторных условиях (до 8 мол. % галогенидных компонентов), основные свойства стёкол, характеристические температуры, водостойкость. В результате контролируемой кристаллизации во всех образцах присутствуют кристаллические фазы ортобората лантана, и соответствующего галогенида и оксигалогенида. Отчетливая штарковская структура в спектрах люминесценции (рис. 5) видна только на мутном образце.

На прозрачном стеклокристаллическом образце видно искажение спектра в области основного перехода. Это может быть проявлением суперпозиции начавших расходиться штарковских компонент, которые на мутном образце образуют структуру из трех максимумов. На рис. 5 для сравнения приведен спектр стеклокристаллического материала на основе метабората лантана. Этот СКМ не содержит галогенидных добавок, в нем основной кристаллической фазой является ортоборат лантана. Полное несовпадение вида спектра для этого материала и СКМ состава  $17\text{La}_2\text{O}_3-75\text{B}_2\text{O}_3-7,5\text{LaF}_3-0,5\text{NdF}_3$  может говорить о том, что неодим в оксогалогенидном СКМ не входит в фазу ортобората лантана (которая наблюдается по данным РФА и КРС), а, видимо, входит во фторидную фазу.

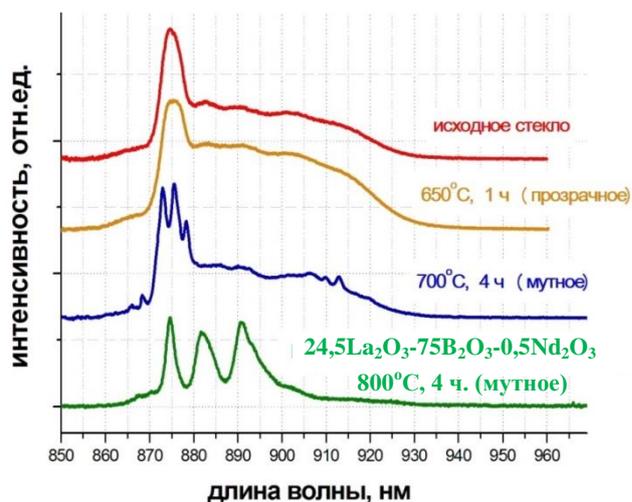


Рис. 5. Эволюция спектра ФЛ  $\text{Nd}^{3+}$  в термообработанных стеклах  $17\text{La}_2\text{O}_3-75\text{B}_2\text{O}_3-7,5\text{LaF}_3-0,5\text{NdF}_3$ .

Оксогалогенидные материалы в системах  $\text{PbF}_2-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ , активированные  $\text{NdF}_3$ ,  $\text{YbF}_3$  или  $\text{ErF}_3$ , получены в двух оксидных ( $50\text{PbO}-50\text{SiO}_2$  и  $67\text{PbO}-33\text{SiO}_2$ ) и трех оксогалогенидных ( $50\text{PbF}_2-50\text{SiO}_2$ ,  $67\text{PbF}_2-33\text{SiO}_2$  и  $33\text{PbF}_2-33\text{PbO}-33\text{SiO}_2$ ) системах. Исследование спектров поглощения и люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  в данных системах показало, что при переходе от оксидных к оксофторидным стеклам максимумы полос ( $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ ) смещаются на 8-10 нм в коротковолновую область, при этом сечения переходов заметно увеличиваются.

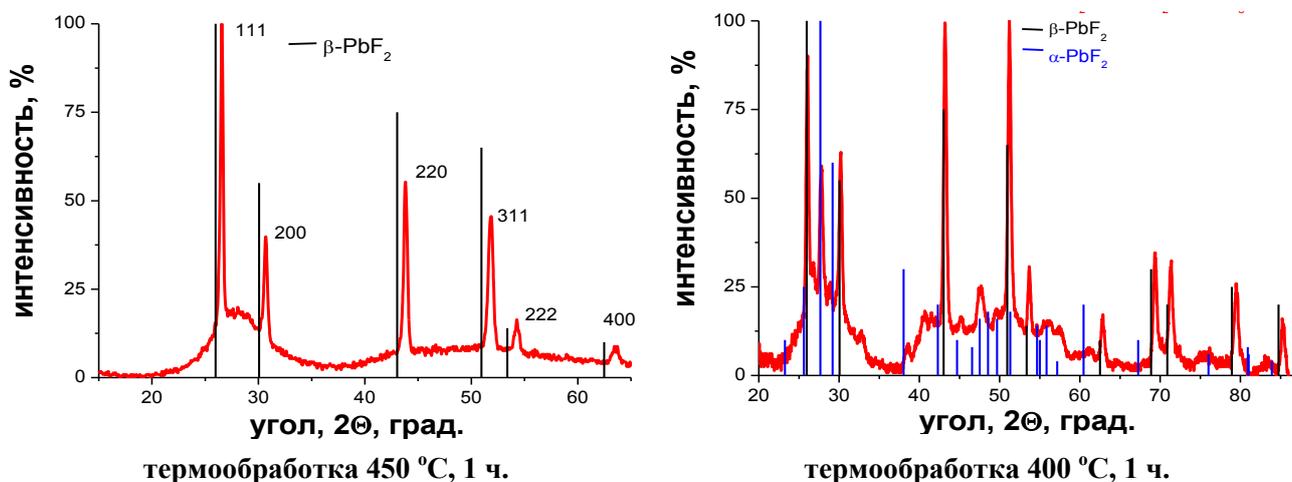
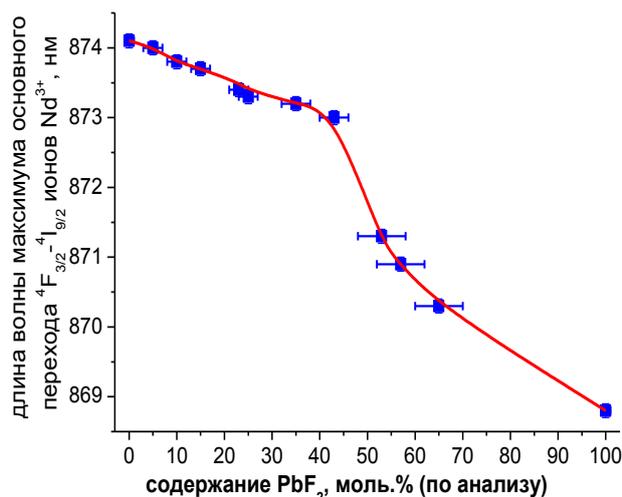


Рис. 6. Сравнение рентгенограммы  $50\text{PbF}_2-50\text{SiO}_2-1\text{ErF}_3$  со штрих-рентгенограммами  $\beta\text{-PbF}_2$  и  $\alpha\text{-PbF}_2$ .

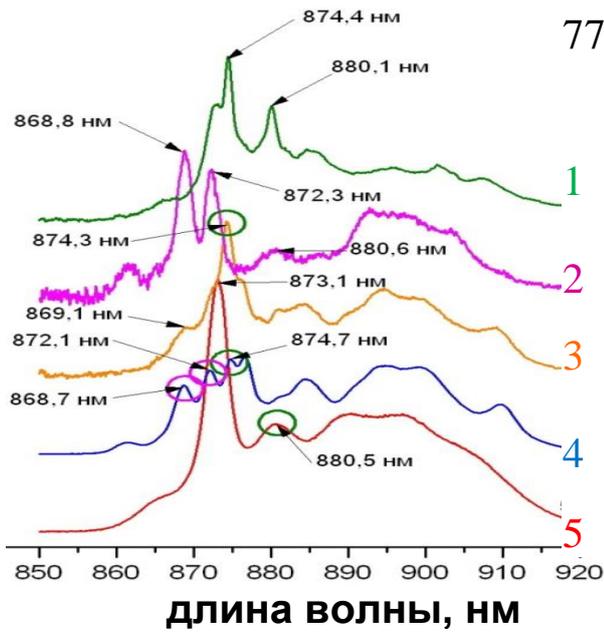
При кристаллизации оксидных стекол формируются многочисленные силикаты свинца –  $Pb_3Si_2O_7$ ,  $Pb_3Si_{2,18}O_{7,36}$ ,  $Pb_4SiO_6$ . В оксофторидных стеклах в зависимости от условий и состава – фазы фторида свинца:  $\beta$ - $PbF_2$  (кубический  $Fm\bar{3}m$ ) и  $\alpha$ - $PbF_2$  (ромбический  $Pc2n$ ). Сравнение рентгенограммы СКМ  $50PbF_2$ - $50SiO_2$ - $1ErF_3$  (термообработка  $400^\circ C$ , 1 ч.) с рентгенограммой  $\beta$ - $PbF_2$  (рис. 6) показывает систематический сдвиг рефлексов, что указывает на образование твёрдого раствора на основе  $\beta$ - $PbF_2$ , состав которого  $Pb_{0,81}Er_{0,19}F_{2,19}$ . Пики рентгенограммы уширены, что связано с малыми размерами кристаллитов, оценочное значение размера, вычисленное по формуле Шеррера, 30 нм. Спектрально-люминесцентные свойства оксогалогенидных СКМ подтверждают эффективное вхождение активаторов кубическую кристаллическую фазу.

Оксогалогенидные материалы в системах  $PbF_2$ - $PbO$ - $B_2O_3$ , активированные  $NdF_3$ ,  $EuF_3$ ,  $YbF_3$  или  $ErF_3$ . С увеличением количества фторида свинца в стекле максимумы спектральных линий  $Nd^{3+}$  смещаются в коротковолновую область (рис.7), также как и в силикатных системах. Изменение длины волны не линейно: на первом участке (при малых концентрациях фтора) ближайшее окружение иона неодима кислородное, и уменьшение длины волны происходит медленно. Затем в районе 50 моль. %  $PbF_2$  в первой координационной сфере начинает преобладать фтор, и уменьшение длины волны идет эффективней. Полученная зависимость может служить основой экспресс-методики определения концентрации фторида свинца в стеклах системы  $PbF_2$ - $PbO$ - $B_2O_3$ - $NdF_3$ .

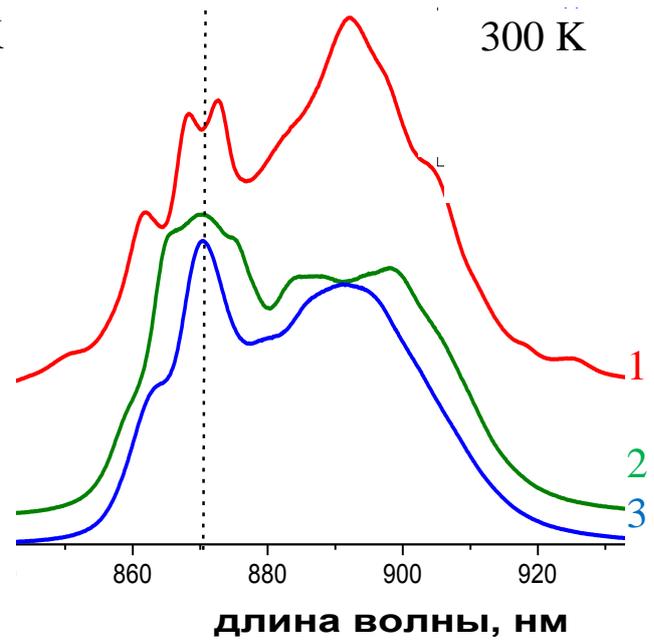


**Рис. 7. Зависимость длины волны максимума основного перехода  $Nd^{3+}$  от содержания  $PbF_2$  в стеклах системы  $PbF_2$ - $PbO$ - $B_2O_3$ .**

Термообработка свинцово-боратных оксофторидных стекол различных составов позволяет получать фазы  $\beta$ - $PbF_2$  и  $\alpha$ - $PbF_2$  и боратов свинца. В спектрах твердых растворов на основе  $\beta$ - $PbF_2$  с  $Nd$  прослеживаются два пика в области межштарковского «0-0» перехода как при 300 К, так и при 77 К (рис. 8). В спектре СКМ состава  $49PbF_2$ - $50B_2O_3$ - $1NdF_3$  четко прослеживаются оба пика, характерные для ионов  $Nd^{3+}$  в кристалле  $\beta$ - $PbF_2$ . При этом также можно наблюдать пики характерные для боратных фаз.



- 1 – кристалл  $\text{PbB}_2\text{O}_4:\text{Nd}$
- 2 – кристалл  $\text{Pb}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{F}_{2.01}$
- 3 – СКМ  $49\text{PbF}_2-50\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$ ,  $450^\circ\text{C}$ , 1 ч.
- 4 – СКМ  $49\text{PbF}_2-50\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$ ,  $390^\circ\text{C}$ , 2 ч.
- 5 – исходное стекло  $49\text{PbF}_2-50\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$



- 1 – кристалл  $\text{Pb}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{F}_{2.05}$
- 2 – СКМ  $79\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$ ,  $335^\circ\text{C}$ , 2 ч.
- 3 – исходное стекло  $79\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3-1\text{NdF}_3$

Рис.8. Спектры ФЛ стекол, СКМ и кристаллических образцов, активированных  $\text{Nd}^{3+}$ .

В СКМ с большим содержанием фторида свинца линий боратных фаз не наблюдается, а область основного межштарковского перехода в СКМ представляет собой суперпозицию перекрывающихся линий от оптических центров  $\text{Nd}^{3+}$  в стекле и в кристаллическом твердом растворе. Состав твердого раствора, рассчитанный из параметра решетки, соответствует  $\text{Pb}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{F}_{2.05}$ . Интенсивность максимумов, соответствующих центрам  $\text{Nd}^{3+}$  в стекле и в кристаллическом окружении, сравнима, что подтверждает эффективное вхождение неодима в фазу твердого раствора на основе  $\beta\text{-PbF}_2$ .

При контролируемой кристаллизации свинцово-боратных оксогалогенидных стекол, активированных Eu, эффективное вхождение активатора в твердый раствор на основе  $\beta\text{-PbF}_2$  подтверждается увеличением относительной интенсивности магнитного дипольного перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (~ 580 нм) по сравнению с электронным дипольным переходом  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (~ 612 нм) (рис. 9). Такое изменение спектра свидетельствует об увлечении степени запрещенности перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  и, соответ-

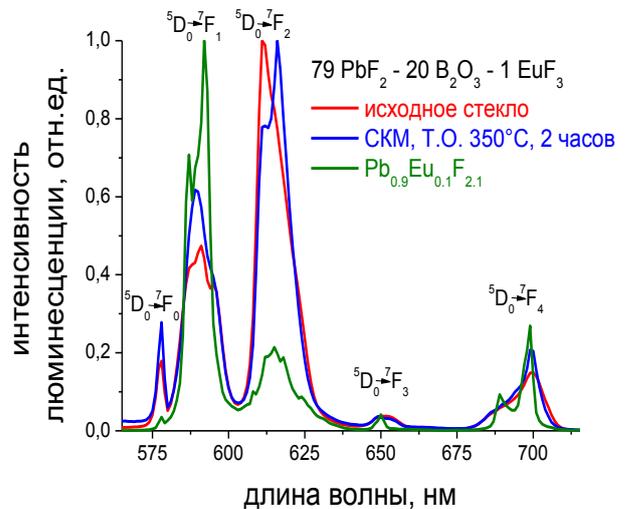


Рис. 9. Спектры ФЛ материалов состава  $79\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3-1\text{EuF}_3$ .

ственно, возрастания доли центров с высокой симметрией, характерных для кубической кристаллической фазы.

В материалах, активированных Er, наибольший эффект наблюдается для антистоксовой люминесценции (при возбуждении 973 нм, люминесценция в видимой области), которая может возникать как по механизму поглощения из возбужденного состояния, так и по механизму ап-конверсии. На увеличение вероятности ап-конверсии влияют два процесса, одновременно происходящие при формировании кристаллитов твердых растворов состава  $Pb_{0.88}Er_{0.12}F_{2.12}$ . Первое – это уменьшением расстояния между ионами Er по сравнению с исходным стеклом, и, соответственно увеличением ион-ионного взаимодействия. Второе – изменение локального окружения ионов Er с, в основном, оксидного в исходных стеклах, на фторидное в кристаллитах. При этом происходит снижение энергии фононов в матрице окружающей ион  $Er^{3+}$ , в среднем в 4 раза. Благодаря низкой энергии фонона в кристаллитах уменьшается вероятность безызлучательного переноса энергии с уровня  $^4I_{11/2}$  ионов эрбия на более низко лежащие уровни и увеличивается вероятность ап-конверсии и заселения уровней  $^4I_{9/2}$ ,  $^2H_{11/2}$  и  $^4S_{3/2}$ .

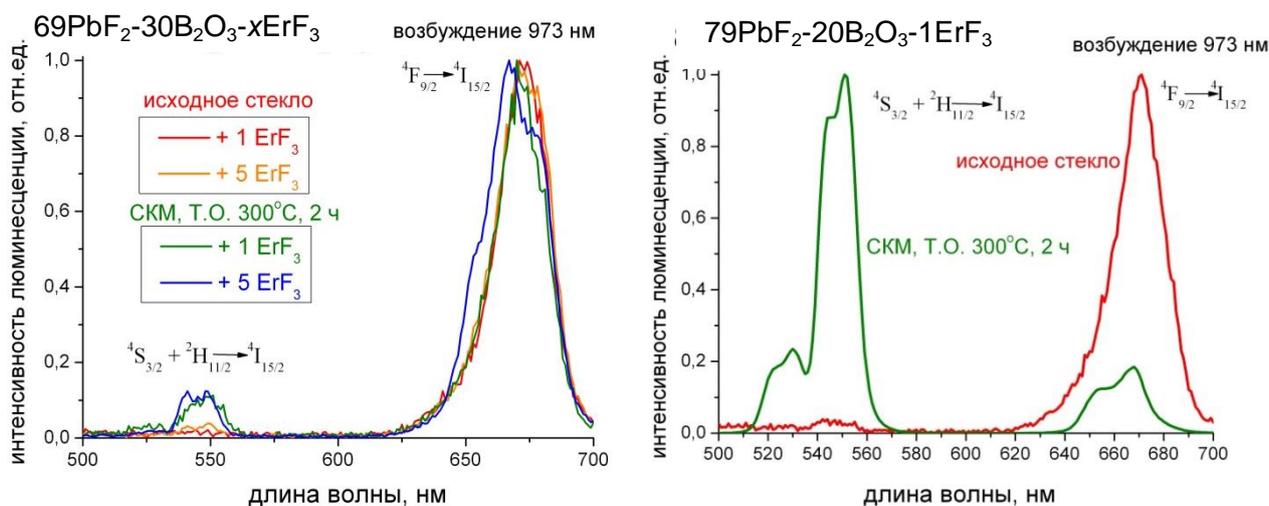
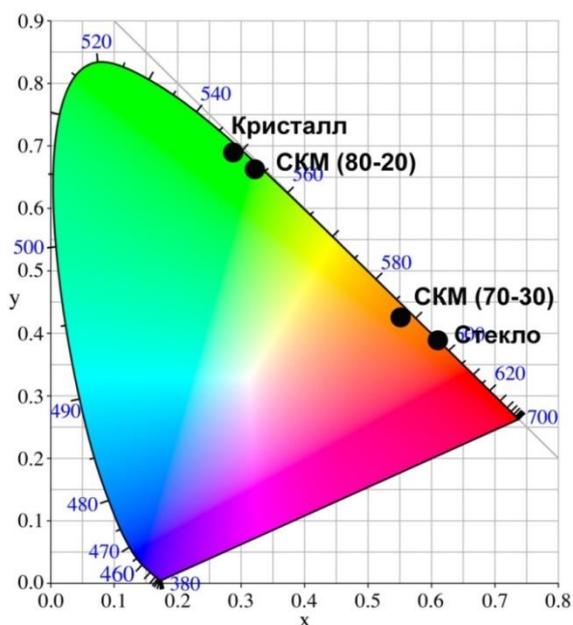


Рис. 10. Спектры ФЛ стекол и СКМ, активированных  $Er^{3+}$ .

Спектры ап-конверсионной люминесценции СКМ похожи на спектр люминесценции твердого раствора  $Pb_{0.9}Er_{0.1}F_{2.1}$ , в них (в отличие от спектров исходных стекол) также наблюдаются линии люминесценции не только в красной, но и в зеленой области (рис. 10). Таким образом, в СКМ эффективно заселяется не только уровень  $^4I_{9/2}$ , но и вышележащие  $^2H_{11/2}$  и  $^4S_{3/2}$ . Интенсивность зеленой люминесценции в СКМ состава  $79PbF_2-20B_2O_3-1ErF_3$  значительно больше, чем  $69PbF_2-30B_2O_3-1ErF_3$ , это связано с объемной долей кристаллической фазы, которая в первом случае значительно больше.



**Рис. 11. Диаграмма цветности XYZ (CIE 1931) с отметками координат цветности свечения стекол, СКМ и кристаллического образца.**

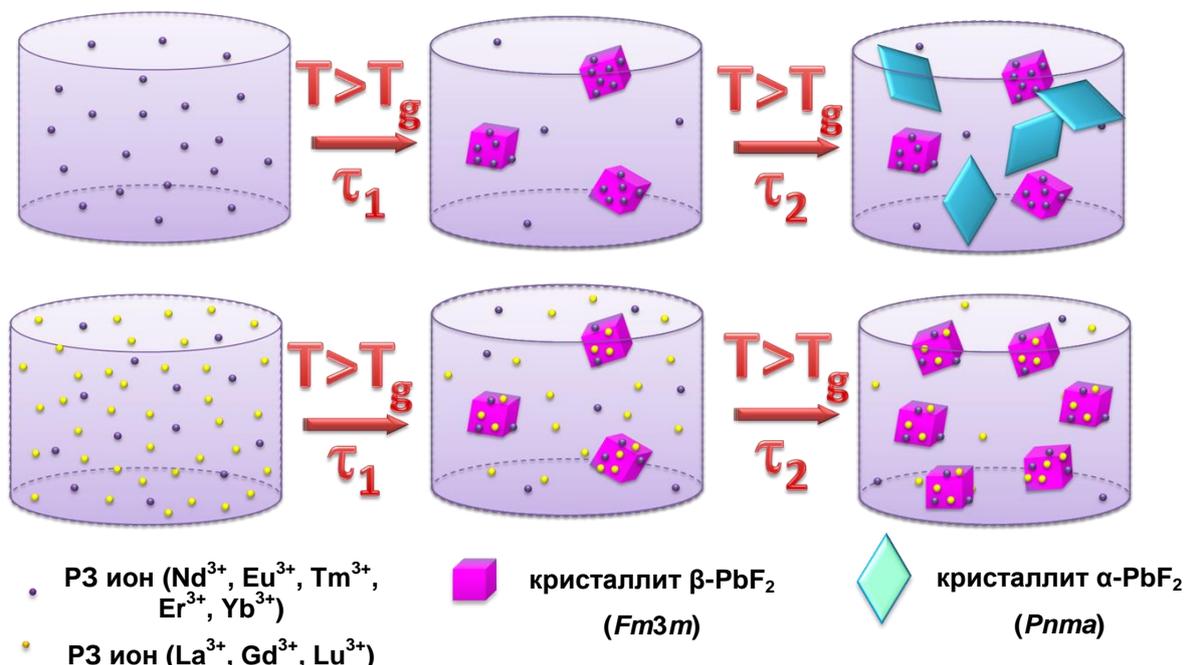
Так как ап-конверсионная люминесценция  $\text{Er}^{3+}$  приходится на видимую область, то возможно рассчитать и нанести на треугольник цветности координаты цветности свечения исходных стекол, СКМ и кристаллических образцов (рис. 11). Все точки лежат практически по линии локуса. Такая картина распределения координат цветности позволяет с одной стороны определять по цвету свечения степень закристаллизованности материала, а с другой стороны использовать материал одного состава, но с разной обработкой в качестве люминофора разного цвета свечения.

Изменения в спектрах люминесценции в ИК-области при кристаллизации, так

же как и в видимой области, явно проявляются при длинноволновом возбуждении (975 нм) в виде сильной деформации контура спектра, а при возбуждении 377 нм спектры практически не меняются.

РЗ активаторы стабилизируют кубическую фазу, образуя твердые растворы с  $\beta\text{-PbF}_2$ , как при контролируемой кристаллизации стекла путем термообработки при температурах выше температуры стеклования  $T_g$ , так и при соосаждении из водных растворов даже в области температур много ниже фазового перехода  $\alpha\text{-PbF}_2 \rightarrow \beta\text{-PbF}_2$  (350 °C). Около 7-13 ат.% (в зависимости от РЗЭ и температуры) фторида РЗЭ (Ln) достаточно для стабилизации кубической фазы. Таким образом, 1 мол.% концентрации  $\text{LnF}_3$  (типичная концентрация) в исходном стекле позволяет стабилизировать около 10 мол. % кубического твердого раствора на основе  $\beta\text{-PbF}_2$ , при последующей кристаллизации начинает выделяться паразитная ромбическая фаза  $\alpha\text{-PbF}_2$ . Этим объясняются противоречия в литературных данных о кристаллизации  $\text{PbF}_2$ -содержащих стекол и невозможность результатов кристаллизации при варьировании времени и температуры термообработки. При получении СКМ, содержащий одну кубическую кристаллическую фазу, эта фаза представляет собой твердый раствор с концентрацией Ln от 10 до 13 ат.%, что слишком велико для большинства лазерных и люминесцентных применений, поскольку это приводит к концентрационному тушению люминесценции и кооперативным процессам (ап-конверсия, кросс-релаксация и т. д.). С целью получения эффективного люминесцентного материала необходимо одновре-

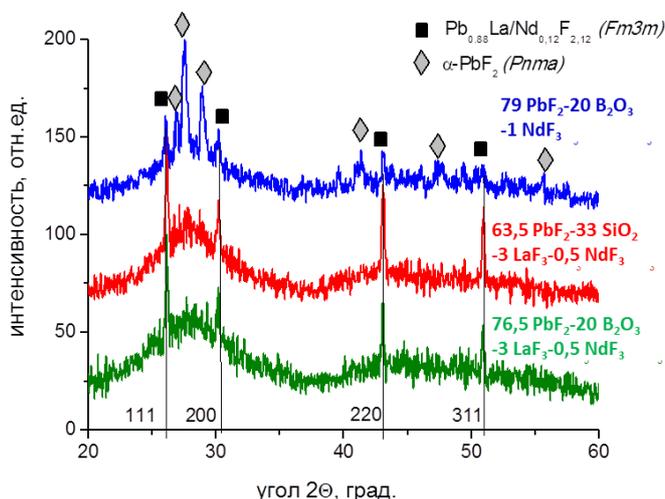
менно увеличить общую концентрацию РЗИ в стекле, чтобы стабилизировать большую долю кубического  $\text{PbF}_2$ , и уменьшить концентрацию люминесцентного агента. Данная задача решалась путем одновременного легирования стекла двумя РЗЭ с близкими ионными радиусами, один из которых не имел люминесцирующих  $f-f$  переходов (La, Lu) и выполнял только функцию стабилизатора кубической фазы, а другой (Nd, Er, Yb) играл роль центра люминесценции (рис. 12). Подобная схема может быть применена не только к боратым, но и другим системам, где целью стоит образование кристаллитов на основе кубической фазы  $\text{PbF}_2$ , например, для получения СКМ в фторосиликатных системах. В качестве соактивирующих групп РЗЭ можно предложить La/Nd, Gd/Eu, Lu/Tm, Lu/Er, Lu/Yb, а также Lu/Er/Yb.



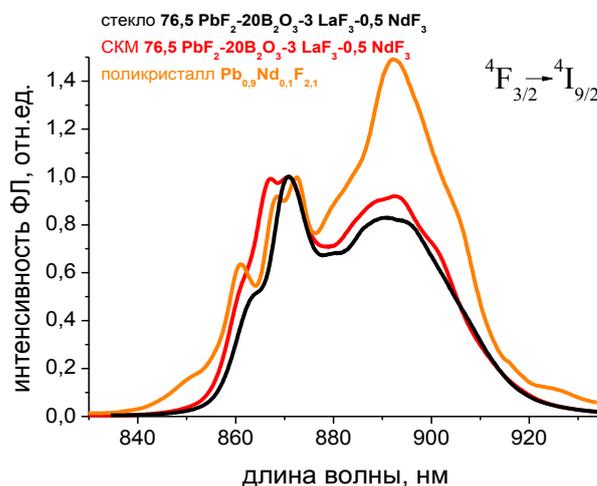
**Рис. 12.** Схемы кристаллизации в стеклах системы  $\text{PbF}_2 - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$ :  
 верхняя строка – кристаллизация при активировании 1 мол. %  $\text{LnF}_3$   
 нижняя строка – кристаллизация при соактивировании  $\Sigma \text{LnF}_3 > 1$  мол. %.

Стекла в системах  $\text{PbF}_2\text{-SiO}_2$  и  $\text{PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  были легированны La/Nd и Lu/Nd, с суммарными концентрациями РЗЭ 3,5 мол. %. После кристаллизации в одинаковых условиях в СКМ на основе стекла, активированного 1 мол. %  $\text{NdF}_3$  выделяются две кристаллические фазы: твердый раствор на основе  $\beta\text{-PbF}_2$  и  $\alpha\text{-PbF}_2$ , а в соактивированных СКМ наблюдается только одна фаза – твердый раствор на основе кубического  $\beta\text{-PbF}_2$  (рис. 13). Суммарная концентрация РЗЭ La+Nd в кристаллитах на основе  $\beta\text{-PbF}_2$  соответствует 12 ат. % ( $\text{Pb}_{0,88}\text{La/Nd}_{0,12}\text{F}_{2,12}$ ). Исследование спектров фотолюминесценции стекол, легированных  $\text{Nd}^{3+}$ , СКМ и кристаллических образцов (рис. 14) показало, что для СКМ на основе соактивированных стекол на переходе  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  происходит расщепление линии «0-0» межштарковского перехода, характерное для

кристаллов. Исследование кинетики люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  в стеклах и СКМ показало, что с переходом к СКМ время жизни растет, причем в соактивированных La/Nd СКМ время жизни оказывается больше, т.е. в них в меньшей степени проявляется концентрационное тушение. Таким образом, видно, что соактивирование La/Nd является более эффективным для получения СКМ со свойствами близкими к кристаллическим.



**Рис. 13.** Рентгенограммы закристаллизованных стекол, активированных La/Nd. Линиями и индексами обозначены рефлексы кубической фазы.



**Рис. 14.** Спектры ФЛ стекол, соактивированных La и Nd

Разработана концепция повышения эффективности люминесценции стеклокристаллических оксогалогенидных материалов, в основе которой лежит схема совместного легирования двумя примесями, одна из которых отвечает за формирование люминесцентных центров, а вторая – за увеличение объемной доли кристаллической люминесцентной фазы на примере систем  $\text{PbF}_2\text{-NdF}_3\text{-LaF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}_2\text{-NdF}_3\text{-LuF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ . Данная схема может быть применена не только к боратым, но и другим системам, когда цель заключается в формировании кристаллитов на основе кубической фазы  $\text{PbF}_2$ , например, для получения СКМ в фторосиликатных системах. В качестве соактивирующих групп РЗЭ можно предложить La/Nd, Gd/Eu, Lu/Tm, Lu/Er, Lu/Yb, а также Lu/Er/Yb.

Таким образом, в 1 Главе показано, что спектры люминесценции материалов в видимой и ИК-области обладают большой вариабельностью в зависимости от состава и структуры, что позволяет использовать их как уникальные люминесцентные метки для сохранности музейных ценностей. Малые количества меток затрудняют вскрытие одновременно их валового состава и структуры, что обеспечивает надежность меток от подделки. Индивидуальный подход к сериям меток (отдельно для каждого музея или коллекции ценностей) не требует больших объемов материалов, что позволяет

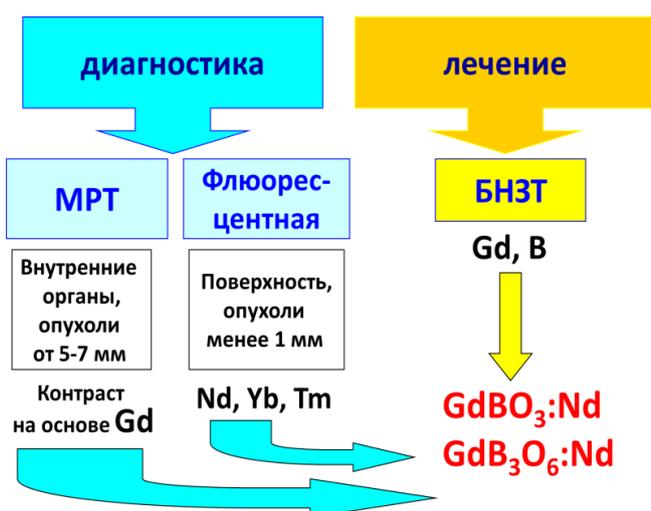
изготавливать материалы по разработанным лабораторным методикам.

Установлено, что в системах  $\text{PbF}_2\text{-NdF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$  возможно получение эффективных гетерофазных люминесцентных материалов при контролируемой кристаллизации, поскольку коэффициент распределения РЗИ между кристаллической и стеклофазой много больше 1.

**Вторая глава** – «Люминесцентные материалы, применяемые в медицине», посвящена разработке люминесцентных материалов, которые могут применяться в качестве комплексного препарата для диагностики и лечения рака. Во время диагностики, локализации и лечения раковых опухолей в организм вводятся различные препараты, которые сами по себе оказывают негативное влияние на организм. Для снижения нагрузки на организм было бы перспективно разработать такой препарат, который один мог бы участвовать как в различных методах диагностики, так и лечения. Методы диагностики рака, основанные на использовании магнитно-резонансной томографии (МРТ) с контрастным усилением изображений, позволяют проводить диагностику опухолей внутренних органов, включая метастазы размером от 5-7 мм. Для контрастного усиления МРТ-изображений в настоящее время используются водорастворимые парамагнитные комплексы гадолиния. Флуоресцентная диагностика применяется в основном при плоскостных эпителиальных формах рака и позволяет обнаружить опухоли сверхмалых размеров (до 1 мм), локализующихся в поверхностных слоях. Редкоземельные ионы  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  имеют абсорбционные и люминесцентные электронные переходы в ближней ИК-области спектра 0,75-1,1 мкм, которая совпадает с областью прозрачности биологических тканей.

Это позволяет возбуждать и регистрировать люминесценцию РЗИ в наночастицах, находящихся в биологических тканях, в спектральной области, где собственная автофлуоресценция невысока, а глубина проникновения лазерного излучения достигает 8-10 мм (рис. 15).

Одним из самых перспективных методов лечения рака является борнейтронзахватная терапия (БНЗТ) — тип радиационной терапии, основанный на внутривенном введении препаратов, содержащих элементы бор или гадолиний. БНЗТ является модификацией лучевой тера-



**Рис. 15.** Схема выбора материала, сочетающего различные методы диагностики и лечения рака.

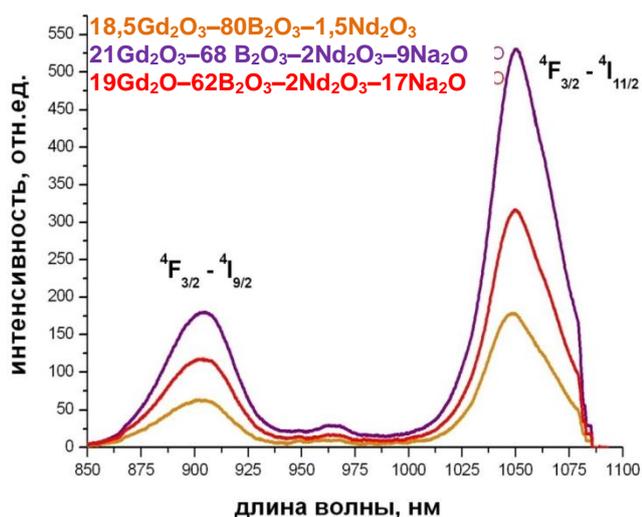
тип радиационной терапии, основанный на внутривенном введении препаратов, содержащих элементы бор или гадолиний. БНЗТ является модификацией лучевой тера-

пии, она содержит два компонента, которые по отдельности оказывают лишь незначительное воздействие на клетки. Первый компонент – стабильный изотоп бора (бор-10), который может быть сосредоточен в опухолевых клетках. Второй – пучок нейтронов низких энергий. Бор-10 в опухолевых клетках или рядом с ними распадается после захвата нейтронов. Важно, что при этой ядерной реакции возникают только стабильные ядра, а вся энергия поглощается в больной клетке, что приводит к ее разрушению. Таким образом, нейтронозахватная терапия более безопасна, чем стандартная рентгенотерапия.

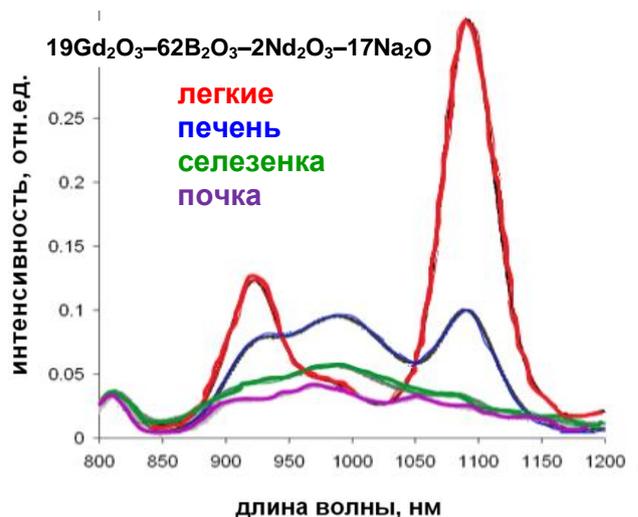
Наночастицы гадолиниевых боратов, активированных РЗИ могут одновременно выполнять роль контрастирующего агента в МТР-диагностике, носителя активного иона во флуоресцентной диагностике и носителя  $^{10}\text{B}$  в БНЗТ, что позволит обнаруживать опухоли разных размеров и на разной глубине, и сразу выполнять лечение пораженных тканей. Наночастицы боратов гадолиния, легированных неодимом, могут быть получены разными методами: соосаждением, золь-гель методом, измельчением крупных частиц, полученных твердофазным синтезом, либо измельчением объемных образцов кристаллов и стекол соответствующего состава. Стекла и СКМ на основе метабората гадолиния могут применяться для получения таких нанопорошков. Это технологичные, химически стойкие соединения, которые легко легируются РЗИ в очень широком диапазоне концентраций, и при этом не содержат токсичных компонентов. Стекла – достаточно мягкий материал (по сравнению с кристаллами), его можно измельчить до частиц размером 50-200 нм (в опухолевой ткани сосудистая сеть прерывистая, и размеры пор варьируются от 100 до 780 нм, в здоровой ткани размеры пор намного меньше), таким образом, предотвращается накопление препарата в здоровых тканях. Для уменьшения твердости стекла в него вводили добавки –  $\text{GdF}_3$  или оксид натрия.

Были синтезированы стекла в системах  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3\text{--GdF}_3$ , исследованы твердость, кислотостойкость и спектрально-люминесцентные свойства объемных стеклянных образцов. Затем образцы были подвергнуты многоступенчатому измельчению, диспергированию и химическому травлению, в результате чего получен коллоидный раствор с частицами с гидродинамическим радиусом от 50 до 280 нм, что соответствует размерам частиц, требующихся для испытания *in vivo*. Вид линий переходов  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  и  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  на спектрах люминесценции образцов коллоидных растворов порошков стекол непосредственно после травления (рис. 16) отличается от спектра объемных материалов того же состава – штарковская структура не разрешена, линии широкие и гладкие, форма спектров люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  практически не зависит от раз-

меров частиц, а значения времен жизни возбужденного состояния  $^4F_{3/2}$  ионов  $Nd^{3+}$  увеличиваются при переходе от объемных частиц стекла к наночастицам в среднем на 25 %. Увеличение  $\tau$  позволяет легко регистрировать сигналы люминесценции биометок *in vivo* в спектральной области, перекрывающейся с областью с гораздо более интенсивной, но короткой по времени, автолюминесценции биотканей путем регистрации спектров люминесценции РЗИ с временной задержкой 10-20 мкс.



**Рис. 16. Спектры ФЛ  $Nd^{3+}$  в коллоидных растворах порошков стекла.**



**Рис. 17. Спектры ФЛ  $Nd^{3+}$  в частицах, накопившихся в биотканях через 1 час после внутривенного введения.**

В Лаборатории лазерной биоспектроскопии Центра естественнонаучных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН полученный препарат был испытан *in vivo*. Коллоидный раствор частиц был введен четырем лабораторным мышам (2 здоровым и 2 с перевитыми опухолями карциномы Эрлиха) в мышечную ткань задней лапы внутривенно. Доза введенного препарата в расчете на массу животного составила 15 мг/кг. Выраженного токсического эффекта после внутривенного введения препарата отмечено не было, так же как и каких-либо симптомов интоксикации на протяжении до 2-х недель включительно. Флуоресцентные исследования на лабораторных животных осуществляли с помощью экспериментального варианта серийно выпускаемого устройства лазерного электронного спектроанализатора ЛЭСА-01-Биоспек. Флуоресцентные исследования на лабораторных животных показали, что частицы препарата имеют тенденцию накапливаться преимущественно в легких и печени лабораторной мыши.

**Третья глава** – «Гибридные люминесцентные материалы», посвящена разработке и получению органо-неорганических гибридных материалов на основе неорганических матриц и органических люминофоров. Для синтеза были применены три методики: расплавная методика, методика соосаждения из растворов и методика

напыления тонких пленок с последующей лазерной обработкой. В качестве неорганических матриц применяли оксид бора, фторид и оксид свинца и легкоплавкие оксофторидные свинцово-боратные стекла, в качестве органических функциональных компонентов 8-оксихиноляты и  $\beta$ -дикетонаты металлов и отдельные лиганды.

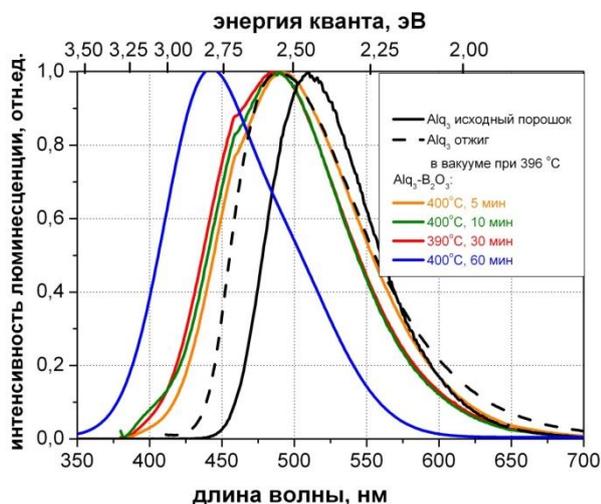


Рис. 17. Спектры люминесценции ГМ на основе  $B_2O_3$  и  $Alq_3$  полученные по расплавной методике.

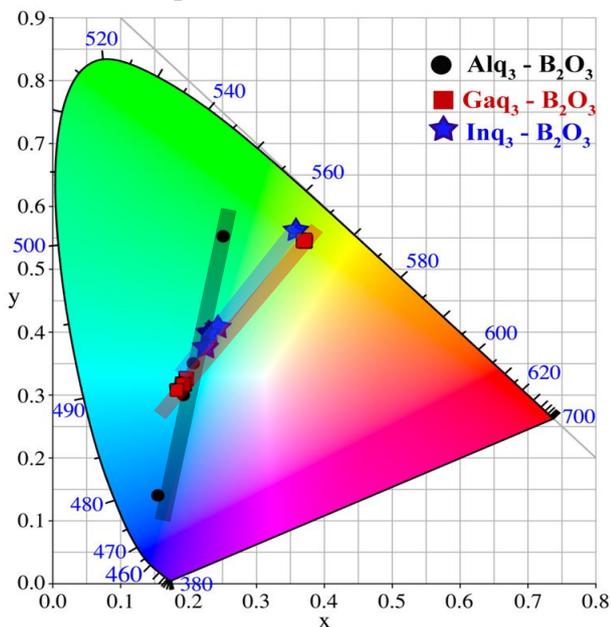


Рис. 19. Диаграмма цветности XYZ (CIE 1931) с отметками положения цвета свечения образцов ГМ на основе  $Alq_3$ ,  $Inq_3$  и  $Gaq_3$ .

формируются одни и те же люминесцентные центры в структуре ГМ. Существенный сдвиг максимума люминесценции в сторону коротких длин волн в ГМ может быть объяснен образованием  $Vq_3$  по реакции:

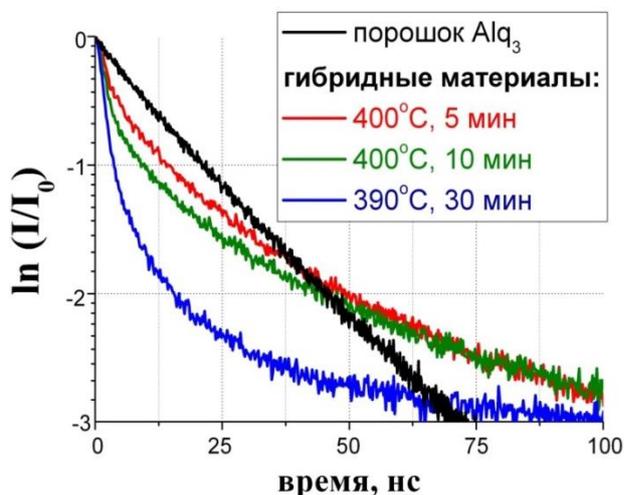


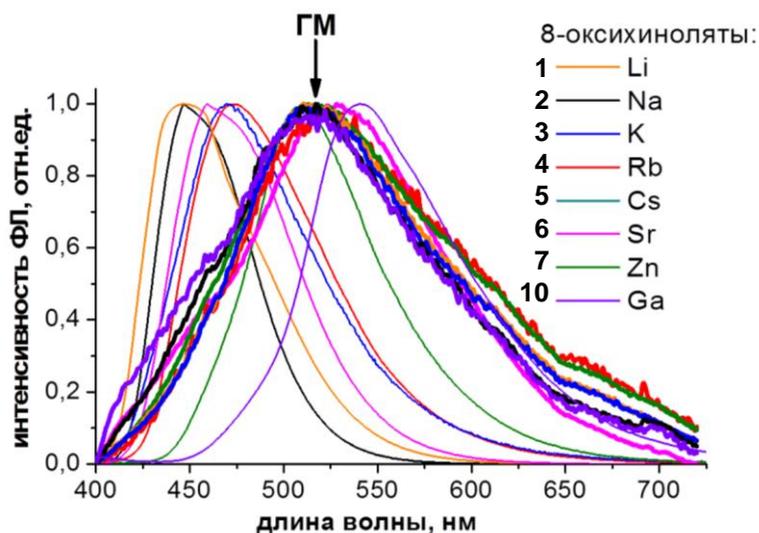
Рис. 18. Кинетика затухания ФЛ на длине волны 490 нм ( $\lambda^{exc} = 370$  нм) чистого  $Alq_3$  и ГМ на его основе.

В случае применения расплавной методики и оксида бора получен ряд ГМ на основе три-(8-оксихинолятов) Al (рис. 17-18), Ga и In (рис. 19). Видно, что сдвиг в синюю область для каждого из люминофоров происходит по прямой линии, уравнения этих линий:

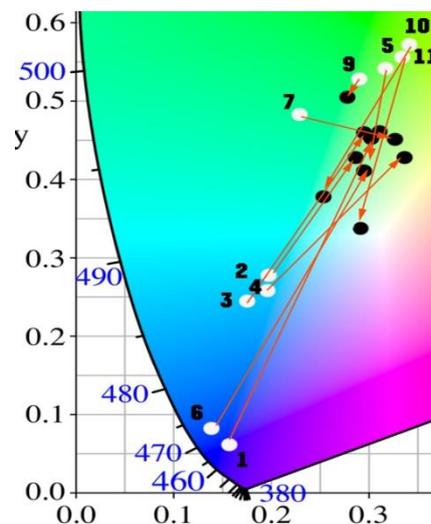
- для  $Alq_3-B_2O_3$ :  $Y = 2,4715 X - 0,1883$ ;
- для  $Gaq_3-B_2O_3$ :  $Y = 1,2451 X + 0,1096$ ;
- для  $Inq_3-B_2O_3$ :  $Y = 1,4022 X + 0,0484$ .

При этом цвет свечения исходных люминофоров отличается значительно, а цвет свечения ГМ очень близок, что может быть связано с тем, что во всех случаях, независимо от центрального атома,

Похожая картина наблюдается и при синтезе ГМ с легкоплавкими фторосвинцовооборотными стеклами (рис. 20, 21).



**Рис. 20. Спектры ФЛ 8-оксихинолятов металлов I, II и III группы и ГМ на их основе.**



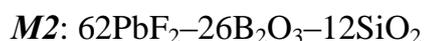
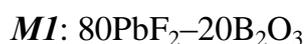
**Рис. 21. Фрагмент диаграммы цветности XYZ (CIE 1931) с отметками положения цвета свечения образцов. Белые кружки - исходный люминофор, черные кружки - ГМ (цифры соответствуют рис. 20).**

Характерно, что спектр ГМ практически не зависит от спектра исходного 8-оксихинолята, что говорит о формировании в ГМ одинаковой структуры оптических центров независимо от центрального атома исходного комплекса. В данном случае реакция формирования новых комплексов между лигандами и ионами матрицы может быть описана как:



где  $[PbqF]_2$  – комплекс, аналогичный хорошо известному устойчивому до высоких температур димерному комплексу с иодом  $[PbqI]_2$ , который обладает интенсивной фото- и электролюминесценцией с широкой полосой 400-700 нм.

Был синтезирован ряд ГМ, в которых в качестве органической части использовали  $\beta$ -дикетонные люминофоры с РЗЭ, как с теми, которые имеют собственными полосами люминесценции в видимой и ИК-области (Eu, Nd, Yb), так и с теми, которые не имеют таких переходов (Gd и Y), а также отдельные лиганды 1,10-фенантролин (Phen) и 4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дион (NTA). В качестве неорганической матрицы использовали легкоплавкие стекла трех составов:



Введение в стекло как отдельных органических лигандов, так и металл-центрированных и лиганд-центрированных люминофоров, привело к получению люминесцирующих ГМ (рис. 23), при этом наблюдалась широкая полоса ФЛ, охватывающая область 400-700 нм.

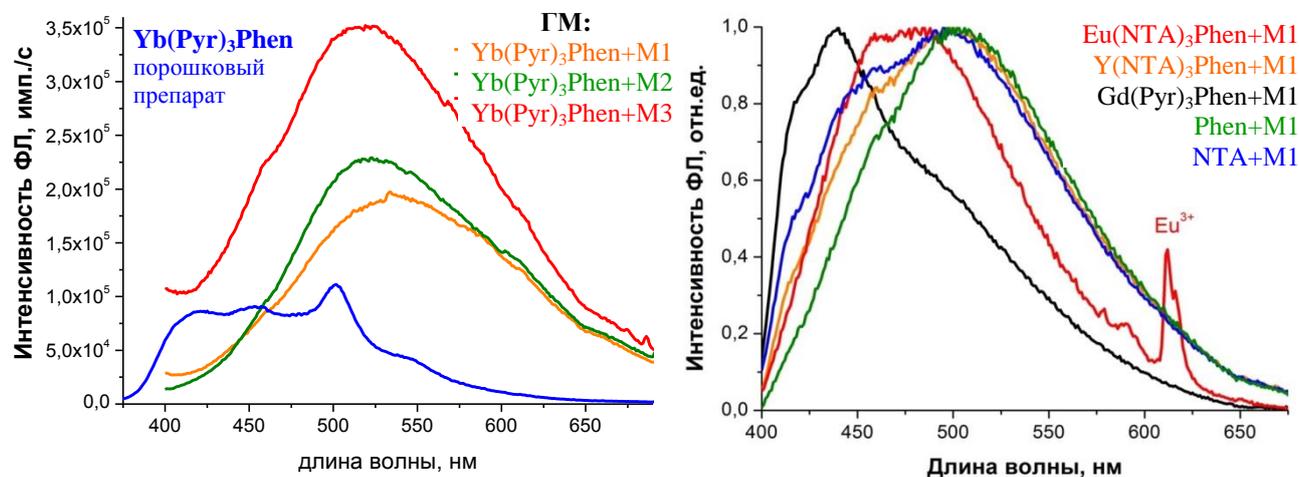
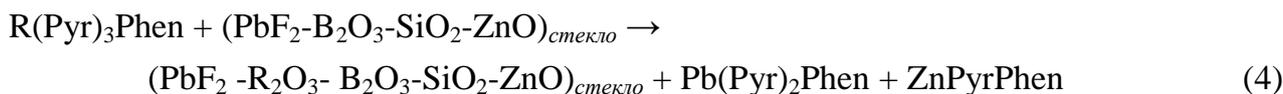


Рис. 23. Спектры ФЛ ГМ.

В случаях использования комплексов с металл-центрированной люминесценцией, помимо широкой полосы, наблюдаются узкие полосы свечения соответствующих РЗИ (например, на рис. 23 справа видна линия  $\text{Eu}^{3+}$  в районе 612 нм), причем вид спектра близок к спектрам этих РЗИ в неорганическом стеклянном окружении. Характерно, что спектр ГМ на основе Zn-содержащей матрицы (*M3*) заметно смещен относительно ГМ на основе двух других (не содержащих Zn) матриц – *M1* и *M2*. Можно предположить, что при синтезе ГМ протекают обменные реакции:

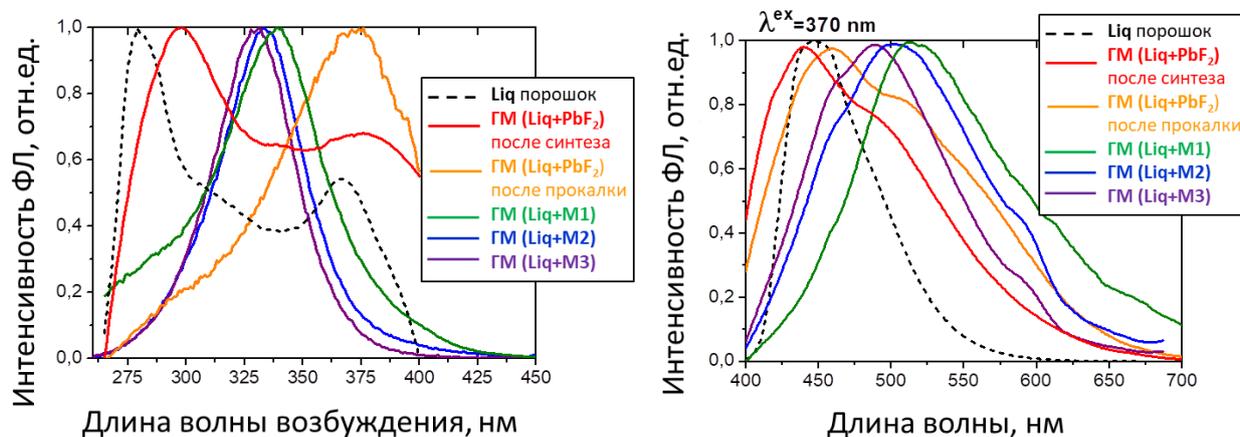


с образованием различных комплексов свинца и цинка.

Порошковые гибридные материалы были получены по растворной методике, путем соосаждения  $\text{PbF}_2$  и органических люминофоров. Люминофоры растворяли в этаноле и добавляли к водному раствору нитрата свинца, а затем осаждали HF. Плохо растворимые в этаноле люминофоры (Li<sub>q</sub>, Ga<sub>q</sub>, NTA) – приводили к образованию ромбического  $\text{PbF}_2$ , также как и при осаждении номинально чистого  $\text{PbF}_2$ . При соосаждении хорошо растворимого соединения  $\text{Eu(NTA)}_3\text{Phen}$  получена неизвестная фаза, скорее всего представляющая собой сложный оксогидрат свинца.

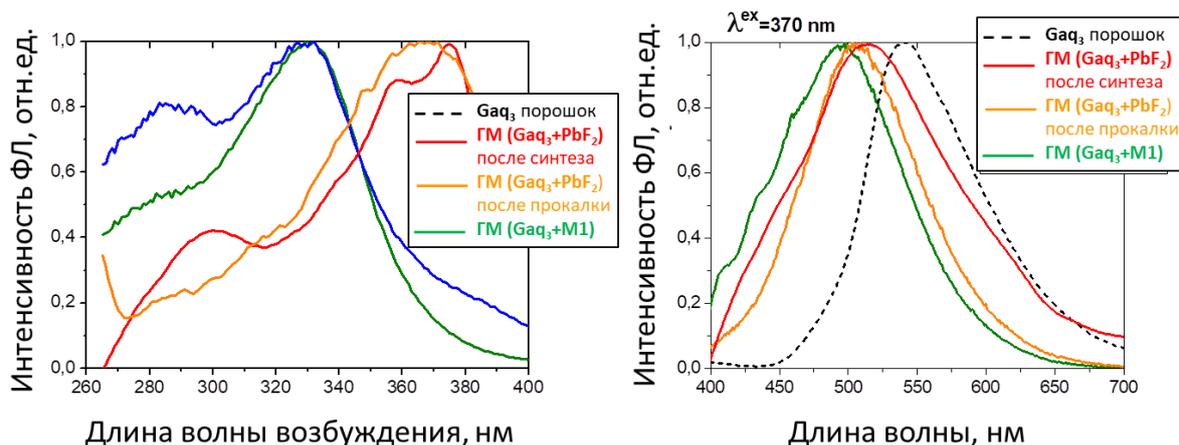
Спектры ФЛ гибридных материалов (рис. 24-25) показали, что в результате синтеза из раствора (т.е. при низкой температуре) были получены те же излучающие центры, что и при высокотемпературном синтезе. Полнота синтеза для разных люми-

нофоров различна. Для Liq синтез не прошел полностью. Полоса люминесценции представляет собой суперпозицию двух полос, одна из которых может быть отнесена к исходному органическому люминофору ( $\lambda^{\max} = 450$  нм), а другая – к высокотемпературному ГМ ( $\lambda^{\max} = 500$  нм) (рис. 24).



**Рис. 24. Спектры возбуждения (слева) и ФЛ (справа) порошкообразных люминофоров Liq и ГМ на основе PbF<sub>2</sub>-содержащих матриц.**

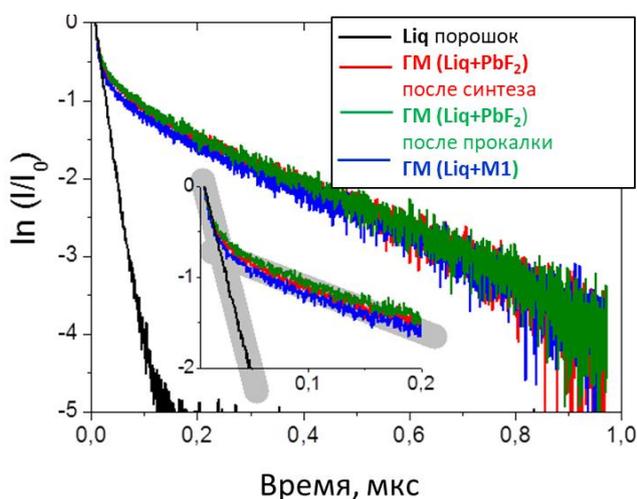
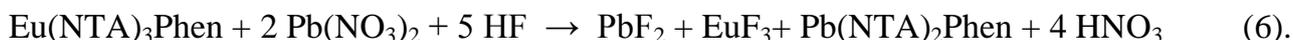
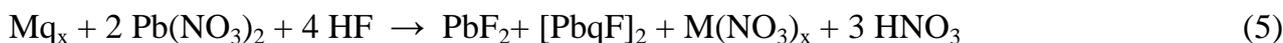
Изменение соотношения люминесцентных центров после термообработки при 200 °С показывает, что происходит обменная реакция. Доля центров, соответствующих исходному Liq, после термообработки уменьшилась с 46 % до 35 %. Таким образом, термообработка способствует прохождению реакции образования центров, типичных для ГМ, полученных расплавом методом.



**Рис. 25. Спектры возбуждения (слева) и ФЛ (справа) порошкообразных люминофоров Gaq<sub>3</sub> и ГМ на основе PbF<sub>2</sub>-содержащих матриц.**

В ГМ с Gaq<sub>3</sub> синтез прошел почти до конца (рис.25). Спектры ФЛ ГМ при низкотемпературном и высокотемпературном синтезе очень похожи. Кинетика затухания люминесценции порошкового препарата Liq близка к моноэкспоненциальной, а для всех ГМ на основе Liq описывается двумя экспонентами (рис.26). Время жизни короткоживущей компоненты близко к времени жизни порошкового препарата Liq, а

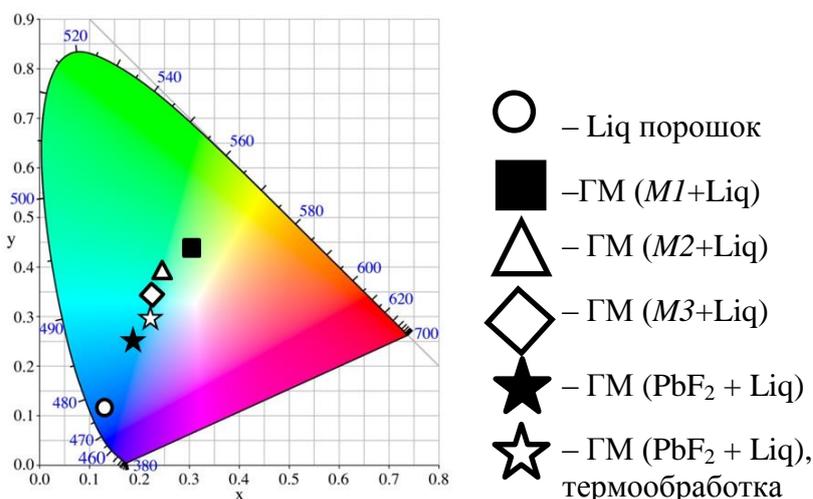
долгоживущей компоненты примерно в 20 раз больше. Получение по растворной методике центров люминесценции, близких к центрам, полученным по расплавной методике (рис.27), можно описать образованием комплексов Pb, аналогично расплавному синтезу, по следующим реакциями обмена:



**Рис.1. Кинетика затухания люминесценции ГМ порошкообразных люминофоров и ГМ на основе PbF<sub>2</sub>-содержащих матриц (увеличенный фрагмент на вставке).**

Таким образом, обменная реакция в ГМ, приводящая к образованию излучающих центров, связанных с Pb-комплексами, происходит и при комнатной температуре в ходе соосаждения, однако часть органических компонентов захватывается осаждаемым PbF<sub>2</sub> в молекулярном виде. Термообработка инициирует обменную реакцию и образование связей между захваченным молекулами или молекулярными фрагментами и ионами Pb<sup>2+</sup>.

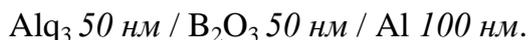
Методика соосаждения с последующей термообработкой позволяет получать порошковый люминесцентный ГМ (в том числе, используя отдельные лиганды) в более мягких температурных условиях, чем расплавная технология, что позволяет избежать термической деградации и получать ГМ с тем же набором излучающих центров, но с большей их концентрацией.



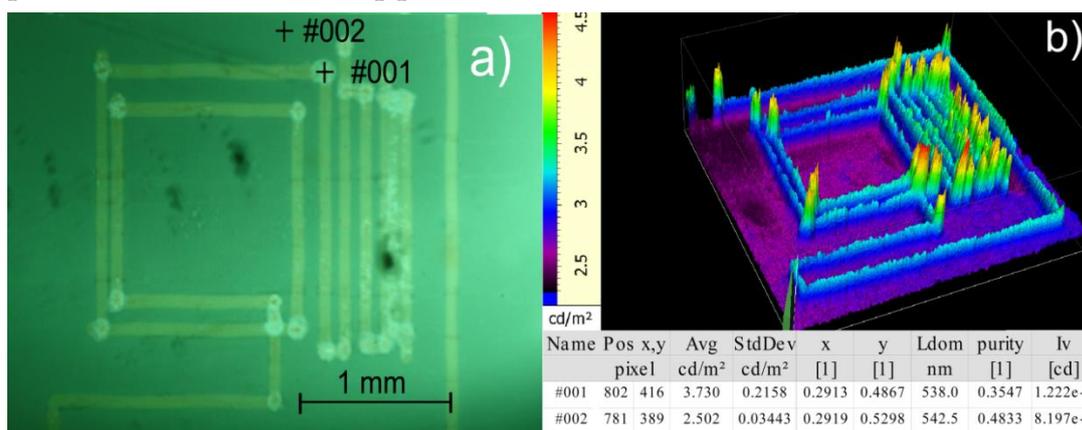
**Рис. 2. Диаграмма цветности XYZ (CIE 1931) с отметками положения цвета свечения образцов ГМ.**

Пленочные гибридные материалы, получали напылением и последующей лазерной обработкой с теми же неорганическими матрицами. Вакуумным термическим испарением на стеклянной подложке с прозрачным проводящим слоем ITO была

сформирована структура



Под УФ освещением структура люминесцировала однородным зеленым цветом, характерным для ФЛ  $\text{Alq}_3$ . Для проведения реакции (1) со стороны стеклянной подложки структуру освещали диодным лазером (785 нм). При мощности излучения  $150 \text{ Вт} \times \text{см}^{-2}$  лазерный луч с диаметром пятна 0,1 мм в течение 1 секунды вызывал необратимые изменения в многослойной структуре. Согласно измерениям параметров ФЛ пленочных структур (рис. 28) для лазерно-индуцированных участков (#001) по сравнению с ФЛ исходной структуры (#002) наблюдалось существенное возрастание яркости ФЛ с 2,502 до 3,730  $\text{Кд/м}^2$  при смещении координат цветности в голубую область: от  $X=0.2919, Y=0.5298$  (#002) до  $X=0.2913, Y=0.4867$  (#001). Следует отметить, что при сканировании луча в точках поворота на  $90^\circ$  наблюдается значительное изменение яркости. Вероятно, в этих точках экспозиция обработки была больше 1 секунды, поэтому реакция (1) протекала с большим выходом целевого продукта и приводила к образованию ГМ с более эффективной ФЛ.



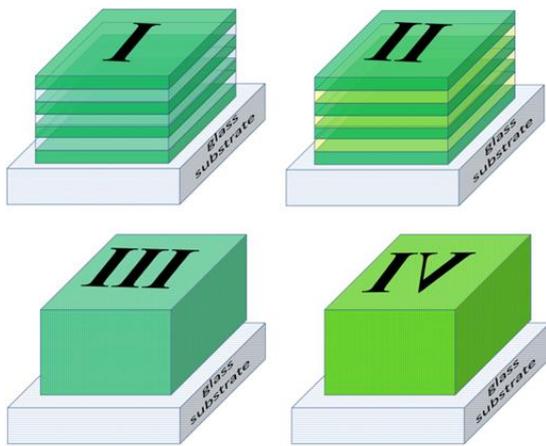
**Рис. 28. Фотография участка пленочной структуры при возбуждении ФЛ ( $\lambda^{\text{ex}} = 365 \text{ нм}$  при 293 К), индуцированной лазерным излучением (линии) (слева); трехмерное распределение интенсивности ФЛ (справа).**

Таким образом, возможно проведение твердофазной обменной реакции в тонкопленочных структурах индуцированной лазерным облучением. Управляя лазерным нагревом можно создавать области с различными спектрами и интенсивностью люминесценции, формируя заданную картину.

Однако при применении непрерывного лазера невозможно отделить воздействие фотонов от нагрева, поэтому были проведены исследования влияния воздействия фемтосекундного лазера на тонкопленочные люминесцентные структуры. Были изготовлены четыре типа структур на стеклянных подложках (рис. 29).

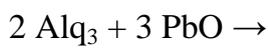
Фемтосекундный лазер Pharos SP (длина волны 1030 нм, длительность импульса 180 фс, частота повторения импульсов 100 кГц) использовался для модификации

тонких пленок. Энергия импульса и количество импульсов варьировались от 5 до 50 нДж и от 1 до  $10^4$  соответственно. Диаметр пятна составлял  $\sim 1$  мкм, в результате чего лазерный поток составлял  $640$  мДж/см<sup>2</sup> при 1 импульсе и мощности 5 нДж.

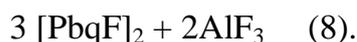
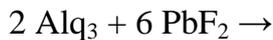


**Рис. 29. Топология тонкопленочных структур на основе Alq<sub>3</sub>, PbO и PbF<sub>2</sub> на стеклянных подложках:**

тип I - 20 слоев Alq<sub>3</sub> (7,5 нм) и PbO (2 нм);  
тип II - 20 слоев Alq<sub>3</sub> (7 нм) и PbF<sub>2</sub> (2,1 нм);  
тип III - смесь Alq<sub>3</sub> (10 мас.%) + PbO (500 нм);  
тип IV - смесь Alq<sub>3</sub> (10 мас.%) + PbF<sub>2</sub> (500 нм).



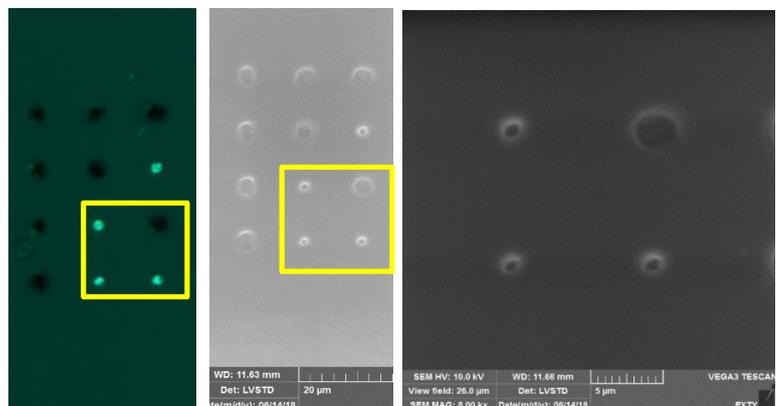
или



При более высоких интенсивностях лазерного излучения происходит термическое разложение органического лиганда, на что указывают области, где не наблюдалось ФЛ. Люминесцентные точки, полученные при низких дозах облучения в структуре типа I и типа III на основе PbO (рис. 30), представляли особый интерес, так как проявляют более яркое свечение, чем необработанные области, при этом время жизни люминесценции уменьшается в среднем в 2-2,5 раза.

Продемонстрирована возможность формирования правильной двумерной структуры люминесцентных ГМ в тонких пленках. Было установлено, что для органи-

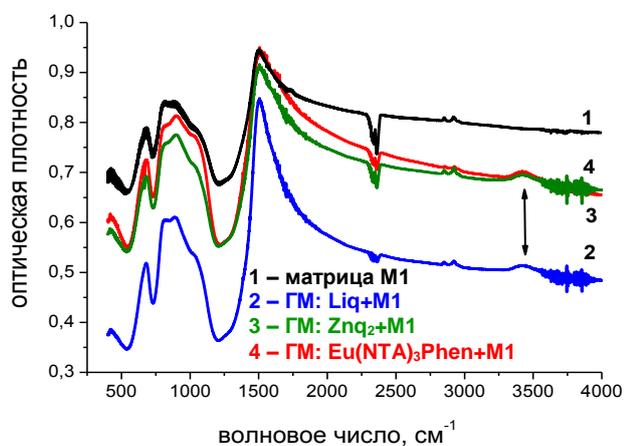
Энергия лазерного воздействия может быть израсходована не только на разрыв связей и абляцию, но и на инициирование обменной реакции между ионами неорганических и органических компонентов. Таким образом, часть энергии лазера во время обработки может тратиться на разрушение химических связей всех составляющих гетерофазной пленки как органических, так и неорганических. При этом меньшая часть энергии могла бы расходоваться на преодоление активационных барьеров реакций химического обмена.



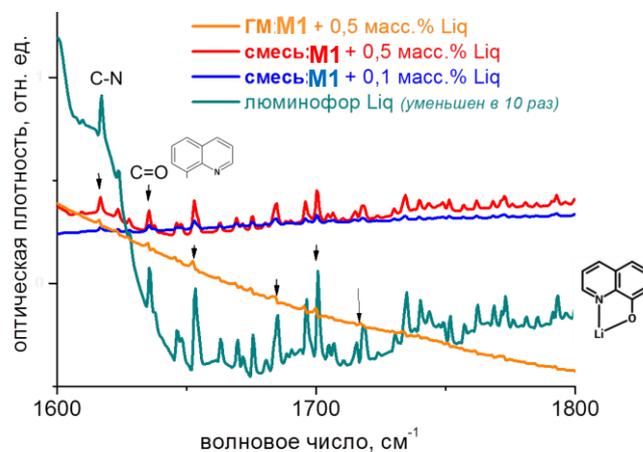
**Рис. 30. Оптическая микроскопия структуры типа I при УФ-освещении (слева) и СЭМ-изображениях (в центре, справа) люминесцентных и нелюминесцентных точек, сформированных лазерным излучением.**

неорганического ГМ на основе  $Alq_3$  в качестве органического компонента и  $PbO$  или  $PbF_2$  в качестве неорганического компонента может образовываться новый люминесцентный ГМ под действием сфокусированного фемтосекундного лазерного луча. Обменная твердофазная реакция эффективно стимулируется при энергии лазерного импульса, начиная с 10 нДж. Для проведения реакции и сохранения структуры тонкой пленки требуется всего 1-4 импульса.

Несмотря на комплексные исследования спектрально-люминесцентных характеристик ГМ, вопрос об их структуре и степени термической деструкции органических компонентов, долго оставался открытым. Одним из самых распространенных методов определения структуры органических и гибридных материалов является колебательная спектроскопия. Сложности определения структуры ГМ этими методами связаны с тем, что для получения оптически качественных ГМ оптимально использовать около 0,1 масс. % люминофора относительно стеклянной матрицы (рабочая концентрация). Такие маленькие концентрации не фиксируются на фоне интенсивных полос колебаний материала матрицы. Для исследования структуры были синтезированы образцы ГМ (на основе матриц  $M1$ ,  $M2$  и  $M3$  и люминофоров  $Liq$ ,  $Znq_2$  и  $Eu(NTA)_3Phen$ ) с повышенной в 5 раз концентрацией люминофора (повышенная концентрация), что привело к ухудшению оптического качества ГМ.



**Рис. 31. Спектры ИК-поглощения ГМ. Стрелками показаны изменения в области  $3440\text{ см}^{-1}$**



**Рис. 32. Фрагмент спектров ИК-поглощения ГМ, смесей матрицы  $M1$  и  $Liq$  и порошкового  $Liq$**

На всех спектрах ГМ с повышенной концентрацией люминофоров (рис. 31) видно, что добавление органического компонента не влияет на основные полосы поглощения матриц. Однако, в области  $3440\text{ см}^{-1}$  появляется широкая полоса (отмечена на рис. 31 стрелками), которой нет в исходных матрицах. Такая полоса наблюдается в органических люминофорах и некоторых неорганических стеклах, и может быть приписана колебаниям водородных связей, связей между ароматическими кольцами и

ОН-группам, колебаниям N-H, а в стеклах – колебаниям воды и связи В-ОН. Для определения чувствительности метода к полосам колебаний фрагментов органических лигандов были проведены эксперименты с исследованием механических смесей порошков матричного стекла и органических люминофоров. Были приготовлены смеси порошков с различным содержанием люминофора – от 0,05 масс.% до 1 масс.%. Оказалось, что уловить узкие пики колебаний органических группировок удастся при концентрации более 0,1 масс.%. Линии ГМ (полученного на основе таких же матрицы и люминофора) проявляются при добавлении 0,5 масс. % люминофора при расплавленном синтезе. При этом можно определить линии колебаний хинолиновой группы, связей С-N и С=О (рис. 32).

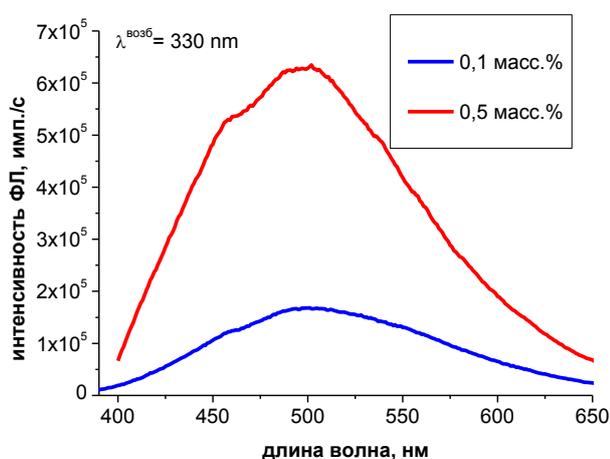


Рис. 33. Спектры ФЛ ГМ ( $M1+Liq$ ).

При высокотемпературном синтезе ГМ в материале остается около 1/5 от введенного органического компонента. Таким образом, что при расплавленном синтезе часть органических компонентов сохраняется в структуре ГМ. ГМ с повышенным содержанием органического компонента проявляют люминесценцию, близкую к люминесценции ГМ с рабочими концентрациями (рис. 33). Интенсивность люминесценции оказалась практически пропорциональна

концентрации введенных органических компонентов, что может свидетельствовать о том, что при синтезе термической деструкции подвергается примерно равная доля органических компонентов.

В структуре ГМ, полученных по расплавной методике, сохраняются фрагменты органических лигандов, которые можно зафиксировать методами колебательной спектроскопии. Приблизительная оценка доли органических лигандов, остающихся в ГМ, и не подвергшихся термической деструкции составляет около 20 %.

## ИТОГИ РАБОТЫ

- 1 Проведены экспериментальные исследования и получены данные справочного характера по взаимосвязи между условиями синтеза, составом и спектрально-люминесцентным характеристикам материалов с различной степенью упорядоченности, получаемых в системах:  $M^1O_{1-1.5}-B_2O_3-M^2X_{2-3}$  ( $M^1=Ba, Pb, La, Gd$ ;  $M^2=Ba, Pb, La, Nd, Eu, Gd, Er, Yb, Lu$ ;  $X=F, Cl$ ).
- 2 Разработана концепция повышения эффективности люминесценции стеклокристаллических оксогалогенидных материалов путем совместного введения двух ле-

гирующих примесей, одна из которых отвечает за формирование люминесцентных центров, а вторая - за увеличение объемной доли кристаллической люминесцентной фазы на примере оксогалогенидных систем  $\text{PbF}_2\text{-NdF}_3\text{-LaF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3\text{-LuF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ .

- 3 Установлено, что в системах  $\text{PbF}_2\text{-NdF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$  возможно получение эффективных гетерофазных люминесцентных материалов при контролируемой кристаллизации. Полученные стеклокристаллические материалы нашли применение в качестве люминесцентных компонентов маркировочных композиций для идентификационно-учетной маркировки культурных ценностей предметов в музейных фондах Государственного Эрмитажа, Государственного центрального театрального музея им. А.А. Бахрушина, Краснодарского государственного историко-археологического музея-заповедника им. Е.Д. Фелицына.
- 4 Разработаны стеклянные материалы на основе фтороборатов гадолиния, активированного  $\text{Nd}^{3+}$ , которые перспективны в качестве диагностического зонда и препарата бор-нейтрон-захватной терапии рака. Предварительное исследование фармакокинетики наночастиц состава  $19\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}62\text{B}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}17\text{Na}_2\text{O}$  на лабораторных мышах с перевитыми опухолями карциномы Эрлиха показало отсутствие выраженного токсического эффекта и симптомов интоксикации.
- 5 Впервые синтезированы объемные люминесцентные органо-неорганические материалы путем проведения обменной реакции в расплаве  $\text{B}_2\text{O}_3$  и расплавах стекол составов  $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $62\text{PbF}_2\text{-}26\text{B}_2\text{O}_3\text{-}12\text{SiO}_2$  и  $55\text{PbF}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{ZnO-}10\text{SiO}_2$  между элементами расплавов и органическими люминофорами –  $\beta$ -дикетонатами РЗЭ (Eu, Nd, Yb, Gd, Y) и 8-оксихинолятами металлов (Li, Na, K, Rb, Mg, Sr, Zn, Sc, Al, Ga, In) – или отдельными лигандами (1,10-фенантролин и 4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дион). Полученные ГМ обладают широкополосной люминесценцией в области 400-700 нм и временами жизни люминесценции порядка  $10^1\text{-}10^2$  наносекунд.
- 6 Разработана концепция синтеза объемных и наноразмерных пленочных люминесцентных гибридных материалов путем проведения обменной реакции между катионами неорганической матрицы и органическими лигандами в индивидуальных бинарных фазах, гетерофазных тонкопленочных структурах и в расплавах оксогалогенидных легкоплавких стекол. Инициирование обменной реакции возможно термическим или лазерным воздействием, а также проведением реакции в агрессивной среде.

### **Список публикаций по теме диссертации:**

1. Дмитрук Л.Н., **Петрова О.Б.**, Попов А.В., Шукшин В.Е. Синтез и исследование прозрачной стеклокерамики на основе боратов РЗЭ // Труды Института общей физики им. Прохорова РАН. 2008. Т. 64. С. 49-65 (*Web of Science, Scopus*).
2. **Петрова О.Б.**, Дмитрук Л.Н., Попов А.В., Шукшин В.Е. Стекло и прозрачная стеклокерамика на основе бората бария, легированная  $Pb_4Lu_2YbF_{17}$  // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 107. № 3. С. 372–377 (*Web of Science, Scopus*).
3. Бреховских М.Н., Воронько Ю.К., Дмитрук Л.Н., Моисеева Л.В., **Петрова О.Б.**, Попов А.В. Синтез и стеклование в оксихлоридной системе  $BaO-B_2O_3-BaCl_2$  // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 12. С. 1525-1530 (*Web of Science, Scopus*).
4. Попов А.В., Рябова А.В., Комова М.Г., Крутько В.А., **Петрова О.Б.**, Лощенов В.Б., Воронько Ю.К. Спектроскопия наночастиц на основе поликристаллов  $Gd_{14}B_6Ge_2O_{34}$  и стекло  $La_2O_3-B_2O_3$ , активированных ионами  $Nd^{3+}$ , для диагностики рака // Квантовая электроника. 2010. Т.40. № 12. С. 1094–1097 (*Web of Science, Scopus*).
5. **Петрова О.Б.**, Попов А.В., Шукшин В.Е., Воронько Ю.К. Активированные ионами  $Nd^{3+}$  свинцовоборатные оксифторидные стекла и прозрачные стеклокристаллические материалы на их основе // Оптический журнал. 2011. Т. 78. № 10. С. 30-35 (*Web of Science, Scopus*).
6. **Петрова О.Б.**, Хомяков А.В. Свинцово-фторосиликатные стеклокристаллические материалы, активированные  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 114. № 6. С. 962–966 (*Web of Science, Scopus*).
7. **Петрова О.Б.**, Аветисов Р.И., Аветисов И.Х., Мушкало О.А., Хомяков А.В., Чередниченко А.Г. Гибридные материалы на основе органических люминофоров в неорганической стеклянной матрице // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 114. № 6. С. 973–976 (*Web of Science, Scopus*).
8. Saifutyarov R., Khomyakov A., Akkuzina A., Avetisov R., **Petrova O.**, Avetissov I. Hybrid nanofilms with laser-control luminescence // IEEE Proceedings 2014 International Conference Laser Optics. 2014. St. Petersburg. Russia. June 30 - July 4. R6-p03 (*Web of Science, Scopus*).
9. **Petrova O.B.**, Sevostjanova T.S., Anurova M.O., Khomyakov A.V. Transparent glass-ceramics doped with  $Nd^{3+}$  or  $Er^{3+}$  based on lead-barium fluoroborate // IEEE Proceedings 2014 International Conference Laser Optics. 2014. St. Petersburg. Russia. 30 June – 4 July. P. R6-p06 (*Web of Science, Scopus*).
10. Avetisov R., **Petrova O.**, Khomyakov A., Mushkalo O., Akkuzina A., Cherednichenko A., Avetissov I. Organic luminophor metal complex in inorganic glass matrix — A new hybrid material // Journal of Crystal Growth. 2014. V. 401. P. 449-452 (*Web of Science, Scopus*).

11. Avetisov R.I., **Petrova O.B.**, Akkuzina A.A., Khomyakov A.V., Saifutyarov R.R., Cherednichenko A.G., Sagalova T.B., Makarov N.A., Avetisov I.Kh. New Hybrid Materials for Organic Light Emitting Diode Devices // Russian Microelectronics. 2014. V. 43. № 8. P. 526–530 (*Web of Science, Scopus*).
12. **Petrova O.B.**, Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Saifutyarov R.R., Akkuzina A.A., Mozhevitina E.N., Zhukov A.V., Avetisov I.Ch. Prospective Electroluminescent Hybrid Materials // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. P. 1269–1274 (*Web of Science, Scopus*).
13. Сайфутяров Р.Р., Хомяков А.В., Аккузина А.А., Аветисов Р.И., **Петрова О.Б.**, Аветисов И.Х., Кравченко С.В. Лазерно-индуцированная люминесценция в гибридных нанопленках // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 119. № 1. С. 87-92 (*Web of Science, Scopus*).
14. **Petrova O.**, Taydakov I., Anurova M., Akkuzina A., Avetisov R., Khomyakov A., Mozhevitina E., Avetisov I. Luminescent hybrid materials based on europium organic complex and borate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2015. V. 429. P. 213-218 (*Web of Science, Scopus*).
15. Taydakov I., Anurova M., Akkuzina A., Avetisov R., Khomyakov A., Avetisov I., **Petrova O.** New fluorescent hybrid materials based on Eu-complexes in oxyfluoride glass and glass ceramic matrix // Periodica Polytechnica Chemical Engineering. 2016. V. 60. № 3. P. 152-156 (*Web of Science, Scopus*).
16. Anurova M.O., Ermolaeva C.V., **Petrova O.B.**, Khomyakov A.V., Akkuzina A.A., Avetisov R.I., Avetisov I.Ch. Novel hybrid materials based on various oxyquinoline organic phosphour complexes and oxyfluoride glass // IEEE Proceedings 2016 International Conference Laser Optics. 2016. St. Petersburg. Russia. 27 June – 1 July. R9-8 (*Web of Science, Scopus*).
17. Sevostjanova T.S., Zhukova E.V., Khomyakov A.V., **Petrova O.B.** Eu<sup>3+</sup>-doped transparent lead fluoroborate glass-ceramics // IEEE Proceedings 2016 International Conference Laser Optics. St. Petersburg. Russia. 2016. 27 June – 1 July. P. R9-17 (*Web of Science, Scopus*).
18. Севостьянова Т.С., Хомяков А.В., Маякова М.Н., Воронов В.В., **Петрова О.Б.** Люминесцентные свойства твердых растворов в системе PbF<sub>2</sub>-EuF<sub>3</sub> и свинцовых фтороборатных стеклокристаллических материалов, активированных ионами Eu<sup>3+</sup> // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. № 5. С. 734-744 (*Web of Science, Scopus*).
19. **Petrova O.B.**, Anurova M.O., Akkuzina A.A., Saifutyarov R.R., Ermolaeva E.V., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Taydakov I.V., Avetisov I.Ch. Luminescent hybrid materials based on (8-hydroxyquinoline)-substituted metal-organic complexes and lead-borate glasses // Optical Materials. 2017. V. 69. P. 141-147 (*Web of Science, Scopus*).
20. **Petrova O.**, Avetisov R., Akkuzina A., Anurova M., Mozhevitina E., Khomyakov A., Taydakov I., Avetisov I. Luminescent stability of hybrids based on dif-

ferent borate glass matrix's and organic metal complexes // IOP Conference Series. 2017. V. 225. P. 012083 (*Web of Science, Scopus*).

21. **Petrova O.**, Sevostjanova T., Khomyakov A., Avetissov I. Luminescent Glass-Ceramics Based on Nanoparticles of  $Ba_xRE_{1-x}F_{2+x}$  and  $Pb_xRE_{1-x}F_{2+x}$  Solid Solutions into Fluoroborate // *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*. 2018. P. 1700446 (1 of 6) (*Web of Science, Scopus*).
22. **Petrova O.B.**, Sologub A.S., Zykova M.P., Khomyakov A.V. Nd/La, Er/Lu and Er/Yb/Lu-codoped transparent lead fluoroborate and fluorosilicate glass-ceramics // *IEEE Proceedings 2018 International Conference Laser Optics (ICLO)*. 2018. St. Petersburg. Russia. 4-8 June. P. 401 (*Web of Science, Scopus*).
23. Runina K.I., Shmelyova V.A., **Petrova O.B.**, Khomyakov A.V., Akkuzina A.A., Taidakov I.V., Avetisov R.I., Avetissov I.Ch. Effect of inorganic matrix composition on luminescent properties of hybrid materials // *IEEE Proceedings 2018 International Conference Laser Optics (ICLO)*. 2018. St. Petersburg. Russia. 4-8 June. P. 402 (*Web of Science, Scopus*).
24. **Petrova O.B.**, Runina K.I., Mayakova M.N., Taydakov I.V., Khomyakov A.V., Avetisov R.I., Avetissov I.Ch. Luminescent hybrid materials based on metal-organic phosphors in  $PbF_2$  powder and  $PbF_2$ -containing glass matrix // *Optical Materials*. 2019. V. 88. P. 378–384 (*Web of Science, Scopus*).
25. Saifutyarov R., **Petrova O.**, Taydakov I. Akkuzina A., Barkanov A., Zykova M., Lipatiev A., Sigaev V., Avetisov R., Korshunov V., Avetissov I. Optical properties transformation under laser treatment of hybrid organic-inorganic thin films // *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*. 2019. P. 1800647 (*Web of Science, Scopus*).

Тезисы докладов на конференциях:

26. Дмитрук Л.Н., **Петрова О.Б.**, Шукшин В.Е. Исследование процессов кристаллизации барий-боратных стекол // *Вестник Мордовского государственного университета*. 2007. №3. Серия «Физико-математические науки». С. 53-58.
27. Arshanskaya E.P., Dmitruk L.N., **Petrova O.B.** Glass and transparency glass ceramic based on borate of barium, doped with  $LaF_3$  and  $ErF_3$  // *Book of abstracts XIII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions*. 2007. July 9-13. Irkutsk. P. 4.
28. Dmitruk L.N., Fedorov P.P., **Petrova O.B.**, Popov A.V., Shukshin V.E. Glass and transparent glass ceramics based on barium borate, doped with  $Pb_4Lu_2YbF_{17}$  // *Book of abstracts International Conference «Laser Optics-2008»* 2008. St. Petersburg. Russia. June 23-28. P. 66.
29. **Петрова О.Б.**, Солянкина Т.С., Дмитрук Л.Н., Попов А.В. Кристаллизация барий-боратных стекол, легированных фторидами лутеция и иттербия // *Сборник трудов V Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации*.

Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины». 2008. 23-26 сентября. Иваново. С.84.

30. **Петрова О.Б.** Контролируемая кристаллизация стекла, как метод получения новых материалов для фотоники // Сборник трудов 8-й Всероссийской конференции с элементами молодежной научной школы «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». 2009. 5-8 октября. Саранск, С.82-90.
31. **Petrova O.B.**, Anfimova T.V., Kuznetsov E.V., Voronko Yu.K., Popov A.V., Shukshin V.E. Lead fluoroborate glasses and transparent glass ceramics doped with Nd<sup>3+</sup> // Book of abstracts International Conference «Laser Optics'2010». 2010. St.Petersburg. Russia. June 28-02 July. P. 80.
32. Popov A.V., Ryabova A.V., Krut'ko V.A., **Petrova O.B.**, Loschenov V.B., Voron'ko Y.K. Luminescence properties of nanoparticles Gd<sub>14</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(GeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>8</sub> polycrystals and La-B-O glasses doped with Nd<sup>3+</sup> ions for the cancer diagnostics // Book Of Abstracts, International Symposium On Laser Medical Applications. 2010. Moscow. July 5 – July 6. P.48-49.
33. Попов А.В., Крутько В.А., Комова М.Г., **Петрова О.Б.**, Воронько Ю.К., Лощенов В.Б., Рябова А.В. Новые неорганические гадолиний-бор-содержащие материалы, активированные ионами Nd<sup>3+</sup>, для ранней люминесцентной диагностики и нейтрон-захватной терапии рака // Материалы XVII всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». 2011. Краснодар. 18-24 сентября. С. 73-79.
34. **Petrova O.B.**, Khomyakov A.V. Lead fluorosilicate glasses and transparent glass ceramics doped with Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> or Yb<sup>3+</sup> // Book of abstracts International Conference «Laser Optics'2012». 2012. St. Petersburg. Russia. 25-29 June. P. 25.
35. Avetisov R.I., Cherednichenko A.G., **Petrova O.B.**, Khomyakov A.V., Mushkalo O.A., Avetisov I.Ch. Hybrid materials based on organic metal complex in inorganic glass matrix // Book of abstracts International Conference «Laser Optics'2012». 2012. St. Petersburg. Russia. 25-29 June. P. 26.
36. **Петрова О.Б.**, Щукина В.Е. Фтороборатные стеклокристаллические материалы с большой концентрацией фторида свинца, активированные ионами Nd<sup>3+</sup> // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». 2012. Т. XXVI. № 11. С. 50 – 55.
37. **Petrova O.B.**, Avetisov R.I., Mushkalo O.A., Cherednichenko A.G., Khomyakov A.V., Avetisov I.C. Organic luminophor metal complex in inorganic glass matrix - a new hybrid material // Book of Abstracts 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy. 2013. Warsaw. Poland. 11-17 August. P. 233-234.
38. **Petrova O.B.**, Sevostjanova T.S., Lis D.A., Khomyakov A.V. Lead-barium fluorobo-

- rate glasses and transparent glass-ceramics doped with  $\text{Nd}^{3+}$  or  $\text{Er}^{3+}$  // Book of abstracts 21th annual International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'13). 2013. Budva. Montenegro. 16–20 September. P. 157.
39. **Petrova O.**, Taydakov I., Anurova M., Akkuzina A., Avetisov R., Khomyakov A., Mozhevitina E., Avetissov I. 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. 2015. Lille. France. 11 - 15May. EP 1-2.
40. **Petrova O.**, Taydakov I., Anurova M., Akkuzina A., Avetisov R., Khomyakov A., Avetissov I. New fluorescent hybrid materials in oxyfluoride glass matrix // Abstracts Book 5th European Conference on Crystal Growth (ECCG-2015). 2015. Bologna. Italy. 9-11 September. S11-P16
41. Anurova M., Ermolaeva E., **Petrova O.**, Taydakov I., Khomyakov A., Akkuzina A., Avetisov R., Avetissov I. Luminescent properties of new hybrid materials synthesised by high temperature heterophase reaction // Technical Digest The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy. 2016. Nagoya. Japan. 7-12 August. P. 135/
42. Anurova M., Sevostjanova T., Khomyakov A., **Petrova O.** Fluoroborate glasses and glass-ceramic doped  $\text{Eu}^{3+}$  // The 9th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts. 2017. St Anne's College. Oxford. 24-28 July. P. 115-116.
43. Севостьянова Т.С., Жукова Е.В., Сайфутяров Р.Р., Хомяков А.В., **Петрова О.Б.** О предельной растворимости оксида алюминия в стеклофазе  $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$  // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». 2017. Т. 31. № 6 (187). С. 105-107.
44. **Petrova O.B.**, Sevostjanova T.S., Khomyakov A.V., Mayakova M.N., Voronov V.V.  $\text{PbF}_2\text{:Eu}^{3+}$  nanopowders and transparent fluoroborate glass-ceramics // Abstract book 13th Laser Ceramic Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications. 2017. 4-8 December. Fryazino. Russia. P. 32/
45. **Петрова О.Б.**, Рунина К.О., Тайдаков И.В., Долотова Е.П., Хомяков А.В., Аветисов И.Х. Люминесцентные гибридные материалы на основе стеклянной матрицы и металлоорганических люминофоров // Сборник трудов XVI Всероссийской конференции и IX Школы молодых ученых, посвященные 100-летию академика Г.Г. Девятовых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». 2018. Нижний Новгород. 28-31 мая. С. 164.