

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Анурова Мария Олеговна

**ГИБРИДНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ
ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ
И СТЕКЛЯННЫХ МАТРИЦ**

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук, доцент
Петрова Ольга Борисовна

Москва - 2017 год

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1 Общее понятие гибридного материала.....	10
1.2 Гибридные материалы для оптики и фотоники.....	11
1.3 Стратегии синтеза гибридных материалов.....	14
1.4 Легкоплавкие стекла.....	20
1.4.1 Свинцовые фторборатные стекла.....	24
1.4.2 Свинцовые оксидные стёкла.....	27
1.5 Общие представления о люминофорах.....	29
1.6 Оксихинолиновые люминесцентные комплексы.....	31
1.6.1 Области применения комплексов 8-оксихинолина и их производных	33
1.7 β -дикетонные люминесцентные комплексы.....	36
1.7.1 Свойства комплексов β -дикетонов.....	39
1.7.2 Области применения комплексов β -дикетонов и их производных.....	40
1.8 Координационные соединения свинца.....	45
1.9 Выводы из обзора литературы.....	46
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	48
2.1 Используемые реактивы и материалы.....	48
2.2 Используемое оборудование.....	53
2.2.1 Печь для варки стекла и синтеза гибридных материалов	53
2.2.2 Печь для отжига и термообработки стёкол и гибридных материалов.....	53
2.2.3 Прочее оборудование.....	53
2.3 Методы исследования.....	54
2.3.1 Дилатометрический анализ.....	54
2.3.2 Дифференциально-термический и гравиметрический анализ.....	56
2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия.....	55
2.3.4 Рентгенофазовый анализ	55
2.3.5 Измерение показателя преломления.....	55
2.3.6 Измерение микротвёрдости.....	56
2.3.7 Спектры поглощения в УФ, видимой и ИК-областях, расчет ширины энергетической щели.....	57
2.3.8 Спектры люминесценции и кинетики затухания ГМ.....	58
2.3.9 Расчёт координат цветности.....	59
2.4 Методики синтеза.....	60
2.4.1 Методики синтеза стекломатриц.....	60
2.4.2 Методика синтеза гибридных материалов в стеклоуглеродном тигле (М1)	60
2.4.3 Методика синтеза гибридных материалов в корундовом тигле (М2)	61
2.4.4 Методика проверки устойчивости гибридных материалов.....	61
2.4.5 Методика лазерной обработки гибридных материалов.....	62
3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКЛЯННЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	64
3.1 Синтез легкоплавких стеклянных матриц.....	64
3.2 Характеристические температуры и КТР матричного стекла.....	65
3.3 Реальный состав стёкол	66
3.4 Оптические свойства матричных стёкол и ширина энергетической щели.....	68
3.5 Механические свойства матричных стёкол.....	71

Заключение по главе 3.....	71
4. ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ β -ДИКЕТОНОВЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	73
4.1 Получение ГМ на основе комплексов Eu.....	73
4.2 Проверка возможности восстановления Eu^{3+} до Eu^{2+} в процессе синтеза гибридных материалов.....	82
4.3 Получение ГМ на основе комплексов Nd, Er, Yb	86
4.4 Заключение по главе 4	94
5. ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ 8-ОКСИХИНОЛИНОВОГО РЯДА.....	96
5.1 Получение ГМ на основе металлокомплексов 8-оксихинолинового ряда ..	96
5.2 Оптические и механические свойства ГМ	99
5.3 Спектрально-люминесцентные свойства ГМ.....	101
5.4 Влияние времени синтеза на интенсивность ФЛ.....	105
5.5 Заключение по главе 5.....	106
6. УСТОЙЧИВОСТЬ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ К ФАКТОРАМ СРЕДЫ	107
6.1 Устойчивость к длительной экспозиции на воздухе и нагреванию до температур ниже T_g матрицы	107
6.2 Влияние кристаллизации стекломатрицы на спектрально- люминесцентные свойства ГМ.....	110
6.3 Лазерная модификация ГМ	115
6.4 Заключение по главе 6.....	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	118
Список использованных источников.....	120

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

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, материалы интегральной фотоники (оптоэлектронные структуры, одномодовые и многомодовые световоды, 3D-фотонные структуры). [1]. Применение гибридных материалов (ГМ) в ОСИД пока еще не так широко, но работы по применению гибридных материалов к качеству излучающих, электронно-или дырочнотранспортных и защитных слоев ведутся во всем мире [2, 3].

Основными методами получения гибридных органо-неорганических материалов остаются различные вариации золь-гель методы [4], вакуумного осаждения [5] и атомно-последовательного осаждения [6].

Пионерская работа группы Дэвида Авнира [7] 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.

Синтез ГМ обычно осуществляется с помощью микроэмульсионных, растворных, низкотемпературных методов, что значительно ограничивает количество доступных материалов, однако получение 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 при поддержке Российским научным фондом, грант № 14-13-01074 «Фундаментальные исследования в области высокоэффективных светоизлучающих структур на основе органических металлокомплексов платиновой группы и гибридных органо-неорганических материалов» и Минобрнауки (постановление Правительства РФ № 220), грант №14Z50.310009 «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 расплавным методом на основе люминесцентных металлокомплексов в различных низкоплавких стеклянных матрицах.

3. Синтез ГМ на основе металлокомплексов лантаноидов с β -дикетоновыми 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.

Объекты и методики исследований

Объектами исследования были гибридные материалы, полученные на основе органических люминофоров металлокомплексов β -дикетонного и 8-оксихинолинового ряда, а также отдельных лигандов, и стеклюющихся боратных, фтороборатных и фтороборосиликатных систем, которые исследовали современными методами сканирующей электронной микроскопии (VEGA-3 LMU, Tescan Orsay Holding), рентгенофлуоресцентного зондового анализа (INCA ENERGY 3D MAX, Oxford Instruments), спектрофотометрии (Unico-2800, Unico Corp.) и спектрофлуориметрии (Fluorolog FL3-22, Horiba Jobin Yvon), дифференциально-термического анализа (MOM-1500).

Научная новизна работы

- Впервые получены люминесцентные гибридные материалы расплавным методом на основе металлоорганических люминофоров β -дикетонной группы с редкоземельными центральными атомами (Y, Nd, Eu, Gd, Er, Yb).
- Впервые получены люминесцентные гибридные материалы расплавным методом на основе металлоорганических люминофоров 8-оксихинолятов металлов I, II и III групп Периодической таблицы.
- 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-1H-пиразол-4-ил-гексан-1,3-дион).
- 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.
- 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

- Разработана методика синтеза ГМ расплавленным методом на основе люминесцентных металлокомплексов в различных низкоплавких стеклянных матрицах
- 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.
- Полученные данные и описанный расплавленный метод может применяться для получения гибридных материалов с другим функциональным назначением.
- Полученные методики используются в учебном процессе на кафедре химии и технологии кристаллов.

Надежность и достоверность

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-флюоресцентный 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 не вызывают сомнений.

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.

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.

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 24 работы, в том числе 5 работ – в изданиях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации.

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.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертационная работа на тему «Гибридные люминесцентные материалы на основе металлоорганических 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. 6).

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Общее понятие гибридного материала

Гибридными материалами (ГМ) называют материалы, имеющие в своем составе две составляющие, соединённые на молекулярном уровне, одна из которых органическая, а другая неорганическая [7]. Структура и свойства таких материалов, как правило, частично наследуют структуры исходных компонентов, но при этом обладает уникальными свойствами.

На протяжении всей истории человек интуитивно искал пути интеграции различных природных материалов, чтобы создавать художественные или функциональные гибридные композиции. Первое практическое применение гибридных материалов учёные относят к цивилизации Майя 250-900 годы н.э. [8]. Майя достигли невероятных успехов в астрологии, математике, физике и химии, что позволило им создать невероятные архитектурные сооружения, скульптуры и рисунки, дошедшие до наших дней. Для оформления стен, скульптур и посуды Майя использовали краситель ярко-синего цвета. Как выяснили учёные, в состав этой краски входило два компонента: органический краситель цвета Индиго, выделяемого из растения Индигоферы, и палыгорскита, слоистый глинистый минерал бело-желтоватого цвета, обладающего повышенной стойкостью к воздействию окружающей среды.

Благодаря пластичности, вязкости и набухаемости, глины всегда широко использовались в качестве сырья, которое человечество могло обрабатывать, модифицировать или даже «сплавлять» органическими компонентами. Структура глины представляет собой тончайшие каналы, заполненные молекулами воды. Во время приготовления краски индиго минерал подогревался, и вода замещалась молекулами пигмента. Таким образом ярко-синий краситель индиго явился первым опытом, который доказал возможность смешения органического и неорганического компонентов [8]. Условия образования ракообразных, моллюсков, костной и зубной тканей может служить прекрасным примером для получения органо-неорганических композитов [9].

Химия гибридных материалов представляет собой обширную область для исследований, являет собой неисчерпаемый источник

вдохновения для научного сообщества. Наиболее очевидным преимуществом ГМ является то, что они могут выгодно сочетать различные свойства органических и неорганических компонентов в одном материале. ГМ привлекают к себе все большее внимание не только исследователей, но и производителей. Сегодня многие разработки по гибридным материалам запатентованы такими компаниями как Dupont, Dow Corning, 3M [10]. В последние годы значительно возросло производство плоскопанельных устройств, телевизоры с LCD, LED или плазменными дисплеями заменили электронно-лучевые трубки. Функциональные гибридные покрытия призваны улучшить характеристики дисплеев. Среди первых компаний коммерциализировавших применение функциональных гибридных покрытий стали Toshiba и Sony [11,12]. Sony разработала нанокompозитный материал для замены органических смол, используемых в качестве уплотнителей в светоизлучающих элементах, таких как светодиоды.

Новые материалы и системы, произведенные человеком в будущем, должны быть направлены на более высокие уровни сложности и миниатюризации, должны быть перерабатываемыми и безопасными для окружающей среды, быть надежными и потреблять меньше или помогать экономить энергию [10]. Комплексные стратегии синтеза открывают широкие возможности для создания новых материалов, которые найдут применение во многих областях, таких как сохранение окружающей среды, энергетика, здравоохранение, автомобилестроение, оптика и микроэлектроника.

1.2. Гибридные материалы для оптики и фотоники

Интерес к применению органо-неорганических гибридов в качестве материалов для оптики и фотоники возник более четверти столетия назад. Область применения гибридных материалов в оптике очень обширна и варьируется от «традиционных» применений, например, декоративные покрытия до очень сложных наноструктурированных гибридов для фотоники. Примерами прозрачных покрытий, как для функциональных, так и декоративных применений, являются золь-гелевые декоративные покрытия на стекле, минеральных и металлических поверхностях, УФ-

отверждаемые защитные покрытия из стекла (коммерческое название HSG), защитные твердые покрытия для прозрачных пластмасс, износостойкие и устойчивые к царапинам покрытия для авиационных окон (Boeing), твердых и прозрачных покрытий для защиты стеклянных оптических волокон (которые улучшают механическую прочность, предотвращают коррозию от воды, механических и химических повреждений, истирание и высокотемпературное разрушение), фотохромные покрытия для стекла; твердотельные лазеры и волноводы, изоляционные материалы в микроэлектронике, покрытия на стекле, металлических или пластиковых поверхностях и покрытия с низким показателем преломления [1].

В [13] было продемонстрировано, что взаимодействие между органическим веществом и окружающей его химической средой, то есть матрицей является главным ключевым моментом для оптимизации ГМ с точки зрения структуры, текстуры и конкретных свойств. Вероятно, именно в этом состоит причина классификации гибридных материалов по типу взаимодействия между органическим и неорганическим компонентами [14]. Таким образом, все гибриды можно разделить на два класса, в первом классе органические молекулы имеют только слабые взаимодействия через вторичные связи с матрицей (силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи или слабые электростатические взаимодействия). Ко второму классу принято относить гибриды, которые показывают сильное химическое взаимодействие между компонентами (ковалентные связи) [1].

Наиболее наглядной является классификация гибридов по типу «хозяин-гость» [15]. Выделяют два основных класса гибридных систем:

1. Неоргано-органические: неорганические строительные блоки (кластеры, наночастицы, волокна, нитевидные кристаллы, и т. д.) - «гость», внедрённый в основную цепь макромолекулярного полимера - «хозяин»;

2. Органо-неорганические: органические молекулы или макромолекулы (красители, биомолекулы, олигомеры или полимеры) могут быть внедрены в неорганическую матрицу, то есть органическая молекула - «гость» в неорганическом «хозяине».

Структурные свойства ГМ (механические, термические, реологические), как правило, зависят от природы матрицы, а функциональные свойства обычно связаны с природой взаимодействия

между компонентами, и проявляются оптическими, фотонными, магнитными, электрическими, диэлектрическими, пьезоэлектрическими, электрохимическими, каталитическими свойствами [16, 17].

Различные методы синтеза были описаны в работах Kickelbick [35, 18], Sanchez [14,19-24], Schubert [25-27], Никонорова [28] и других авторов, такие как золь-гель синтез, образование органических полимеров в присутствии предварительно подготовленных неорганических компонентов, одновременном формировании обеих сетей.

Органо-неорганические ГМ для оптики разделяют на два класса: пассивные и активные оптические материалы. В пассивных оптических гибридах важны прозрачность и показатель преломления, а активные гибридные системы получают включением в неорганическую или органо-неорганическую матрицу органического, металлического или металлоорганического оптически активного компонента. Развитие пассивных гибридных материалов связано с перспективой их использования в качестве поверхностных покрытий, они особенно привлекательны ввиду высокой прозрачности, хорошей адгезии и коррозионной стойкости, возможности регулирования показателя преломления и механических свойств [29-32].

Гибридные материалы также являются перспективными материалами для оптоэлектроники и фотоники [33] и сейчас на рынке представлено несколько продуктов. Гибкость условий синтеза является главным достоинством золь-гель метода, что позволяет создавать недорогие волноводы и фотонные устройства [34].

Прогресс в органических фото- и электролюминесцентных люминофорах открывает перспективы для создания новых высокоэффективных светоизлучающих устройств. Разработка органо-неорганических ГМ с прозрачными неорганическими матрицами на основе этих новых органических люминофоров могут решить проблему деградации органических компонентов в атмосфере и создать новые материалы с уникальными свойствами [1,35].

Наиболее распространенным методом получения ГМ является золь-гель метод [36]. Несмотря на «мягкие» условия синтеза золь-гель метод имеет недостатки, а именно содержание гидроксигрупп в продукте, приводящее к уменьшению интенсивности люминесценции. В работе [37]

представлен новый перспективный метод создания ГМ путём гетерофазной высокотемпературной реакции с использованием легкоплавкого стекла. Результаты синтеза этим методом были продемонстрированы для оксихинолиновых комплексов металлов (Alq_3 , Gaq_3 и Inq_3) в матрице B_2O_3 .

1.3. Стратегии синтеза гибридных материалов

Существует два подхода к формированию гибридных материалов. Первый строится на основе применения четко определенных, предварительно сформированных «строительных блоков», которые реагируют друг с другом с образованием ГМ, в котором исходные соединения (предшественники), частично сохраняют свою первоначальную целостность. Второй подход предполагает, что одна или обе структурные единицы образуют абсолютно новое вещество.

Структурный подход (Метод интеркаляции)

Структурный подход предполагает, что исходные компоненты частично сохраняют свою молекулярную целостность в процессе образования материала, то есть структурные единицы, участвующие в синтезе, также могут быть найдены и в конечном материале [38]. Таким образом, свойства исходных компонентов сохраняются, чего обычно не происходит при образовании новых материалов. Широкий спектр свойств строительных блоков (природа, структура и функциональность) позволяет создавать различные архитектурные наборы органо-неорганических функциональных материалов. Кроме того, последовательный механизм приготовления даёт возможность контроля над структурой.

Типичными примерами строительных блоков являются модифицированные неорганические кластеры или наночастицы с присоединенными органическими молекулами (рис.1.1).

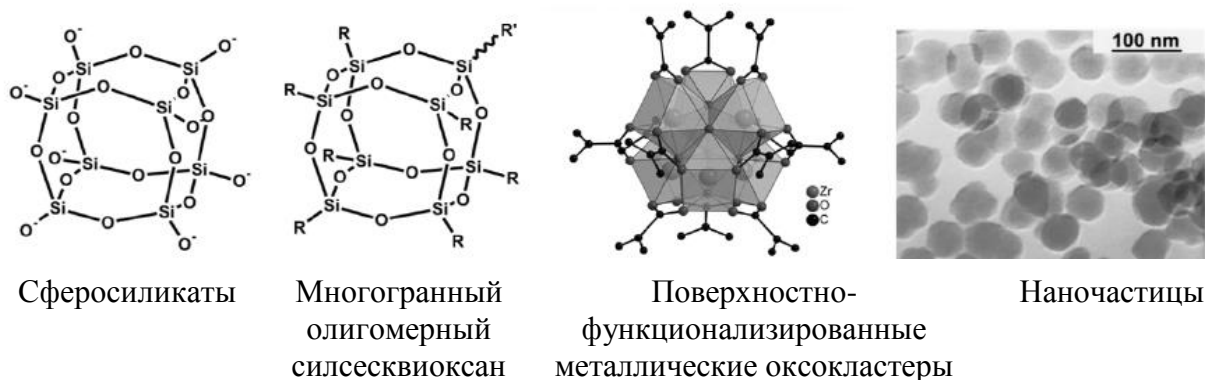


Рис. 1.1. Строительные блоки для получения гибридов методом интеркаляции.

Структурный подход имеет преимущество перед формированием материала «на месте» (или «переходным» методом), так как строительные молекулы подвергаются незначительному изменению, и, следовательно, управлять свойствами конечного вещества значительно легче.

В работах [39-42] были исследованы свойства и применение ГМ, полученных с использованием данной методики, и реализованных в качестве коммерческих продуктов.

Формирование компонентов «на месте» (Переходный подход)

В отличие от структурного, метод «на месте» основан на принципе химической трансформации используемых исходных компонентов. Как правило, данный механизм работает, если образуются органические полимеры или при использовании золь-гель метода для получения неорганического компонента. В данном случае продукт может как наследовать свойства исходных веществ, так и определяться условиями реакции. Изменение последних может приводить к различным результатам [35].

Темплатный синтез (с ПАВ)

Недавно, несколькими группами, был разработан темплатный метод получения мезопористых ГМ с использованием мостиковых силсеквиоксанов в качестве предшественников. Такие материалы продемонстрировали высокую степень упорядоченности структуры, что является неоспоримым преимуществом при последующем насаждении в них функциональных групп [43].

Золь-гель процесс (Переходный механизм для формирования неорганических материалов)

Большинство неорганических материалов получают из твёрдых исходных компонентов путем высокотемпературных процессов, которые не подходят в случае наличия органических групп, которые разлагаются при повышенных температурах. Благодаря мягким условиям золь-гель процесс является подходящим.

Золь-гель процесс по химическому типу относят к реакции органической поликонденсации, в которой небольшие молекулы образуют полимерные структуры за счет потери заместителей. Простота процесса инкапсулирования органических групп с использованием органомодифицированных силанов делает золь-гель процесс на основе кремниевых соединений преобладающим процессом в синтезе ГМ. Золь-гель процесс был хорошо изучен для силикатных систем (Si) и, вероятно, именно поэтому стал модельной системой для описания фундаментальных принципов. Наиболее часто используемыми прекурсорами для получения кварцевых стекол золь-гель методом являются тетраэтоксисилан ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOS, также называемый тетраэтилортосиликат) и тетраметоксисилан ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, TMOS, также называемый тетраметоксиоросиликатом (рис. 1.2)).

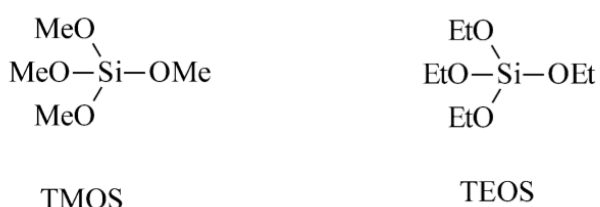


Рис. 1.2. Прекурсоры тетраэтоксисилан (TEOS) и тетраметоксисилан (TMOS) для золь-гель-стекел

Связи Si—C обладают повышенной устойчивостью к гидролизу, что не является характерным для большинства Me—C связей, и позволяет включать различные органические лиганды в соединение. Главным образом соединения $\text{R}_{4-n}\text{SiX}_n$, где ($n = 1-4$, $\text{X} = \text{OR}'$, галоген) используются в качестве молекулярных предшественников, в которых связи Si—X неустойчивы по отношению к реакциям гидролиза, формирующим нестабильные силанолы (Si—OH), конденсация которых приводит к образованию Si—O—Si связей. На первых стадиях этой реакции

образуются олиго- и полимеры, а также циклические соединения, в результате чего образуются коллоиды, то есть золь. Твёрдые частицы в золе после этого подвергаются связыванию и образуют гель (рис. 1.3). Гель, из которого удалены все летучие жидкости, называется ксерогель. Ксерогель можно получить высушиванием, путём распыления на подложку или погружением подложки в золь [44].

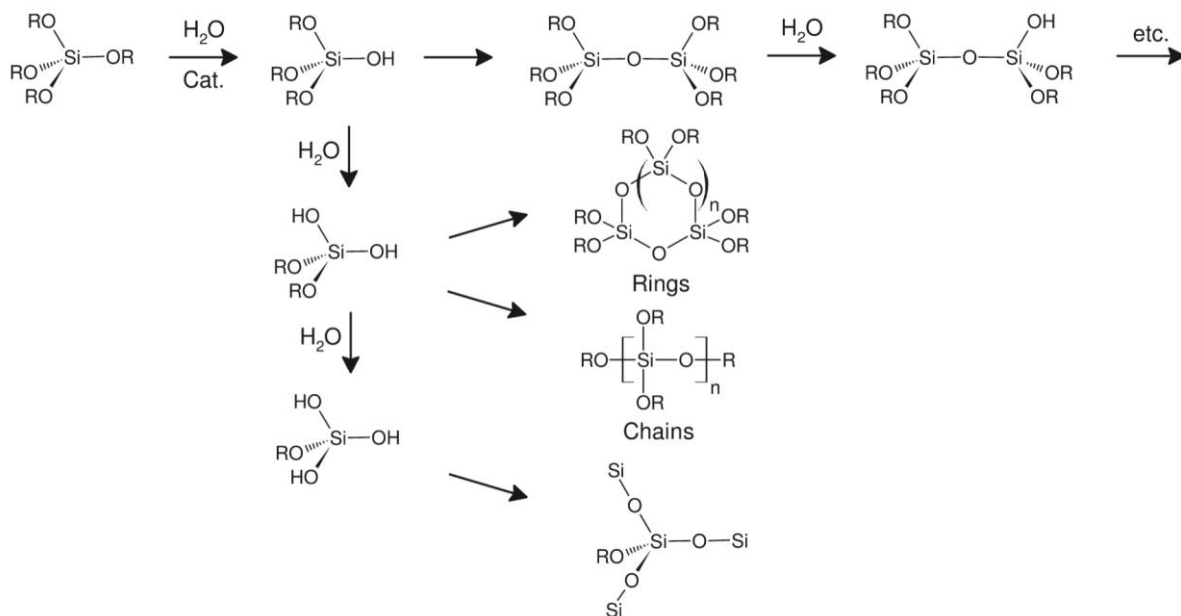


Рис. 1.3. Схема золь-гель процесса на основе тетраалкоксисиланов

Катализаторами процесса служат кислоты и основания (рис. 1.4). В зависимости от катализатора изменяется механизм реакции и скорость её протекания.

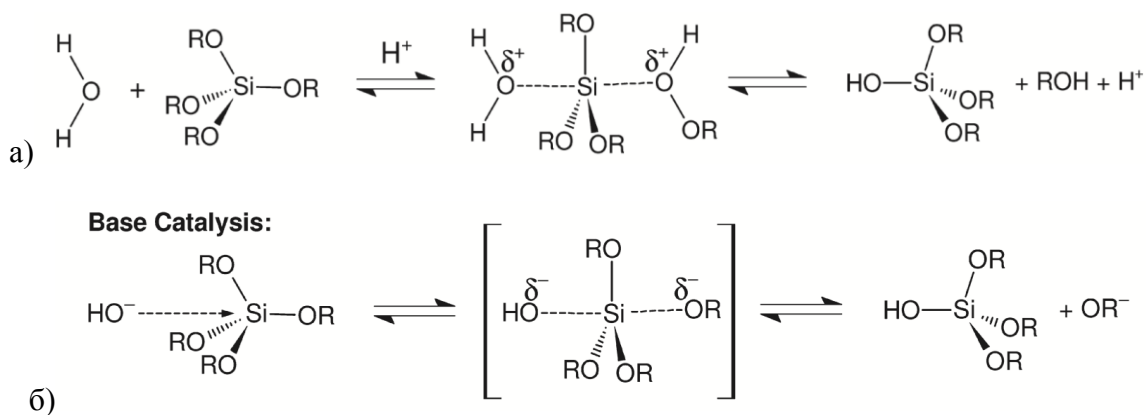


Рис. 1.4. Схемы механизмов катализа золь-гель процесса: а) кислотная катализация; б) катализация основанием

Значение pH играет важную роль не только в механизме, но также и в микроструктуре конечного материала. При применении на первых стадиях катализируемых кислотой реакций образуется открытая сетчатая

структура, что впоследствии приводит к конденсации небольших кластеров. Напротив, катализируемая основанием реакция приводит к образованию сильно связанных частиц золя уже на первых стадиях. Это может привести к изменениям в однородности конечных гибридных материалов. Наиболее часто используемыми катализаторами являются HCl, NaOH и NH₄OH.

Переход от золя к гелю определяется как точка гелеобразования, которая является точкой, когда связи между частицами золя формируются до такой степени, что получается твердый материал, содержащий внутренние поры, которые включают высвобожденный спирт. Однако на этом этапе реакция не заканчивается, реакция конденсации может продолжаться в течение длительного времени, пока не будет достигнут конечный этап. Этот процесс называют «старением», так как во время этой реакции материал сжимается и затвердевает. Во время процесса сушки имеют место капиллярные силы испаряющихся жидкостей в пористой структуре, которые могут привести к растрескиванию материалов. В некоторых случаях разрушение гелевой сетки может привести к образованию порошков вместо монолитов.

Органические молекулы, отличные от растворителя, могут быть добавлены к золю и физически захвачены полостями образовавшейся сетки в процессе гелеобразования. В связи с этим органические молекулы должны выдерживать условия реакции золь-гель процесса, а именно, водные условия и pH, следовательно, функциональные органические группы, которые могут быть гидролизованы, не допускаются. Однако физический захват приводит к тому, что иногда полученные материалы нестабильны по отношению к фазовому разделению или выщелачиванию из-за различий в полярности. В случае внедрения органических групп в алкоксисиланы можно избежать нестабильности путем проведения соконденсации во время формирования золь-геля, то есть получить ковалентные связи в структуре.

Несмотря на все свои достоинства, золь-гель процесс не приводит к термодинамически устойчивой структуре, но к кинетическим продуктам, что впоследствии влияет на структуру конечного продукта. К примеру, неорганические материалы, полученные по данному механизму, часто

аморфны или кристалличность наблюдается в узком (нанометровом) диапазоне.

ГМ на основе кремниево-кислородной стеклянной сетки известны под специальным названием «органически модифицированные силикаты» (ормосилы, ormosils). Такие ГМ могут содержать различные функциональные органические группы, такие как красители, в том числе красители, работающие в лазерах на красителях [45] или органические люминофоры, например, Alq_3 [5].

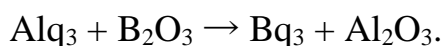
Мэттьюс и Кноббе [46] впервые внедрили и изучили люминесценцию редкоземельных β -дикетонатных комплексов $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ и $(pipH)[Eu(tta)_4]$ в силикатном стекле, полученном золь-гель методом, гидролизом TEOS. В работах [47,48] было выявлено, что в золь-гель стеклах, легированных β -дикетонатными комплексами европия (III), наблюдалась значительно более высокая интенсивность люминесценции, чем в золь-гель-стеклах, легированных $EuCl_3$. В работе [49] при включении тройных редкоземельных комплексов $[Eu(dbm)_3(phen)]$ и $[Tb(acac)_3(phen)]$ в золь-гель стекло было установлено, что время жизни люминесценции комплексов в матрице стекла больше, чем для чистых комплексов в твердом состоянии. Люминесценция комплексов $[Eu(acac)_3(H_2O)_2]$, $[Eu(bzac)_3(H_2O)_2]$, $[Eu(acac)_3(phen)]$ и $[Eu(bzac)_3(phen)]$ в силикатных стеклах была изучена в [50]. Применение золь-гель метода не ограничивается получением только силикатных стёкол, например, Рейсфилд [51] исследовал люминесценцию $[Eu(dbm)_3]$ в пленке оксида циркония (ZrO_2).

Захват органического компонента при росте неорганических водорастворимых кристаллов

К растворным методам можно отнести и выращивание кристаллов из водных растворов с добавками органических функциональных компонентов. Так в [52] была показана возможность выращивания кристалла дигидрофосфата калия (KDP), включающего молекулы органического красителя ксиленоловый-оранжевый, а в [53] кристалла K_2SO_4 с люминесцентными β -дикетонатными комплексами европия (III) и тербия (III).

Расплавный метод

В недавнее время на кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ был предложен метод получения гибридных материалов по расплавной технологии стекла. Было высказано предположение о возможности безрастворной технологии ГМ с относительно высокими (до 500°C) температурами синтеза при использовании в качестве органического компонента устойчивых люминофоров 8-оксихинолинового ряда (три (8-оксихиноляты алюминия, галия и индия). При этом в качестве матрицы было предложено использовать легкоплавкие стеклующиеся составы. Однако до начала наших работ были получены ГМ только на основе оксида бора [37,54]. Попытки использовать легкоплавкие щелочные стекла (в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$) не привели к получению ГМ из-за агрессивности соответствующих расплавов. Расплавный метод позволил получить как объемные, так и тонкопленочные [55,56] гибридные материалы. Люминесцентные свойства ГМ отличались от свойств исходных люминофоров: наблюдался сдвиг полосы люминесценции в коротковолновую область, а для пленочных ГМ, кроме сдвига полосы, еще и заметное увеличение интенсивности. Эти процессы были объяснены протеканием обменной реакции между 8-оксихинолятами и оксидом бора:



1.4. Легкоплавкие стекла

Стекло и стеклокерамические материалы уже давно вышли за рамки традиционного применения и активно применяются для решения широкого круга задач в электронике [57-59], солнечной энергетике [60, 61], в качестве защитных покрытий [62,63], оптике и фотонике [64,65], технологии сверхпроводников [66] и других областях.

Стёкла обладают некоторыми преимуществами по сравнению с другими диэлектриками: высокая прозрачность, механическая прочность, легкость изготовления желаемых форм и размеров, способность противостоять высокоинтенсивному излучению, устойчивость к агрессивному воздействию окружающей среды. Таким образом, стекла

могут быть превосходными матрицами («хозяевами») для органических и неорганических частиц, ионов и молекул.

Таблица 1.1 – Сравнение основных характеристик стекла и полимеров

Характеристика	Органическая матрица (Полимеры)	Неорганическая матрица (низкоплавкое стекло)
Тип химической связи	Ковалентная, водородная, Ван дер Вальса	Ковалентная
T_g	-120°C - 200°C	~ 300°C - 500°C
Устойчивость	Низкая (< 350°C - 450°C)	Высокая (до 700°C)
Плотность, г/см ³	0,9 - 1,2	2,0 – 4,0
Показатель преломления	1,2 - 1,6	1,9 – 2,3
Механические свойства	Пластичный Эластичный	Твёрдый Прочный Хрупкий
Гидрофобность	Гидрофильный	Гидрофильный
Проницаемость	Проницаемый для газов	Не проницаемый для газов
Электронные свойства	Полупроводники	Диэлектрики
Технологичность	Высокая (литье, получение плёнок, контроль вязкости)	Высокая (золь-гель метод, расплавный метод)

Высокая прозрачность и устойчивость легкоплавких стекол даёт им преимущество по сравнению с полимерами. Стёкла представляют собой превосходные матрицы для трехвалентных ионов лантаноидов [67]. Однако большинство неорганических стёкол (силикатные, фосфатные, фторидные или фторфосфатные стекла) имеют высокие температуры плавления (1000°C). Наиболее термически стабильные органические люминофоры разлагаются при температурах около 450°C. Получение низкоплавких неорганических стекол с $T_{\text{раст}}$ до 500°C открывает возможность синтеза люминесцентных органо-неорганических материалов.

Одними из наиболее хорошо исследованных являются легкоплавкие стёкла на основе соединений свинца, которые обладают уникальным сочетанием желаемых свойств [68,69]. Добавление оксида свинца PbO приводит к уменьшению температуры плавления и вязкости расплава

стекла, что имеет огромное значение в промышленных масштабах. Хотя сам по себе PbO не является стеклообразующим оксидом, он может использоваться в значительных количествах в стеклообразующих оксидных системах. Типичными стеклообразователями являются SiO_2 , B_2O_3 и P_2O_5 [70]. Оксид свинца PbO обладает многими исключительными свойствами, такими как высокий показатель преломления, большая плотность, высокая нелинейная оптическая восприимчивость и прозрачность в ИК диапазоне. Хорошо известно, что оксид свинца (PbO) является уникальным по своему влиянию на структуру стекла, и широко используется в стеклах, поскольку он повышает стойкость к расстеклованию и снижает температуру плавления [71].

В отличие от других двухвалентных катионов, свинец при содержании PbO более 40 мол. % не образует связей за счет кулоновского взаимодействия. Изучение структуры природного силиката аламомита $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ и стекол с высоким содержанием свинца (методы ЯМР, рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов) показало, что свинец образует пирамидальные группы PbO_3 и PbO_4 с атомами свинца в вершинах (их соотношение 1:2). Эти группы примыкают через атомы кислорода к метасиликатным тетраэдрам. Таким образом, атомы свинца участвуют в образовании структуры стекла не как модификаторы, а как стеклообразователи. Для понимания строения этих групп полезна структура тетрагонального PbO (рис.1.5). Здесь ясно видна неодинаковость расстояний $\text{Pb}-\text{O}$, соответствующая возможности выделения групп PbO_4 с атомами свинца в вершинах. Поскольку связи $\text{Pb}-\text{O}$ слабы (их прочность $\sim 110 - 166$ кДж/моль) эти стекла имеют низкие температуры стеклования. Радиус катиона свинца Pb^{+2} по Гольдшмидту 1.59 \AA ; это – большие атомы.

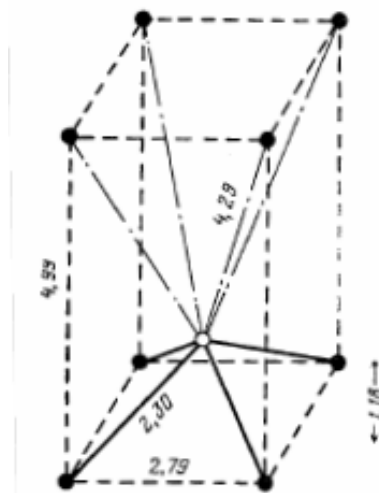


Рис. 1.5. Элементарная ячейка тетрагонального PbO. Расстояния в Å [72]

В стеклах с большим содержанием свинца структура меняется – свинец выступает как основной сеткообразователь. Такие малокремнезёмные стекла названы инвертными. Они построены из изолированных друг от друга кремнекислородных групп и изолированных $[\text{SiO}_4]$ тетраэдров, и к ним не применимы общие законы изменения свойств обыкновенных стекол. Свойства инвертных стекол определяются, прежде всего, металлическими ионами, содержание которых достигает высоких концентраций, тогда как роль кремнезёма становится второстепенной [73,74].

Несмотря на достоинства, использование PbO ограничено во многих странах, поскольку он является опасным для окружающей среды, а работа с ним опасна для здоровья человека.

Оптические свойства оксидных стёкол, содержащих ионы тяжёлых металлов, интересны с точки зрения применения в линейной и нелинейной оптике [75]. Оксидные стёкла с тяжёлыми металлами, такими как свинец и вольфрам являются хорошими материалами для инфракрасной оптики, проявляют электрохромность, фотохромное и ферроэлектрическое поведение [76-78].

Ханна с соавторами [79,80] изучили оптические свойства оксидных свинцовых стекол в системе $\text{V}_2\text{O}_5\text{-PbO}$. Структурные особенности боратных стёкол были предметом многочисленных исследований в работах [74,81]. V_2O_5 является стеклообразующим оксидом, придаёт боросиликатным стеклам блеск, твердость и стойкость к температурным ударам. Бор может находиться в трех- или четырех-координационном

состоянии, в зависимости от окружения и соответственно возможности компенсации заряда от сосуществующих катионов.

Начиная с 60-х годов прошлого столетия было проведено множество исследований различных низкоплавких свинцовых стеклянных систем. В системах $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в основном синтезированы легкоплавкие некристаллизующиеся стекла, применяемые в качестве флюсов при производстве силикатных красок для изделий из стекла. Стёкла в системе $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$ применяется в качестве материалов для сплавов с различными металлами и сплавами [83], содержание PbO в них составляет более 55 масс.%, а температура размягчения варьируется от 300 до 315°C.

Соединения, содержащие катионы со свободными электронами на внешней оболочке (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Ti^{3+} , As^{3+} , Te^{4+} и Sb^{3+}), обладают способностью к снижению температуры плавления материала. Однако PbO придает стеклу желтоватый оттенок [58], что является важным недостатком для оптических применений. Замена PbO на PbF_2 снижает температуру стеклования и кристаллизации, одновременно увеличивая коэффициент теплового расширения и электропроводность [84]. В системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$ замена PbO на PbF_2 позволяет синтезировать бесцветное стекло [85].

1.4.1 Свинцовые фторборатные стекла

Свинцовые фторборатные стёкла обладают хорошими механическими свойствами и химической стабильностью. С другой стороны, низкофонная энергетическая среда кристаллитов фторида обеспечивает хорошие люминесцентные свойства. PbF_2 содержащие стёкла являются хорошими матрицами для внедрения переходных и редкоземельных ионов [86-92], таким образом являются перспективными материалами для лазерных и оптических применений.

Бинарные системы $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ и $\text{PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$

Максимальное содержание свинцового компонента в боратном ($\text{PbO-B}_2\text{O}_3$) и фторборатном ($\text{PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) стекле лежат в области 70-80 мол.%. Устойчивость стекла рассчитывают, как разность температуры начала кристаллизации (T_x) и температуры стеклования (T_g). Значение $T_x\text{-}T_g$ варьируется от 100 до 150К в зависимости от состава, т.е. эти стекла

являются устойчивыми к кристаллизации. Цвет свинцового боратного стекла варьируется от жёлтого при высоких концентрациях PbO до бесцветного в случае большего содержания B_2O_3 . В свинцовых фторборатных составах с уменьшением содержания PbF_2 цвет изменяется от зелёного к бесцветному [85]. Согласно [85] температура плавления для свинцового фторборатного стекла всегда ниже. Уменьшение содержания B_2O_3 приводит к уменьшению температуры плавления стекла для обоих составов. Коэффициент термического расширения (КТР) возрастает для оксидной и фторидной системы с уменьшением B_2O_3 . Однако КТР во фторборатном стекле с уменьшением B_2O_3 возрастает более интенсивно по сравнению с оксиборатным стеклом.

Структура стекловидного оксида бора состоит из бор-кислородных треугольников, связанных между собой в двухмерную структуру. Такая структура располагается в трёхмерном пространстве благодаря разрушению плоских структур, то есть часть бор-кислородных треугольников разрушается с образованием бороксольных колец. Добавление PbO и PbF_2 до 20 мол. % приводит к преобразованию BO_3 -треугольников в BO_4 -тетраэдры. Когда концентрация тетраэдров достигает около половины, начинается процесс деполимеризации и образование несвязанных кислородных ионов. Ионы Pb входят в сетку стекла пирамидальными частицами PbO_4 с Pb в вершине [93-96]. Схожесть величин ионных радиусов O^{2-} (0,132 нм) и F^- (0,133 нм) позволяет фтору легко заменять кислород в сетке стекла [97]. Эта модель подтверждается уменьшением T_g и увеличением коэффициента теплового расширения.

Система $PbO-PbF_2-SiO_2$ была изучена в работах [97,98]. Шелби [97] заметил, что в тройной системе $(65-x)PbO-xPbF_2-35SiO_2$, при постепенной замене PbO на PbF_2 температура стеклования системы (T_g) монотонно уменьшалась, а коэффициент теплового расширения монотонно возрастал по мере увеличения содержания PbF_2 .

Аналогичная зависимость было отмечена в работе Писарска [99]. В таблице 1.2 значения T_g для образцов № 3-5 с высоким содержанием PbO и/или PbF_2 ниже, чем значения, полученные для составов № 1 и 2. Это указывает на то, что добавление оксида/фторида свинца в боратную матрицу снижает температуру стеклования. Наименьшую температуру

стеклования имеет состав №5. Кунн [100,101] отметил высокую проводимость стекла.

Таблица 1.2 – Составы и температура плавления свинцовых боратных стёкол [99]

№	Состав шихты, масс. %						Соотношение B_2O_3/PbF_2	$T_g, ^\circ C$
	B_2O_3	PbF_2	PbO	Al_2O_3	WO_3	NdF_3		
1	45	9	36	6	3	1	4:1	471
2	45	45	-	6	3	1	1:1	456
3	18	9	63	6	3	1	2:1	353
4	18	36	36	6	3	1	1:2	332
5	18	72	-	6	3	1	1:4	310

Область стеклования в системе $PbO-B_2O_3-PbF_2$ очень широкая (рис. 1.6), что позволяет варьировать свойства стекол. За счет пирогидроллиза в процессе синтеза происходит окисление некоторой части PbF_2 до PbO , так что стекла, изначально синтезированные в системе $B_2O_3-PbF_2$ можно рассматривать как стекла в системе $PbO-B_2O_3-PbF_2$.

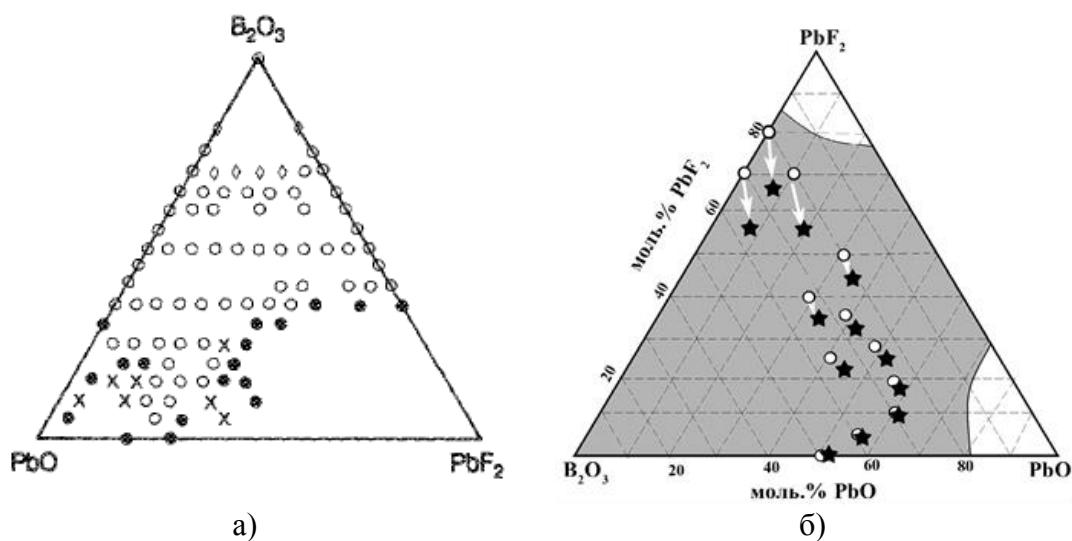


Рис. 1.6 Треугольник стеклующихся составов для системы $PbO-B_2O_3-PbF_2$.

а) [101] Незакрашенные круги - составы, которые образуют стекло; закрашенные круги - составы, которые кристаллизуются; кресты - композиции, которые частично кристаллизуются.

б) [103] Белые точки – составы шихты, из которой получены стекла. Звездочки – составы полученных стекол по анализу. Стрелки – изменение состава в процессе варки. Закрашена область стеклования.

Значение разности $T_x - T_g > 70K$ показывает хорошую стабильность образования стекла. Все стёкла системы $PbO-B_2O_3-PbF_2$ показали значение $T_x - T_g$ более 50К, а стёкла с содержанием B_2O_3 более 35 масс.% больше 70К, в некоторых случаях достигали 100К. Область получения устойчивых

стёкол с B_2O_3 в качестве стеклообразователя значительно шире, чем для свинцовых фторсиликатных стёкол [100].

1.4.2 Свинцовые оксидные стекла

Система $PbO-B_2O_3-SiO_2$

В системе оксидов свинца, бора и кремния (рис. 1.7) возможно получение стабильных, легкоплавких стекол с высоким показателем преломления [82].

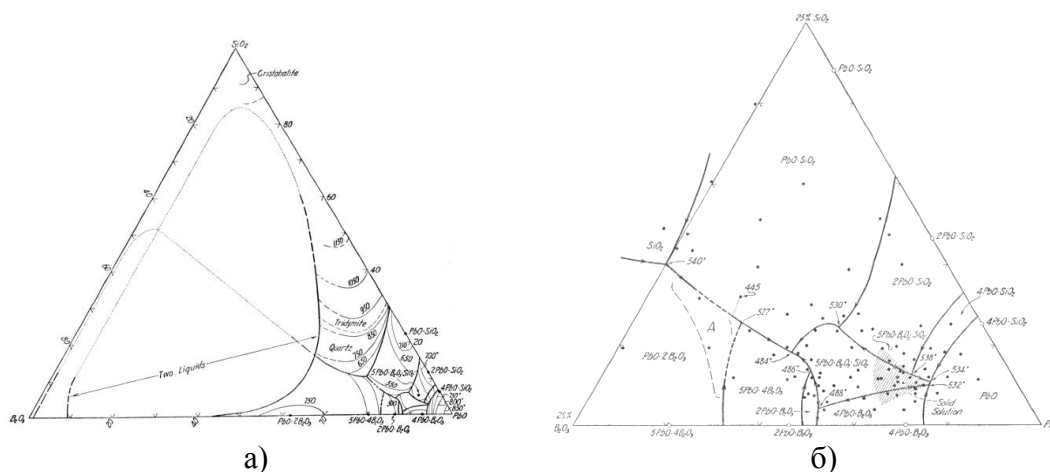


Рис. 1.7. а) Сечение Т-х-у системы $PbO - B_2O_3 - SiO_2$. б) Фрагмент проекции системы $PbO-B_2O_3 - SiO_2$, содержащий более 75 масс.% PbO [82].

Таким образом, в изученной системе наиболее легкоплавкая эвтектика имеет температуру ликвидуса $484^\circ C$, что соответствует составу $PbO - 84,5$ мас.% (62 мол.%), $B_2O_3 - 11,0$ мас.% (26 мол.%) и $SiO_2 - 4,5$ мас.% (12 мол.%). Такой состав стеклуется без ликвации, показатель преломления стекла около 1,92 [82].

Система $PbO-B_2O_3-SiO_2-ZnO$

На протяжении многих лет исследовали стеклообразование в системе $PbO-B_2O_3-ZnO-SiO_2$ [83] для применения в системах герметизации. На основе полученных данных было выбрано сечение указанной системы с содержанием PbO в количестве 55 мол.%. Стекла варили в количестве 50 г в платиновом тигле в силитовой печи при температуре $900^\circ C$ в течение 30 минут. Затем образцы отжигали в муфельной печи при температуре $270^\circ C$. Область расплавов, образующих при вышеприведенных условиях визуально однородные и прозрачные стекла представлена на рис. 1.8 [83].

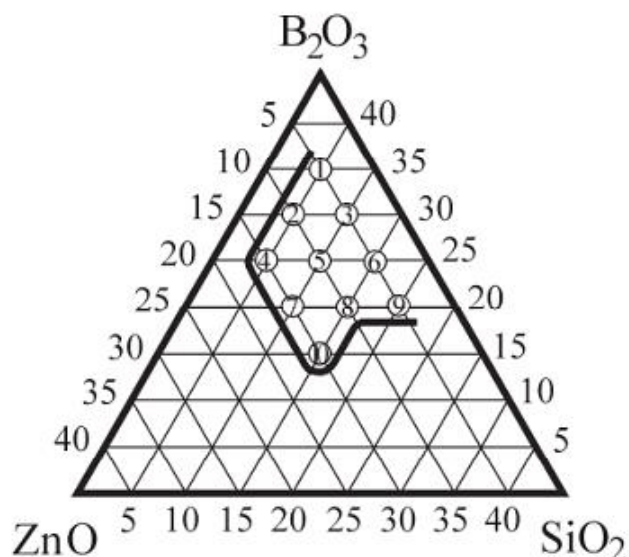


Рис. 1.8. Область стеклообразования в сечении системы PbO-B₂O₃-ZnO-SiO₂ с содержанием PbO 55 мол. %.

Для всех стекол определяли плотность, ТКЛР, температуру начала размягчения и удельное объемное сопротивление при 200 °С. Составы стекол и результаты определения их свойств представлены в табл.1.3 [83].

Таблица 1.3 – Химические составы исследованных стекол и их свойства

№ п/п	Химический состав стекла				Свойства стекла			
	мол. %				Плотность, г/см ³	ТКЛР, α · 10 ⁷ , 1/град	Т _{н.р.} , °С	lgρ _v , ом · см (200 °С)
	PbO	B ₂ O ₃	ZnO	SiO ₂				
1	55	35	5	5	6.18	92	300	10.00
2	55	30	10	5	6.35	87	310	9.76
3	55	25	15	5	6.49	80	320	9.63
4	55	30	5	10	6.27	98.5	290	10.38
5	55	25	10	10	6.35	90	310	9.61
6	55	20	15	10	6.39	84	315	9.27
7	55	25	5	15	6.03	99	295	9.81
8	55	20	10	15	6.12	98	310	9.20
9	55	15	15	15	6.49	90.4	315	9.58
X ^x	65	5	20	10	6.08	82.7	315	8.13

X^x – указанный состав стекла, лежащий вне указанного сечения системы, приведен для того, чтобы была возможность проводить обработку экспериментальных данных при помощи метода множественной корреляции.

Методом ДТА установлена кристаллизационная способность синтезированных стекол. На рис. 1.9 представлены термограммы стекол 7 и 8, наименее склонных к кристаллизации:

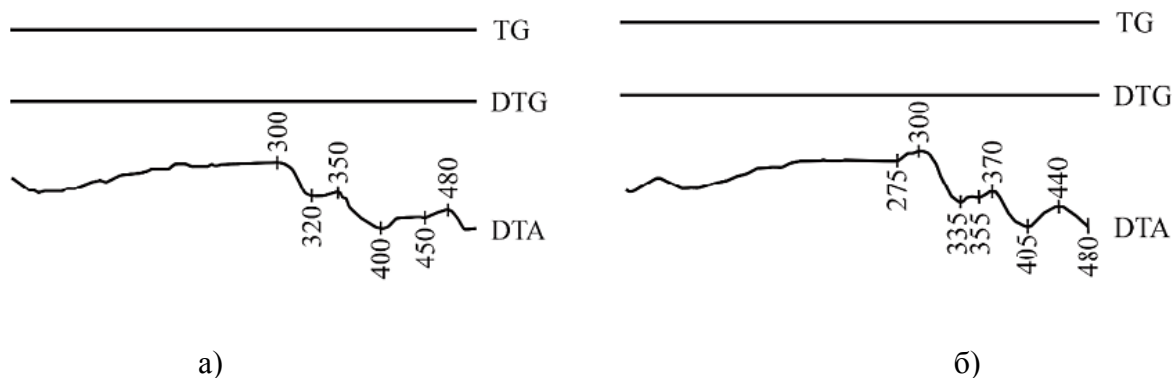


Рис.1.9. Термограммы стекол 7 (а) и 8 (б)
(номера соответствуют составам на рис. 1.8 и в табл. 1.3)

Указанные стекла характеризуются исключительно неоднородной структурой микроликвационного характера, судя по сложности формы эндоэффектов. Но это не сказывается на их кристаллизационной способности. Стекла полностью растекаются при температуре 450°C [83].

1.5. Общее представление о люминофорах

Люминесценцией называется спонтанное излучение, превалирующее над тепловым и имеющее длительность, существенно превышающую период световых колебаний. Вещества, которые демонстрируют люминесценцию, называют люминофорами и разделяют на два класса органические (люминолы) и неорганические (кристаллофосфоры).

На сегодняшний день известно множество люминофоров, применяющихся в различных отраслях науки, техники, медицине и биологии, но, несмотря на это, поиск новых люминесцирующих соединений с более совершенными свойствами (устойчивость, интенсивность излучения), которые смогли бы удовлетворить потребности современного поколения технологий продолжается.

В зависимости от характера возбуждения, активирующего люминесценцию, различают *электролюминесценцию* (генерируется в материале под воздействием внешнего электрического поля), *фотолюминесценцию* (возбуждается световым облучением), *триболюминесценцию* (излучение света, вызванное применением механического воздействия или вследствие разрушения кристаллов). *Хемилюминесценция* - нетепловое образование света в результате

протекания химической реакции. Наиболее распространена и интересна с практической точки зрения *фото-* и *электро-* люминесценция.

В качестве органических компонентов ГМ предполагается использовать органические люминофоры, представляющие собой металлокомплексы.

Комплексные (координационные) соединения металлов - соединения, которые образовались при координировании ионом металла, называемым центральным атомом, некоторого числа лигандов.

Лиганд (от лат. *ligo* - связываю) - ион, атом или молекула, непосредственно связанная с одним или несколькими центральными (комплексообразующими) атомами металла в комплексном соединении.

Обычно лиганды являются донорами, а комплексообразователь – акцептором электронов, и при образовании комплекса между ними возникает донорно-акцепторная, или координационная связь. Многоатомные лиганды образуют связи с центральным атомом с помощью донорных атомов. Донорными являются атомы, имеющие неподелённые электронные пары. Наибольшее распространение получили лиганды, содержащие такие донорные атомы, как N, O, S. Антенный эффект наиболее эффективно реализуется в металлокомплексных дендримерах [102].

Органические комплексы на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) привлекают значительное внимание со стороны исследователей благодаря высокоэффективной люминесценции и, следовательно, возможности использования в излучающих устройствах [105-107].

Наиболее интересной представляется люминесценция в комплексах на основе трёхвалентных лантаноидов (Ln^{3+}). Лантаноиды проявляют люминесценцию в видимой или ближней инфракрасной (ИК) областях спектра при облучении ультрафиолетовым (УФ) светом. Цвет свечения зависит от иона, например, Eu^{3+} даёт красное свечение, Tb^{3+} зелёное, а Tm^{3+} светит голубым. Ионы Yb^{3+} , Nd^{3+} и Er^{3+} хорошо известны своей люминесценцией в ближнем ИК диапазоне.

Люминесценция лантаноидов обусловлена переходами внутри 4f-оболочки, эти переходы являются внутриконтинуальными f-f-переходами. Поскольку частично заполненная 4f-оболочка хорошо экранирована от окружающей среды закрытой оболочкой $5s^25p^6$, лиганды в

первой и второй координационной сфере лишь в очень ограниченной степени нарушают электронные конфигурации трехвалентных ионов лантанидов. Такое экранирование объясняет специфические свойства люминесценции лантаноидов, а именно наличие узкополосного излучения и длительность жизни возбужденных состояний [102].

Металлоорганические комплексы лантаноидов демонстрируют многообразие применений для светоизлучателей и усилителей в ближнем инфракрасном диапазоне.

Такие комплексы обладают рядом преимуществ по сравнению с обычными стеклами и кристаллами, легированными ионами редкоземельных ионов:

- Большим сечением поглощения в видимом спектральном диапазоне
- Комплексы лантаноидов позволяют получать большие сечения излучения [108]
- Большую ширину полосы излучения [109].

1.6. Оксихинолиновые комплексы

Лиганд 8-гидроксихинолин стал одним из самых популярных и универсальных органических соединений, состоящий из двух колец: фенольного кольца, конденсированного с пиридиновым кольцом. 8-гидроксихинолин и его производные нашли широкое применение в различных областях: фармакологии и фармацевтике, в качестве электронных носителей в органических светодиодах (OLED) и флуоресцентных хемосенсорах для ионов металлов.

Известно, что 8-гидроксихинолин слабо флуоресцирует из-за межмолекулярного протонного переноса возбужденного состояния протона ОН- в азот пиридинового фрагменте; однако взаимодействие переходных металлов с 8-гидроксихинолином, повышают способность последних к флуоресценции и по-видимому связано с повышением устойчивости лиганда [110].

8-гидроксихинолин (рис.1.10, а) представляет собой бициклическое соединение, полученное из хинолина (1-азанафталина) (рис. 1.10, б), и состоит из карбоциклического кольца и пиридинового кольца с гидроксильной группой, стоящей в положении 8 (рис.1.10, а)

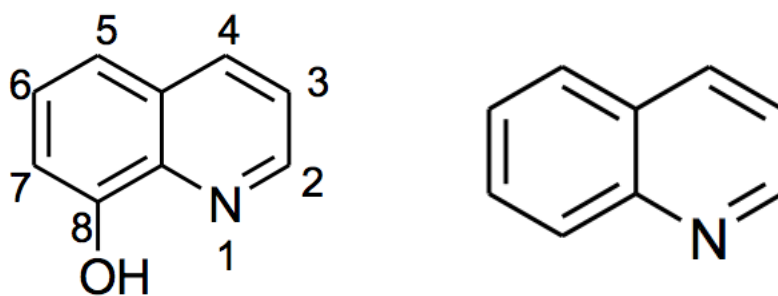


Рис. 1.10 а) Структура 8-гидроксихинолина и б) хинолина

Лиганд 8-гидроксихинолина склонен к проявлению свойств типичных для фенолинов, то есть даёт фиолетовый цвет с хлоридом железа, образует пару с диазонием, вступает в реакции Римера-Тимана и Бучерера; его ацетатный эфир обычно подвергается перегруппировке Фриеса с хлоридом алюминия с образованием производного ацетила [111].

Как и другие гидроксихинолины, 8-гидроксихинолин образует равновесную смесь гидроксильной формы и N-протонированной цвиттер ионной формы (рис. 1.10, 1.11) [112]. Благодаря близости гидроксильной группы к гетероциклическому азоту, 8-гидроксихинолин образует нерастворимые хелатные комплексы с различными ионами металлов, например, Cu^{2+} , Bi^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{3+} , Ga, In [113]. Водород из гидроксильной группы смещается, и ион металла образует связь с кислородом и азотом. Поэтому для синтеза комплексов с двух валентными металлами требуется две молекулы 8-гидроксихинолина для каждого атома металла (рис.1.11 а), а трёх валентными металлами требуют трех молекул 8-гидроксихинолина (рис. 1.11 б).

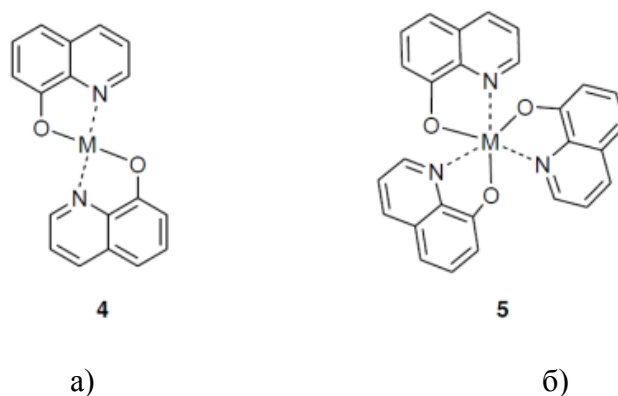


Рис. 1.11 Структура комплекса 8-гидроксихинолина с двух (2) – а) и трёх (6) валентными ионами металлов – б)

1.6.1 Области применения комплексов 8-оксихинолина и их производных

Благодаря уникальным химическим свойствам 8-гидроксихинолина и его производных многие из этих соединений в настоящее время применяются в сельскохозяйственных и медицинских областях. Комплексы с 8-гидроксихинолином и его производные демонстрируют мощную активность против насекомых, грибов и бактерий, что делает их перспективными для лечения многих паразитарных и микробных инфекционных заболеваний [114-117]. Кроме того, производные 8-гидроксихинолина показали противоопухолевую и антиоксидантную активность [118,119].

Благодаря своей хелатирующей способности по отношению к большинству катионов металлов, 8-гидроксихинолин и его производные нашли применение при флуоресцентном зондировании биологических и экологически важных ионов металлов [120-123].

Прошло почти два десятилетия с тех пор, как три (8-гидроксихинолин) алюминия (III) (Alq_3), (рис. 1.12) был впервые использован в качестве материала для органических светоизлучающих диодов (OLED) в работе [124].

В настоящее время технология OLED постепенно заменяет технологию производства плоских дисплеев на основе жидких кристаллов (LCD). Alq_3 (три-(8-оксихинолят) алюминия) – хорошо известный люминофор зеленого цвета свечения и электронно-транспортный слой в OLED [125]. Измеренная температура плавления препарата составляет 420°C (сублимация). Структура три-(8-оксихинолята)-алюминия представляет собой октаэдрически-координированный хелат с ионом алюминия окруженным тремя молекулами 8-оксихинолина [126]. Молекула Alq_3 может существовать в виде двух геометрических изомеров (конформаций): меридиональной *meridional* (симметрия C_1) и фронтальной *facial* (симметрия C_3) (*mer-* и *fac-*). На рис. 1.12 показана схема конформаций, полиморфных модификаций и длины волны свечения Alq_3 .

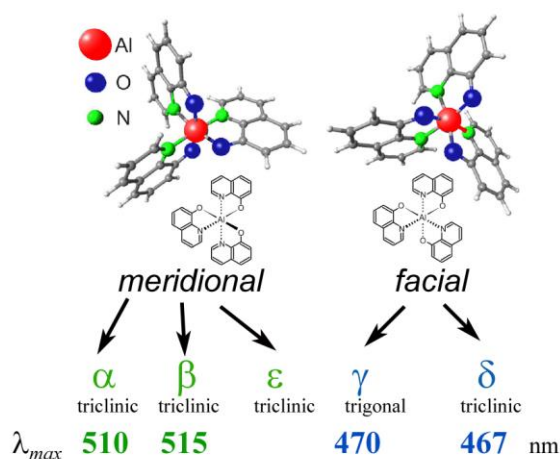


Рис. 1.12. Геометрические изомеры, кристаллические фазы и длина волны максимума люминесценции (λ_{max}) для Alq₃ [54]

Ga₃ (три-(8-оксихинолят) галлия) и In₃ являются структурными аналогами Alq₃ и широко используются в OLED устройствах [127,128]. В [55] приводится обобщенная схема фазовых переходов в три-(8-оксихинолятах) Al, Ga и In. 8-оксихиноляты подвергаются деградации при выдержке на воздухе и облучении УФ и видимым светом [129], при этом интенсивность люминесценции нанесенной пленки люминофора уменьшается (рис. 1.13) за сутки воздействия на порядок. Таким образом, люминофор нуждается в создании защиты, например, путем синтеза ГМ.

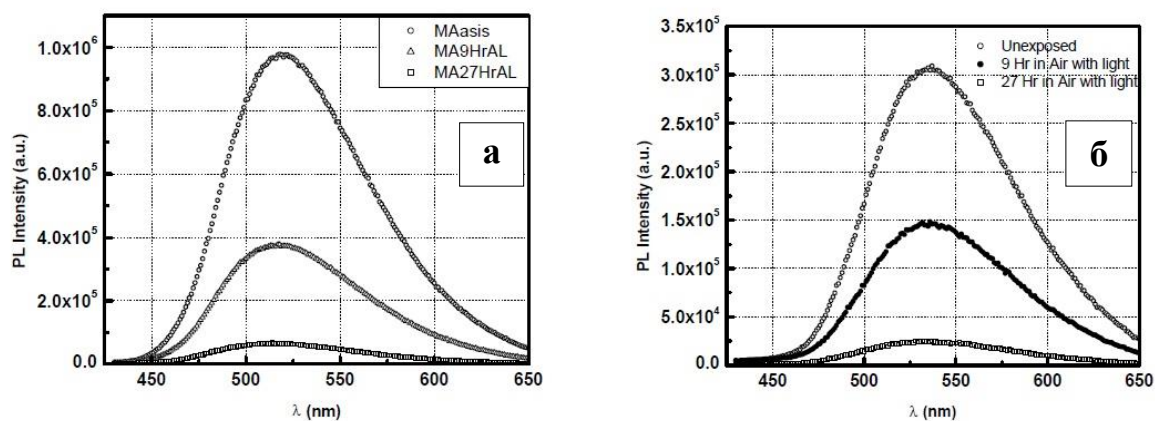


Рис.1.13. Интенсивность люминесценции пленок Alq₃ (а) и Inq₃ (б) под воздействием УФ и белого света на воздухе с течением времени

Комплекс Alq₃ активно применяется в производстве OLED из-за его термической и химической стабильности. В целях повышения эффективности различных комплексов Mq_n, где M - ион металла, исследователи сосредоточили основное внимание на двух аспектах:

варьировании хелатного иона металла и изменении структуры хелатирующих лигандов.

Эффект катионов.

Катионы Al (III), Bi (III), Rh (III), Pt (II), Be (II), Mg (II) и Zn (II) были исследованы как возможный хелатирующий ион металла в [130-132]. В комплексах с тяжелыми металлами (M = Pt (II), Pb (II) и Bi (III)) наблюдаются фосфоресценция ($\tau \approx 2-4$ мкс) и поглощение возбужденного состояния в жидком растворе.

На сегодняшний день получены и исследуются 8-оксихиноляты элементов I, II III и IV группы (табл. 1.4).

Таблица 1.4 – Некоторые свойства 8-оксихинолятов

Препарат M _{q_n}	Максимум люминесценции λ_{PL} , нм	Координаты цветности X Y	Температура плавления, °C	Ссылка
Li _q	446	0,1484 0,0569	250	[133]
Na _q	474	0,1770 0,2842	270	[133]
K _q	469	0,1660 0,2426	223	[133]
Rb _q	469	0,1767 0,2538	233	[133]
Cs _q	509	0,2463 0,5106	135	[133]
Ca _{q2}	465	0,1392 0,1071	321 (разл.)	[133]
Me _{q2}	-	0,3320 0,5211	344 (разл.)	[134]
Zn _{q2}	502	0,2449 0,4707	420	[134]
Sr _{q2}	459	0,1413 0,0851	176 (разл.)	[134]
Ba _{q2}	459	0,1403 0,0907	207	[134]
Al _{q3}	519	0,3007 0,5364	417	[134]
Ga _{q3}	534	0,3617 0,5600	364(разл.)	[133,134]
In _{q3}	531	0,3571 0,5542	386	[134]
Sc _{q3}	-	Зеленый	273	[133]
Y _{q3}	-	Зеленый	420	[133]
La _{q3}	-	Зеленый	-	[133]
Lu _{q3}	-	Желтый	-	[133]
Zr _{q4}	-		140	[133]

Таким образом, практически все 8-оксихиноляты люминесцируют в диапазоне от желтого до голубого цвета.

Эффект лиганда

Предполагается, что положение лиганда влияет на область свечения комплекса. В 2006 году Анзенбахерон [135] синтезировал пять замещенных комплексов три (8-хинолинолята) алюминия (III) с арильными (а) и арилэтинильными (б) группами (рис. 1.14), чтобы проверить возможность получения синего, зеленого, красного излучения.

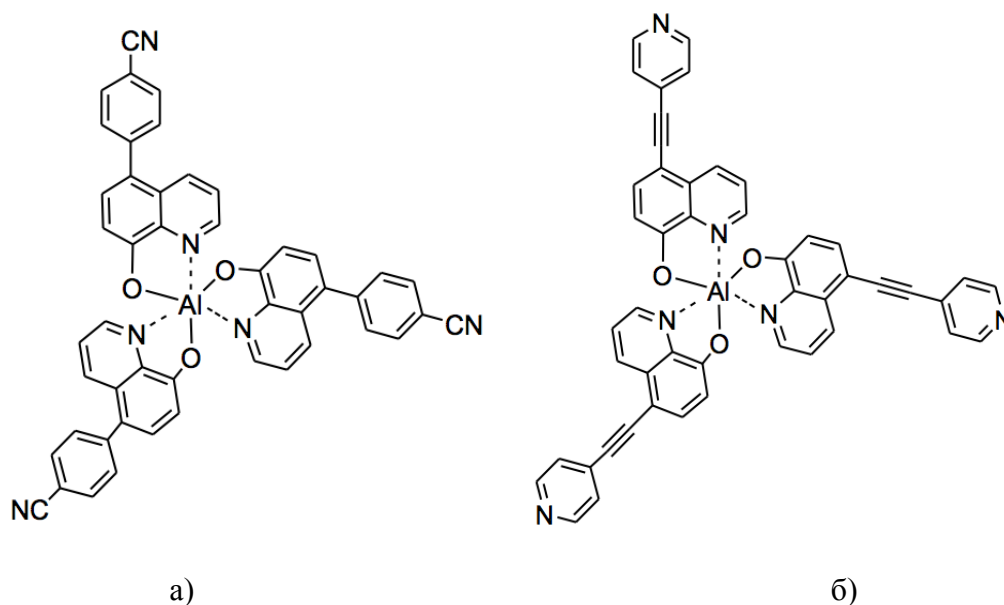


Рис. 1.14. а) триарил три(8-хинолинолят) алюминия (III); б) триарилэтинил три(8-хинолинолят) алюминия (III)

Эти комплексы показали возможность настройки цвета излучения, охватив весь видимый спектр ($\lambda = 450-800$ нм).

1.7. β -Дикетонные люминесцентные комплексы

β -дикетонные люминесцентные комплексы можно разделить на три основных типа: трис-комплексы, аддукты основания Льюиса трис-комплексов (тройные редкоземельные β -дикетонаты) и тетра-комплексы. Нейтральные трис-комплексы или трис (β -дикетонаты) имеют три β -дикетонатных лиганда для каждого редкоземельного иона и могут быть представлены общей формулой $[R(\beta\text{-дикетонат})_3]$. Поскольку координационная сфера редкоземельного иона ненасыщена в этих шестикоординатных комплексах, редкоземельный ион может расширить свою координационную сферу за счет образования олигомеров (с мостиковыми β -дикетонатными лигандами), а также путем образования

аддуктов с основаниями Льюиса, таких как вода, 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридин или три-н-октилфосфиноксид. Также возможно организовать четыре β -дикетонатных лиганда вокруг одного редкоземельного иона, и таким образом образуются тетракис-комплексы или тетракис (β -дикетонаты) с общей формулой $[R(\beta\text{-дикетонат})_4]^-$. Катион может быть ионом щелочного металла (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Rb^+) [53].

Молекула β -дикетона или 1,3-дикетона состоит из двух карбонильных групп, которые разделены одним атомом углерода. Этот атом углерода является α -углеродом. В большинстве случаев α -углерод замещается на атом водорода. Заместителем на углероде может быть также алкильная группа, фторированная алкильная группа, ароматическая или гетероароматическая группа. Выбор заместителей влияет на свойства соответствующих редкоземельных комплексов. Например, разветвленные алкильные цепи, такие как трет-бутильная группа, увеличивают растворимость в органических растворителях и летучесть. Заместители также оказывают влияние на положение энергетических уровней лиганда (синглетное и триплетное состояния), что является одним из определяющих факторов процесса люминесценции.

β -дикетоны проявляют кето-енольную таутомерию (рис.1.15). Это явление было подробно изучено и описано в работе Эмсли [136]. Кето-енольное равновесие зависит от целого ряда факторов, а именно заместителей в β -дикарбонильной системе, растворимости, температуры и присутствия других веществ в растворе, которые способны образовывать водородные связи. Присутствие алкильного заместителя на α -углероде уменьшает количество енольной формы. Количество енольной формы уменьшается с повышением температуры.



Рис. 1.15. Кето-енольная форма ацетилацетона

Большинство комплексов РЗЭ β -дикетонов являются доступными и недорогими и синтез отдельно лиганда имеет смысл только когда необходимо синтезировать новый комплекс. Классическим методом синтеза β -дикетонов является конденсация Клейзена между

депротонированным метилкетонном и этиловым или метиловым эфиром [137-141].

Тройные редкоземельные β -дикетонаты могут содержать один или два дополнительных лиганда, кроме β -дикетонатных лигандов. Эти лиганды действуют как основания Льюиса и образуют аддукты с комплексами трис β -дикетоната из-за тенденции к достижению координационного числа выше шести (обычно восемь или девять). На рис. 1.16 представлены основания Льюиса, часто встречающиеся в комплексах β -дикетоната редкоземельных элементов. Наиболее часто встречающимися основаниями являются лиганды 1,10-фенантролина (*phen*) и 2,2'-бипиридина (*bipy*), так как комплексы Eu (III) с ними демонстрируют эффективную люминесценцию (рис. 1.16) [142].

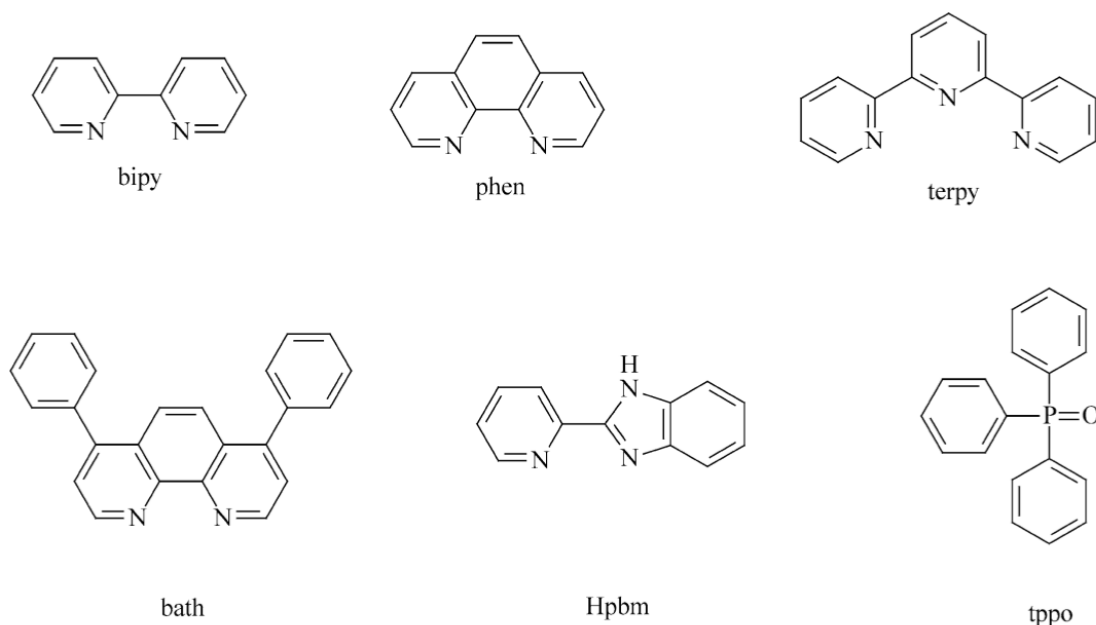


Рис. 1.16. Основания Льюиса, которые образуют аддукты с редкоземельными трис бета-дикетонатами; *bipy* - 2,2'-бипиридин; *phen* - 1,10 фенантролин; *terpy* - 2,2',6',2'' - терпиридил; *bath* - 4,7-дифенил-1,10-фенантролин; *Hpbm* - 2-(2-пиридил)бензимидазол; *tppo* - трифенилфосфин оксид

Эти лиганды могут быть модифицированы заместителями на гетероциклическом кольце. Например, вместо 1,10-фенантролина можно использовать 2,9-диметил-1,10-фенантролин [143] или 3-этил-2-(4'-диметиламинофенил)-имидазо[4,5-f]1,10-фенантролин или 2-(4'-диметиламинофенил)имидазо[4,5-f]1,10-фенантролин [144]. Другим новым типом оснований Льюиса являются производные 1,4-диазо-1,3-бутадиена [145].

1.7.1. Свойства комплексов β -дикетонатов

В большинстве случаев комплексы β -дикетонатов находятся в виде твёрдых кристаллических порошков либо в виде вязких жидкостей. Металлорганические комплексы, которые легче всего получить в виде кристаллических твердых веществ, являются соединения β -дикетонатов с ароматическими заместителями. Но с другой стороны, комплексы β -дикетонатов с сильно разветвленными алифатическими группами имеют склонность образовывать вязкие масла. В основном, β -дикетонатные комплексы получают в виде порошков медленным выпариванием из раствора, содержащего комплекс, что позволяет получить кристаллиты подходящего качества для определения структуры методом рентгеновской дифракции.

Обзор температур плавления (разложения) редкоземельных β -дикетонатных комплексов представлен в работе [77]; значения варьируются в широком диапазоне от 100 до 300°C. Порошки большинства твёрдых комплексов β -дикетонатов имеют белую или слегка желтоватую окраску. Окраска кристаллов комплекса определяется цветом лиганда, а в случае бесцветного лиганда комплекс приобретает цвет, соответствующий цвету лантаноида, например, фиолетовая окраска для соединений с неодимом (III) или зеленоватая в комплексах, содержащих празеодим (III). Некоторые β -дикетонатные комплексы европия (III) имеют розоватую окраску при дневном цвете в связи с интенсивной фотолюминесценцией.

β -дикетонаты редкоземельных металлов в целом негигроскопичны, за исключением трис-комплексов. Трис-комплексы могут образовывать аддукты с одним, двумя или даже тремя молекулами воды, что приводит к семи-, восьми- или девяти-координатным комплексам. Наиболее распространенными из этих гидратированных комплексов являются дигидраты. Большинство трис-комплексов получают путем синтеза в водном растворе, а значит исключить присутствие воды невозможно. Для обезвоживания комплексов применяют сушку в вакуумной печи, однако после обезвоживания безводные комплексы начинают поглощать воду из атмосферы и снова гидратироваться.

1.7.2 Области применения комплексов β -дикетона и их производных

Люминесцентные свойства редкоземельных β -дикетонатных комплексов делают их применение привлекательным в качестве материалов для лазеров, органических светодиодов, в люминесцентных жидкокристаллических дисплеях, полимерных оптических волноводах и усилителях.

Возможность использования комплексов β -дикетонатов для проектирования лазеров дала мощный импульс спектроскопическому изучению этих комплексов в начале 1960-х годов. Начиная с исследования Шимичека и Шварца в 1962 [146] в течение нескольких лет было проведено значительное число исследований лазерного излучения β -дикетонатных комплексов европия (III) и тербия (III) в замороженных органических растворах и полимерах [147-151]. Сильное поглощение света β -дикетонатными лигандами со одной стороны является преимуществом для сенсibilизации люминесценции ионов лантаноидов, а с другой ограничивает применение комплексов редкоземельных β -дикетонатов в качестве лазерных материалов. Большая часть исследований жидких лазеров была выполнена на лазерных растворах в капиллярной трубке или на полимерах, легированных редкоземельными металлами, нанесённых на волокна. Необходимо отметить, что редкоземельные β -дикетонатные комплексы обладают весьма низкой фотостабильностью при ультрафиолетовом облучении, что сильно ограничивает срок службы лазерных систем на их основе. Кроме того, пороги генерации при комнатной температуре являются высокими для лазеров на основе β -дикетонов (1000-3000 Дж), таким образом из-за высокой потребляемой входной энергии неизбежно чрезмерное нагревание лазера. Эффективность таких лазеров оказалась низка в связи с высокой долей безизлучательной дезактивации возбуждённых состояний. Долгое время после 1970 учёные не возвращались к попыткам создания лазеров на основе β -дикетонов. Однако в 1995 Танигучи [152] продемонстрировал сверхнизкую пороговую генерацию комплекса $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{phen})]$ растворенного в жидких микрокапельках с диаметром около 90 мкм, состоящие из вязкой смеси этанол-глицерина. В том же году под руководством того же

исследовательского консорциума [153] был описан твердый лазер на основе $\text{Eu}[(\text{dbm})_3(\text{phen})]$, диспергированного в полистирольные сферы, преимуществом которого по сравнению с представленным в первой работе было отсутствие растворителя.

В органических излучающих светодиодах активными компонентами *p-n* перехода являются органические молекулы вместо неорганических полупроводников. Органические светоизлучающие диоды (ОСИД) перспективны для применения в технологии широкоформатных дисплеев, имеющих большой угол обзора. Основные преимущества ОСИД заключаются в том, что они легче и дешевле в изготовлении, чем неорганические светодиоды, их размеры могут быть в разы больше по сравнению с неорганическими (люминесцентные лампы) и они могут быть нанесены практически на любую подложку, включая гибкие. Несмотря на то, что само явление электролюминесценции органических молекул было открыто Поупом в 1963 г., подробное изучение началось в исследовательской лаборатории Kodak химического подразделения в конце 70-х прошлого столетия [154].

Кидо и Окамото [155] опубликовали обзорную статью о лантанидсодержащих органических излучающих светодиодах. Теоретически применение комплексов лантаноидов в качестве эмиссионного слоя ОСИД может иметь два основных достоинства: улучшать насыщенность цвета и увеличивать эффективность. Люминесценция трехвалентных ионов лантаноидов монохроматична благодаря узким полосам излучения (полная ширина на половине высоты, FWHM менее 10 нм), что даёт лучшую насыщенность цвета по сравнению с другими органическими молекулами (FWHM от 80 до 100 нм).

Люминесценция ионов Ln^{3+} связана с переходами внутри частично заполненной оболочки атома, а поскольку она весьма хорошо экранирована внешней заполненной $5s^25p^6$ оболочкой, лиганды могут влиять на эти переходы лишь в очень незначительной степени. Этим объясняются узкие спектральные линии, сравнительно большие времена жизни возбуждённых состояний, и незначительная зависимость общего вида спектра от лигандного окружения.

Комплексные соединения La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Sc^{3+} не могут обладать металл-центрированной люминесценцией, однако их комплексы обладают

лиганд-центрированной люминесценцией. По сути, она является флуоресценцией, возникающей за счёт переходов, локализованных на хромофорных частях молекулы лиганда (интерлигандные переходы).

Рекомбинация инжектированных дырок инжектированными электронами позволяет формировать синглетные и триплетные экситоны. По статистике 75% рекомбинаций дают триплетные экситоны и 25% - синглетные экситоны и только они могут давать электролюминесценцию. Таким образом, эффективность органических светодиодов ограничивается 25% спиновой статистикой. Однако при использовании комплексов лантаноидов эффективность не ограничивается данной теорией, так как энергия возбуждения может переноситься как из возбужденного синглета, так и из триплета в ион лантаноида (рис. 1.17).

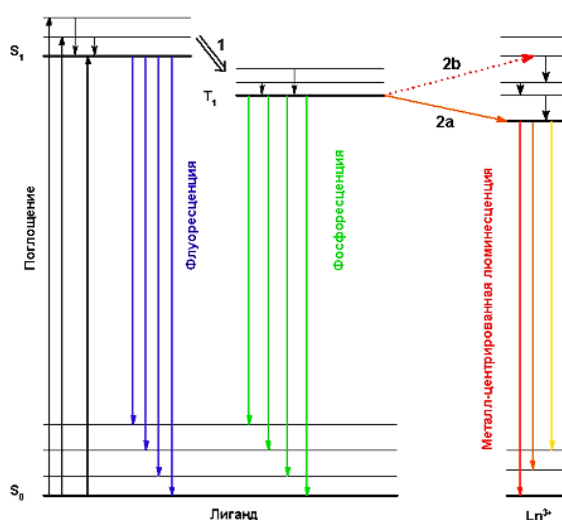


Рис. 1.17. Диаграмма Яблонского-Кросби:

- S_0 – основной синглетный уровень;
- S_1 – нижний возбужденный синглетный уровень;
- 1 – безызлучательная интеркомбинационная конверсия;
- T_1 – первое возбужденное триплетное состояние;
- 2a – передача энергии на резонансный уровень;
- 2b – передача энергии на нерезонансный уровень;
- Ln^{3+} – ион лантаноида.

Достоинства органических светодиодов на основе ионов лантаноидов даёт им преимущество, однако они имеют ряд недостатков, над которыми будут трудиться новые группы учёных в ближайшем будущем. Одна из трудностей заключается в плохих пленкообразующих свойствах низкомолекулярных координационных соединений лантаноидов. Другими проблемами являются низкая эффективность

электролюминесценции и плохая устойчивость редкоземельных комплексов.

Кидо с коллегами [156] были первыми кто использовал лантаноидный комплекс $[Tb(acac)_3]$ в качестве материала *n*-типа в органических светодиодах. Позднее они представили красный органический светодиод на основе металлорганического комплекса европия (III) [157]. Электролюминесцентная ячейка состояла из 2-трет-бутилфенил-5-бифенил-1,3,4-оксадиазол (PDB) в качестве слоя *n*-типа и поли(метилфенилсилана) (PMPS) в качестве слоя *p*-типа, легированного $[Eu(tta)_3]$. Максимум люминесценции был при $0,3 \text{ кд/м}^2$ при 18 В. Замена $[Eu(tta)_3]$ комплексом $[Eu(dbm)_3(phen)]$, увеличило яркость до 460 кд/м^2 [158].

Наиболее популярным ионом для включения в органические светодиоды является ион европия (III). Уникальные люминесцентные свойства иона Eu^{3+} (рис. 1.18) делают его притягательным объектом для использования не только в качестве основы для создания эффективных люминесцентных материалов, но и в качестве зонда, позволяющего исследовать структуру и пути передачи энергии в координационных соединениях [159].

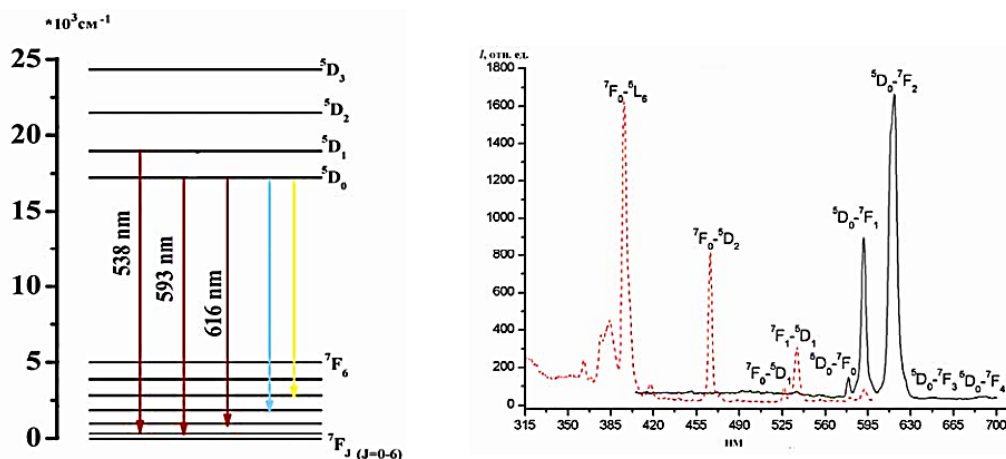


Рис.1.18. Энергетическая схема уровней и спектры возбуждения и эмиссии иона Eu^{3+} в органической матрице [160].

Резонансным является уровень 5D_0 , энергия которого составляет порядка 17300 см^{-1} [161]. В спектре люминесценции переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (при 590 нм) обусловлен только магнитно-дипольными взаимодействиями, и вероятность испускания для этого перехода является константой ($14,65 \text{ с}^{-1}$). Мультиплетность же зависит от симметрии кристаллического

поля, и поэтому анализ числа компонентов данной линии дает важную информацию о структуре лигандного окружения. Напротив, переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (при 611 - 615 нм) является гиперчувствительным, и его структура и интенсивность подвержена сильным изменениям в зависимости от поля лигандов.

Обзор органических люминофоров на основе Eu-комплексов β -дикетонатов представлен в [157]. Большинство электролюминесцентных комплексов европия (III) имеют в качестве дикетонатного лиганда дибензоилметанат (dbm) или тойоилтрифторацетонат (tta).

Хунг [162] спроектировал ОСИД, излучающий белый свет и состоящий из $[Dy(acac)_3(phen)]$ в качестве *n*-слоя и поли(*N*-винилкарбазола) (PVК) в качестве *p*-слоя. Белое излучение было получено суперпозицией полосы желтого излучения (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ переход $\lambda=580$ нм) и синей полосы излучения (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ переход $\lambda=480$ нм). Было обнаружено, что белое излучение не зависит от подводимого напряжения. Кидо [163] сделал белый светодиод, объединив в эмиссионном слое $[Eu(dbm)_3(phen)]$ для красного излучения $[Tb(dbm)_3(phen)]$ для зеленого и TPD (является также проводником *p*- типа) для синего излучения. Джао [164] получил белый цвет на слое содержащем $[Eu_xTb_{1-x}(acac)_3(phen)]$. Пуо с коллегами [165] разработали белый ОСИД на совмещении $[Eu(tta)_3(phen)]$, $[Tb(acac)_3(Cl-phen)]$ и TPD, где Cl-phen - хлорзамещенная фенантролиновая группа.

Люминесценцию в инфракрасном диапазоне можно получить на Yb, Nd и Er-центрированных комплексах [166-169].

В современном мире жидкокристаллические (ЖК) дисплеи используются повсеместно, в качестве экранов телевизоров, компьютеров, телефонов, калькуляторов и т.д. ЖК-дисплеи имеют низкое энергопотребление, и они плоские (в отличие от мониторов с электронно-лучевой трубкой), но они также имеют несколько недостатков, а именно ограниченный угол обзора и низкую яркость. Относительно недавно была предложена перспективная концепция создания люминесцентного ЖК-дисплея, который являлся бы эмиссионным, так же, как и электронно-лучевая трубка. Люминесцентные металл-органические комплексы лантаноидов, в том числе комплексы β -дикетонатов, могут играть важную

роль в развитии этого типа дисплея.

Первым исследователем, изучившим люминесцирующие молекулы в нематическом жидком кристалле был Ларраби в 1973-1976г-х [170,171]. Принцип действия состоял в том, что люминесцентные молекулы возбуждались с помощью УФ-источника, а излучение контролировалось электрическим полем, выравниванием жидкого кристалла. Однако позднее работы по исследованию люминесцентных ЖК замедлились ввиду того, что качество обычных ЖК дисплеев по своим характеристикам полностью удовлетворяло потребности промышленности. Лишь в конце 90-х годов прошлого столетия исследователи вернулись к теме люминесцентных жидких кристаллов. УФ-светодиоды для подсветки ЖК-дисплеев имеют низкий вес, тонкие, без ртути и бесшумные. Работы, выполненные в исследовательской лаборатории Philips, описывают использование комплексов β -дикетонатов с лантанидами, нанесенными на лист полимера, и возбуждаемых УФ-светодиодами [172,173].

1.8. Координационные соединения свинца

Свинец является наиболее распространенным из тяжелых элементов, его главный галенит PbS. Однако, свинец в настоящее время признан ядом [174,175], он действует путем комплексообразования с оксогруппами в ферментах, затрагивая практически все стадии процесса синтеза крови и метаболизма. Типичными симптомами отравления свинцом являются колики, анемия, головные боли, судороги, хронический нефрит почек, повреждение головного мозга и расстройства центральной нервной системы.

Из-за вредности свинца и его соединений в течение долгого времени велись работы по исследованию механизмов взаимодействия свинца с органическими веществами [176]. Ниже рассматриваются всевозможные координационные соединения свинца.

Координационное число два. Это соединения, которые имеют только две «реальные» идентифицируемые ковалентные связи. Они содержат свинец только в его двухвалентном состоянии Pb (II).

Координационное число три. В этих производных атом свинца снова обнаруживается только в степени окисления +2. Свинец такого типа присутствует в комплексе $(NPr_4)[Pb(PhS)_3]$ [177]. Три атома S образуют

основание - тригональную пирамиду, вершина которой занята атомом Pb(II).

Координационное число четыре. В этих соединениях может присутствовать, как Pb(II), так и Pb(IV). Производные со свинцом (II) содержат дополнительные легирующие атомы, которые могут быть достаточно близко, чтобы взаимодействовать с атомом свинца (например, Pb(fod)₂) [178]. Ясно, что если учитывать эти дополнительные взаимодействия, координационный номер будет выше четырех, и, кроме того, координационная единица станет частью полимерной цепи. Отмечается, что получение аллильных и арильных производных из исходных материалов Pb (II) всегда приводит к металлоорганическим соединениям Pb (IV).

Также существуют соединения свинца с координационными числами пять, шесть, семь, восемь, девять и выше, в которых свинец может присутствовать в двух- и четырехвалентном состояниях, как и в случае с координационным числом четыре.

Все выше рассмотренные соединения являются мономерными. На ряду с ними существуют ди-, три-, тетра- и многомерные, в которых два, три, четыре и больше, соответственно, атомов свинца связаны между собой прямой связью Pb – Pb.

Свинец образует комплексы и с типичными лигандами, применяемыми в ОСИД-технологии, так в [179,180] были синтезированы комплексы свинца с различными β-дикетонами, 1,10-фенантролином и бипиридинами.

1.9. Выводы из обзора литературы

1. 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.

2. ГМ получают золь-гель методом, интеркаляцией, темплатным синтезом, гидротермальным синтезом и расплавной технологией.

3. 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 $\text{PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$. Из последних систем надо отметить наиболее легкоплавкие составы: 62 PbO - 26 B_2O_3 - 12 SiO_2 и 55 PbO - 30 B_2O_3 - 5 ZnO - 10 SiO_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.

5. 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.

6. 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 .

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Используемые реактивы и материалы

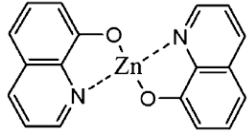
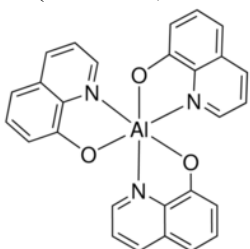
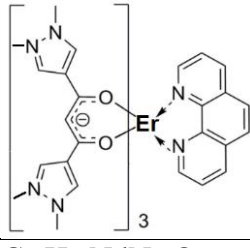
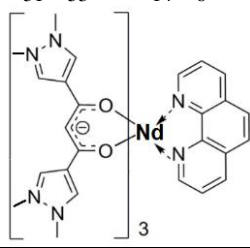
В работе для синтеза стекол и ГМ были использованы высокочистые неорганические реактивы, органические металлокомплексы и отдельные органические лиганды (табл. 2.1) и материалы (табл. 2.2).

Таблица 2.1 – Используемые реактивы

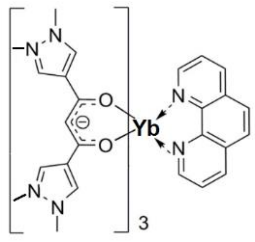
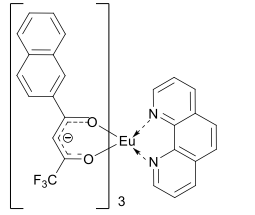
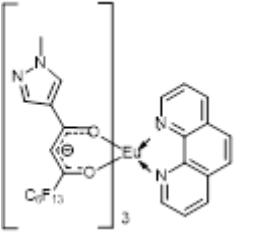
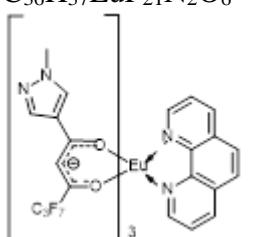
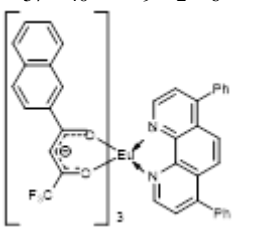
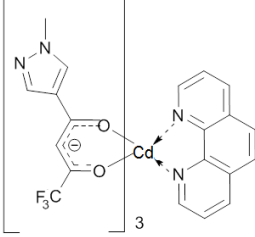
Формула	Обозначение	Название	Назначение	Характеристика
Неорганические реактивы				
PbF ₂	PbF ₂	Фторид свинца	Неорганическая матрица	ОСЧ 7-3 ТУ 6-09-2037-72
B ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Оксид бора	Неорганическая матрица	ОСЧ 12-3 ТУ 6-09-3558-79
EuF ₃	EuF ₃	Фторид европия	Неорганический активатор	ОСЧ
PbO	PbO	Оксид свинца	Неорганическая матрица	ОСЧ ТУ 6-09-2128-77
SiO ₂	SiO ₂	Оксид кремния	Неорганическая матрица	ОСЧ 7-5 ТУ 6-09-4574-85 Кремний (4) оксид для волоконной оптики
ZnO	ZnO	Оксид цинка	Неорганическая матрица	ОСЧ 14-2 ТУ 6-09-2175-72
C	граф.	графит	Восстановительный агент	-
8-оксихиноляты¹				
Li(C ₉ H ₄ ON) 	Liq	8-оксихинолят лития	Органический люминофор	99,9991 ²
Na(C ₉ H ₄ ON)	Naq	8-оксихинолят натрия	Органический люминофор	99,9990
K(C ₉ H ₄ ON)	Kq	8-оксихинолят калия	Органический люминофор	99,9386
Rb(C ₉ H ₄ ON)	Rbq	8-оксихинолят рубидия	Органический люминофор	99,9663

¹ Автор выражает благодарность сотруднику кафедры химии и технологии кристаллов Аккузиной А.А. за синтез люминофоров оксихинолинового ряда.

² Автор выражает благодарность сотруднику кафедры химии и технологии к.х.н. Е.Н. Можевитиной за исследование примесной чистоты люминофоров методом ИСП-МС.

Формула	Обозначение	Название	Назначение	Характеристика
$Cs(C_9H_4ON)$	Csq	8-оксихинолят цезия	Органический люминофор	99,9974
$Mg(C_9H_4ON)_2$	Mgq ₂	два-(8-оксихинолят) магния	Органический люминофор	—
$Sr(C_9H_4ON)_2$	Srq ₂	два(8-оксихинолят) стронция	Органический люминофор	99,9979
$Ba(C_9H_4ON)_2$	Baq ₂	два-(8-оксихинолят) бария	Органический люминофор	99,9757
$Zn(C_9H_4ON)_2$ 	Znq ₂	Два-(8-оксихинолят) цинка	Органический люминофор	99,9501
$Al(C_9H_4ON)_3$ 	Alq ₃	три-(8-оксихинолят) алюминия	Органический люминофор	99,9959
$Ga(C_9H_4ON)_3$	Gaq ₃	три-(8-оксихинолят) галлия	Органический люминофор	99,9621
$In(C_9H_4ON)_3$	Inq ₃	три-(8-оксихинолят) индия	Органический люминофор	99,9929
$Sc(C_9H_4ON)_3$	Scq ₃	три-(8-оксихинолят) скандия	Органический люминофор	-
β-дикетонаты³				
$C_{51}H_{53}ErN_{14}O_6$ 	Er(L) ₃ Phen	трис(1,3-бис(1,3-диметил-1Н-пиразол-4-ил)пропан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) эрбий (III)	Органический люминофор	
$C_{51}H_{53}NdN_{14}O_6$ 	Nd(L) ₃ Phen	трис(1,3-бис(1,3-диметил-1Н-пиразол-4-ил)пропан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) неодим (III)	Органический люминофор	

³ Автор выражает благодарность сотруднику ФИАН им. П.Н. Лебева д.х.н. И.В. Тайдакову за синтез люминофоров β-дикетонного ряда и лигандов (Phen, Puy и HNTA).

Формула	Обозначение	Название	Назначение	Характеристика
$C_{51}H_{53}YbN_{14}O_6$ 	Yb(L) ₃ Phen	трис(1,3-бис(1,3-диметил-1Н-пиразол-4-ил)пропан-дионато-(1,10-фенантролин) иттербий (III))	Органический люминофор	
$C_{54}H_{32}EuF_9N_2O_6$ 	Eu(NTA) ₃ (Phen)	три(4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил)бутан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) европий (III))	Органический люминофор	
$C_{54}H_{37}EuF_{39}N_2O_6$ 	Eu(C ₆ F ₁₃ Pyr) ₃ (Phen)	4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-тридекафторо-1-(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)нонан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) европий (III))	Органический люминофор	
$C_{36}H_{37}EuF_{21}N_2O_6$ 	Eu(C ₃ F ₇ Pyr) ₃ (Phen)	4,4,5,5,6,6,6-гептафторо-1-(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)гексан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) европий (III))	Органический люминофор	
$C_{57}H_{40}EuF_9N_2O_6$ 	Eu(NTA) ₃ (Bath)	три(4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил)бутан-1,3-дионато-(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) европий (III))	Органический люминофор	
$C_{54}H_{32}GdF_9N_2O_6$ 	Gd(Pyr) ₃ (Phen)	три(4,4,4-трифторо-(1Н-пиразол-4-ил)нонан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) гадолиний (III))	Органический люминофор	

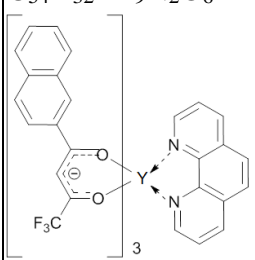
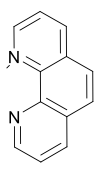
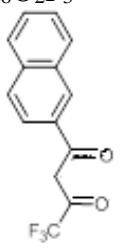
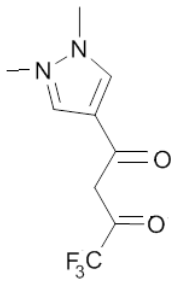
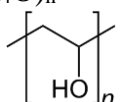
Формула	Обозначение	Название	Назначение	Характеристика
$C_{54}H_{32}YF_9N_2O_6$ 	Y(NTA) ₃ (Phen)	три(4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) иттрий (III))	Органический люминофор	
Отдельные лиганды				
$C_{12}H_8N_2$ 	Phen	1,10-фенантролин	Лиганд	-
$C_{14}H_8O_2F_3$ 	HNTA	4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дион	Лиганд	-
$C_9H_9O_2F_3$ 	Pyr	4,4,4-трифторо-1H-пиразол-4-ил-гексан-1,3-дион	Лиганд	-
Прочие органические соединения				
$(C_2H_4O)_n$ 	ПВС	Поливинилосый спирт		

Таблица 2.2 – Используемые материалы

№ п/п	Название материала	Марка	ГОСТ или ТУ	Свойства
1	Термопара	Термопара хромель-алюмель (ТХА)	ГОСТ 6616-94	Диапазон измерения при длительном измерении - 200...+1000°C
2	Тигли корундовые 5 мл 30 мл	-	ГОСТ 9147-80	Изготовлены из вакуумплотного керамического материала КВПТ с нулевой открытой пористостью на основе оксида алюминия. (содержание Al ₂ O ₃ 99.7%). Изготовитель – ОАО «Подольскогнеупор» Тигель 1 Конический Объем тигля 30 мл, размеры 46×25×40 мм. толщина стенки 2 мм Тигель 2 Конический Объем тигля 5 мл, размеры 25×14×20 мм, толщина стенки 1,5 мм
3	Тигли платиновые			Материал – платина. Объем тигля 30 мл.
4	Стальная форма	-	-	Форма цилиндрическая, размер формы Ø100 мм, высота 60 мм, поверхность полированная.
5	Дюралевая форма	-	-	Форма с горизонтальным каналом Ø5 мм, для отливки образцов под дилатометрический анализ
6	Мешалка	-	-	В виде петли из платиновой проволоки Ø 0,4 мм.
7	Пропиленовые бюксы			Объем 100 мл, цилиндрические, Ø35 высота 30 мм, толщина стенки 1,5 мм
8	Грипперы (пакеты с замком)			Размеры 40×60 мм
9	Стеклоуглеродные тигли			Конические Объем тигля 200 мл, размеры 60×30×55 мм, толщина стенки 1,5 мм
10	Графитовая ткань			Максимальная температура, обычная среда: 450 °C Максимальная температура, вакуум: до 2200 °C Толщина: 1.5 мм

2.2. Используемое оборудование

2.2.1 Печь для варки стекла и синтеза ГМ

Муфельная печь ПМ-12 предназначена для проведения высокотемпературной обработки металлов, керамики, реактивов и прочих материалов, ее характеристика представлены в табл. 2.3. Печь снабжена ПИД регулятором температуры.

Таблица 2.3 – Технические характеристики печи ПМ-12

Характеристики	Значения
Диапазон регулируемых температур внутри муфеля, °С	до 1250
Терморегулирование	авт. с погрешностью $\pm 0,5\%$
Объем рабочей камеры, л	8,0
Максимальная потребляемая мощность, кВт	4,0
Потребляемая мощность в режиме поддержания температуры 1000 °С, кВт	1,0
Напряжение питания, В/Гц	220/50
Габаритные размеры, мм	470x 500x 600
Тип термопары	ТХА
Точность поддержания температуры, %	3
Материал нагревательного провода	KANTHAL
Масса, кг	53

Печь снабжена микропроцессорным регулятором температуры РТ-1200. Печь выходила на стабильный режим за 1 – 2 часа в зависимости от необходимой температуры.

2.2.2 Печь для отжига и термообработки стекол и ГМ

Для отжига стекол и вторичной термообработки образцов использовалась печь сопротивления из фехрала, включающая силовой блок СБ25М3 и регулятор температуры ТЕРМОДАТ-14Е5.

2.2.3 Прочее оборудование

Для взвешивания шихты и образцов использовали электронные весы Explorer Ohaus. Для измерения размеров образцов использовали штангенциркуль по ГОСТ 166-80.

Обработку поверхности производили в лаборатории кафедры ХТК на станке («Станок для огранки камней» Т-080.00.00 НПФ «Тогран»), снабжённом двигателем, вращающим вал, на который надевается планшайба. Процесс осуществлялся с водой – с использованием планшайб с зернистостью 60/40 и 40/28 для сокращения времени шлифовки и улучшения качества поверхности.

На том же станке проводили полировку образцов на оловянной планшайбе без воды.

Качество поверхности оценивали визуально. Толщина образцов в среднем составила от 0,8 до 3 мм.

2.3 Методы исследования

2.3.1. Дилатометрический анализ

Температуру стеклования и КТР (коэффициент термического расширения) определяли на основании измерений, проведённых на кварцевом дилатометре Ботвинкина (чувствительность $\sim 10^{-6}$ м). Метод основан на большой разнице расширения стекла и плавленого кварца. Цена деления измерительной головки 0,002 мм, число делений 100, один оборот стрелки индикатора соответствует перемещению на 0,2 мм, предел измерения 2 мм. Скорость нагревания 8-10°С/мин. Диапазон измерений 20-400°С. Для измерений изготавливали столбики стекла $\varnothing 5$ мм, длиной 45-55 мм. Измерения проводили не менее 5 раз на каждом образце, образцов номинально одинакового состава изготавливали не менее 3.

2.3.2 Дифференциально-термический и гравиметрический анализ

Дифференциально-термический (ДТА) и гравиметрический анализ (ТГА) были проведены на дериватографе МОМ Q-1500 D с использованием платиновых тиглей, со скоростью нагрева 10°С/мин на воздухе. Анализ был проведен в ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, автор выражает благодарность с.н.с. к.х.н. Кузнецову С.В.

2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия

Электронная микроскопия (ЭМ) является одним из наиболее применяемых методов характеризующих морфологию материалов на нанометровом и даже атомном масштабе.

Для исследования в СЭМ на образцы напыляли токопроводящий слой углерода. Элементный анализ образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе модели Tescan VEGA3-LMU с термокатодом из гексаборида лантана, оборудованным детектором для энергодисперсионной спектроскопии (EDS Oxford Instruments X-MAX-50). Для сбора и обработки данных использовалось программное обеспечение AZTec. Все измерения проводились при комнатной температуре. Для каждого образца были измерены не менее 5 точек, в некоторых случаях выполнялось картирование по нескольким элементам. Кроме информации о составе важную информацию о качестве стекла и ГМ несут СЭМ-изображения, по наличию контрастных областей можно сделать вывод о расслаивании стекла, ликвации и наличии свилей. Съёмку проводили при ускоряющем напряжении 25кВ.

2.3.4 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ – РФА – в данной работе использовали для идентификации состава фаз, выделяющихся при кристаллизации стекломатриц и ГМ.

Рентгенограммы снимали на дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS Ltd.) с излучением CuK_α ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2Θ 10-70°, при шаге сканирования 0.01° и экспозиции 2 с/шаг. Обработка экспериментальных данных и интерпретация фазового состава исследуемых образцов производится с помощью электронного каталога PCPDFWIN; база JCPDS-ICDD, и программного пакета EVA, а расчет параметров с помощью TOPAS (v.4.2).

2.3.5 Измерение показателя преломления

Большинство используемых в работе стеклянных матриц и ГМ на их основе имеют показатель преломления больше 1,8, поэтому их показатель преломления измеряли методом Лодочкикова [181] с помощью

микроскопа МИН-8. Пластинку исследуемого образца с плоскопараллельными полированными поверхностями закрепляли на стекле с нанесенной горизонтальной риской, причем боковая грань исследуемого образца была перпендикулярна нанесенной риске. Стекло помещали на столик Лодочникова, и, поворачивая столик вокруг горизонтальной оси, меняли угол падения лучей на пластинку, при этом наблюдали и измеряли смещение тени от риски. Показатель преломления рассчитывали по формуле Лодочникова:

$$n^2 = \left(\frac{d \sin \alpha \cdot \cos \alpha}{d \sin \alpha - l} \right)^2 + \sin^2 \alpha, \quad (1)$$

где d – толщина образца;

l – величина смещения тени от риски;

α – угол наклона.

Для определения дисперсии показателя преломления измерения проводили с тремя светофильтрами: красным (619 нм), желтым (582 нм) и синим (488 нм) линий спектра. Измерение без светофильтра соответствует максимуму лампы микроскопа ~540 нм.

Погрешность измерений составила $\pm 0,01$.

2.3.6 Измерение микротвердости

Микротвердость стекол определяют, вдавливая алмазную пирамиду Виккерса с квадратным основанием и углом между гранями, равным 136° , при различных нагрузках (в данном случае под нагрузкой от 25 до 100 г). На поверхности образца в результате этого образуются квадратные микроотпечатки, размер которых зависит от величины нагрузки и твердости образца. Длину диагонали микроотпечатка измеряют при помощи микроскопа.

Величину микротвердости подсчитывали по формуле:

$$H = \frac{P}{F}, \text{ кг/мм}^2, \quad (2)$$

где P -нагрузка,

F -боковая поверхность пирамиды отпечатка.

Если выразить P в граммах, а F -в микронах, то формула примет вид:

$$H = \frac{1854P}{L^2}, \text{ г/мм}^2 \quad (3).$$

Значение твердости всего образца является средним арифметическим из результатов пяти измерений микротвердости. Микротвердость определяли микротвердомером ПМТ-3.

2.3.7 Спектры поглощения в УФ, видимой и ИК-областях, расчет ширины энергетической щели

Оптическое поглощение один из наиболее продуктивных методов исследования зонной структуры и энергетической щели как кристаллических, так и аморфных материалов. Измерение коэффициента оптического поглощения, в частности вблизи края фундаментального поглощения, является стандартным методом исследования оптически индуцированных электронных переходов.

Спектры пропускания стёкол и ГМ измеряли на спектрофотометре UNICO 2800 (UV/VIS) (с диапазоном длин волн 190-1100 нм с шагом 1) и на спектрофотометре VARIAN Cary 5000 (UV/VIS/IR) (с диапазоном 200 – 5000 нм с шагом 1 нм при комнатной температуре. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластинки толщиной 1,2 – 3 мм.

Для определения ширины оптической энергетической щели (запрещенной зоны) использовали оценочный метод [181]:

$$E_g = \frac{1241}{\lambda_{кр}}, \quad (4)$$

где E_g – ширина запрещённой зоны, эВ;

$\lambda_{кр}$ – коротковолновый край поглощения, нм,

и более точный закон Тауца для прямых разрешенных переходов [183-184]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \cdot \sqrt{h\nu - E_g}, \quad (5)$$

где α - коэффициент поглощения материала, см⁻¹;

$h\nu$ - энергия кванта света, эВ;

α_0 - коэффициент, который можно считать независимым от $h\nu$.

Этот закон хорошо выполняется, если распределения плотности состояний в делокализованных состояниях описываются простым параболическим законом. Для определения E_g в этом случае спектр пропускания перестраивают в координатах Тауца и проводят касательные к графикам, E_g определяют по отсечке на шкале энергий.

2.3.8. Спектры и кинетика затухания фотолюминесценции ГМ

Измерения фотолюминесценции (ФЛ) проводили при комнатной температуре. При регистрации спектров люминесценции геометрию съемки выбирали такой, чтобы уменьшить искажение спектра из-за влияния эффекта перепоглощения. При этом угол между направлением луча возбуждающего излучения, падающего на образец, и направления регистрируемой люминесценции выбирали близким к 180° .

Спектры ФЛ регистрировали с помощью:

- спектрофлуориметра Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon) с двойной монохроматизацией как возбуждающего, так и эмиссионного излучений в диапазоне длин волн 400-700 нм с шагом 0,1 или 1 нм;
- спектрометра QE65000 (Ocean Optics, USA) с диапазоном съемки спектра от 782 до 939,9 нм, с шагом 1 нм;
- спектрометра NIR Quest 512 (Ocean Optics, USA) с диапазоном съемки спектра от 898 до 1731 нм, с шагом 1,5-3 нм.

Возбуждение люминесценции осуществлялось лампой Xenon 450W Ushio UXL-450S/O из которой с помощью монохроматора вырезалась нужная длина волны возбуждения, подбираемая под каждое измерение или диодом с длиной волны 377 нм. Для возбуждения РЗЭ использовался также лазерный диод 785 нм. Спектры возбуждения люминесценции снимались на длине волны максимума люминесценции соответствующего ГМ, используя перестройку длины волны от лампы Xenon 450W Ushio UXL-450S/O с помощью монохроматора.

Разложение спектров ФЛ на элементарные компоненты выполняли с помощью программного обеспечения OriginPro 8 SR4, используя алгоритм Nonlinear Curve Fit/Spectroscopy/GaussAmp, количество компонент и параметры каждый раз подбирали вручную.

Кинетику затухания ФЛ изучали при возбуждении импульсным диодным лазером ($\lambda = 377$ нм, $\Delta\tau = 1,5$ нс) или импульсной лампой Flashtube FX-1102 (Perkin Elmer) на спектрофлуориметре Fluorolog FL3-22. Затухание люминесценции измеряли на длинах волн 490 – 500 нм в зависимости от спектра ФЛ соответствующего материала. Обработку результатов и построение кинетик затухания проводили с использованием

программного обеспечения OriginPro 8 SR4, используя Fit Exponential алгоритм (ExpDecay2).

Автор выражает благодарность за помощь в спектрально-люминесцентных измерениях сотруднику кафедры химии и технологии кристаллов Хомякову А.В.

2.3.9 Расчет координат цветности

Расчет координат цветности осуществлялся с помощью макроса, в который были записаны координаты кривых сложения с углом отражения 5° (рис. 2.1) [185] и формулы пересчета спектра люминесценции в диапазоне 400-700 нм [186]. Затем точки наносились на треугольник цветности.

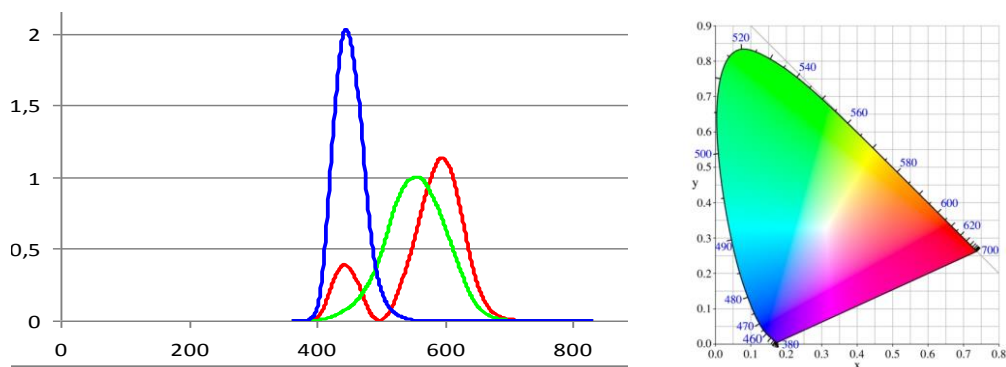


Рис.2.1. Кривые сложения rgb (слева) и треугольник цветности (справа) [186]

2.4. Методики синтеза

2.4.1. Методики синтеза стекломатриц

Шихту для стекол с массой навески 40 - 50 г смешивали в полипропиленовых бюксах. Затем пересыпали в корундовые или платиновые тигли, закрывали крышкой и помещали в предварительно нагретую печь. Синтез осуществлялся при температурах 850-950°C, в течении 20-25 мин. Затем расплав отливали в форму для получения пластин либо столбиков.

Перед обработкой поверхности стекла отжигали при температурах ниже T_g (на 20-30°C) для снятия термических напряжений. ГМ обрабатывали без предварительного отжига, чтобы не внести искажения в спектральные свойства.

2.4.2. Методика синтеза ГМ в стеклоуглеродном тигле (M1)

Гибридные материалы синтезировались путем проведения высокотемпературной гетерофазной реакции в стеклоуглеродных тиглях (рис.2.2).

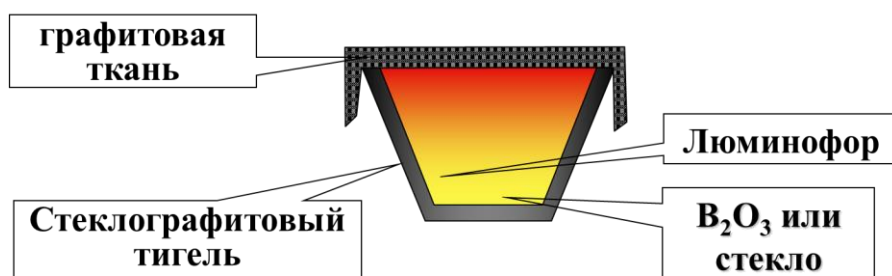


Рис. 2.2 Схема синтеза ГМ (M1)

Кристаллический металлоорганический комплекс (навеска порошка люминофора 0,05 - 0,1 г) смешивали с предварительно синтезированным и растолченным в порошок стеклом или стеклообразным оксидом бора и проплавливали при температурах 300 - 350°C в течение 2 - 5 минут. Образцы ГМ получали быстрым охлаждением расплава или вытягиванием толстых нитей.

Так как стекломатрицы при таких условиях не успевали проплавиться, то для стекломатриц применяли либо высокие температуры

и короткое время (900°C, 2 мин, корундовый тигель), либо низкие температуры и длительное время (500°C, 30 мин).

Полученные образцы имели маленькие размеры (до 1 см), пузыри и включения по краям. Данная методика синтеза далее обозначается аббревиатурой М1.

2.4.3. Методика синтеза гибридных материалов в корундовом тигле (М2)

Заранее синтезированное стекло - матрицу (5 - 6 г) расплавляли при температуре ~ 800°C в муфельной печи ПМ-12М1 (в течение 5 минут) в корундовом тигле, затем расплав охлаждали до ~ 600°C (при этом контролировали, чтобы не происходило преждевременное затвердевание состава), помещали в тигель с расплавом навеску порошка люминофора (0,005 - 0,01 г) при этом интенсивно перемешивали в течение 10-30 секунд, выливали расплав в стальную форму, таким образом, получая ГМ (рис. 2.3).

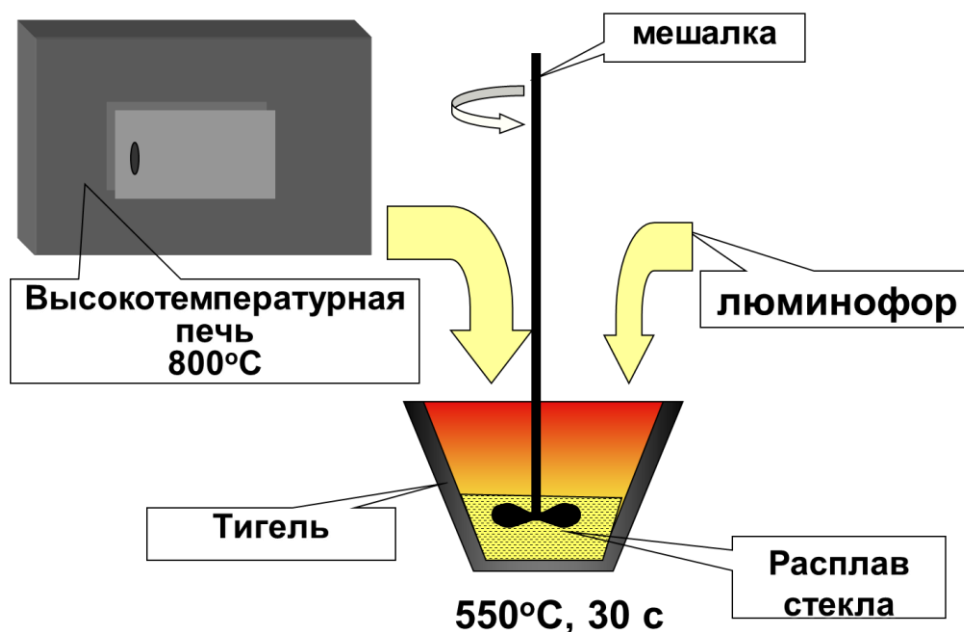


Рис. 2.3. Схема синтеза ГМ (М2)

Такая методика позволяла получать качественные стекловидные ГМ. Данная методика в диссертационной работе обозначена аббревиатурой М2.

2.4.4. Методика проверки устойчивости ГМ

ГМ проверялись на устойчивость к следующим факторам среды:

1. Длительная выдержка в нормальных условиях. Проверялась стабильность сформированных материалов и их устойчивость к влажности воздуха. Образцы ГМ в открытых полипропиленовых бюксах выдерживались в течение 3 или 6 месяцев при температурах 18-25°C, влажности воздуха 60-70% .
2. Выдержка при УФ-облучении. Проверялась устойчивость к УФ-облучению. Образцы ГМ в открытых полипропиленовых бюксах выдерживались в течение 24 или 72 часа при н.у. и облучении УФ-лампой (с фильтрами 365 и 254 нм, 2x6 Вт, VL-6.LC, Vilber Lourmat).
3. Нагрев до температур ниже температур стеклования матриц. Проверялась термическая устойчивость ГМ. Образцы ГМ корундовых тиглях помещались в печь отжига, нагревались до 200°C и выдерживались при этой температуре 4 часа, затем медленно охлаждались до комнатной температуры.
4. Нагрев до температур выше температур стеклования матриц. Проверялась устойчивость ГМ к кристаллизации стекломатрицы. Образцы ГМ корундовых тиглях помещались в печь отжига, нагревались до 350°C и выдерживались при этой температуре 2 часа, затем медленно охлаждались до комнатной температуры.

2.4.5. Методика лазерной обработки ГМ

ГМ были модифицированы фемтосекундным лазером Pharos SP (длина волны 1030 нм, минимальная длительность импульса 180 фс, частота повторения импульсов до 1000 кГц, максимальная средняя мощность до 6 Вт). Лазерный луч фокусировался объективом на ~ 200 мкм от верхней поверхности образца ГМ. Образец ГМ помещали на моторизованную ступень Aerotech ABL1000,двигающуюся в плоскости, перпендикулярной фокусированному лазерному лучу.

Массивы точек были записаны при условиях: 0,65 NA для фокусировки лазерного луча, длительности импульса 600 фс, скорости повторения импульсов $f = 100$ кГц, значения энергии варьировались от 10 до 200 нДж (шаг 10 нДж), поляризация лазерного луча 0°, 45°, 90° (по направлению к метке, указывающей энергию). Наборы линий были

вписаны при условиях: $0,45 \text{ NA}$ для фокусировки лазерного луча, длительности импульса 180 фс , частоты повторения импульсов $f = 200 \text{ кГц}$, скорости лазерного сканирования $v = 100 \text{ мкм/с}$. Каждый набор состоит из четырех линий (дорожек), расстояние между линиями и наборами составляло соответственно 3 и 70 мкм . Поляризация лазерного луча была параллельна направлению направления линий, значения энергии варьировались от 40 до 400 нДж (шаг 40 нДж) [187].

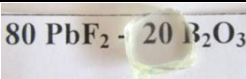



Наблюдение за областями, модифицированными лазером, проводилось оптическим микроскопом Olympus VX61. Профиль показателя преломления для записанных лазером дорожек измеряли с использованием метода количественной фазовой микроскопии (QPM) с помощью оптического микроскопа Olympus VX61 с узкополосным интерференционным фильтром 503 нм (полуполоска = 10 нм) и монохромной 14-битной камерой (QImaging, Retiga 3000). Для расчета фазовых изображений лазерных композиций с использованием специализированного программного обеспечения (QPm by Iatia Ltd.) был сделан Z-стек изображений с микроскопом с ярким полем на этапе 2 мкм .

3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКЛЯННЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Синтез легкоплавких стеклянных матриц

Составы стекол (табл. 3.1) и условия их синтеза были выбраны на основе анализа литературных данных в пункте 1.4.1.

Таблица 3.1 – Условия варки стеклянных матриц

Состав шихты, мол. %	$T_{\text{варки}}, ^\circ\text{C}$ $\pm 10^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{варки}}, \text{МИН}$ $\pm 1 \text{ МИН}$	Материал тигля	Фото
80 PbF ₂ - 20 B ₂ O ₃	950	20	Al ₂ O ₃	
62 PbO - 26 B ₂ O ₃ - 12 SiO ₂	900	20	Al ₂ O ₃	
62 PbO - 26 B ₂ O ₃ - 12 SiO ₂	900	20	Pt	
62 PbF ₂ - 26 B ₂ O ₃ - 12 SiO ₂	900	20	Al ₂ O ₃	
55 PbO - 30 B ₂ O ₃ - 5 ZnO - 10 SiO ₂	900	20	Al ₂ O ₃	
55 PbF ₂ - 30 B ₂ O ₃ - 5 ZnO - 10 SiO ₂	900	20	Al ₂ O ₃	

Все расплавы обладают малой вязкостью, полученные стекла прозрачные, чистые, не склонные к растрескиванию, содержащие PbO – окрашены в желтоватый цвет. Такой цвет вызван восстановлением свинца, и характерен для многосвинцовых стекол. Стекла, сваренные в платиновом тигле, имели более выраженный желтый цвет. Для получения ГМ, такой цвет не очень хорош, т.к. фотовозбуждение проводится в области 377 нм, что оказывается в области поглощения матриц. Таким образом, возможна плохая передача возбуждения на органические лиганды ГМ, однако в матрице, синтезированной в корундовом тигле, этот эффект должен быть ниже. В дальнейшем Pt-тигель не использовался.

3.2. Характеристические температуры и КТР матричного стекла

Температуры стеклования и плавления определяют дифференциально-термическим методом (ДТА) (рис.3.1), температуру размягчения и КТР - дилатометрическим методом (рис.3.2).

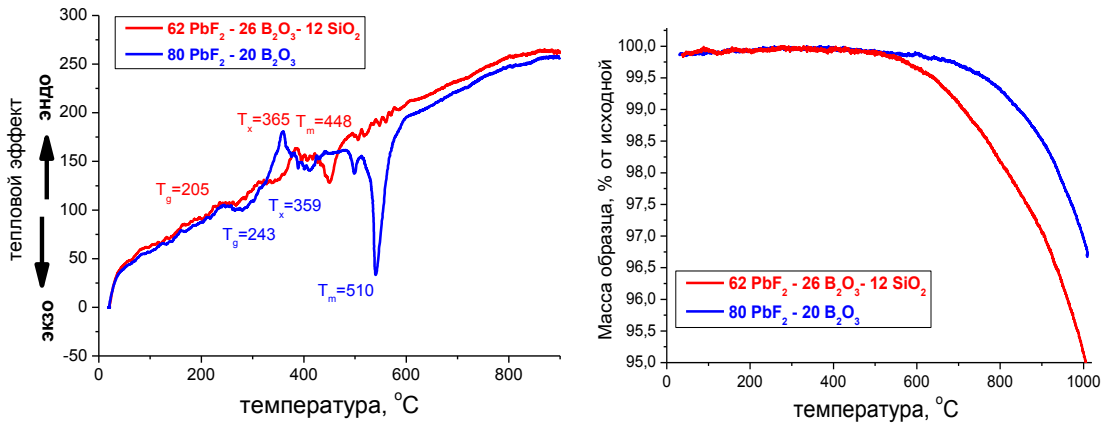


Рис. 3.1. Дериватограмма стекол (слева) и график улетучивания расплава (ТГ) (справа)

Температура плавления стекла состава $62 \text{ PbF}_2 - 26 \text{ B}_2\text{O}_3 - 12 \text{ SiO}_2$ меньше, чем для состава $80 \text{ PbF}_2 - 20 \text{ B}_2\text{O}_3$, также $62 \text{ PbF}_2 - 26 \text{ B}_2\text{O}_3 - 12 \text{ SiO}_2$ стекло менее склонно к кристаллизации, что видно по гораздо меньшему пику кристаллизации. Однако заметное улетучивание начинается в этом стекле при температуре 530°C , тогда как в стекле $80 \text{ PbF}_2 - 20 \text{ B}_2\text{O}_3$ при 620°C .

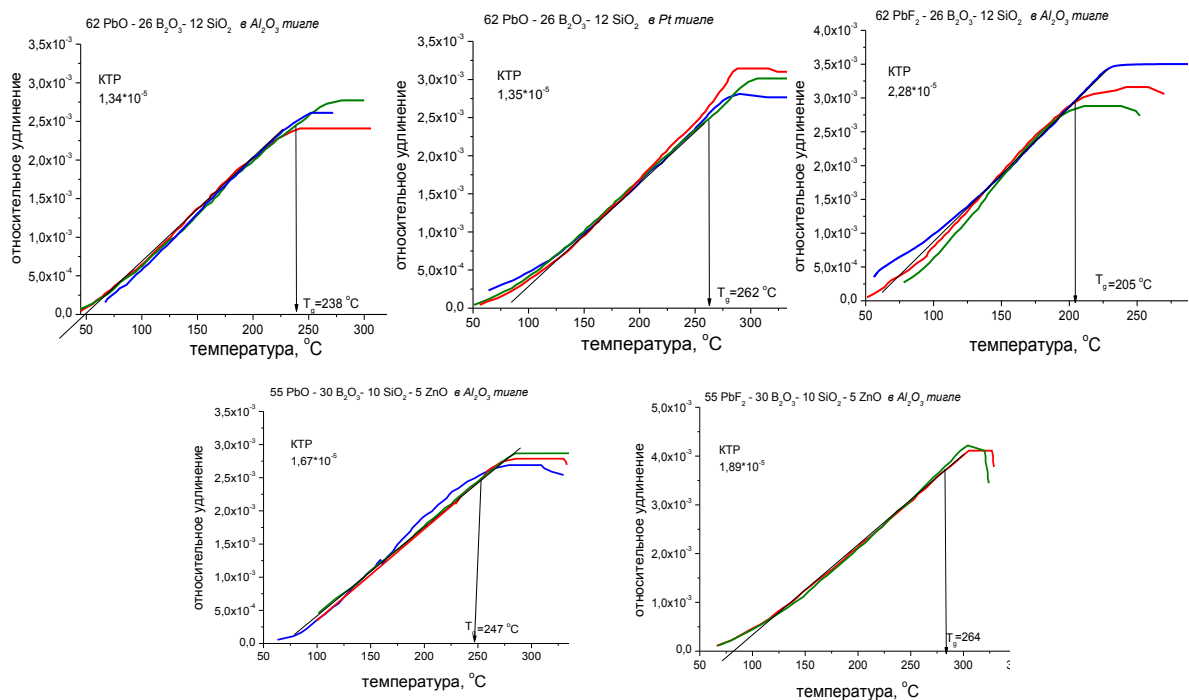


Рис. 3.2. Кривые температурного расширения стекол

Результаты исследования приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Характеристические температуры и КТР стекломатриц

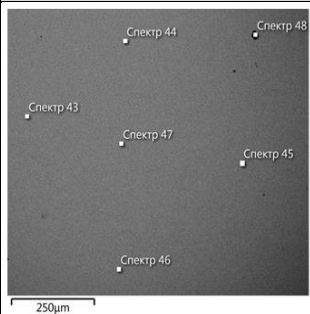
Состав шихты, мол.%	Характеристические температуры, °С, ±5			КТР, 10 ⁵ , К ⁻¹ , ±0,1
	Стеклования, T _g	Размягчения, T _f	Плавления, T _m	
80 PbF ₂ - 20 B ₂ O ₃	243	292	510	1,75
62 PbO - 26 B ₂ O ₃ – 12 SiO ₂	238	285	484	1,34
62 PbO - 26 B ₂ O ₃ - 12 SiO ₂ в Pt-тигле	262	305	484	1,35
62 PbF ₂ - 26 B ₂ O ₃ - 12 SiO ₂	205	249	448	2,28
55 PbO-30 B ₂ O ₃ -5 ZnO -10 SiO ₂	247	310	480	1,67
55 PbF ₂ -30 B ₂ O ₃ -5 ZnO -10 SiO ₂	264	294	468	1,89

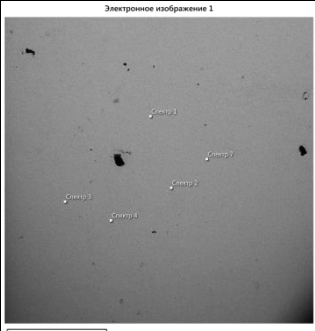
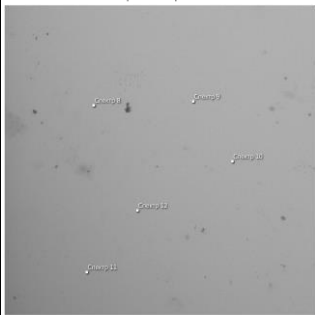
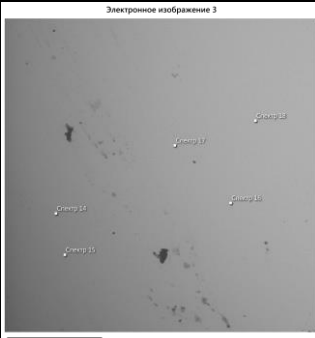
Температуры плавления и размягчения снижаются с заменой PbO на PbF₂, а КТР – растет.

3.3. Реальный состав стекол

Состав стекол (табл. 3.3) определялся с целью выяснения степени диспропорционирования компонентов в процессе варки. Стекла содержат летучие компоненты – PbF₂, B₂O₃, к тому же в процессе синтеза могут образовываться еще более летучие соединения – BF₃ и SiF₄.

Таблица 3.3 – Составы стекломатриц по элементному анализу

Состав шихты, мол. %	СЭМ-изображение	Элементный состав, ат. %			Пересчет на компоненты шихты	Примечание
		Элементы	По шихте	По анализу		
80PbF ₂ 20B ₂ O ₃		Pb	24	24 ±0,27	68 PbF ₂ 5 PbO 11 B ₂ O ₃ 8 Al ₂ O ₃	Материал однородный, без включений и расслаивания. Улетучивается в основном BF ₃ . Al входит в количестве 5 ат. %
		F	47	45 ±0,35		
		B	12	7,86 ±0,55		
		O	18	19 ±0,38		
		Al	-	5 ±0,18		

Состав шихты, мол. %	СЭМ-изображение	Элементный состав, ат. %			Пересчет на компоненты шихты	Примечание
		Элементы	По шихте	По анализу		
62 PbF ₂ - 26 B ₂ O ₃ - 12 SiO ₂	 <p>Электронное изображение 1</p>	Pb	17,61	23,31 ±0,46	52PbF ₂ - 20PbO- 12B ₂ O ₃ - 9SiO ₂ – 6 Al ₂ O ₃	Материал однородный, без включений и расслаивания. Улетучиваются в основном SiF ₄ и BF ₃ . Al входит в количестве 4 ат. %
		F	35,23	33,31 ±0,78		
		B	14,77	7,84 ±1,07		
		Si	3,41	3,00 ±0,06		
		O	28,98	28,39 ±0,44		
		Al	-	4,17 ±0,10		
55PbF ₂ - 30B ₂ O ₃ - 5ZnO- 10SiO ₂	 <p>Электронное изображение 2</p>	Pb	15,49	20,78 ±0,27	33PbF ₂ - 30PbO – 12B ₂ O ₃ - 5ZnO – 8SiO ₂ – 12 Al ₂ O ₃	Материал однородный, без включений и расслаивания. Улетучиваются в основном SiF ₄ и BF ₃ . Al входит в количестве 8 ат. %
		F	30,99	22,07 ±0,35		
		B	16,90	7,86 ±0,55		
		Si	2,82	2,55 ±0,13		
		Zn	1,41	1,61 ±0,08		
		O	32,39	37,16 ±0,38		
		Al	-	7,97 ±0,18		
		55PbO- 30B ₂ O ₃ - 5ZnO- 10SiO ₂	 <p>Электронное изображение 3</p>	Pb		
B	20,00			15,74 ±0,23		
Si	3,33			3,72 ±0,08		
Zn	1,67			2,22 ±0,06		
O	56,67			53,12 ±0,93		
Al	-			2,28 ±0,09		

Расплавы стекол, содержащие фторид свинца, более подвержены улетучиванию и изменению состава, чем содержащие оксид. Улетучивание

приводит к относительному уменьшению содержания в этих стеклах не только фтора, но и бора, и кремния, что свидетельствует о механизме улетучивания с образованием BF_3 и SiF_4 . Однако, даже в этом случае в стекле сохраняется более 70% F. В стеклах без фторидов улетучивается только B_2O_3 . Фторид-содержащие расплавы более агрессивны к материалу тигля и растворяют его, в результате чего стекла обогащаются оксидом алюминия в концентрациях до 12 мол.%.

3.4. Оптические свойства матричных стекол и ширина энергетической щели

Все исследованные свинцовосодержащие стекла обладают высоким показателем преломления (табл. 3.4).

Таблица 3.4 – Показатели преломления матричных стекол

Состав шихты, мол.%	Показатель преломления, $\pm 0,01$			
	n_F , $\lambda=488$ нм	$\lambda=$ 540 нм	n_D , $\lambda=582$ нм	$\lambda=$ 619 нм
80 $\text{PbF}_2 - 20 \text{B}_2\text{O}_3$	1,98	1,97	1,96	1,95
62 $\text{PbO} - 26 \text{B}_2\text{O}_3 - 12 \text{SiO}_2$ в Pt тигле	-	2,11	2,09	2,07
62 $\text{PbO} - 26 \text{B}_2\text{O}_3 - 12 \text{SiO}_2$	2,08	2,05	2,01	2,00
62 $\text{PbF}_2 - 26 \text{B}_2\text{O}_3 - 12 \text{SiO}_2$	1,95	1,94	1,93	1,92
55 $\text{PbO} - 30 \text{B}_2\text{O}_3 - 5 \text{ZnO} - 10 \text{SiO}_2$	2,19	2,17	2,16	2,14
55 $\text{PbF}_2 - 30 \text{B}_2\text{O}_3 - 5 \text{ZnO} - 10 \text{SiO}_2$	2,04	2,02	2,02	2,01

Оцененная дисперсия показателя преломления стекол высока, что так же характерно для стекол с большим содержанием свинца. Замена PbO на PbF_2 снижает как показатель преломления, так и дисперсию.

Анализ спектров пропускания (рис.3.3) показал, что край фундаментального поглощения стекол на основе оксида свинца лежит в области более 400 нм, что приводит к желтой окраске стекол, стекла на основе фторида свинца бесцветны, край поглощения в них около 350 нм. На спектрах нет каких-то явных полос поглощения в диапазоне до 2500 нм.

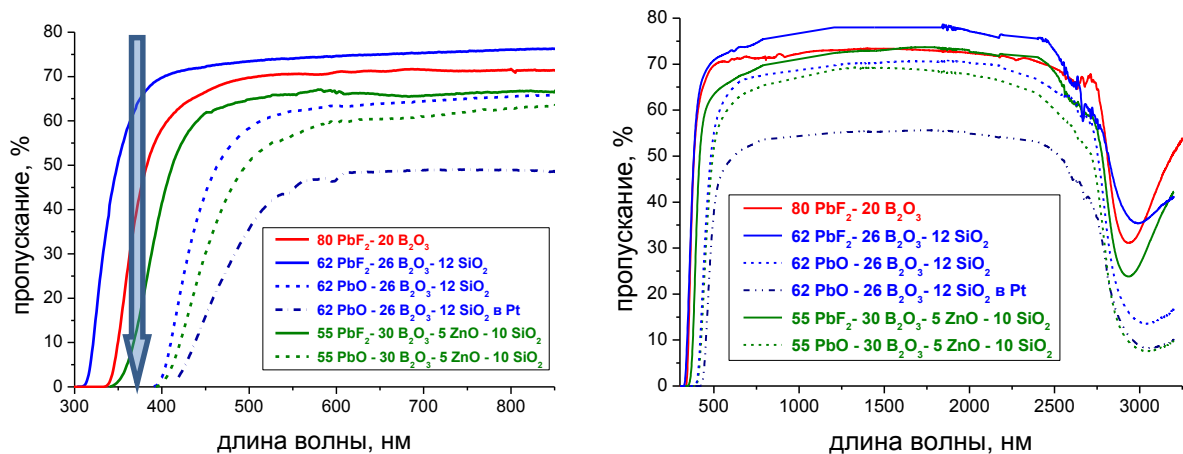


Рис. 3.3. Спектры пропускания стеклянных матриц. Толщина образцов 3 мм. Стрелка показывает длину волны возбуждения ФЛ (377 нм).

Передача возбуждения люминесценции с диода с длиной волны 377 нм на органический компонент ГМ в окрашенных желтых стеклах практически невозможна из-за поглощения энергии матрицей. Таким образом, для получения фотолюминесцентных ГМ подходят только матрицы составов $80 \text{ PbF}_2 - 20 \text{ B}_2\text{O}_3$, $62 \text{ PbF}_2 - 26 \text{ B}_2\text{O}_3 - 12 \text{ SiO}_2$ и $55 \text{ PbF}_2 - 30 \text{ B}_2\text{O}_3 - 5 \text{ ZnO} - 10 \text{ SiO}_2$.

Небольшие полосы поглощения в области 2600-2700 нм связаны с поглощением паров воды. Широкая полоса в области 2950 нм (3400 см^{-1}) связана с поглощением ОН- групп [188], но может налагаться, по некоторым данным, на поглощение на колебаниях структурной группировки боратной матрицы $[\text{BO}_3][\text{BO}_4]$ [189]. Во фтороборатных стеклах полоса изначально меньше и уже, что может быть связано с уменьшением содержания гидроксигрупп в результате улетучивания при взаимодействии с фторидами, а также с меньшей вязкостью фтороборатных расплавов, что способствует улетучиванию паров воды.

Максимальное пропускание в видимой части спектра составляет около 73 %, такое небольшое пропускание чистых, прозрачных стекол связано с большими потерями на отражение (френелевскими потерями), возникающими из-за большого показателя преломления [190]. Оценка френелевских потерь для стекла $80 \text{ PbF}_2 - 20 \text{ B}_2\text{O}_3$ при $\lambda=500 \text{ нм}$, при падении волны по нормали и двух поверхностей составляет:

$$R = 2 \cdot \left| \frac{n_2 - n_1}{n_1 + n_2} \right|^2 \cdot 100\% = 2 \cdot \left| \frac{1,98 - 1}{1 + 1,98} \right|^2 \cdot 100\% = 22\%$$

Таким образом, за вычетом потерь на отражение пропускание стёкол составит 93-95%.

Энергетическая щель была рассчитана двумя способами: оценочным методом и методом Тауца. Данные для расчета по методу Тауца представлены на рис. 3.4.

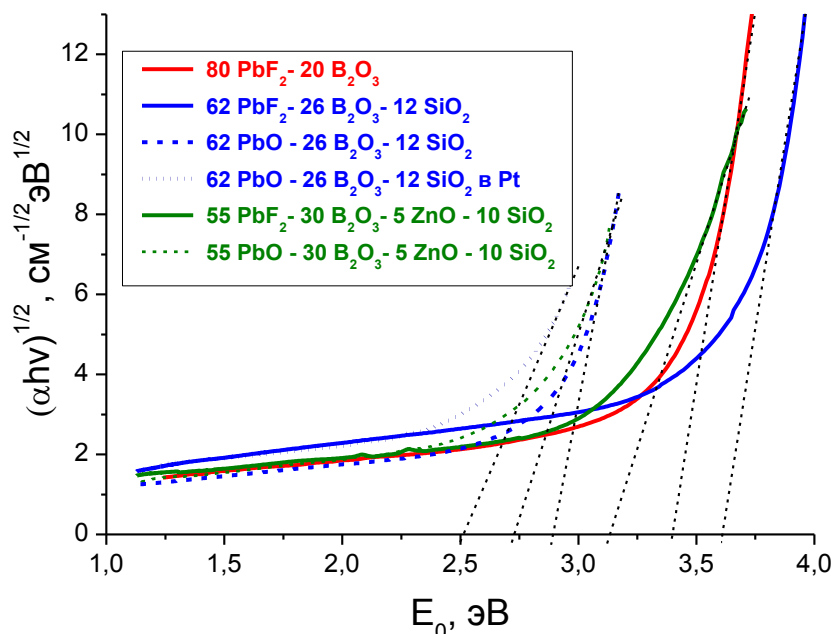


Рис. 3.4. Построение в координатах Тауца для определения оптической запрещенной зоны стеклянных матриц

Полученные разными методами значения E_g хорошо согласуются (отклонения составляет не более 0,04 эВ или 10 отн.%) (табл. 3.5).

Таблица 3.5 – Энергетическая щель стеклянных матриц

Состав шихты, мол.%	Край пропускания, нм, ± 1	Энергетическая щель, E_g , эВ, $\pm 0,05$	
		оценочный метод	метод Тауца
80 PbF ₂ - 20 B ₂ O ₃	366	3,39	3,40
62 PbO - 26 B ₂ O ₃ - 12 SiO ₂	431	2,88	2,89
62 PbO - 26 B ₂ O ₃ - 12 SiO ₂ в Pt-тигле	478	2,59	2,51
62 PbF ₂ - 26 B ₂ O ₃ - 12 SiO ₂	337	3,67	3,63
55 PbO - 30 B ₂ O ₃ - 5 ZnO - 10 SiO ₂	450	2,76	2,73
55 PbF ₂ - 30 B ₂ O ₃ - 5 ZnO - 10 SiO ₂	391	3,17	3,14

Для того чтобы полностью исключить наложение спектрально-люминесцентных свойств матрицы на свойства полученных на её основе ГМ была проведена оценка собственной люминесценции матричных стёкол. При возбуждении 377 нм не было обнаружено никаких полос люминесценции в диапазоне от 400 до 1700 нм.

3.5. Механические свойства матричных стекол

Микротвердости стеклянных матриц были измерены в широком диапазоне нагрузок (рис. 3.5; табл. 3.6).

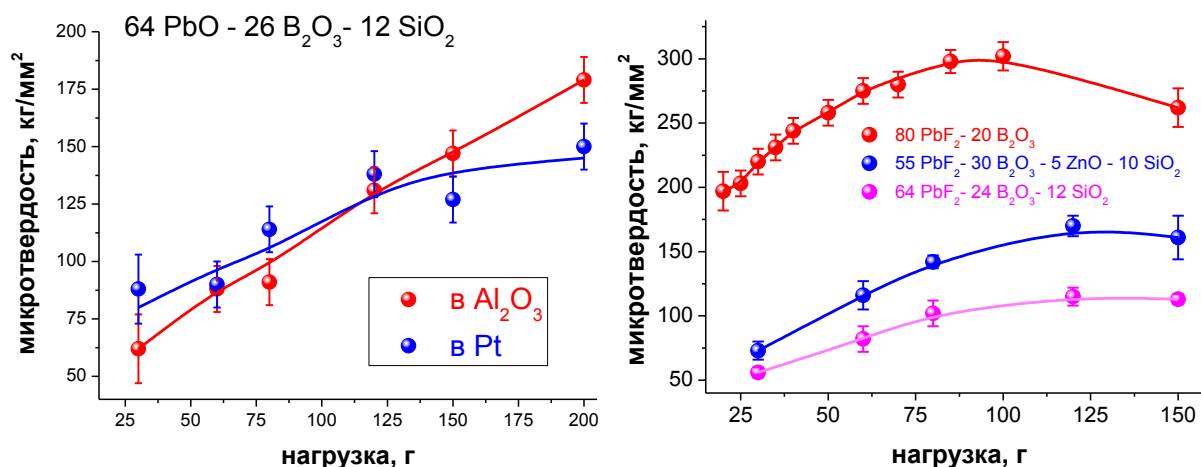


Рис. 3.5. Микротвердости стекол: слева - состава 62 PbO – 26 B₂O₃ – 12 SiO₂, сваренного в платиновом и корундовом тиглях; справа – составов, содержащих PbF₂

В диапазоне нагрузок до 150 г трещин при индентировании не наблюдается.

Таблица 3.6 – Микротвердости стекломатриц

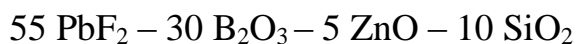
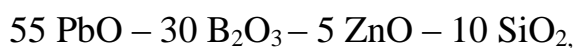
Состав	Средняя микротвердость, кг/мм ² , ±10
80 PbF ₂ – 20 B ₂ O ₃	223
62 PbO - 26 B ₂ O ₃ - 12 SiO ₂ в Pt тигле	116
62 PbO - 26 B ₂ O ₃ - 12 SiO ₂	120
62 PbF ₂ - 26 B ₂ O ₃ - 12 SiO ₂	94
55 PbO - 30 B ₂ O ₃ - 5 ZnO -10 SiO ₂	145
55 PbF ₂ - 30 B ₂ O ₃ - 5 ZnO -10 SiO ₂	132

Средняя микротвердость стекломатриц составила от 2 до 4 по шкале Мооса. С заменой PbO на PbF₂ микротвердость снижается.

3.6. Заключение по главе 3

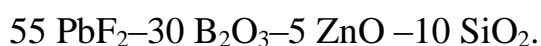
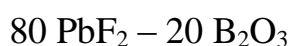
1. Для оценки пригодности в качестве стеклянных матриц для синтеза ГМ легкоплавких стекол были синтезированы стекла следующих составов:

- 80 PbF₂ – 20 B₂O₃
- 62 PbO – 26 B₂O₃ – 12 SiO₂
- 62 PbF₂ – 26 B₂O₃ – 12 SiO₂



2. Для всех исследованных составов определены характеристические температуры, КТР, температура начала активного 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 КТР, повышению агрессивности расплава, увеличению ширины энергетической щели.

3. По совокупности оптических, механических и термодинамических свойств для синтеза объемных ГМ из исследованных составов подходят оксофторидные стекломатрицы:



4. ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ β-ДИКЕТОНОВЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

4.1. Получение ГМ на основе комплексов Eu^{4+}

В качестве металлоорганических люминофоров в первых опытах мы использовали β-дикетонные комплексы Eu , которые являются популярными люминофорами красного цвета свечения благодаря высокой интенсивности и узкому спектру, все линии которого сосредоточены в красной области [191,192].

Гибридные материалы синтезировали по методике М1 (см. раздел 2.4.2). Кристаллический металлоорганический комплекс $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$ смешивали с осушенным и неосушенным оксидом бора и стекломатрицей состава $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ и проплавливали при температурах 300 - 350°C в течение 2 - 5 минут. Образцы получали быстрым охлаждением расплава или вытягиванием толстых нитей. Синтезированный гибридный материал представлял собой прозрачные стекловидные пластины или нити с видимыми включениями и пузырями, которые отторгались к краям образца.

В качестве образца для сравнения синтезировали стекло, активированное ионами Eu^{3+} в форме неорганического фторида в концентрации 1 мол.% – $79\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{EuF}_3$ – по такой же методике, как и матрицу $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$. Спектрально-люминесцентные свойства синтезированных материалов полученных при различных условиях представлены в табл. 4.1.

⁴ О. Petrova, I. Taydakov, M. Anurova, A. Akkuzina, R. Avetisov, A. Khomyakov, E. Mozhevitina, I. Avetissov. Luminescent hybrid materials based on europium organic complex and borate glasses. // Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, vol. 429, pp. 213–218.

Таблица 4.1 – Условия синтеза и свойства гибридных материалов

№	Соединение	Условия синтеза		Длина волны максимума люминесценции, нм	Внешний вид
		Температура, °С	Время, мин		
1	Eu(NTA) ₃ (Phen)	-	-	611	Желтый порошок
2	79PbF ₂ -20B ₂ O ₃ -1EuF ₃	-	-	612	Бесцветное стекло
3	Проплавленный В ₂ O ₃ + Eu(NTA) ₃ (Phen)	350	5	611	Бесцветное стекло
4	Непроплавленный В ₂ O ₃ + Eu(NTA) ₃ (Phen)	300	5	611	Бесцветное стекло с тёмными включениями
5	80PbF ₂ -20B ₂ O ₃ + Eu(NTA) ₃ (Phen)	450	2	480	Бесцветное стекло

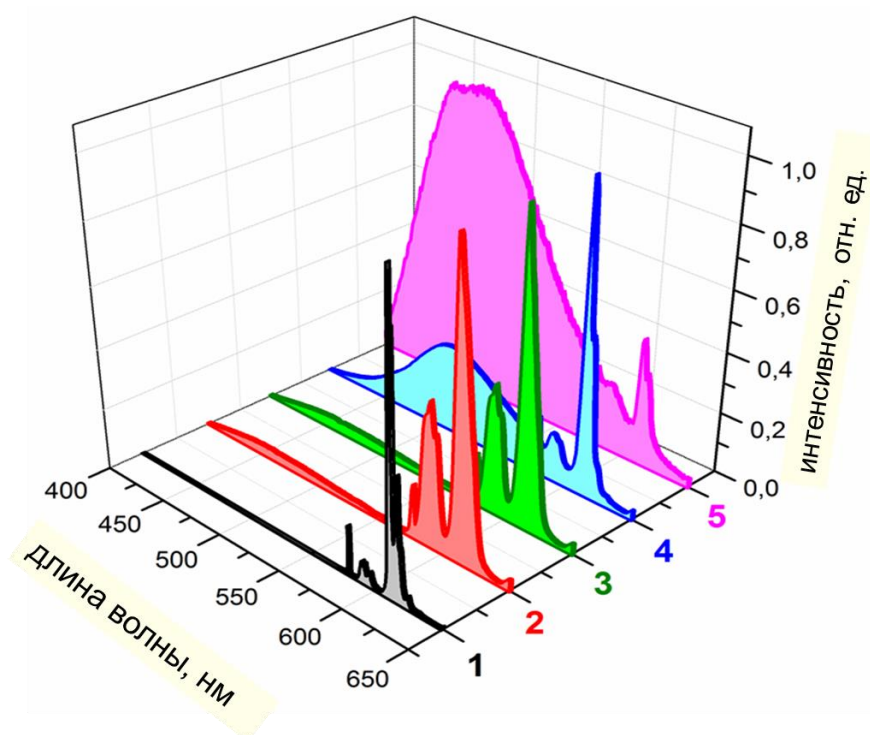


Рис. 4.1. Спектр люминесценции исходного люминофора Eu(NTA)₃(Phen) (1), 79PbF₂-20B₂O₃-1EuF₃ стекла (2), и ГМ (3-5), (цифры соответствуют номерам образцов в таблице 4.1)

Сравнение спектров ФЛ исходного люминофора Eu(NTA)₃(Phen) (рис. 4.1, линия 1), неорганического стекла, активированного Eu (рис. 4.1, линия 2) и ГМ (рис. 4.1, линии 3-5) показало, что порошок Eu(NTA)₃(Phen) обладает наиболее узкими линиями люминесценции, при этом все линии

соответствуют энергетическим переходам иона Eu^{3+} . Для стекла и ГМ линии существенно уширены, что связано с образованием нескольких близких по структуре центров свечения.

На спектре ГМ на основе проплавленного оксида бора (рис. 4.1, линия 3), практически отсутствует испускание в коротковолновой области, обусловленное флуоресценцией органического лиганда, и присутствуют полосы иона Eu^{3+} . При этом спектр близок к спектру неорганического стекла.

В материалах, полученных на основе непроплавленного оксида бора и, особенно, свинцового фтороборатного стекла наблюдается широкая полоса люминесценции в зеленой области спектра. Для ГМ на основе непроплавленного оксида бора ее максимум лежит в области 510 нм, и относительная интенсивность меньше интенсивности перехода Eu^{3+} . Наличие в непроплавленном оксиде бора значительного количества воды может препятствовать эффективному переносу энергии возбуждения от лигандов к иону Eu и приводить к собственной люминесценции лигандов [193]. Длина волны максимума этой полосы люминесценции хорошо согласуется с энергией триплетного уровня T1 в три(4,4,4-трифлюоро-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дионат-(1,10-фенантролин) европия, которая составляет 19724 см^{-1} [194]. Для ГМ на основе свинцового стекла максимум «зеленой» полосы лежит в области 480 нм и значительно превосходит линии Eu^{3+} .

Можно предположить, что в ГМ на основе свинцового стекла, которые синтезировали при более высокой температуре, происходит гетерофазная обменная реакция, которая сопровождается частичным разложением органических комплексов [37]. При этом ионы Eu^{3+} переходят в неорганическое оксифторидное окружение, что приводит к снижению интенсивности их люминесценции до 20-30 раз, а люминесценция, связанная с лигандами, оказывается более интенсивной [49]. Лиганды при этом могут связываться с компонентами стеклянной матрицы – свинцом или бором. Сродство лигандов к свинцу больше, чем к бору, а концентрация свинца в 2 раза больше, таким образом, более вероятной нам кажется образование комплексов со свинцом. В [179,180,195] описаны комплексы свинца с аналогичными лигандами, но

спектрально-люминесцентные свойства указанных соединений не исследовались.

Анализ координат цветности (рис. 4.2) полученных гибридных люминесцентных материалов на основе различных неорганических матриц показал, что происходит смещение координат цветности от красного цвета к синему.

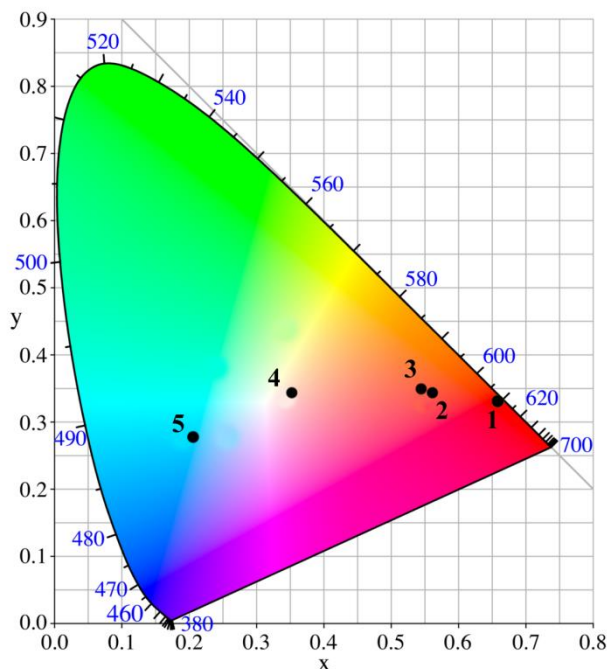


Рис. 4.2. X-Y координаты люминесцентных материалов на диаграмме цветности, (цифры соответствуют номерам образцов в таблице 4.1)

Кинетика затухания люминесценции комплекса $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$ при возбуждении $\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм близка к моноэкспоненциальной с временем жизни 185 мс (рис. 4.3 врезка), что согласуется с данными [193]. Однако при возбуждении импульсным диодным лазером с $\Delta\tau = 1.5$ нс нам удалось зафиксировать для всех исследованных материалов короткую составляющую, описываемую двумя экспонентами с временами жизни около 0,3 и 2 мкс (рис. 4.3), первая из которых согласуется с данными [192] (табл. 4.2).

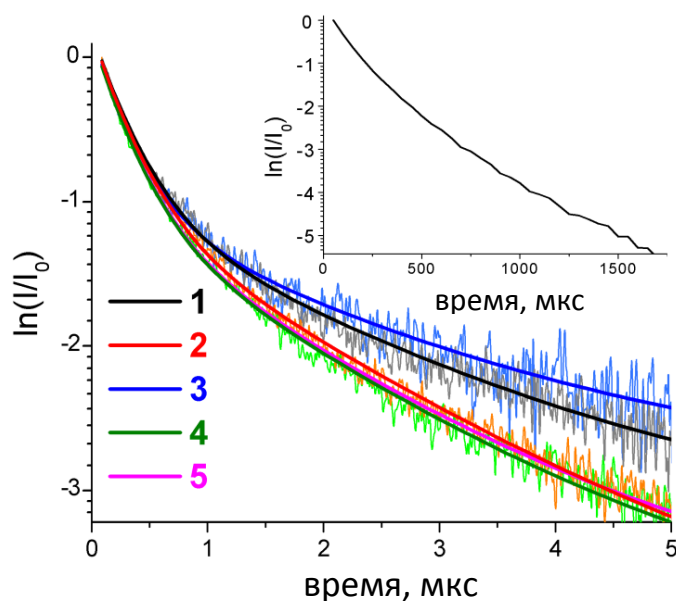


Рис. 4.3. Кинетика затухания люминесценции на длине волны 611 нм: Eu(NTA)₃(Phen) (1), стекло 79PbF₂-20B₂O₃-1EuF₃ (2) и ГМ (3–5, цифры соответствуют номерам образцов в таб.4.1), $\lambda_{\text{возб}} = 377$ нм $\Delta\tau = 1.5$ нс импульсный диодный лазер; врезка - Eu(NTA)₃(Phen) $\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм импульсная лампа.

Важную информацию о структуре центров свечения Eu³⁺ можно получить из соотношения линии 580 нм (⁵D₀→⁷F₁ магнито-дипольный переход MD, нечувствителен к окружению) по сравнению с линией 611-612 нм (⁵D₀→⁷F₂ электродипольный переход ED, сверхчувствительный к симметрии окружения) [160].

Таблица 4.2 – Спектрально-люминесцентные свойства ГМ

№	Соединение	Соотношение компонент Eu ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ / ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ (ED/MD)	Координаты цветности (CIE) X – Y	Время жизни, мс	
				τ_1	τ_2
1	Eu(NTA) ₃ (Phen)	12,8 ± 0,05	0,6613 – 0,3385	0,324 ± 0,008	2,150 ± 0,071
2	79PbF ₂ -20B ₂ O ₃ -1EuF ₃	2,1 ± 0,01	0,5498 – 0,3427	0,318 ± 0,005	1,946 ± 0,034
3	ГМ (Проплавленный B ₂ O ₃ + Eu(NTA) ₃ (Phen))	2,4 ± 0,02	0,3468 – 0,4310	0,305 ± 0,005	1,801 ± 0,033
4	ГМ (Непроплавленный B ₂ O ₃ + Eu(NTA) ₃ (Phen))	6,3 ± 0,05	0,3483 – 0,3427	0,307 ± 0,011	2,227 ± 0,106
5	ГМ (80PbF ₂ -20B ₂ O ₃ + Eu(NTA) ₃ (Phen))	1,9 ± 0,04	0,2054 – 0,2769	0,304 ± 0,005	1,792 ± 0,037

Большая величина отношения ED/MD характерна для металлокомплексных люминофоров на основе европия, т.к. ион Eu³⁺

окружен в них асимметрично разными лигандами. При этом снимается запрет с ED перехода, и интенсивность линии на 611 нм становится максимальной ($ED/MD=12,8$). При синтезе ГМ ион Eu^{3+} переходит в матрицу стекла и меняет окружение на более симметричное, что приводит к снижению интенсивности линии 611 нм. В случае с непроплавленным оксидом бора Eu^{3+} переходит в стеклянное окружение, что видно по уширению линий ФЛ. Однако большая доля воды и OH- групп в таком материале нарушает симметрию окружения иона Eu ($ED/MD=6,3$) по сравнению со стеклом ($ED/MD=2,1$) или проплавленным оксидом ($ED/MD=2,4$).

Образцы ГМ, синтезированные по методике M1 обладали плохим оптическим качеством, неравномерностью свечения и плохо поддавались обработке, поэтому были синтезированы ГМ по методике M2 со стекломатрицей $80PbF_2-20B_2O_3$ и различными Eu-комплексами. Провести синтез по методике M2 с оксидом бора не удалось из-за его большой вязкости: расплав не удавалось перемешать и отлить в форму.

Были получены ГМ на основе 4-х Eu-комплексов:

1 - $Eu(C_6F_{13}Pyr)_3(Phen)$;

2 - $Eu(C_3F_7Pyr)_3(Phen)$;

3 - $Eu(NTA)_3(Bath)$;

4 - $Eu(NTA)_3(Phen)$.

Для доказательства равномерности распределения люминофора в матрице была проведена СЭМ-съемка образцов и энергодисперсионный анализ с картированием по нескольким элементам (O, Al, Pb и Eu) (рис. 4.4).

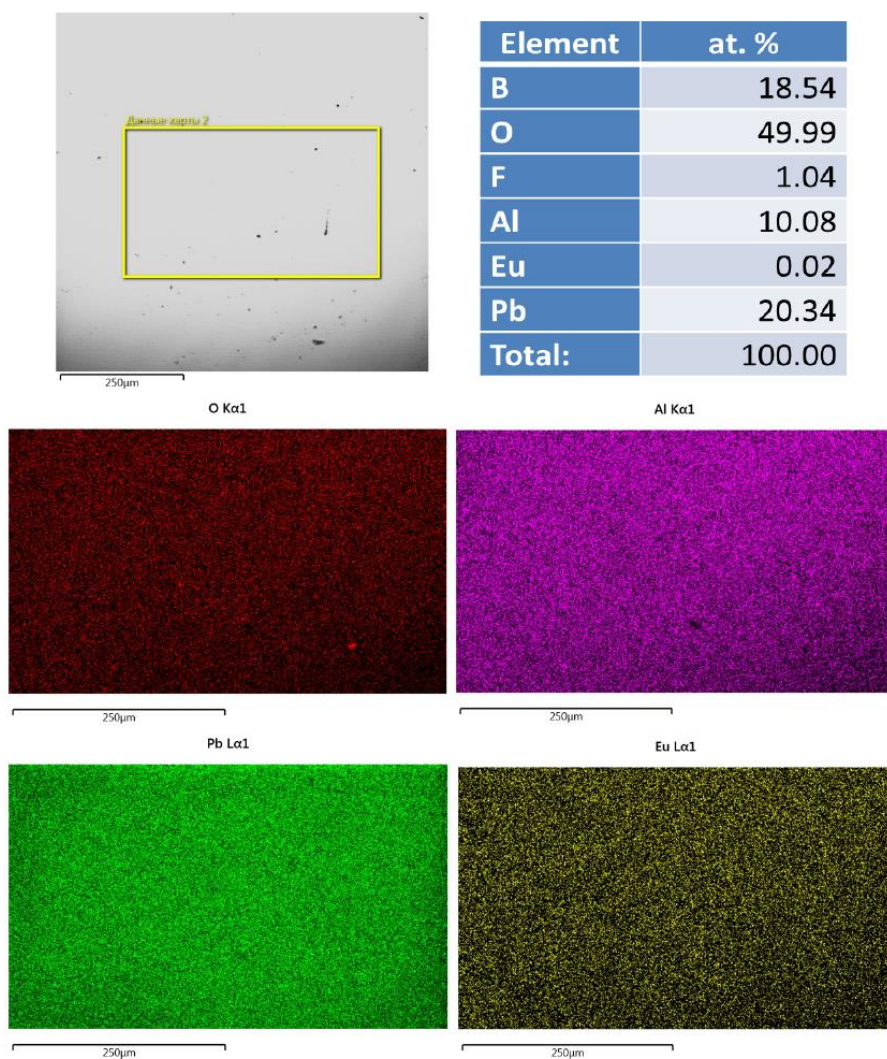


Рис. 4.4. СЭМ-изображение и картирование по элементам ГМ ($80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{+Eu(NTA)}_3\text{(Phen)}$).

Из изображений видно, что образец однороден, без областей разного контраста и включений, элементы, в том числе и Eu, распределены равномерно.

Спектры ФЛ ГМ на основе различных люминофоров (рис. 4.5) отличаются: для ГМ на основе фтор-замещенных люминофоров с пиразольной группой (линия 1 - $\text{Eu}(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Pyr})_3(\text{Phen})$ и линия 2 - $\text{Eu}(\text{C}_3\text{F}_7\text{Pyr})_3(\text{Phen})$) появляется широкая полоса в коротковолновой области, но она менее интенсивная, чем линии Eu^{3+} , а для люминофоров с нафтильной группой интенсивность «зеленой» полосы значительно превосходит линии Eu^{3+} . Мы связываем это с большей термоустойчивостью фтор-замещенных пиразольных комплексов.

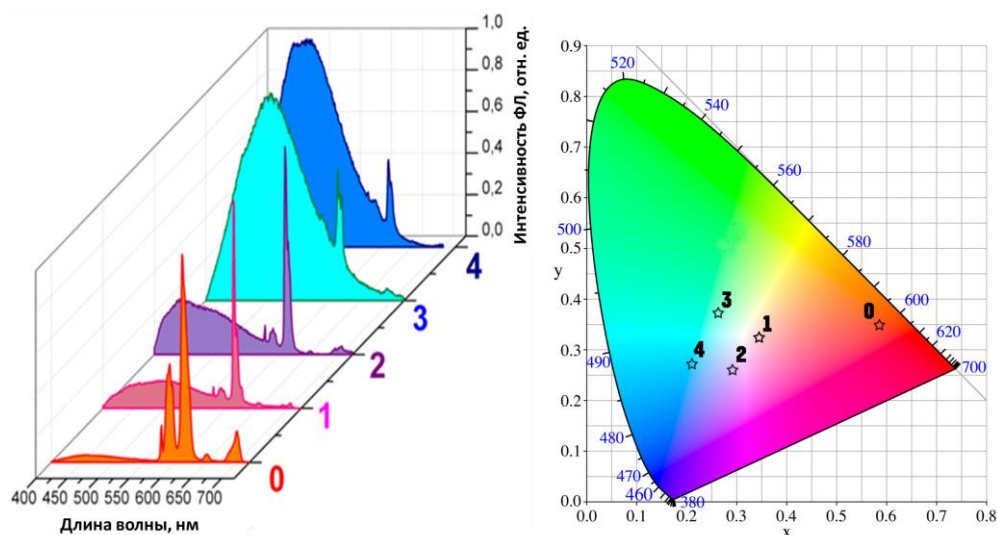


Рис. 4.5. ГМ на основе матрицы $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ и различных Eu-комплексов: спектры ФЛ (слева). Координаты цветности (справа). Цифры соответствуют номерам образцов в табл.4.3.

Полученные гибридные материалы с различными люминофорами (рис. 4.5 справа, табл. 4.3), тоже показали широкий набор цветов свечения, в том числе и близкий к белому цвету (ГМ ($80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ + $\text{Eu}(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Pyr})_3(\text{Phen})$)).

Таблица 4.3 – Характеристики люминесцентных материалов

№	Соединение	Соотношение компонент Eu ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ / ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (ED/MD)	Ширина линии ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ на полувысоте, нм	Длина волны максимума люминесценции, нм	Координаты цветности (CIE) X – Y
0	$79\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{EuF}_3$	$2,1 \pm 0,01$	11,5	612	0,5498 – 0,3427
1	ГМ ($80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ + $\text{Eu}(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Pyr})_3(\text{Phen})$)	$10,2 \pm 0,05$	3,6	611	0,3476 – 0,3272
	Люминофор $\text{Eu}(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Pyr})_3(\text{Phen})$	$20,1 \pm 0,05$	9,1	611	0,6598 – 0,3297
2	ГМ ($80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ + $\text{Eu}(\text{C}_3\text{F}_7\text{Pyr})_3(\text{Phen})$)	$8,3 \pm 0,02$	7,0	611	0,2938 – 0,2630
	Люминофор $\text{Eu}(\text{C}_3\text{F}_7\text{Pyr})_3(\text{Phen})$	$15,2 \pm 0,05$	9,5	611	0,6603 – 0,3375
3	ГМ ($80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ + $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Bath})$)	$1,5 \pm 0,03$	11,1	504	0,2592 – 0,3749
	Люминофор $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Bath})$	$24,0 \pm 0,05$	3,7	611	0,6623 – 0,3187
4	ГМ ($80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ + $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$)	$1,9 \pm 0,05$	9,1	480	0,2054 – 0,2769
	Люминофор $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$	$12,8 \pm 0,04$	1,6	611	0,6613 – 0,3385

Все исследованные люминофоры характеризуются низкой симметрией окружения Eu^{3+} и высоким значением отношения $\text{ED}/\text{MD} > 12$. Для ГМ на основе фтор-замещенных люминофоров с пиразольной группой сохраняется большое значение отношения ED/MD (8-10), тогда как для ГМ на основе люминофоров с нафтильной группой это соотношение такое же, как и для неорганического стекла, активированного Eu (около 2). Ширина линии на 611 нм в этих ГМ соответствует ширине этой линии в неорганическом стекле (9-11 нм). Т.е. металлокомплексы Eu с фтор-замещенными и пиразольными лигандами не успевают полностью разложиться за время синтеза. В результате ион Eu^{3+} в таких ГМ частично сохраняет лигандное окружение, которое, однако, становится всё-таки более симметричным. Например, металлокомплекс теряет фенантролиновый лиганд, и в окружении Eu остаются одинаковые лиганды.

Анализ кинетики затухания ФЛ ГМ не показал разницы при возбуждении люминесценции импульсным диодным лазером с $\Delta\tau = 1.5$ нс: для всех ГМ зафиксирована короткая составляющая, описываемая двумя экспонентами с временами жизни около 0,3 и 2 мкс (так же как на рис. 4.3). Долгоживущая компонента времени жизни были измерена для разных линий Eu^{3+} (рис. 4.6 линии $\lambda^{\text{ФЛ}} = 612$ нм переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, и $\lambda^{\text{ФЛ}} = 592$ нм переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ и широкой полосы $\lambda^{\text{ФЛ}} = 528$ нм).

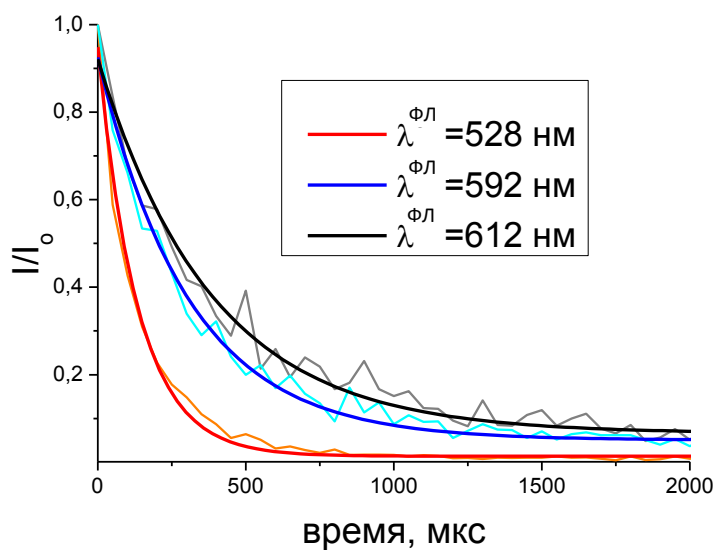


Рис. 4.6. Кинетика затухания люминесценции ГМ ($80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Bath})$), $\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм.

Кинетики были описаны одной экспонентой (что соответствует скорректированному коэффициенту детерминации более 0,98) при этом времена жизни двух линий Eu^{3+} были близки между собой, но отличались от времени жизни широкой полосы более, чем в два раза: при $\lambda^{\text{ФЛ}} = 612 \text{ нм}$ $\tau = 320 \text{ мс}$ при $\lambda^{\text{ФЛ}} = 528 \text{ нм}$ $\tau = 134 \text{ мс}$.

4.2. Проверка возможности восстановления Eu^{3+} до Eu^{2+} в процессе синтеза ГМ

В спектрах ФЛ полученных ГМ присутствуют как типичные узкие линии, связанные с f-f переходами в Eu^{3+} , так и широкая полоса 400-550 нм (рис. 4.1 и 4.5). Предположительно происходит обменная реакция, в результате которой компоненты стеклянной матрицы связываются с органическими лигандами с образованием свинцовых комплексов, что на спектре характеризуется «широкой полосой». Однако существует вероятность восстановления Eu^{3+} до Eu^{2+} во время синтеза за счёт сгорания органических компонентов, а Eu^{2+} также имеет полосу ФЛ в области 400-500 нм (рис. 4.7) [196,197]. Определение принадлежности широкой полосы ФЛ к Eu^{2+} или металлорганическому соединению было целью данной части работы.

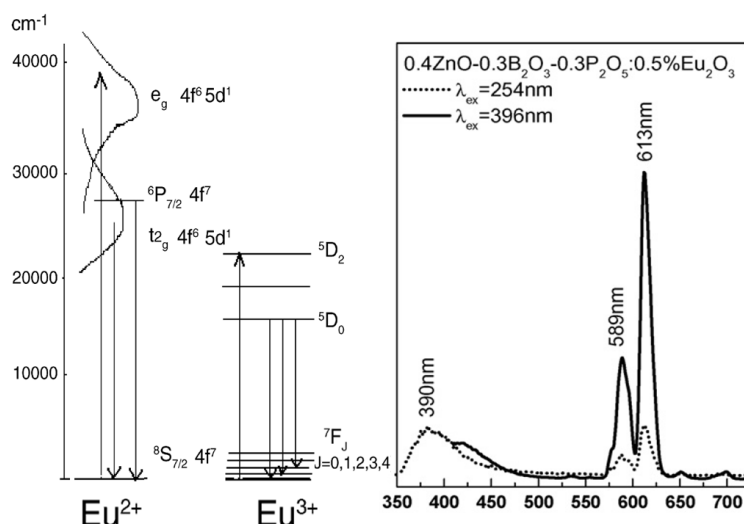


Рис. 4.7. Схема уровней Eu^{2+} и Eu^{3+} (слева) и спектры люминесценции стекла, содержащего Eu^{2+} [197].

Широкая полоса ФЛ в боро-фосфатном стекле с Eu , описанная авторами [197], как принадлежащая к Eu^{2+} имеет максимум в области 390 нм, что значительно меньше, чем максимумы полос ГМ (480 нм),

однако, так как f-d переходы сильно подвержены влиянию кристаллического поля, то такая полоса может быть сильно смещена от матрице к матрице.

С целью определения принадлежности широкой полосы в ГМ было синтезировано и отожжено в восстановительных условиях стекло состава $79\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{EuF}_3$

Стекло синтезировали по той же методике, что и матричное стекло. Для создания восстановительной атмосферы использовали порошок графита. В процессе синтеза порошок графита помещали в печь синтеза в открытом тигле, который ставили в непосредственной близости от тигля с расплавом. При отжиге стеклов пластины стекла полностью засыпали порошком графита. За время синтеза (20 мин при 950°C) графит полностью сгорал. При отжиге (5, 10, 25 и 70 часов соответственно, 200°C) порошок графита досыпался по мере сгорания. Анализ спектров ФЛ показал, что синтез и длительный (более 70 часов) отжиг в восстановительных условиях позволил восстановить часть Eu^{3+} до Eu^{2+} (рис. 4.8).

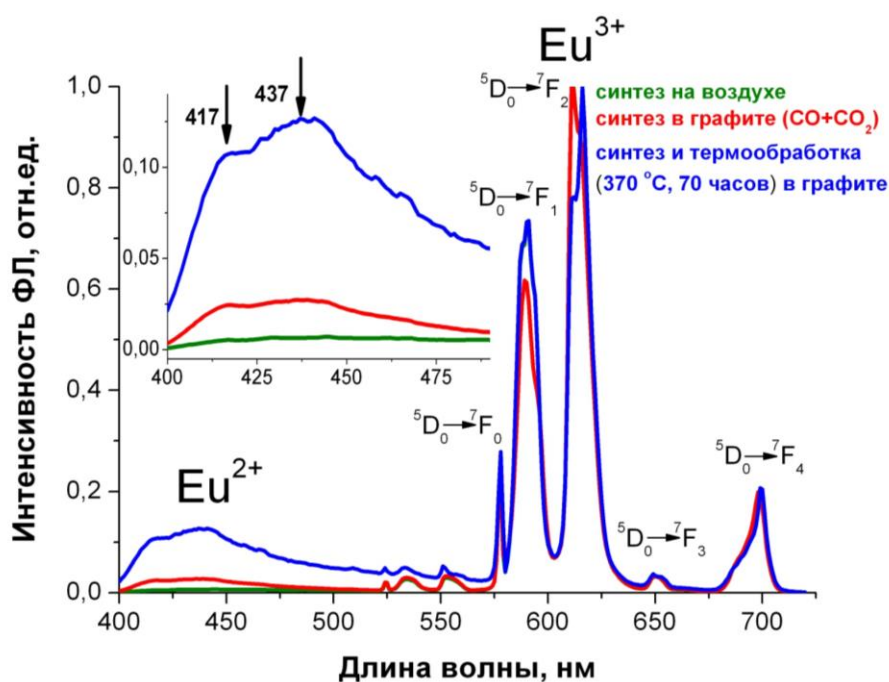


Рис.4.8. Спектры ФЛ стекол состава $79\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{EuF}_3$. Возбуждение 377 нм. На врезке - увеличенный фрагмент коротковолновой части спектра

Широкая полоса Eu^{2+} имеет два максимума на 417 и 437 нм (рис. 4.8), что лежит в более коротковолновой части спектра, чем широкая полоса в ГМ (480-500 нм).

Вторым экспериментом для подтверждения гипотезы об обменной реакции был синтез ГМ на основе лигандоцентрированных люминофоров (комплексы Y и Gd) и отдельных лигандов.

Были синтезированы ряд ГМ, в которых в качестве органической части использовали отдельные лиганды с нафтильной и фенантролиновой группой (1,10-фенантролин (Phen) и 4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дион (NTA)), а в качестве неорганической матрицы стекло 80PbF₂-20B₂O₃. Введение в стекла отдельных органических лигандов привело к получению люминесцирующих ГМ (рис. 4.9), при этом наблюдалась широкая полоса ФЛ, охватывающая область 420-570 нм. Эта полоса никак не может быть связана с ионами Eu. Наиболее близким к коротковолновой части спектра люминесценции ГМ на основе Eu(III)-комплексов является спектр ГМ с NTA-группой. Механизм высвечивания в ГМ может быть связан с образованием в матрице стекла комплексов между лигандами и элементами стекла, либо с триплет-синглетными переходами в лигандах.

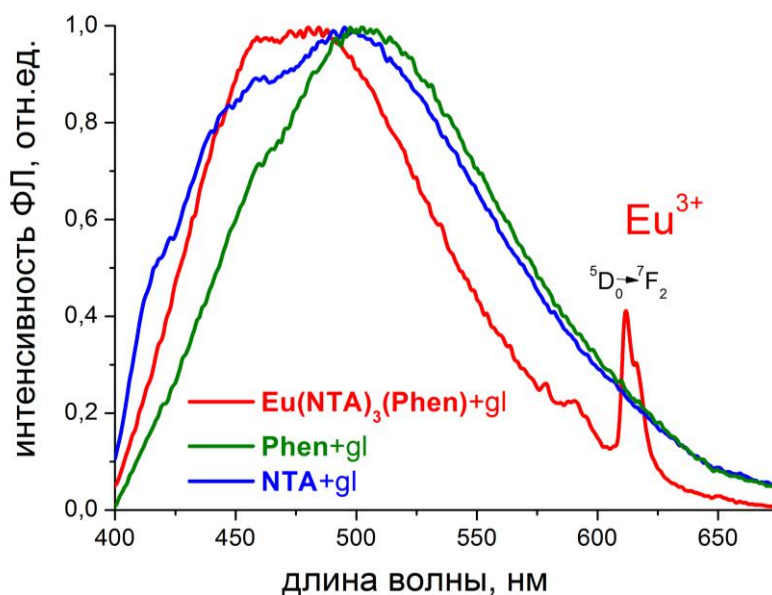


Рис. 4.9. Спектры ФЛ гибридных материалов. Возбуждение 377 нм.

Для уточнения механизма были исследованы спектры возбуждения люминесценции (рис.4.10). Максимумы возбуждения ГМ с лигандами Phen и NTA лежат в области 330-336 нм, а максимум возбуждения Eu²⁺ значительно сдвинут в длинноволновую область (378 нм), что соответствует [198].

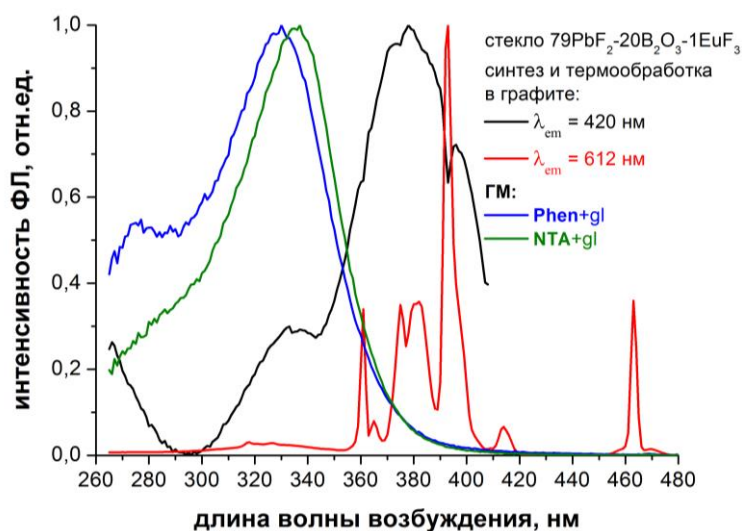


Рис.4.10. Спектры возбуждения люминесценции в стекле $79\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{EuF}_3$ (синтез и термообработка в графите) и в ГМ с лигандами Phen и NTA

Спектр возбуждения Eu^{3+} ($\lambda^{\text{ФЛ}}=612$ нм) значительно отличается от спектра Eu^{2+} . В спектре видны узкие полосы переходов с основного состояния иона Eu^{3+} ${}^7\text{F}_0$ на возбужденные уровни ${}^5\text{D}_2$, ${}^5\text{D}_4$, ${}^5\text{D}_3$ [199].

Кроме того, использовались два люминофора с редкоземельными металлами, которые не имеют своих переходов в видимой области – это гадолиниевый и иттриевый комплексы. Также была получена широкая полоса (рис. 4.11), которая к тому же смещается при замене лиганда, то есть широкая полоса никак не связана с Eu.

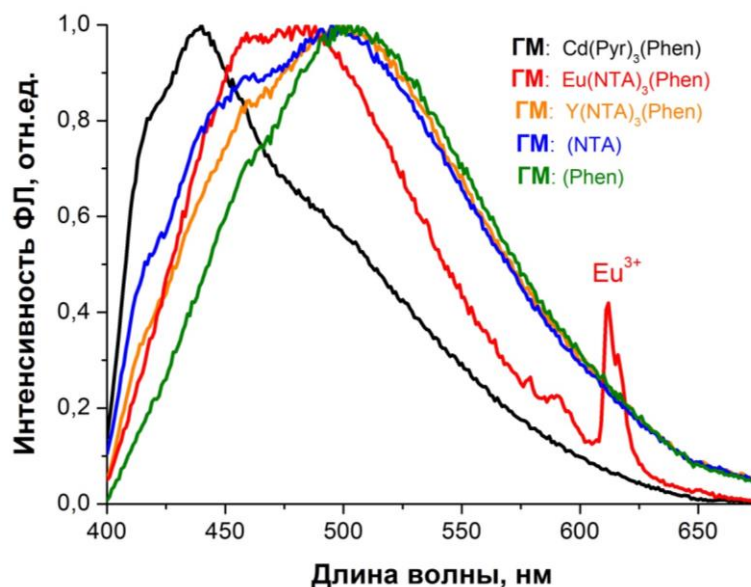


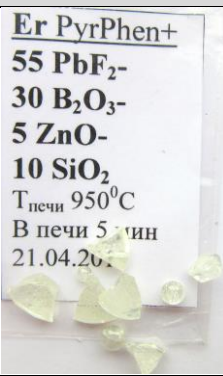

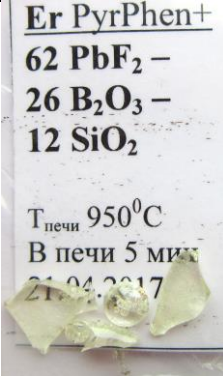
Рис.4.11. Спектры ФЛ в стекле $79\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{EuF}_3$ (синтез и термообработка в графите), в ГМ с лигандами Phen и NTA, ГМ с Y и Gd комплексами

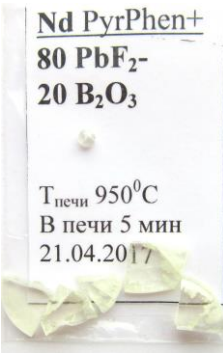
Таким образом, установлено, что в процессе синтеза ГМ не происходит восстановления Eu^{3+} до Eu^{2+} и широкая полоса люминесценции в зеленой области не связана с ионами европия.

4.3. Получение ГМ на основе комплексов Nd, Er, Yb

Интересными β -дикетоновыми комплексами с металл-центрированной люминесценцией являются комплексы Nd, Er и Yb, линии люминесценции которых сосредоточены в ИК-области. ГМ на основе этих комплексов ($\text{Nd}(\text{Pyr})_3(\text{Phen})$, $\text{Er}(\text{Pyr})_3(\text{Phen})$ и $\text{Yb}(\text{Pyr})_3(\text{Phen})$) и оксофторидных стеклянных матриц синтезировали по методике М2 (табл. 4.4).


Таблица 4.4 – ГМ на основе комплексов Nd, Er, Yb

Матрица	Люминофор	Результат синтеза
55 PbF_2 – 30 B_2O_3 – 5 ZnO - 10 SiO_2	$\text{Er}(\text{Pyr})_3(\text{Phen})$	Бесцветный стекловидный ГМ, практически без включений 
80 PbF_2 – 20 B_2O_3	$\text{Er}(\text{Pyr})_3(\text{Phen})$	Бесцветный стекловидный ГМ, практически без включений 
62 PbF_2 – 26 B_2O_3 – 12 SiO_2	$\text{Er}(\text{Pyr})_3(\text{Phen})$	Бесцветный стекловидный ГМ, практически без включений 


Матрица	Люминофор	Результат синтеза	
80 PbF ₂ – 20 B ₂ O ₃	Er(Pyр) ₃ (Phen)	Бесцветный стекловидный ГМ, практически без включений	 <p>Nd PyрPhen+ 80 PbF₂- 20 B₂O₃</p> <p>Tпечи 950⁰С В печи 5 мин 21.04.2017</p>
55 PbF ₂ – 30 B ₂ O ₃ – 5 ZnO - 10 SiO ₂	Yb(Pyр) ₃ (Phen)	Бесцветный стекловидный ГМ, практически без включений	 <p>Yb PyрPhen+ 55 PbF₂- 30 B₂O₃- 5 ZnO- 10 SiO₂</p> <p>Tпечи 950⁰С В печи 5 мин 21.04.2017</p>
62 PbF ₂ – 26 B ₂ O ₃ – 12 SiO ₂	Yb(Pyр) ₃ (Phen)	Бесцветный стекловидный ГМ, практически без включений	 <p>Yb PyрPhen+ 62 PbF₂ – 26 B₂O₃ – 12 SiO₂</p> <p>Tпечи 950⁰С В печи 5 мин 21.04.2017</p>
80 PbF ₂ – 20 B ₂ O ₃	Yb(Pyр) ₃ (Phen)	Бесцветный стекловидный ГМ, практически без включений	 <p>Yb PyрPhen+ 80 PbF₂- 20 B₂O₃-</p> <p>Tпечи 950⁰С В печи 5 мин 21.04.2017</p>

Матрица	Люминофор	Результат синтеза
55 PbF ₂ – 30 B ₂ O ₃ – 5 ZnO – 10 SiO ₂	Nd(Pyr) ₃ (Phen)	Бесцветный стекловидный ГМ, практически без включений
62 PbF ₂ – 26 B ₂ O ₃ – 12 SiO ₂	Nd(Pyr) ₃ (Phen)	Бесцветный стекловидный ГМ, практически без включений

Nd PyrPhen+
55 PbF₂-
30 B₂O₃-
5 ZnO-
10 SiO₂
Т_{печи} 950⁰С
В печи 5 мин
21.04.2017



Nd PyrPhen+
62 PbF₂ –
26 B₂O₃ –
12 SiO₂
Т_{печи} 950⁰С
В печи 5 мин
21.04.2017



Полученные ГМ представляли собой прозрачные бесцветные пластины. Спектры ФЛ данных ГМ исследовали в видимой области и в ИК-области

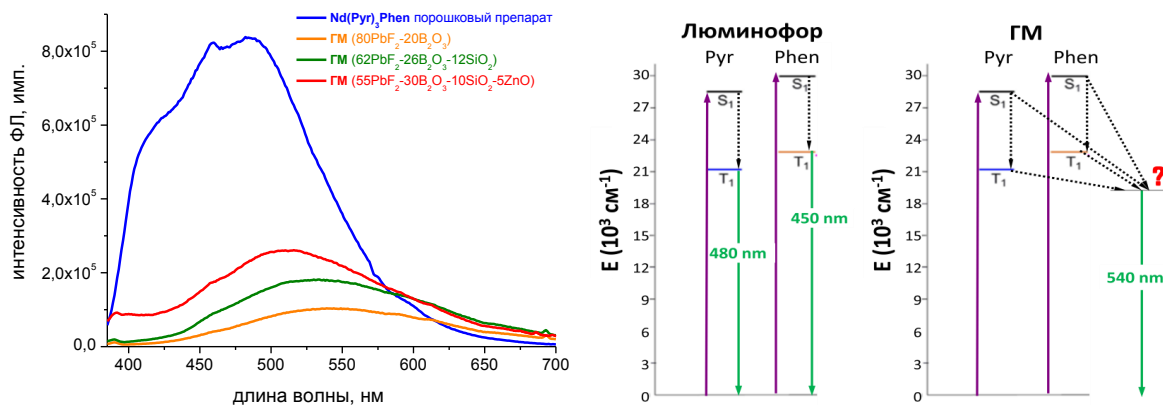


Рис. 4.12. Спектры ФЛ ГМ на основе Nd-комплекса в разных матрицах, возбуждение 377 нм (слева) и схемы переходов между уровнями (справа).

В исходном люминофоре (рис. 4.12 синяя линия) на этой длине волны наблюдается люминесценция лигандов, а в ГМ – комплексов с матрицей стекла (рис. 4.12 красная, зеленая и оранжевая линии). Линии с максимумами люминесценции 520-540 нм не могут относиться к собственной люминесценции лигандов. При этом при уменьшении содержания свинца в матрице, максимум ФЛ ГМ смещается в

коротковолновую область, т.е. возможно формирование комплексных соединений с кремнием и цинком.

При возбуждении непосредственно резонансно в ион Nd^{3+} (рис. 4.13) наблюдаются спектры, типичные для материалов, активированных Nd. В ГМ спектры типичные для стекол, активированных Nd. Т.е. Nd находится в полностью стеклянном неорганическом окружении.

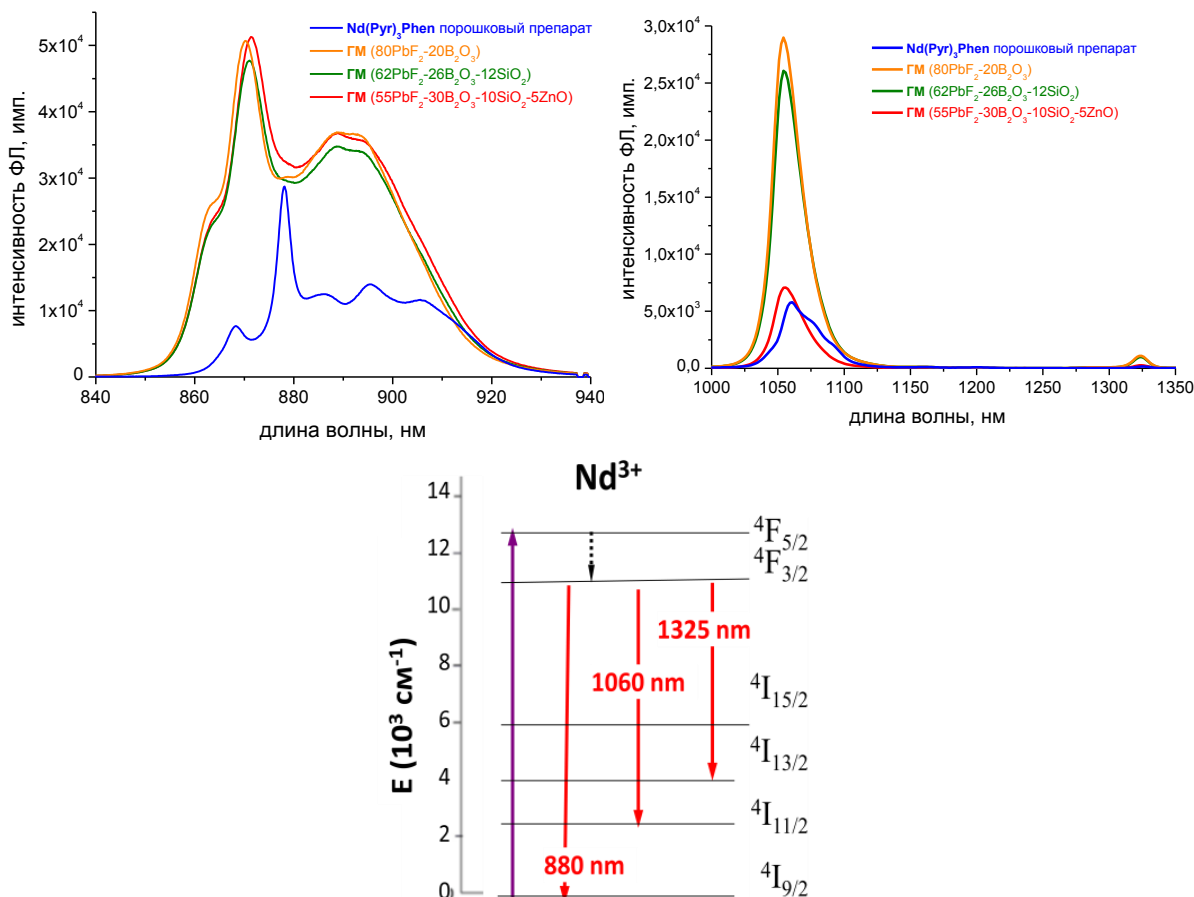


Рис. 4.13. Спектры ФЛ ГМ на основе Nd-комплекса в разных матрицах, возбуждение 785 нм. Верхний ряд: слева на переходе ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, справа на переходах ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ и ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$. Внизу – схема уровней Nd^{3+}

В люминофоре наблюдалось другое соотношение и длины волн шарковских компонент (локальные максимумы на спектре ФЛ люминофора и ГМ не совпадают), что говорит о другом окружении. При этом спектры ГМ интенсивнее, при том, что концентрация Nd в ГМ намного ниже, чем в порошковом препарате люминофора.

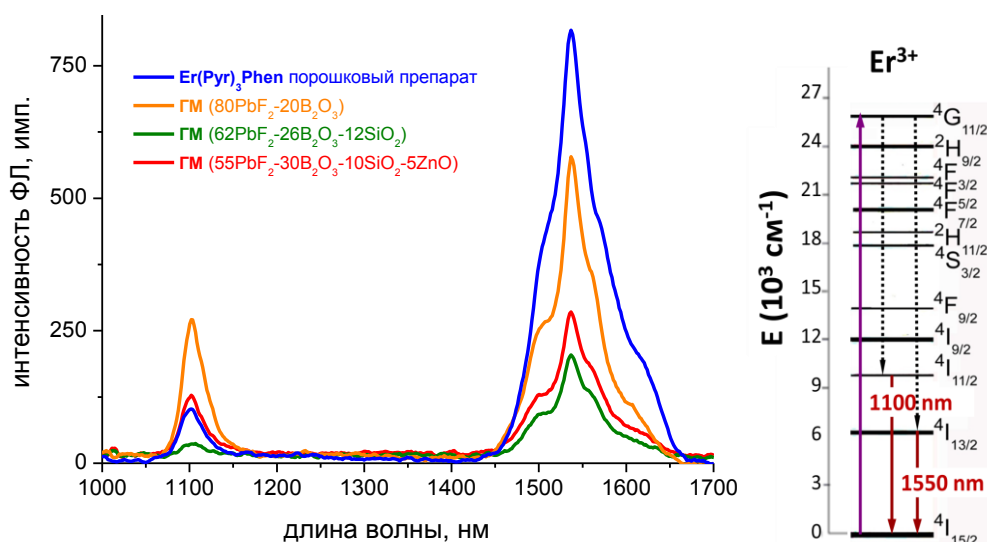


Рис. 4.14. Спектры ФЛ ГМ на основе Er-комплекса в разных матрицах (переходы ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), возбуждение 377 нм (справа).
Схема уровней Er^{3+} (слева)

Интерпретация спектров люминесценции Er-комплекса затруднена, т.к. излучение с длиной волны 377 нм прекрасно возбуждает как лиганды, так и сам Er^{3+} (переход ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$) (рис. 4.14).

Спектры ГМ на основе Yb-комплекса в области 400-600 нм (рис. 4.15 верхний ряд) очень похожи на спектры ГМ на основе Nd-комплекса (рис. 4.12): наблюдается такая же широкая полоса ФЛ; смещение происходит одинаково, также характерно, что наибольшая интенсивность ФЛ наблюдается у ГМ с матрицей $55 PbF_2 - 30 B_2O_3 - 5 ZnO - 10 SiO_2$.

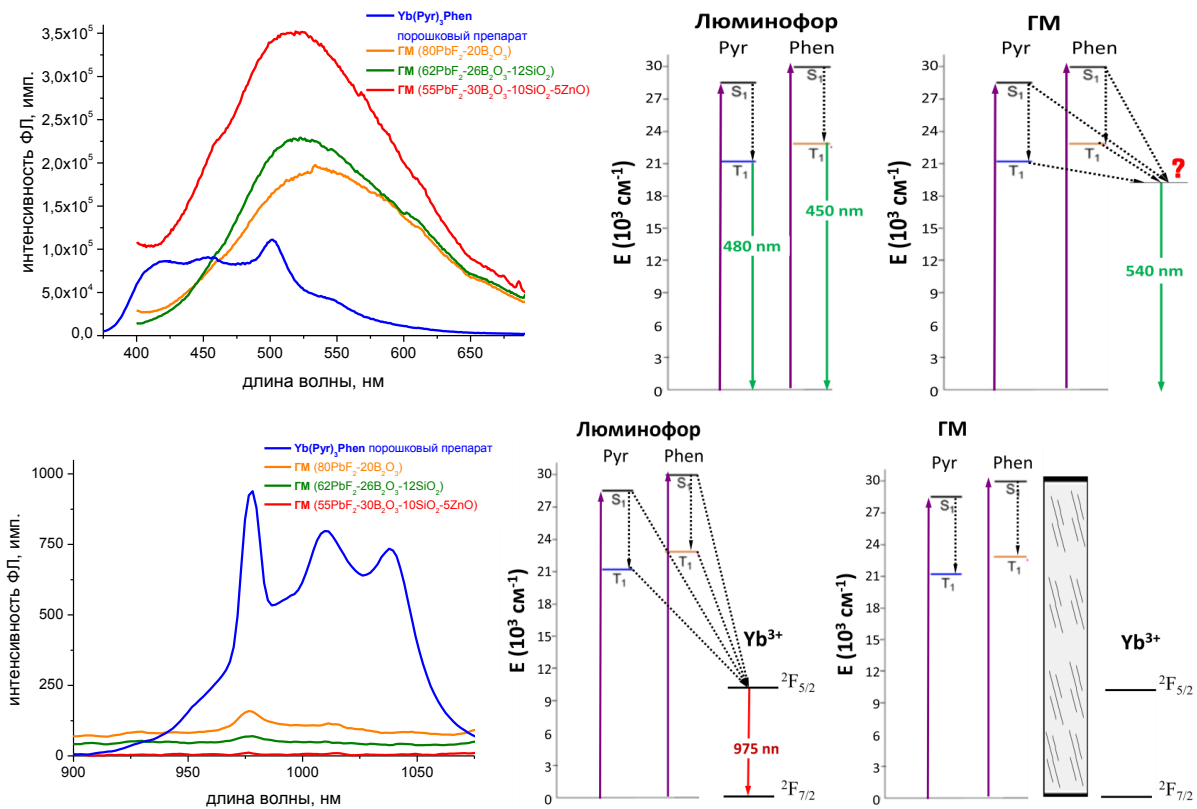


Рис. 4.15. Спектры ФЛ ГМ на основе Yb-комплекса в разных матрицах, возбуждение 377 нм (справа). Схемы уровней (слева).

На переходе ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+} (975 нм, рис. 4.15 нижний ряд) хорошо видно, что при синтезе ГМ Yb переходит в стекло и возбуждение 377 нм до него уже практически не доходит (рис. 4.15 нижний ряд, красная, зеленая и оранжевая линии), а в порошковом люминофоре доходит очень эффективно (рис. 4.15 нижний ряд, синяя линия).

Для ГМ с близкими спектрами люминесценции на основе Nd и Yb комплексов были исследованы кинетики затухания люминесценции на длине волны 500 нм, что близко к максимуму для ГМ (рис. 4.16).

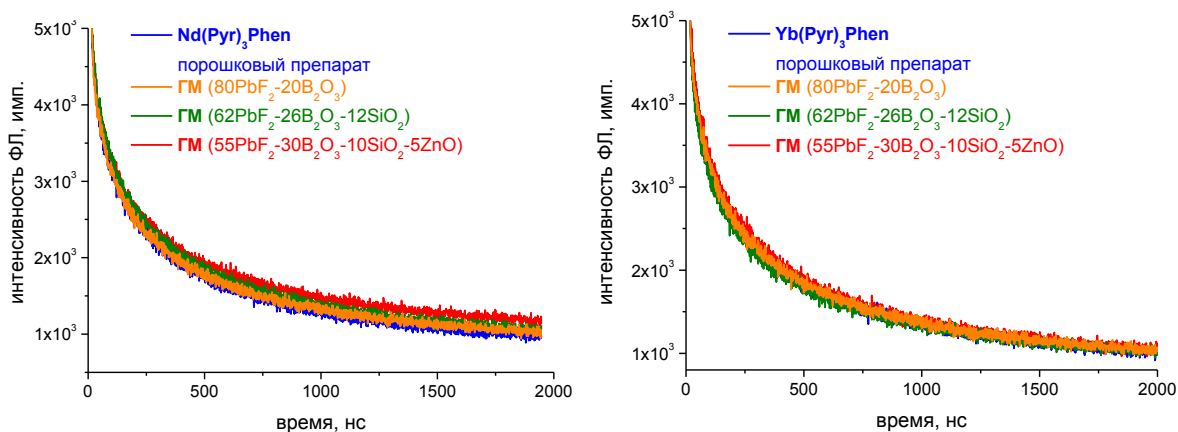


Рис.4.16. Кинетика затухания люминесценции порошковых препаратов и ГМ на основе Nd и Yb- комплексов на длине волны 500 нм.

Кинетики затухания ФЛ порошковых препаратов и ГМ практически одинаковые (описываются двумя экспонентами с $\tau_1=60-75$ нс, $\tau_2=520-580$ нс). Таким образом, можно утверждать, что люминесценция в ГМ связана с органической частью. В результате синтеза получают, действительно, гибридные материалы, свойства которых зависят как от органической, так и неорганической части.

Обобщенные данные по люминесценции ГМ и порошковых препаратов приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5 – 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(Pyр) 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(Pyр) 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(Pyр) 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(Pyр) 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(Pyр) 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(Pyр) 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(Pyр) 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(Pyр) ₃ (Phen) +55PbF ₂ –30B ₂ O ₃ –5ZnO-10 SiO ₂	519	141	0,2880 – 0,3907	$\tau_1=74,2 \pm 1,3$ $\tau_2=575,8 \pm 6,0$

Координаты цветности для ГМ лежат вблизи белого цвета, смещены от белого вверх к зеленой и желто-зеленой области (рис.4.17).

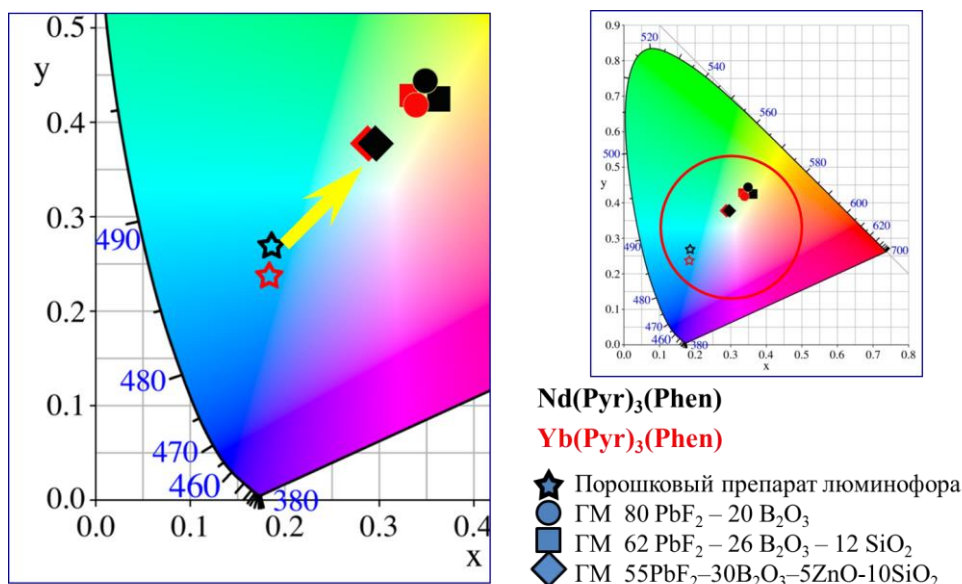
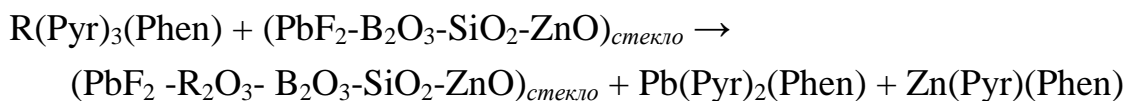
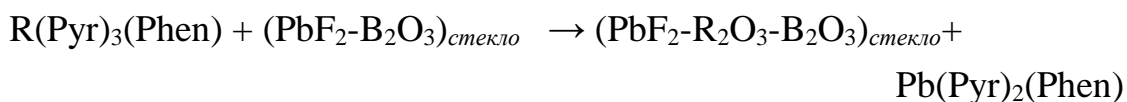


Рис. 4.17. Координаты цветности порошковых препаратов β-дикетонатов Nd и Yb и ГМ на их основе.

ГМ обладают гладким спектром, без провалов, охватывающим практически весь видимый диапазон, с максимумом в желто-зеленой области. При этом УФ-возбуждающая линия заметно поглощается матрицей, а в области «вредного синего» (420-450 нм [200,201,202] интенсивность ФЛ мала. Такие материалы могут быть перспективны как не очень яркие, но безвредные источники белого света с высокой цветопередачей.

Характерно, что координаты цветности для ГМ на основе Zn-содержащей матрицы заметно смещены относительно координат для 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). Свинец может иметь различную координацию (например, для подобных лигандов, 6 [180], для цинка с подобными лигандами характерно к.ч.=4 [203], все эти образующиеся комплексы в совокупности дают широкую полосу люминесценции.

4.4. Заключение по главе 4

1. 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 $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$). В спектрах ФЛ ГМ 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).

2. Синтезированы новые ГМ на основе органических люминофоров β -дикетонатов Eu с различными лигандами и матричного стекла состава $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ 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 фтор-замещенных 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.

3. 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.

4. Для уточнения механизма образования ГМ синтезированы материалы на основе отдельных лигандов с нафтильной и фенантролиновой группой и металлокомплексов с лигандоцентрированной 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+} . 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.

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

5. ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ 8-ОКСИХИНОЛИНОВОГО РЯДА

5.1. Получение ГМ на основе металлокомплексов 8-оксихинолинового ряда⁵

В качестве металлоорганических люминофоров мы использовали 8-оксихинолиновые комплексы металлов I, II и III групп Таблицы Менделеева, некоторые из которых являются популярными люминофорами и транспортными слоями в технологии ОСИД, а в качестве матрицы стекло состава $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$. ГМ синтезировали по методике М2.

Полученный гибридный материал представлял собой прозрачную пластину либо с желтоватым, либо сероватым оттенком (табл. 5.1).

Таблица 5.1 – Условия и результаты синтеза ГМ на основе
8-оксихинолятов

Люминофор	Результат	
Liq	Стекловидная пластина, прозрачная, желтоватая, серые включения у края, в середине без включений	
Naq	Стекловидная пластина, прозрачная, желтоватая, без включений	
Kq	Стекловидная пластина, прозрачная, желтоватая, без включений	
Rbq	Стекловидная пластина, прозрачная, желтоватая, без включений	

⁵ М.О. Anurova, С.В. Ermolaeva, О. В. Petrova, А.В. Khomyakov, А.А. Akkuzina, R.I. Avetisov, I. Ch. Avetissov. Novel hybrid materials based on various oxyquinoline organic phosphour complexes and oxyfluoride glass. // Proceedings IEEE Xplore 2016 International Conference Laser Optics. St. Petersburg, Russia June 27- July 1, 2016, R9-8,

О.В. Petrova, М.О. Anurova, А.А. Akkuzina, R.R. Saifutyarov, E.V. Ermolaeva, R.I. Avetisov, A.V. Khomyakov, I.V. Taydakov, I.Ch. Avetissov. Luminescent hybrid materials based on (8-hydroxyquinoline)-substituted metal-organic complexes and lead-borate glasses. // Optical Materials, 2017, Vol. 69, P. 141-147.

Люминофор	Результат		
Csq	Стекловидная пластина, сероватая, без включений	прозрачная,	
Mgq ₂	Стекловидная пластина, сероватая, без включений	прозрачная,	$Mgq_2 + 20PbF_2 - 80B_2O_3$ синтез 3.11.2015
Srq ₂	Стекловидная пластина, сероватая, без включений	прозрачная,	
Baq ₂	Стекловидная пластина, сероватая, без включений	прозрачная,	$Baq_2 + 20PbF_2 - 80B_2O_3$ синтез 3.11.2015
Znq ₂	Стекловидная пластина, желтоватая, без включений	прозрачная,	
Alq ₃ l	Стекловидная пластина, практически бесцветная, без включений	прозрачная,	
Gaq ₃	Стекловидная пластина, желтоватая,	прозрачная,	
Inq ₃	Стекловидная пластина, желтоватая	прозрачная,	
Scq ₃	Стекловидная пластина, сероватая, без включений	прозрачная,	$Scq_3 + 20PbF_2 - 80B_2O_3$ синтез 27.10.2015
Scq ₃ ⁽¹⁰⁾ синтез 10 с.	Стекловидная пластина, сероватая, без включений	прозрачная,	

После синтеза ГМ тестировали на видимую люминесценцию, для этого в затемненном помещении возбуждали ГМ с помощью УФ-лампы (рис. 5.1).

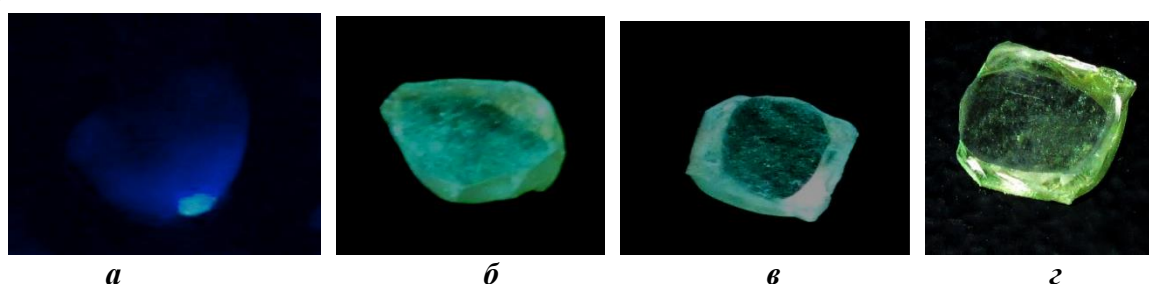
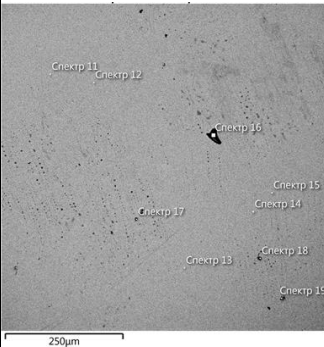
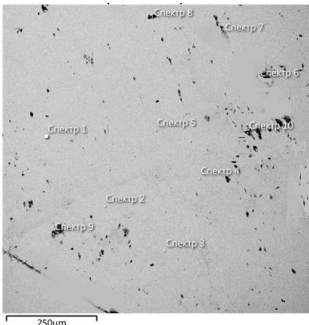
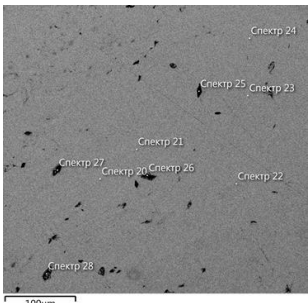


Рис. 5.1. Свечение ГМ под УФ-лампой:
а) Gaq₃+80PbF₂-20B₂O₃, б) Mgq₂+80PbF₂-20B₂O₃,
в) Scq₃+80PbF₂-20B₂O₃, г) Liq+80PbF₂-20B₂O₃

Наблюдали слабое свечение голубого или зеленоватого цвета.

В ходе синтеза ГМ из расплава могут улетучиваться компоненты, как матричного стекла, так и люминофоров, а также расплав может обогащаться алюминием из корундового тигля. Рентгеноструктурный микроанализ (РСМА) был проведен для трех различных ГМ (табл. 5.2).

Таблица 5.2. – Составы ГМ по элементному анализу

Обозначение	Состав шихты	СЭМ-изображение	Примечания	Состав по анализу	Изменение состава
Liq +80PbF ₂ -20B ₂ O ₃	80PbF ₂ 20B ₂ O ₃ + 0,001 Liq ат.% Pb 24 F 47 B 12 O 18		Материал однородный, практически без включений и расслаивания	ат.% Pb 18 F 31 B 11 O 31 Al 9 58 PbF ₂ 5 PbO 21 B ₂ O ₃ 16 Al ₂ O ₃	Улетучивается PbF ₂ Al дополнительно (к матрице – табл. 3.3) входит еще 4 ат.%
Mgq ₂ +80PbF ₂ -20B ₂ O ₃	80PbF ₂ 20B ₂ O ₃ + 0,001 Mgq ₂ ат.% Pb 24 F 47 B 12 O 18 Mg ~0,01		Материал содержит включения размером 5 - 10 мкм. Включения обеднены Pb.	ат.% Pb 18 F 34 B 9 O 29 Al 9 Mg 0.02 61 PbF ₂ 6 PbO 16 B ₂ O ₃ 17 Al ₂ O ₃	Улетучивается PbF ₂ Al дополнительно входит еще 4 ат.%
Scq ₃ +80PbF ₂ -20B ₂ O ₃	80PbF ₂ 20B ₂ O ₃ + 0,001 Scq ₃ ат.% Pb 24 F 47 B 12 O 18 Sc ~0,01		Материал содержит небольшие включения размером 5 - 10 мкм. Включения обеднены Pb.	ат.% Pb 18 F 33 B 10 O 29 Al 9 Sc 0.02 59 PbF ₂ 5 PbO 19 B ₂ O ₃ 17 Al ₂ O ₃	Улетучивается PbF ₂ Al дополнительно входит еще 4 ат.%

Таким образом, в процессе синтеза ГМ происходит дополнительное улетучивание PbF₂ и обогащение расплава Al₂O₃ (рис. 5.2). Для ГМ

($Mgq_2+80PbF_2-20B_2O_3$) и ГМ ($Scq_3+80PbF_2-20B_2O_3$) показано, что металлы из люминофора распределяются по стекломатрице равномерно (Li не определяется РСМА).

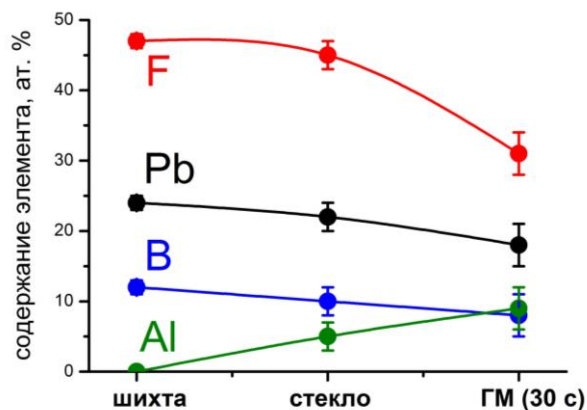


Рис. 5.2. Изменение состава материалов ($80PbF_2-20B_2O_3$) по ходу синтеза

5.2. Оптические и механические свойства ГМ

На зависимости показателя преломления ГМ от длины волны (рис. 5.3) видно, что ГМ имеют меньшие показатели преломления, чем матричное стекло. Это можно объяснить тем, что ГМ содержат в составе меньше Pb, а больше Al (рис.5.2).

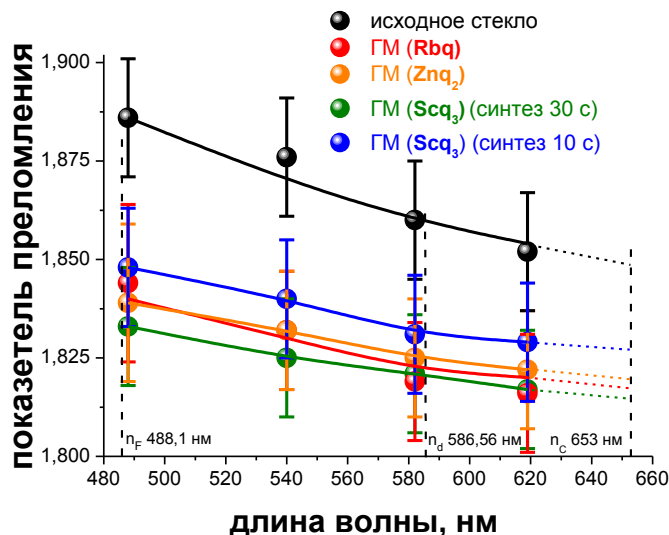


Рис. 5.3. Показатели преломления матричного стекла и ГМ

Показатели преломления измеряли для ГМ $Scq_3+80PbF_2-20B_2O_3$ синтезированного как 30 с, так и 10 с. Значения показателя преломления для быстро синтезированного материала немного выше (в пределах погрешности метода), что также может быть связано с меньшим улетучиванием фторида свинца.

ГМ прозрачны в диапазоне от 350 нм до более 3,5 мкм (рис. 5.4).

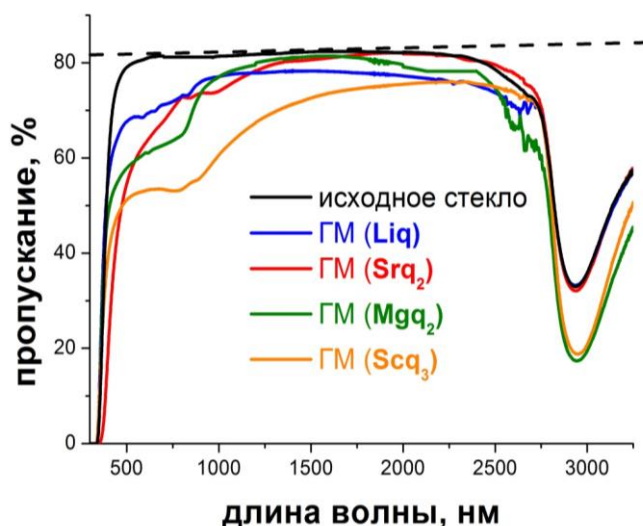


Рис. 5.4. Спектры пропускания матричного стекла и ГМ

На спектрах нет каких-то явных полос поглощения. Уменьшение пропускания в коротковолновой части спектра связано, по-видимому, с рассеянием на включениях. Желтоватый цвет некоторых ГМ связан с небольшим поглощением в области 380 нм (фиолетовый край видимого диапазона).

Измерения микротвердости проводились с обеих сторон пластины, на 6 различных нагрузках, для каждой нагрузки измерялось не менее 4 отпечатков. Минимальная нагрузка выбиралась исходя из размеров отпечатка, она составила 25 г, максимальная нагрузка выбиралась исходя из появления при больших нагрузках трещин в углах отпечатка, она составила 100 г (рис. 5.5).

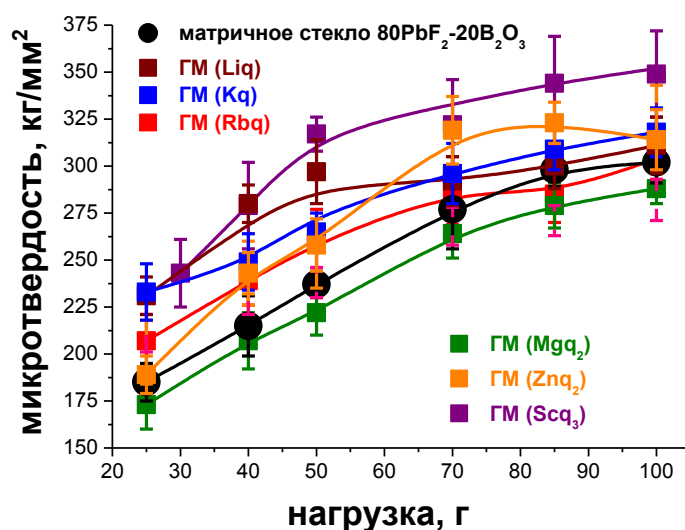


Рис. 5.5. Микротвердость матричного стекла и ГМ

Микротвердость ГМ примерно равна микротвердости матричного стекла. Увеличение микротвердости может быть связано с входением Al, который способствует повышению механических свойств стекол. Средняя микротвердость всех ГМ (и исходного матричного стекла) лежит в пределах 226-309 кг/мм² (табл. 5.3), что соответствует 4 по шкале Мооса.

Таблица 5.3. – Микротвердость ГМ

Материал	Средняя микротвердость, кг/мм ² ± 15
80PbF ₂ -20B ₂ O ₃	252
ГМ (Liq+80PbF ₂ -20B ₂ O ₃)	285
ГМ (Kq+80PbF ₂ -20B ₂ O ₃)	285
ГМ (Rbq+80PbF ₂ -20B ₂ O ₃)	254
ГМ (Mgq ₂ +80PbF ₂ -20B ₂ O ₃)	226
ГМ (Znq ₂ +80PbF ₂ -20B ₂ O ₃)	274
ГМ (Scq ₃ +80PbF ₂ -20B ₂ O ₃)	309

5.3. Спектрально-люминесцентные свойства ГМ

Спектры люминесценции всех ГМ на основе 8-оксихинолятов представляли собой широкую полосу в диапазоне 400-700 нм. (рис. 5.6)

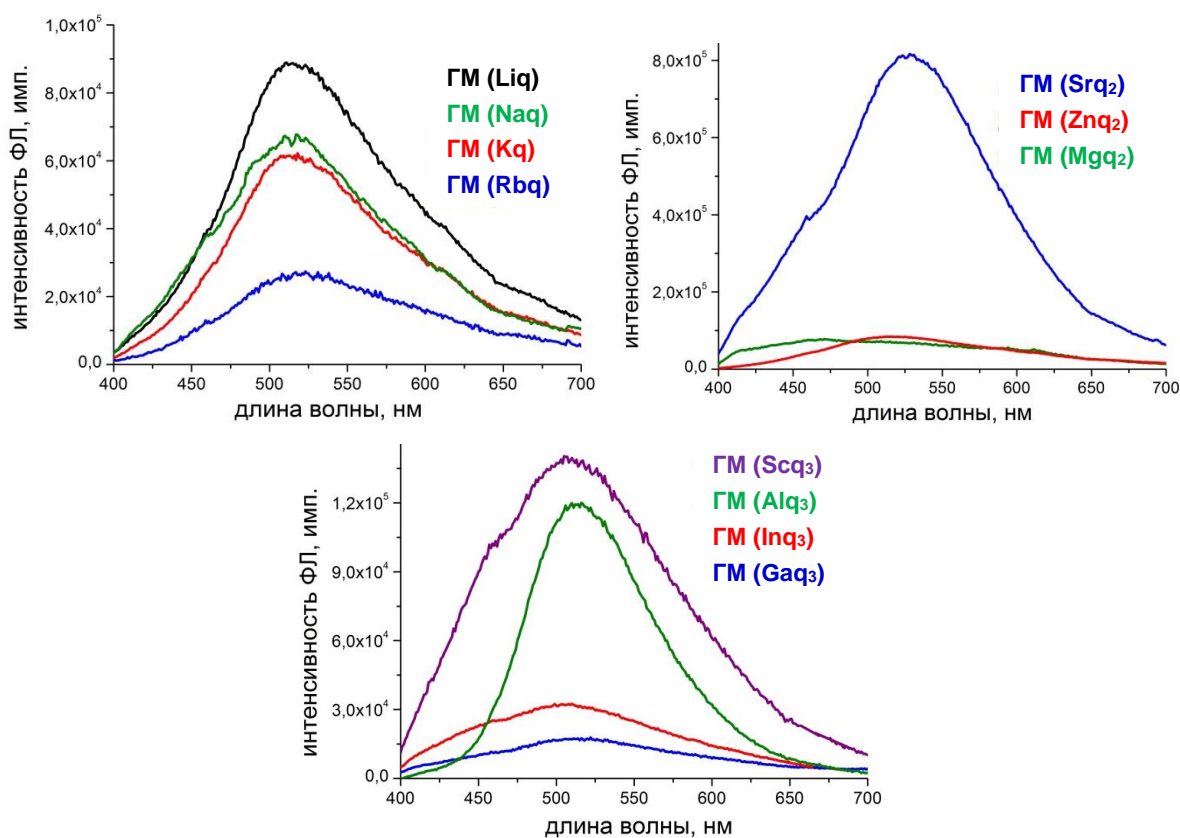


Рис. 5.6. Спектры ФЛ ГМ на основе 8-оксихинолятов металлов I, II и III группы.

Для ГМ на основе оксихинолятов металлов I и III групп прослеживается зависимость уменьшения интенсивности ФЛ с ростом атомного веса металла (рис. 5.7).

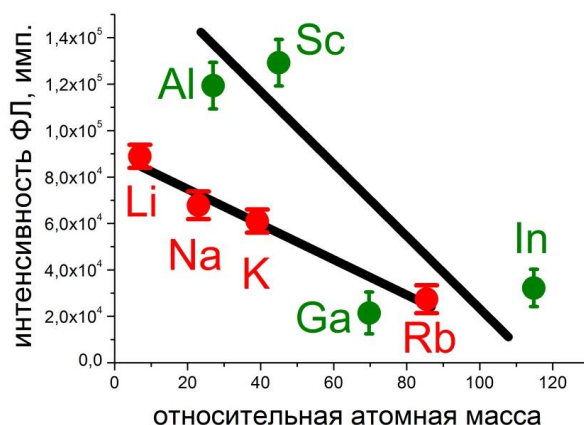


Рис. 5.7. Зависимость интенсивности ФЛ гибридных материалов на основе оксихинолятов металлов I и III группы от относительной атомной массы комплексообразующего металла.

ГМ ($\text{Sr}_{0,2}\text{q}_2+80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$) показал наиболее яркую ФЛ с максимумом полосы на 528 нм и шириной 123 нм, мы связываем это с большой устойчивостью данного металлокомплекса и склонностью его к образованию димеров [204], на разрыв который тратится часть тепловой энергии.

По сравнению со спектрами ФЛ исходных порошковых люминофоров, спектры ГМ значительно уширяются, а координаты цветности смещаются от зеленого и голубого к белому цвету (табл. 5.4).

Таблица 5.4. Спектрально-люминесцентные свойства ГМ на основе 8-оксихинолятов металлов

№	Состав	Длина волны, λ_{max} , нм	Ширина на полувысоте, нм	Интенсивность в максимуме, имп.	Координаты цветности (CIE) X-Y	
					исходный Mq_x	ГМ
1	$\text{Liq}+80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$	514	128	88323	0,1484 – 0,0569	0,3102 – 0,4478
2	$\text{Naq}+80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$	517	135	67617	0,1770 – 0,2842	0,2895 – 0,4191
3	$\text{Kq}+80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$	517	129	61264	0,1660 – 0,2426	0,3081 – 0,4471
4	$\text{Rbq}+80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$	523	143	27565	0,1767 – 0,2538	0,3272 – 0,4395
5	$\text{Mgq}_2+80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$	471	210	77842	0,3320 – 0,5211	0,292 – 0,330
6	$\text{Sr}_{0,2}\text{q}_2+80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$	528	126	815130	0,1413 – 0,0851	0,3035 – 0,4358

№	Состав	Длина волны, λ_{\max} , нм	Ширина на полувысоте, нм	Интенсивность в максимуме, имп.	Координаты цветности (CIE) X-Y	
					исходный Mq_x	ГМ
7	Znq ₂₊ 80PbF ₂ -20B ₂ O ₃	493	147	39568	0,2449 – 0,4707	0,3167 – 0,4371
8	Scq ₃₊ 80PbF ₂ -20B ₂ O ₃	505	148	139142	-	0,274 – 0,377
9	Alq ₃₊ 80PbF ₂ -20B ₂ O ₃	512	103	119338	0,3007 – 0,5364	0,2708 – 0,4997
10	Gaq ₃₊ 80PbF ₂ -20B ₂ O ₃	519	138	17073	0,3617 – 0,5600	0,2829 – 0,4020
11	Inq ₃₊ 80PbF ₂ -20B ₂ O ₃	511	146	0,3571 – 0,5542	0,2563 – 0,3651	

Для материалов наблюдается смешение координат цветности из зеленой, голубой и синей области к центру треугольника (рис.5.8).

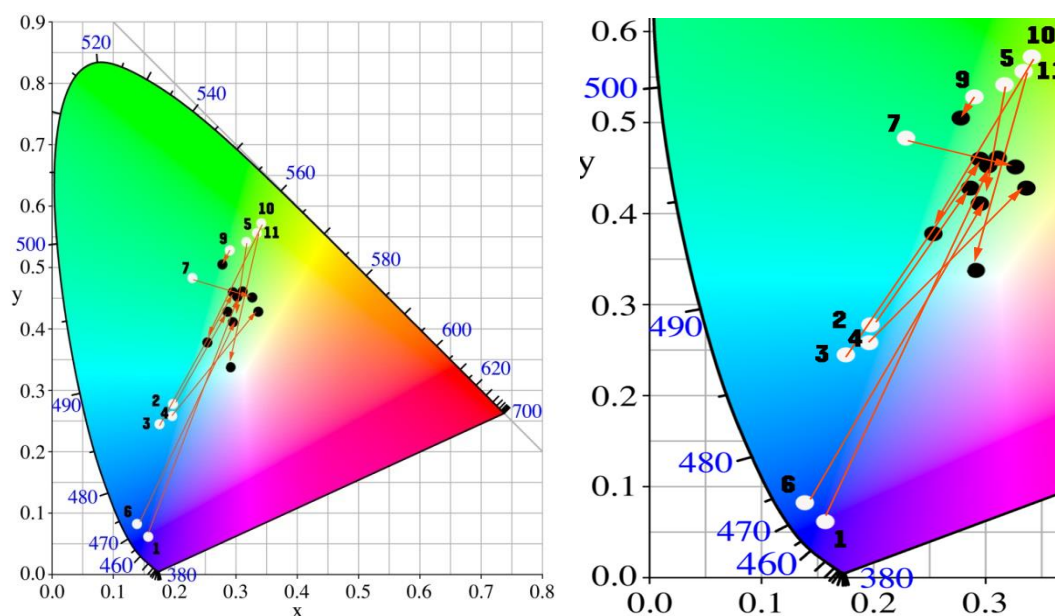


Рис. 5.8. Координаты цветности ГМ (цифры соответствуют табл. 5.4). Белые кружки - исходный люминофор, черные кружки – ГМ, стрелками показано изменение координат цветности

Таким образом, ГМ могут быть перспективны для создания материалов с белым цветом свечения.

Кинетика затухания люминесценции всех ГМ хорошо описывается двумя экспонентами (рис. 5.9).

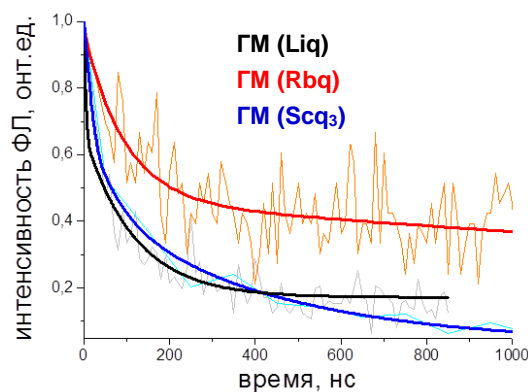


Рис. 5.9. Кинетика затухания люминесценции ГМ

Характерные времена жизни τ_1 и τ_2 составляют порядка десятков и сотен нс, соответственно (табл. 10).

Таблица 5.5 – Время жизни люминесценции ГМ

Состав	Время жизни, нс	
	τ_1	τ_2
Liq+80PbF ₂ -20B ₂ O ₃	27±12	192±63
Rbq+80PbF ₂ -20B ₂ O ₃	89±29	708±35
Scq ₃ +80PbF ₂ -20B ₂ O ₃	35±6	416±52

Спектры возбуждения люминесценции (рис. 5.10) ГМ были сняты для подтверждения механизма высвечивания с участием 8-оксихнинолиновых лигандов.

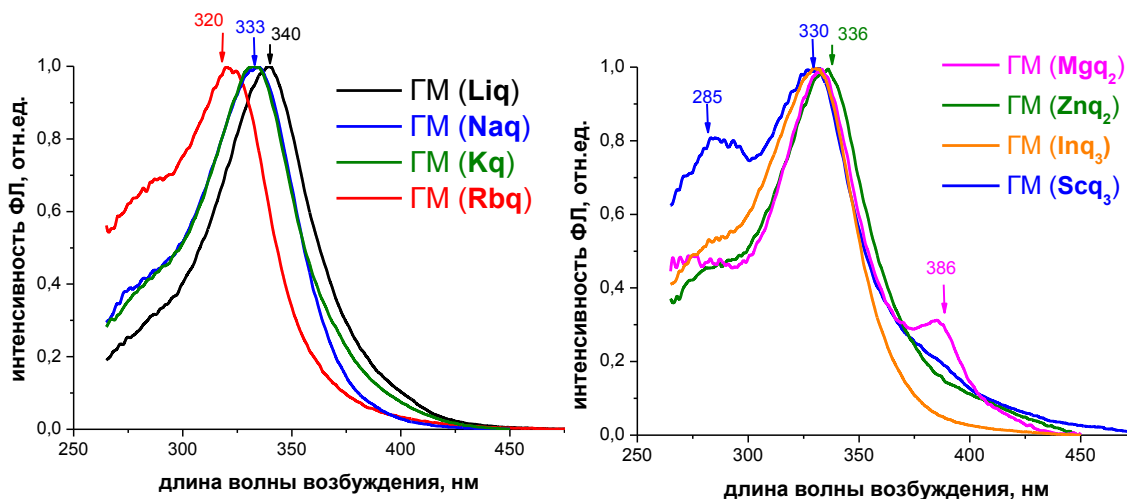


Рис. 5.10. Спектры возбуждения люминесценции ГМ

Общий вид спектров схож со спектрами возбуждения люминесценции в комплексах Alq₃ [113], только смещен в длинноволновую область на 20-25 нм. Длина волны максимума спектра

возбуждения люминесценции убывает с ростом атомной массы центрального металла комплекса, на основе которого получен ГМ.

Для 8-оксихинолятов металлов I-III групп как спектры поглощения, так и излучения в основном связаны с π - π^* -переходами в хромофорных заместителях органического лиганда. Ионы металлов практически не влияют на эти переходы. Спектры возбуждения ФЛ для всех ГМ продемонстрировали основную полосу около 330 нм, которая отвечала за вышеупомянутые переходы в q-анионе. Основная полоса возбуждения слегка сдвинулась в случае элементов I-группы от 340 нм для ГМ на основе Liq до 320 нм для ГМ на основе Rbq. Также наблюдали плечи полосы возбуждения около 285 нм, которые можно было отнести к присутствию свободного лиганда в стекле [205]. В случае ГМ на основе Mq_2 мы также наблюдаем небольшой пик возбуждения при 386 нм, которое мы относим к следам разложившихся продуктов.

Таким образом, спектры возбуждения люминесценции подтверждают наше предположение о механизме свечения ГМ – образование новых комплексов между лигандами и ионами матрицы.

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 [206].

Можно предположить, что в стекломатрице происходит реакция образования аналогичного комплекса:



5.4. Влияние времени синтеза на интенсивность ФЛ

Подтверждением того, что процесс синтеза ГМ сопряжен с деструкцией органической части может служить зависимость интенсивности люминесценции от времени высокотемпературного синтеза. Зависимость была построена для двух эффективных ГМ – с Liq и Sr_2 (рис.5.11).

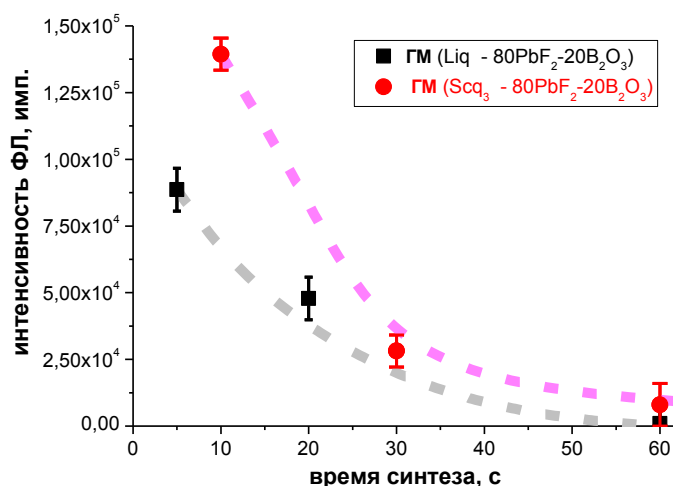


Рис. 5.11. Влияние времени синтеза на интенсивность ФЛ

Видно, что при увеличении времени выдержки расплава ГМ более минуты люминесценция практически полностью пропадает. Т.е. получается, что за короткое время синтеза до 20 с металлокомплекс разваливается, но органические лиганды не успевают полностью сгореть и связываются в активные ионы расплава, скорее всего со свинцом.

5.5. Заключение по главе 5

1. Синтезированы новые ГМ на основе боратной матрицы ($80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$) и различных органических люминофоров: 8-оксихинолятов металлов I, II и III группы (Mq_x) (Liq , Kq , Naq , Rbq , Mgq_2 , Srq_2 , Baq_2 , Znq_2 , Scq_3 , Alq_3 , Gaq_3 и Inq_3).

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

3. 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.

4. Спектры люминесценции всех исследованных ГМ на основе 8-оксихинолятов представляли собой широкую полосу в диапазоне 400-700 нм. 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.

6. УСТОЙЧИВОСТЬ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ К ФАКТОРАМ СРЕДЫ⁶

6.1. Устойчивость ГМ к длительной экспозиции на воздухе и нагреванию до температур ниже T_g матрицы

Одной из задач, которую может решить создание ГМ является защита органических люминесцентных компонентов от условий среды (кислород воздуха, водяной пар, УФ-излучение и других), которые приводят к разрушению металло-комплексов и потери люминесцентных свойств [206]. Поэтому исследование устойчивости самих ГМ к неблагоприятным факторам среды является обязательным условием для дальнейшего продвижения таких материалов.

Из ГМ на основе $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$, полученных по методике М1 при экспозиции на воздухе более 3 месяцев наилучшую стабильность люминесцентных характеристик показали ГМ с непроплавленным оксидом бора (рис. 6.1 а). Возможно, ОН- группы, которые находятся в матрице ингибируют прохождение обменной реакции. В случае ГМ на основе проплавленного оксида бора (рис. 6.1б) спектр ФЛ изменился значительно. Мы наблюдаем широкую полосу люминесценции ($\lambda=450$ нм) относящуюся к энергии триплетного уровня T_1 в лиганде Phen, которая составляет 21400 см^{-1} [194]. Оксид бора на воздухе гидролизуется и при этом протекала реакция разложения Eu-комплекса, что видно по интенсивной полосе свечения лигандов.

Спектр ГМ со стеклом (рис. 6.1 в) изменился незначительно. Максимум широкой полосы сместился в коротковолновую область к 440 нм, заметна еще более коротковолновая компонента в области 414 нм. Эти компоненты также не соотносятся с энергиями уровней в лигандах, что

⁶ O. Petrova, I. Taydakov, M. Anurova, A. Akkuzina, R. Avetisov, A. Khomyakov, I. Avetissov. New Fluorescent Hybrid Materials Based on Eu-Complexes in Oxyfluoride Glass and Glassceramic Matrix. // Period. Polytech. Chem. Eng., 2016, Vol. 60, № 3, pp. 152-156,

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: Materials Science and Engineering, 2017, Vol. 225, P 012083

возможно свидетельствует о том, что обменная реакция между комплексом и матрицей продолжала проходить при низкой температуре на воздухе.

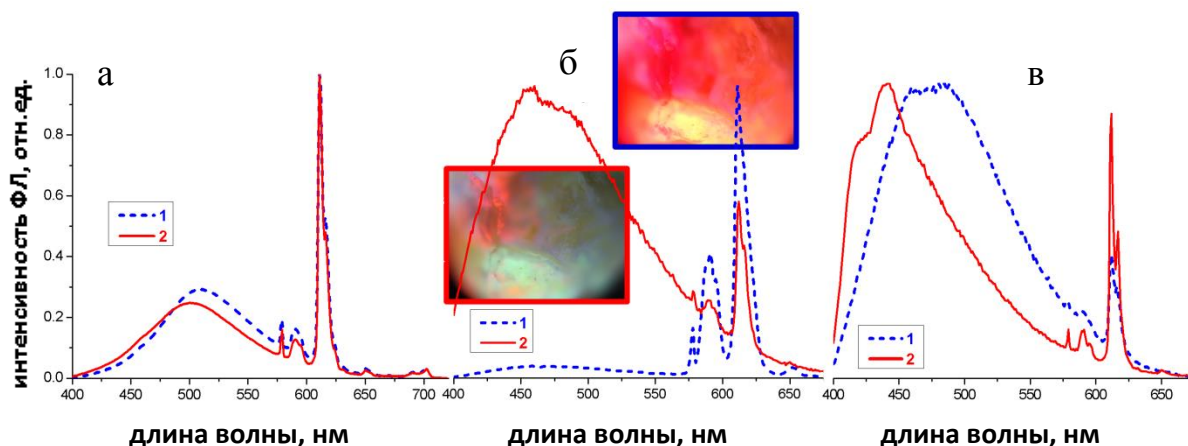


Рис. 6.1. Спектры ФЛ ГМ после синтеза (1) и после выдерживания на воздухе при комнатной температуре более 3 месяцев (2) и микрофотографии до (в синей рамке) и после выдерживания (в красной рамке): а) непроплавленный $B_2O_3 + Eu(NTA)_3(Phen)$; б) проплавленный $B_2O_3 + Eu(NTA)_3(Phen)$; в) стекло $80PbF_2-20B_2O_3 + Eu(NTA)_3(Phen)$

Анализ устойчивости ГМ полученных по методике М2, как на основе δ -оксихинолятов, так и β -дикетонатов и отдельных лигандов, показал высокую стабильность люминесцентных свойств после выдержки в течение 6 месяцев и после нагревания до $270^\circ C$ (рис. 6.2).

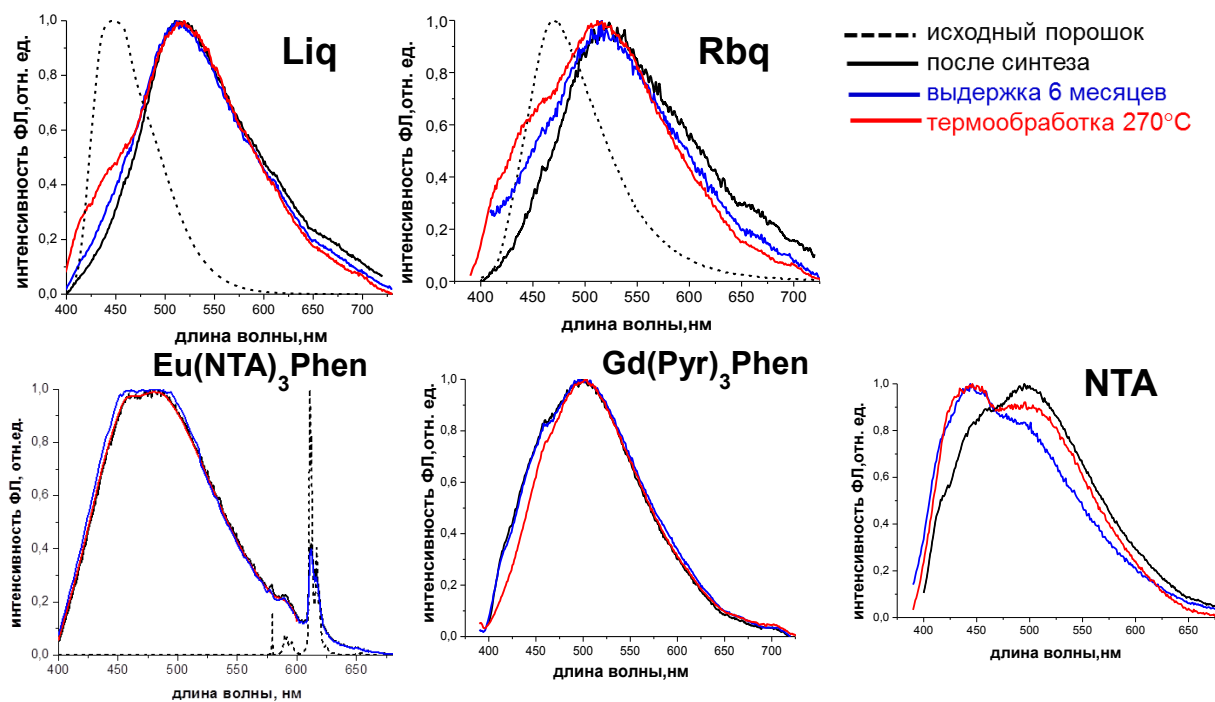


Рис. 6.2. Спектры ФЛ ГМ на основе матрицы $80PbF_2-20B_2O_3$ до и после воздействия различных факторов среды.

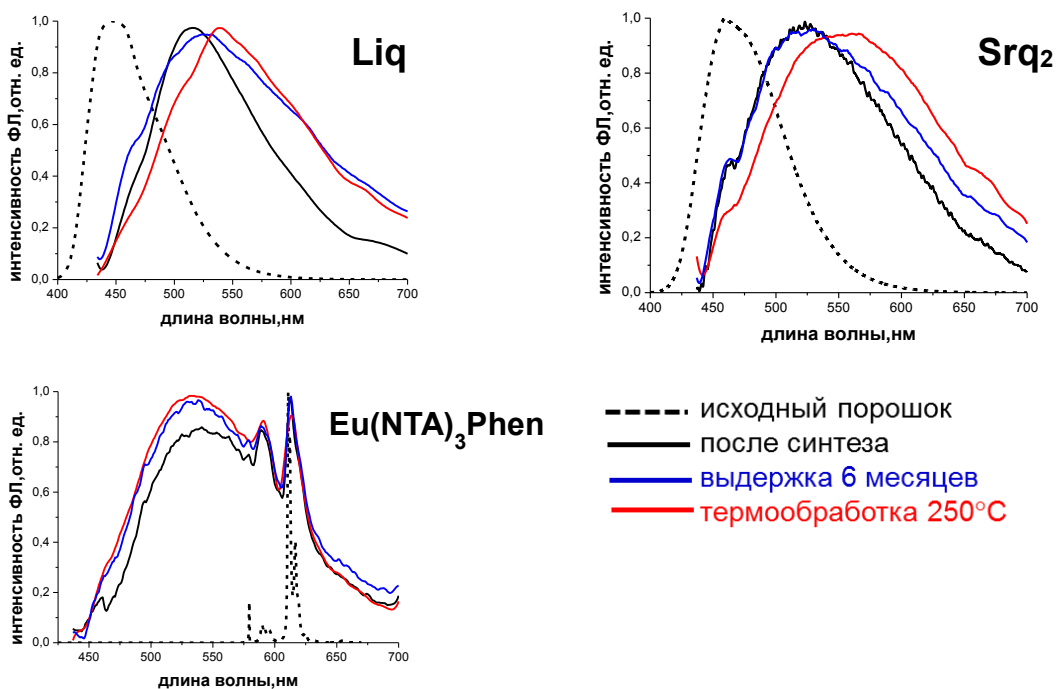


Рис. 6.3. Спектры ФЛ ГМ на основе матрицы $62 \text{ PbF}_2 - 26 \text{ V}_2\text{O}_5 - 12 \text{ SiO}_2$ до и после воздействия различных факторов среды.

Различие в спектрах ФЛ как синтезированных, так и отожженных ГМ можно объяснить дальнейшим протеканием (завершением) химической обменной реакции между металло-комплексом и матрицей. В результате реакции преобразуется пространственная стекляннная сетка, в которой органические лиганды образуют новые комплексы с матричными катионами (Pb, Al, V) (рис. 6.2, 6.3).

Показано, что ГМ на основе матрицы $\text{PbF}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ демонстрирует высокую стабильность люминесцентных свойств как при длительной выдержке при комнатных условиях, так и при нагревании, что объясняется образованием устойчивых свинцовых металло-комплексов. ГМ на основе $\text{PbF}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ матрицы демонстрирует меньшую стабильность свойств, поскольку при синтезе ГМ свинцовый комплекс образуется не сразу, а при выдержке или нагревании.

6.2. Влияние кристаллизации стекломатрицы на спектрально-люминесцентные свойства ГМ

Контролируемую кристаллизацию ГМ проводили нагреванием до температуры, превышающей температуру стеклования (T_g) соответствующих стекляннных матриц и выдерживанием в течение 2 часов при $T = 370^\circ\text{C}$ для гибридов на основе фтороборатного и 350°C для

гибридов на основе фтороборосиликатного стёкол. При этом происходила частичная кристаллизация матричного стекла (рис. 6.4).

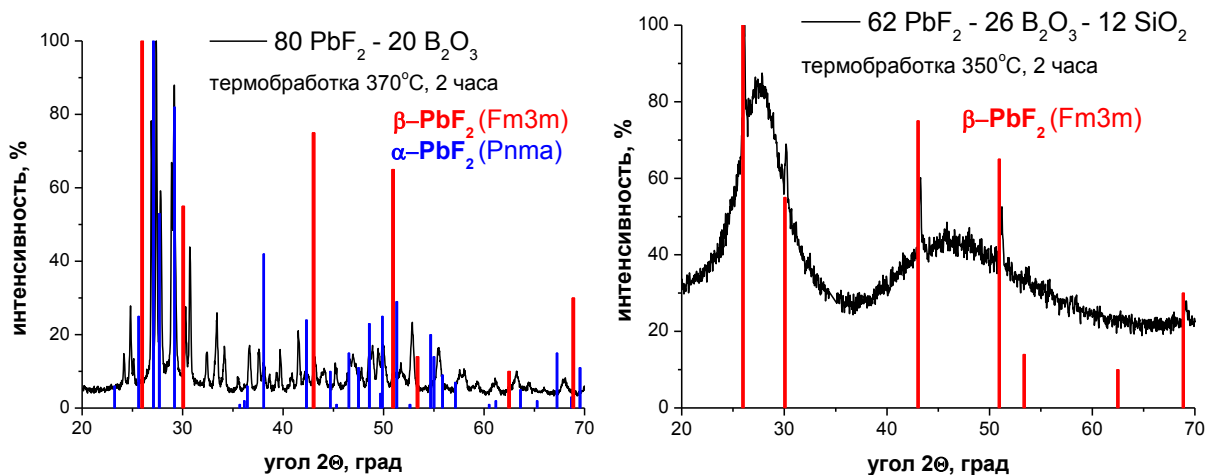


Рис. 6.4. Рентгеновские дифрактограммы частично закристаллизованных ГМ на основе $\text{Eu}(\text{NTA})_3\text{Phen}$ и матричных стекол.

В ГМ на основе $80\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3$ выделяются фазы фторида свинца ромбическая $\alpha\text{-PbF}_2$ и кубическая $\beta\text{-PbF}_2$, а в ГМ на основе $62\text{PbF}_2-26\text{B}_2\text{O}_3-12\text{SiO}_2$ только кубическая фаза $\beta\text{-PbF}_2$.

При кристаллизации ГМ с различными металлокомплексами Eu (раздел 4.1) поведение широкой полосы в области 400-600 нм, связанной с образованием комплексов между компонентами матрицы стекла и лигандами, менялось от состава Eu -комплексов (рис. 6.5).

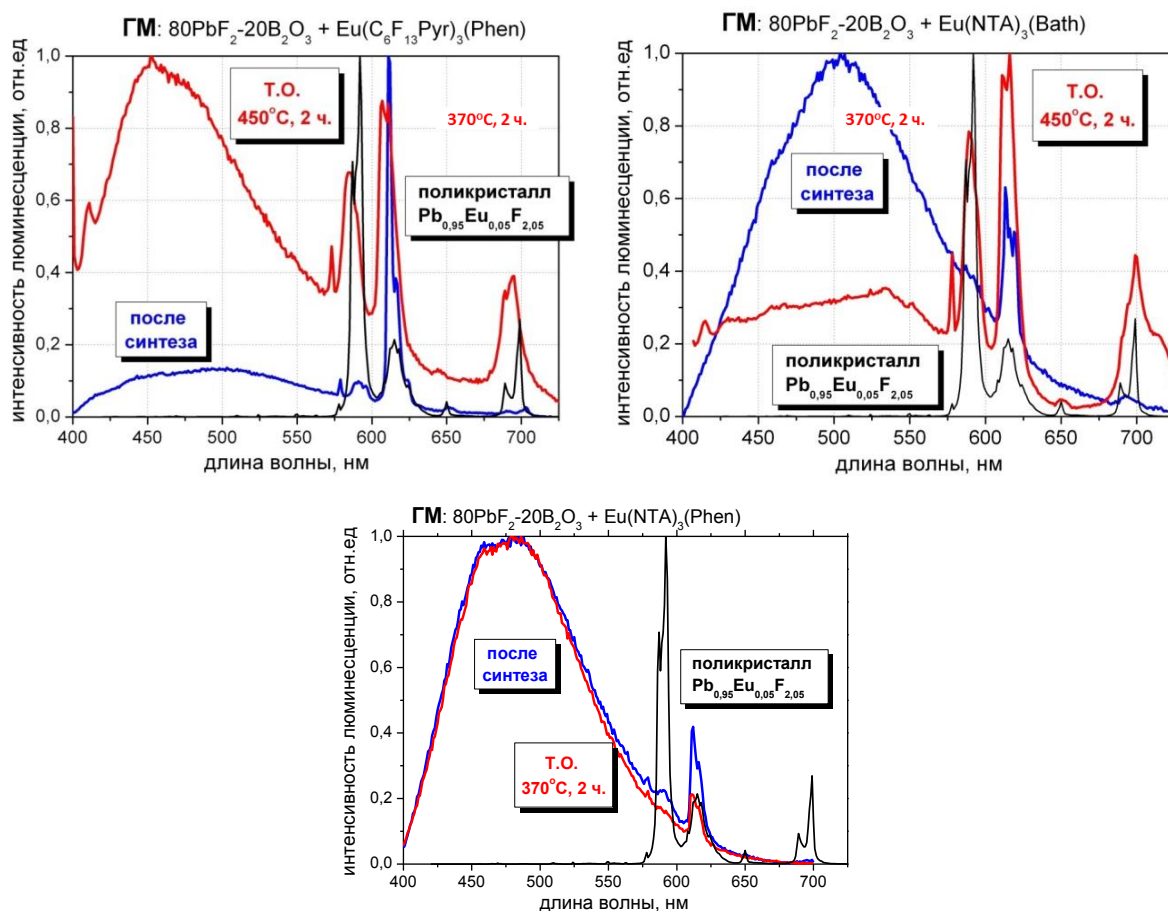


Рис. 6.5. Спектры ФЛ ГМ на основе различных комплексов Eu до и после кристаллизации.

В случае ГМ на основе наиболее устойчивого комплекса с фторзамещенными лигандами $\text{Eu}(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Pyr})_3\text{Phen}$ интенсивность полосы резко возросла и превысила интенсивность линий Eu^{3+} (рис. 6.5. справа). Можно предположить, что при высокой температуре обменная реакция прошла до конца, и спектр стал похож на спектры ГМ на основе менее устойчивых Eu-комплексов. В случае же ГМ на основе наименее устойчивого комплекса $\text{Eu}(\text{NTA})_3\text{Bath}$ интенсивность полосы 400-600 нм, наоборот, заметно упала. Видимо неустойчивые лиганды при повышенной температуре подверглись деструкции. В третьем случае – с люминофором $\text{Eu}(\text{NTA})_3\text{Phen}$ – интенсивность широкой полосы несколько возросла (по отношению к линиям Eu^{3+}), а контур ее не изменился.

Другая картина наблюдается для узких линий Eu^{3+} (табл. 6.1) во всех случаях наблюдается снижение отношения ED/MD в закристаллизованном материале, что говорит о росте запрещенности перехода [209], связанном с ростом симметрии окружения.

Таблица 6.1 – Люминесцентные свойства Eu-содержащих ГМ до и после кристаллизации

Люминесцентный материал	Соотношение ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (ED/MD)		
	Eu(NTA) ₃ Bath	Eu(C ₆ F ₁₃ Pyr) ₃ Phen	Eu(NTA) ₃ Phen
Порошковый препарат люминофора	31,5	20,1	12,8
ГМ после синтеза	9,3	10,7	1,9
ГМ после термообработки	1,6	1,3	1,3
Поликристаллический Pb _{0.95} Eu _{0.05} F _{2.05} [210]	0,2		

Таким образом, видно, что ионы Eu³⁺ при кристаллизации переходят в кристаллическое высокосимметричное окружение (скорее всего, в кубическую фазу β-PbF₂). Такое поведение спектров ФЛ при кристаллизации косвенно подтверждает наше предположение об обменной реакции при синтезе ГМ.

Для других ГМ на основе матрицы 80PbF₂-20B₂O₃ при кристаллизации было обнаружено возрастание интенсивности люминесценции (рис. 6.6) от 1,5 до 10 раз.

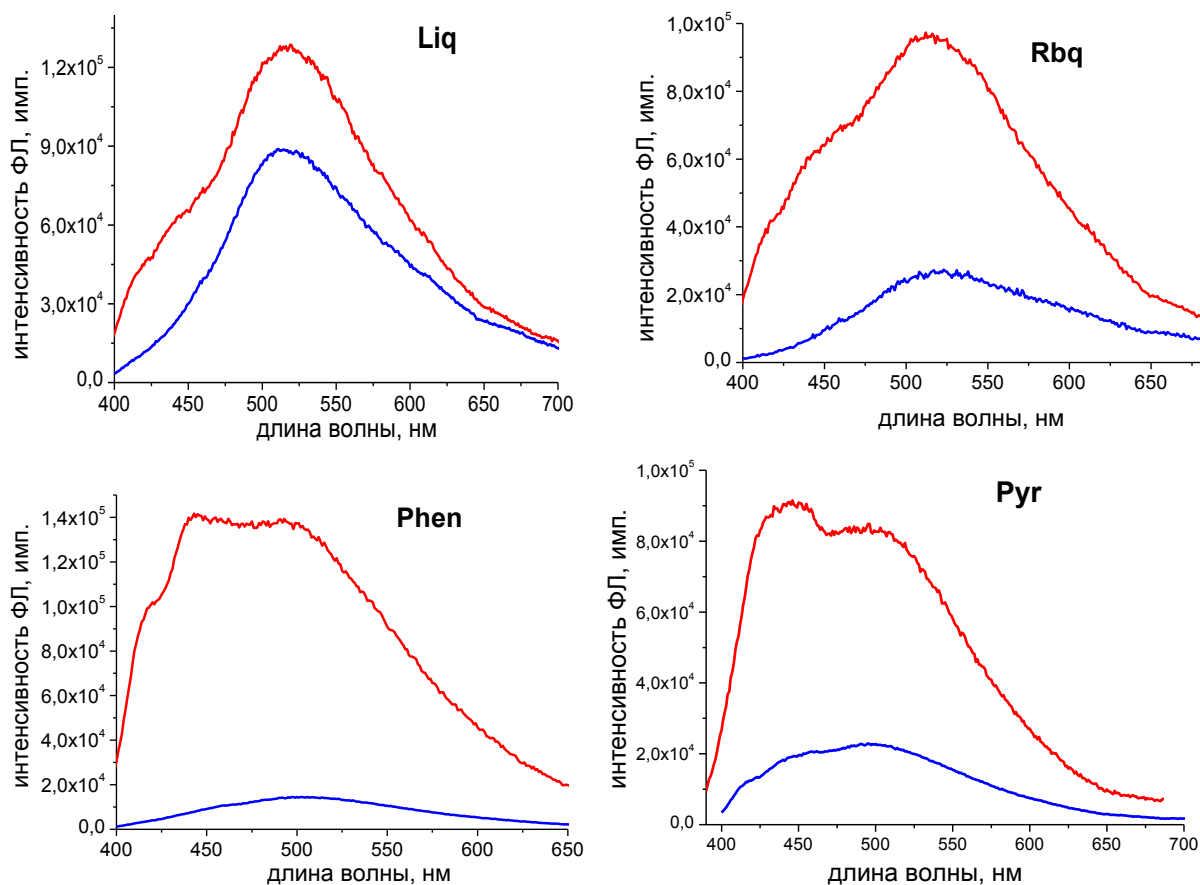


Рис. 6.6. Спектры ФЛ ГМ на основе 8-оксихинолятов (вверху) и отдельных лигандов (внизу) до (синяя линия) и после (красная линия) кристаллизации.

Контур линий при этом меняется слабо, цвет свечения ГМ варьируется от голубого до желто-зеленого (табл. 6.2).

Таблица 6.2 – Спектрально-люминесцентные характеристики люминофоров, ГМ и закристаллизованных ГМ.

Материал			λ_{\max} , нм	Максимальная интенсивность, имп.	Ширина полосы люм. (FWHM), нм	Координаты цветности (CIE) X – Y
Люминифор	Матричное стекло	Обработка				
Liq	–	порошковый препарат	446	332721	73	0,1484 – 0,0569
	80 PbF ₂ – 20 B ₂ O ₃	ГМ после синтеза	514	89104	142	0,3102 – 0,4478
		ГМ после кристаллизации	515	127759	130	0,3091 – 0,4271
Rbq	–	порошковый препарат	469	153493	83	0,1767 – 0,2538
	80 PbF ₂ – 20 B ₂ O ₃	ГМ после синтеза	523	97039	161	0,3272 – 0,4395
		ГМ после кристаллизации	512	26400	143	0,2918 – 0,3968

Материал			λ_{\max} , нм	Максимальная интенсивность, имп.	Ширина полосы люм. (FWHM), нм	Координаты цветности (CIE) X – Y
Люмин офор	Матричное стекло	Обработка				
Phen	80 PbF ₂ – 20 B ₂ O ₃	ГМ после синтеза	501	14218	132	0,2598 – 0,3708
		ГМ после кристаллизации	444	141750	158	0,2335 – 0,2969
Pyr	80 PbF ₂ – 20 B ₂ O ₃	ГМ после синтеза	491	22703	150	0,2399 – 0,3215
		ГМ после кристаллизации	444	91400	149	0,2158 – 0,2850

Мы связываем возрастание интенсивности ФЛ с завершением прохождения обменной реакции. Видимо при синтезе ГМ происходит деструкция металлокомплекса, и освободившиеся лиганды не успевают образовываться комплексы с ионами матрицы из-за резкого нарастания вязкости при застывании стекла. Выше температуры стеклования коэффициенты диффузии в стекле даже крупных органических лигандов становятся выше, и лиганды образуют комплексы, которые и дают дополнительную люминесценцию.

6.3. Лазерная модификация ГМ

Возрастание интенсивности ФЛ при частичной кристаллизации позволяет рассмотреть возможность создания структур с повышенной ФЛ в объеме ГМ с помощью локального нагрева. Такие работы были проведены на пленках, содержащих Alq₃ и B₂O₃ (50 нм Alq₃/50 нм B₂O₃/100 нм Al) [56]. При обработке таких пленок лазерным диодом (785 нм) с мощностью 150 Вт/см², и пятном диаметром 0,1 мм в течение 1 сек со стороны стеклянной подложки, интенсивность ФЛ лазер-облучённых областей увеличивалась в 1,5 раза по сравнению с необлучёнными областями и происходил сдвиг координат цветности синюю область. Было показано, что локальный нагрев лазером запускал обменную реакцию, в результате которой образовывался Vq₃, обладающей более интенсивной и более коротковолновой люминесценцией, чем Alq₃.

Таким образом, можно создать структуру с двумерным контролируемым распределением ФЛ путем локального нагрева лазером.

Была предпринята попытка локальной кристаллизации в объёмных ГМ, стимулированной фемтосекундным лазерным лучом. В двух ГМ с наибольшим возрастанием интенсивности ФЛ при кристаллизации были записаны массивы точек и полосы (рис. 6.7, 6.8).

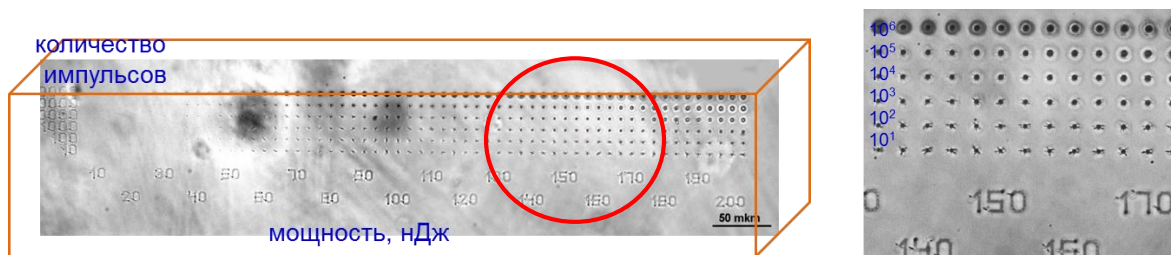


Рис. 6.7. Массивы точек в ГМ ($\text{Pyr} + 80 \text{PbF}_2 - 20 \text{B}_2\text{O}_3$), полученные лазерной обработкой с длительностью импульса 600 фс и частотой повторения 100 кГц (справа). Масштабированный вид точек (слева)

Наборы линий были в ГМ получены лазерной обработкой с длительностью импульса 180 фс и частотой повторения 200 кГц. Для линий энергия формирования увеличивалась с 40 до 400 нДж с шагом 40 нДж (рис. 6.8.)

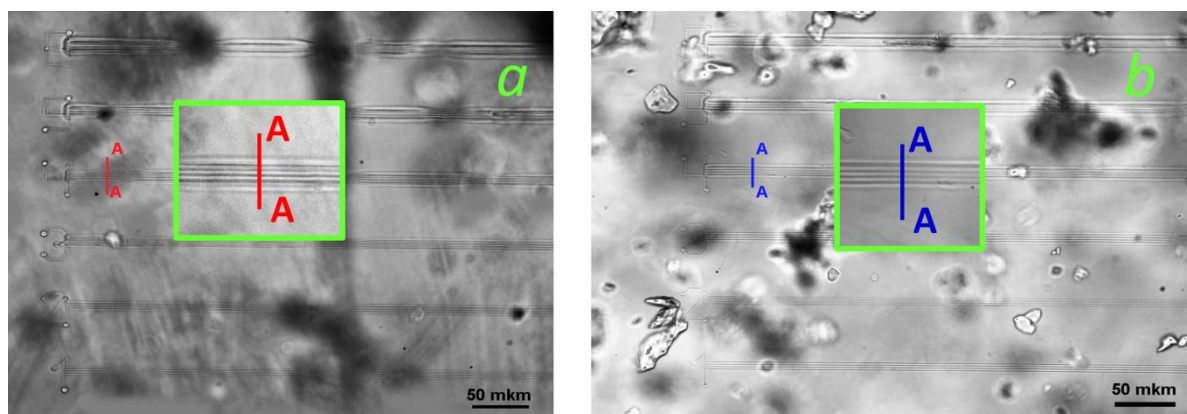


Рис. 6.8. Наборы линий в ГМ ($\text{Pyr} + 80 \text{PbF}_2 - 20 \text{B}_2\text{O}_3$) (а) и в ГМ ($\text{Rbq} + 80 \text{PbF}_2 - 20 \text{B}_2\text{O}_3$) (б), вписанные параллельно лазерной поляризации слева направо. Сечение А-А обозначает точки измерения профиля показателя преломления (рис. 6.9.)

В области, обработанной лазером, изменялся показатель преломления (рис. 6.9). Кристаллиты PbF_2 , которые образуются внутри ГМ при кристаллизации, имеют меньший показатель преломления по сравнению со стеклянной матрицей. На рис. 6.9 показано, что показатель преломления незначительно увеличивается из-за реконструкции структуры стекла и возможных изменений в составе ГМ.

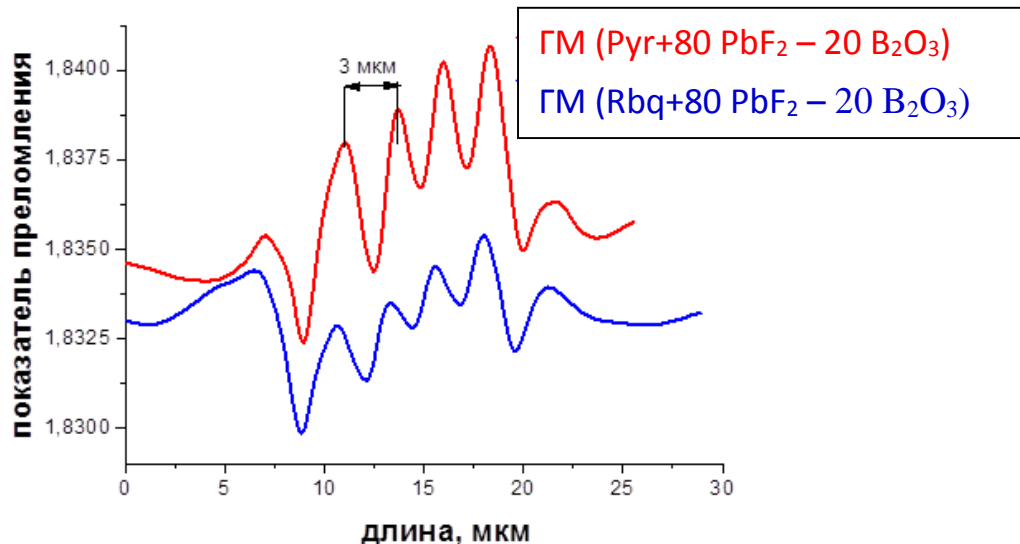


Рис. 6.9. Профиль показателя преломления по сечению ГМ (Pyg+80 PbF₂ – 20 B₂O₃) и в ГМ (Rbq+80 PbF₂ – 20 B₂O₃) (см. рис.6.8)

Однако кристаллизации зафиксировано не было, скорее всего, из-за недостаточной мощности воздействия. Попытки зафиксировать изменение ФЛ на выходах полосок на торец образца, также не увенчались успехом, т.к. при активном полирующем воздействии лазерно-индуцируемый эффект пропал из-за локального разогрева.

6.4. Заключение по главе 6.

1. ГМ, синтезированные по методике М2 на основе оксофторидных стекол обладают высокой устойчивостью к неблагоприятным факторам среды.
2. 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.
3. В ГМ возможно создавать структуры путем локального лазерного нагрева.

ИТОГИ РАБОТЫ

1. По совокупности физико-химических свойств (диапазон прозрачности, показатель преломления, микротвердость, характеристические температуры стекла, КТР, 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 ($80 \text{PbF}_2\text{-}20 \text{B}_2\text{O}_3$), ($62 \text{PbF}_2\text{-}26 \text{B}_2\text{O}_3\text{-}12 \text{SiO}_2$), ($55\text{PbF}_2\text{-}30 \text{B}_2\text{O}_3\text{-}5 \text{ZnO}\text{-}10 \text{SiO}_2$).
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-1H-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 $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ и 8-оксихинолятов металлов I, II и III группы (Mq_x) (Liq , Kq , Naq , Rbq , Mgq_2 , Srq_2 , Baq_2 , Znq_2 , Scq_3 , Alq_3 , Gaq_3 , Inq_3).

5. Экспериментально показано, что люминесцентные ГМ на основе оксофторидных стекол 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 ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Lebeau B., Innocenzi P. Hybrid materials for optics and photonics // *Chemical Society Reviews*. 2011. Vol. 40. P.886-906.
2. Liu J., Shi X., Wang J., Wu X., Huang S., Ye Z., Lu J., Su Y., He G., Chen C. H. Double Hybrid Tandem White OLED Employing a Novel Charge Generation Unit. // *SID Symposium Digest of Technical Papers*. 2013. Vol. 44. Iss. 1. P.1403-1406.
3. Lin H. A new SiO₂-silicone hybrid insulator for amorphous silicon thin film transistors. Ph.D., Princeton University, United States. 2011. P. 229.
4. Jin J., Lee J. J., Bae B. S., Park S. J., Yoo S., Jung K. Silica nanoparticle-embedded sol-gel organic/inorganic hybrid nanocomposite for transparent OLED encapsulation. // *Org. Electron*. 2012. Vol. 13. № 1. P.53-57.
5. Levichkova M. M., Assa J. J., Fröb H., Leo K. Blue luminescent isolated Alq₃ molecules in a solid-state matrix. // *Appl. Phys.Lett*. 2006. Vol. 88. № 20. P. 201912-201914.
6. Klepper K. B., Nilsen O., Hansen P.-A., Fjellv H. Atomic layer deposition of organic-inorganic hybrid materials based on saturated linear carboxylic acids. // *Dalton Transactions*. 2011. Vol. 40. № 17. P. 4636-4646.
7. Avnir D., Levy D., Reisfeld R. The nature of silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped rhodamine 6G // *J. Phys. Chem*. 1984. Vol. 88. P. 5956-5959.
8. Gomez-Romero P., Sanchez C. Hybrid materials. Functional properties. From Maya Blue to 21st century materials // *New J. Chem*. 2005. Vol. 29. P. 57-58.
9. Mann S. *Biomimetic Materials Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim. 1997.
10. Sanchez C., Belleville P., Popalld M., Nicole L. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market // *Chem. Soc. Rev*. 2011. Vol. 40. P. 696-753.
11. Patent, US5706064-assigned to Kabushiki Kaisha Toshiba-1998.
12. Patent, US2008152933 A1-assigned to Sony-2008.
13. Sanchez C., Lebeau B. Sol-gel derived hybrid inorganic-organic nanocomposites for optics // *Current Opinion in Solid State Materials Science*. 1999. Vol. 4. P. 11-23.

14. Sanchez C., Ribot F. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry // *New Journal of Chemistry*. 1994. Vol. 18. P. 1007-1047.
15. Carraro M., Gross S. Hybrid materials based on the embedding of organically modified transition metal oxoclusters or polyoxometalates into polymers for functional applications: a review. *Materials* 2014. 7. P. 3956-3989.
16. Gomez-Romero P., Sanchez C. *Functional hybrid materials*; Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2004.
17. Ruiz-Hitzky E., Ariga K., Lvov Y. *Bio-norganic Hybrid Nanomaterials; Strategies, Syntheses, Characterization and Applications*; Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2008.
18. Kickelbick G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale // *Prog. Polym. Sci.* 2002. Vol. 28. P. 83-114.
19. Lebeau B., Patarin J.; Sanchez C. Design and properties of hierarchically organized hybrid organic-inorganic nanocomposites (review) // *Adv. Technol. Mater. Mater. Process. J.* 2004. Vol. 6. P. 298-307.
20. Sanchez C., Boissiere C., Coupe A., Goettmann F., Grosso D., Julian B., Llusar M., Nicole L. Design of functional nano-structured inorganic and hybrid materials // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2005. Vol. 156. P. 19-36.
21. Sanchez C., Crepaldi E. L., Bouchara A., Cagnol F., Grosso D., Soler-Illia G.J.D.A.A. Design of transition metal oxide and hybrid mesoporous materials. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2002. Vol. 728. P. 3-9.
22. Sanchez C., Lebeau B. Design and properties of hybrid organic-inorganic nanocomposites for photonics // *Mater. Res. Bull.* 2001. Vol. 26. Iss. 5. P. 377-387.
23. Sanchez C., Rozes L., Ribot F., Laberty-Robert C., Grosso D., Sassoie C., Boissiere C., Nicole L. "Chimie douce": A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials // *C. R. Chim.* 2010. Vol. 13. P. 3-39.
24. Sanchez C. Soler-Illia G.J.D.A.A., Ribot F., Grosso D. Design of functional nano-structured materials through the use of controlled hybrid organic-inorganic interfaces // *C. R. Chim.* 2003. Vol. 6. P. 1131-1151.
25. Schubert U. Polymers reinforced by covalently bonded inorganic clusters // *Chem. Mater.* 2001. Vol. 13. P. 3487-3494.

26. Schubert U. Metal oxide clusters as building blocks for inorganic-organic hybrid polymers // *Macromol. Contain. Met. Met. Like Elem.* 2006. Vol. 7. P. 55.
27. Schubert U. Cluster-based inorganic-organic hybrid materials // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40. P. 575-582.
28. Nikonorov N., Kolobkova E., Aseev V., Bibik A., Nekrasova Ya, Tuzova Yu., Novogran A. Inorganic phosphors in lead-silicate glass for white LEDs // *Optics and Spectroscopy.* 2016. Vol. 121, № 3. P. 379-383.
29. Lim C., Hong I. S., Hong S.-I., Jang K., Kim J. S., Kim H. Coating and gas permeation properties of urushiol-based organic/inorganic hybrid films // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2004. Vol. 30. № 2. P. 117-128.
30. Belleville P., Bonnin C., Priotton J. Room-temperature mirror preparation using sol-gel chemistry and laminar-flow coating technique // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2000. Vol. 19. № 1-3. P. 223-226.
31. Bescher E., Pique F., Stulik D., Mackenzie J. D. Long-term protection of the last judgment mosaic in prague // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2000. Vol. 19. P. 215-218.
32. Schottner G., Rose K., Posset U. Scratch and abrasion resistant coatings on plastic lenses - State of the Art, Current Developments and Perspectives // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2003. Vol. 27. № 1. P. 71-79.
33. Hayden M. Optical signal processing: Hybrid success // *Nature Photonics.* 2007. Vol. 1. P. 138-139.
34. Buestrich R., Kahlenberg F., Popall M., Dannberg P., Muller-Fiedler R., Rosch O. ORMOCER®s for optical interconnection technology // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2001. Vol. 20. № 2. P. 181-186.
35. Kickelbick G. Hybrid Materials: synthesis, characterization, and applications; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany. 2007.
36. Sukhyy K. M., Gomza Y. P., Belyanovskaya E. A., Klepko V. V., Shilova O. A., Sukhyy M. P. Resistive humidity sensors based on proton-conducting organic-inorganic silicophosphates doped by polyionenes // *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 2015. Vol. 74. № 2. P. 472-481.
37. Cherednichenko A., Avetissov I. Avetisov R., Petrova O., Khomyakov A., Mushkalo O., Akkuzina A. Organic luminophor metal complex in inorganic glass matrix - A new hybrid material // *Journal of Crystal Growth.* 2014. V. 401. P. 449-452.

38. Sanchez C., Soler-Illia G. J. A. A., Ribot F., Lalot T., Mayer C. R., Cabuil V. Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks // *Chem. Mater.* 2001. Vol. 13. P. 3061-3083.
39. Darder M., Aranda P., Ruiz-Hitzky E. Bionanocomposites: a new concept of ecological, bioinspired, and functional hybrid materials // *Adv. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 1309-1319.
40. Ruiz-Hitzky E., Darder M., Aranda P., Ariga K., Advances in biomimetic and nanostructured biohybrid materials // *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 323-336.
41. Ruiz-Hitzky E., Aranda P., Darder M., Rytwo G. Hybrid materials based on clays for environmental and biomedical applications // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20. P. 9306-9321.
42. Sanchez C., Julian B., Belleville P., Popall M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites // *J. Mater. Chem.* 2005. Vol. 15. P. 3559-3592.
43. Corriu R.J.P., Mehdi A., Reye C., Thieuleux C. Direct syntheses of functionalized mesostructured silica by using an inexpensive silica source // *Chem. Commun.* 2004. P. 1440-1441.
44. Brinker C.J., Scherer G.W. *Sol-Gel Science*. Academic Press, San Diego. 1990.
45. Wojtach K., Laczka M., Cholewa-Kowalska K., Olejniczak Z., Sokolowska J. Characteristics of colored inorganic-organic hybrid materials // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007. Vol. 353. P. 2099-2103.
46. Matthews L.R., Knobbe E.T. Luminescence behavior of europium complexes in sol-gel derived host materials // *Chem. Mater.* 1993. Vol. 5. P.1697-1700.
47. Adachi T., Sakka S. Preparation of monolithic silica gel and glass by the sol-gel method using N,N-dimethylformamide // *J. Mater. Sci.* 1987. Vol. 22. P. 4407.
48. Adachi T., Sakka S. The role of N,N - dimethylformamide, a DCCA, in the formation of silica-gel monoliths by sol-gel method // *J. Non-Cryst Solids*. 1988. Vol. 99. P.118.
49. Yan B., Zhang H. J., Wang S. B., Ni J. Z. Luminescence properties of the ternary rare earth complexes with β -diketones and 1,10-phenanthroline incorporated in silica matrix by a sol-gel method // *Mater. Chem. Phys.* 1997. Vol. 51. P. 92.

50. Streck W., Sokolnicki J., Legendziewicz J., Maruszewski K., Reisfeld R., Pavich T. Optical properties of Eu(III) chelates trapped in silica gel glasses // *Opt. Mater.* 1999. Vol. 13. P. 41.
51. Reisfeld R., Saraidarov T., Pietraszkiewicz M., Lis S. Luminescence of europium (III) compounds in zirconia xerogels // *Chem. Phys. Lett.* 2001. Vol. 349. P. 266.
52. Pritula I., Gayvoronsky V., Gromov Yu., Kopylovsky M., Kolybaeva M., Puzikov V., Kosinova A., Savvin Yu., Velikhov Yu., Levchenko A. Linear and nonlinear optical properties of dye-doped KDP crystals: Effect of thermal treatment // *Opt. Commun.* 2009. Vol. 282. № 6. P. 1141.
53. Binnemans K. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 35 edited by K.A. Gschneidner, Jr., J.-C.G. Bünzli and V.K. Pecharsky © 2005 Elsevier B.V. All rights reserved DOI: 10.1016/S0168-1273(05)35003-3// Chapter 225 RARE-EARTH BETA-DIKETONATES.
54. 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. Том 114. № 6. С. 973-976.
55. 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.
56. 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. Том. 119. №. 1. С. 87-92.
57. Bobkova N. M. Glass enamels in the electronics industry // *Glass and Ceramics.* 1995. Vol. 52. Iss. 5. P. 107-111.
58. Bobkova N.M. Low-melting glasses based on lead-borate systems (review) // *Glass and Ceramics.* 2009. Vol. 66. № 5-6. P. 206-209.
59. Gerasimov V.V., Spirina O.V. Low-melting borosilicate glazes for special-purpose and construction ceramics (a review) // *Glass and Ceramics.* 2004. Vol. 61. № 11-12. P. 382-388.
60. Cheek G. C., Mertens R. P., Van Overstraeten R., Frisson L. Thick-film metallization for solar cell applications // *IEEE Transactions on Electron Devices.* 1984. Vol. 31 № 5. P. 602-605.

61. Schubert G., Huster F., Fath P. Physical understanding of printed thick-film front contacts of crystalline Si solar cells - Review of existing models and recent developments // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2006. Vol. 90 № 18-19. P. 3399-3406.
62. Shimbo M., Tai S., Tanzawa K. Glass formation range, acid resistivity, and surface charge density of ZnO-B₂O₃-SiO₂ passivation glass containing Al₂O₃ // *J. Am. Ceram. Soc.* 1986. Vol. 69. № 1. P. 23-26.
63. Jacq C., Maeder T., Ryser P. Sensors and packages based on LTCC and thick-film technology for severe conditions // *SĀDHANĀ - Acad. Proc. Eng. Sci.* 2009. Vol. 34. № 4. P. 677-687.
64. Dumbaugh W. H., Lapp J. C. Heavy-metal oxide glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* 1992. Vol. 75. №. 9. P. 2315-2326.
65. Rault G., Adam J., Smektala F., Lucas J. Fluoride glass compositions for waveguide applications // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2001. Vol. 110. P. 165-173.
66. Shishkov N.V. Superconducting glass-ceramics in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system - a review // *Glass and Ceramics*. 1992. Vol. 49. № 9. P. 16-20.
67. Воронько Ю. К., Галактионов С. С., Дмитрук Л. Н., Петрова О. Б., Попов А. В., Ушаков С. Н., Шукшин В. В. Спектроскопические исследования стекол на основе боратов редкоземельных элементов // *Физика и химия стекла*. 2006. Том 32. № 1. С. 69-75.
68. Leiser C. Importance of lead in glass - Part one, The Glass Industry // *Journal of Glass Manufacturing*. 1962. Vol. 44. P. 509-513.
69. Rabinovich E. Lead in glasses // *Journal of Materials Science*. 1976. Vol. 11. P. 925-948.
70. Корякова З., Битт В. Легкоплавкие стёкла с определённым комплексом физико-механических свойств // *Компоненты и технологии*. 2004. № 5. С. 126-128.
71. Lucacel R., Marcus C., Timar V., Ardelean I. FT-IR and Raman spectroscopic studies on B₂O₃-PbO-Ag₂O glasses doped with manganese ions // *Solid State Sciences*. 2007. Vol. 9. P. 850-854.
72. Fajans K., Kreidl N. J. Stability of lead glasses and polarization of ions // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1948. Vol. 31. № 4. P. 105-114.
73. Казьмина О. В., Беломестнова Э. Н., Дитц А. А. Химическая технология стекла и ситаллов: учебное пособие // *Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета*. 2012. 184с.

74. Kamitsos E. I., Karakassides M. A. Structural studies of binary and pseudobinary sodium borate glasses of high sodium content // J. Phys. Chem. Glasses. 1989. Vol. 30 P. 19.
75. Stentz D., George H. B., Feller S. E., Affatigato M. Comparison of the optical cutoffs of bismuth borate and bismuth germanate glasses // Phys. Chem. Glasses. 2000. Vol. 41. № 6. P. 406-408.
76. Frobel P., Barner K. Optical properties of some $[(Li_2O)(B_2O_3)_2]_{1-x}(WO_3)_x]_{1-y}M_y$ glasses // J Non-Cryst. Solids. 1986. Vol. 88. № 2. P. 329-344.
77. Bansal N. P. Superconducting $Bi_{1.5}Pb_{0.5}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ ceramics by rapid melt quenching and glass crystallization // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 58. P. 1143.
78. Braunstein R. Photochromic and electrochromic properties of tungstate glasses // J. Solid State Communications. 1978. Vol. 28. № 10. P. 839-842.
79. Khanna A., Bhatti S. S., Singh K. J. Optical properties of some heavy metal oxide borate glasses // J. Materials Science Letters. 1996. Vol. 15. № 9. P. 815-816.
80. Khanna A. Effects of melt annealing on the mechanical and optical properties of lead borate glasses // J. Physics and Chemistry of Glasses. 2000. Vol. 41. № 5. P. 330-332.
81. Wang J., Angell C. A. Glass structure by spectroscopy (New York: Dekker) 1976. Ch. 7
82. Geller R.F., Bunting E.N. The system $PbO-B_2O_3-SiO_2$ // Part of Journal of Research of the National Bureau of Standards. 1939. Vol. 23. Research paper RP1231, P. 275-283.
83. Голеус В., Димитров Ц., Носенко А., Амелина А., Гордеев Ю. Легкоплавкие стеклокомпозиционные материалы для спаивания с различными металлами и сплавами // Научни трудове на русенския университет. 2015. Том 54.
84. Shelby J., Bolden E. Formation and properties of lead fluorogermanate glasses // J. of Non-Crystalline Solids. 1992. Vol. 142. P. 269-277.
85. Gressler C. A., Shelby J. E. Lead fluoroborate glasses // Journal of Applied Physics. 1988. Vol. 64. P. 4450.
86. Pisarski W., Pisarska J., Maczka M., Ryba-Romanowski W. Europium-doped lead fluoroborate glasses: Structural, thermal and optical investigations // J. Mol. Struct. 2006. Vol. 792-793. P. 207-211.

87. Pisarski W., Dominiak-Dzik G., Ryba-Romanowski W., Pisarska J. Role of PbO substitution by PbF₂ on structural behavior and luminescence of rare earth-doped lead borate glass // *J. Alloys Compounds*. 2008. Vol. 451. P. 220-222.
88. Pisarski W., Goryczka T., Pisarska J., Dominiak-Dzik G., Ryba-Romanowski W. Effect of heat treatment on Er³⁺ containing multicomponent oxyfluoride lead borate glass system // *J. Non-Cryst. Solids*. 2008. Vol. 354. P. 492-496.
89. Souza F.A.G., Mendes F. J., Melo F.E.A., Custódio M.C.C., Lebullenger R., Hernandez A. C. Optical properties of Sm³⁺ doped lead fluoroborate glasses // *J. Phys. Chem. Solids*. 2000. Vol. 61. P. 1535-1542.
90. Rao A. V., Laxmikanth C., Rao B. A., Veeraiiah N. Dielectric relaxation and a.c. conduction phenomena of PbO-PbF₂-B₂O₃ glasses doped with FeO // *J. Phys. Chem. Solids*. 2006. Vol. 67. P. 2263-2274.
91. Kassab L.R.P., Courrol L. C., Seragioli R., Wetter N. U., Tatum S. H., Gomes L. Er³⁺ laser transition in PbO-PbF₂-B₂O₃ glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2004. Vol. 348. P. 94-97.
92. Dominiak-Dzik G., Ryba-Romanowski W., Pisarska J., Pisarski W.A. Spectral properties and dynamics of luminescent states of Pr³⁺ and Tm³⁺ in lead borate glasses modified by PbF₂ // *J. Lumin.* 2007. Vol. 122-123. P. 62-65.
93. Nemilov S. V., Rornanova N. V. Study of the viscosity of glasses in the PbO-B₂O₃ system in the region of the softening point and of the annealing temperature // *Inorg. Mater.* (перевод с русского) 1969. Vol. 5. P. 1247.
94. Tarte P., Pottier M. J. The structure of non-crystalline materials, (Taylor and Francis, London, 1977). P. 227-230.
95. Leventhal M., Bray P. Nuclear magnetic resonance investigations of compounds and glasses in systems PbO-B₂O₃ and PbO-SiO₂ // *J. Phys. Chem. Glasses*. 1965. Vol. 6. P. 113.
96. Doweidar H., El-Damrawi G., Mansour E., Fetouh R. E. Structural role of MgO and PbO in MgO-PbO-B₂O₃ glasses as revealed by FTIR; a new approach // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012. Vol. 358. P. 941-946.
97. Shelby J. E. Properties of lead fluorosilicate glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* 1985. Vol. 68. P. 551-554.
98. Shultz P. C., Mizzoni M. S. Anionic conductivity in halogen-containing lead silicate glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* 1973. Vol. 56. P. 65-68.

99. Pisarska J., Goryczka T., Pisarski W. Temperature - controlled devitrification of oxyfluoride borate glasses // *Solid State Phenomena*. 2007. Vol. 130. P. 263-266.
100. Coon J., Shelby J. E. Properties and structure of lead fluorosilicate glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* 1988. Vol. 71. № 5. P. 354-357.
101. Coon J., Horton M., Shelby J.E.J. Stability and crystallization of lead halosilicate glasses // *Non-Cryst. Solids*. 1988. Vol. 102. № 1-3. P. 143-147.
102. Gressler C.A., Shelby J.E. Properties and structure of PbO-PbF₂-B₂O₃ glasses // *Journal of Applied Physics*. 1989. Vol. 66. P. 1127.
103. Петрова О.Б., Щукина В.Е., Чередниченко А.Г., Шукшин В.Е. Свинцовофтороборатные стеклокристаллические материалы, активированные ионами Nd³⁺ // *Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы XVIII всероссийской конференции, Краснодар, 20-26 сентября 2012 г.* С. 118-122.
104. Скопенко В. В., Цивадзе А. Ю., Савранский Л. И., Гарновский А. Д., Координационная химия: учеб. пособие, ИКЦ «Академкнига», Москва. 2007. С. 487.
105. Hasegawa Y., Kawai H., Nakamura K., Yasuda N., Wada Y., Yanagida S. Molecular design of luminescent Eu(III) complexes as lanthanide lasing material and their optical properties // *J. Alloys. Compt.* 2006. Vol. 408-412. P. 669-674.
106. Hasegawa Y., Sokabe K., Wada Y., Kitamura T., Nakashima N., Yanagida S. Enhanced luminescence of lanthanide(III) complexes in polymer matrices // *Chem. Lett.* 1999. Vol. 35. P. 23-24.
107. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M., Mateschescu C. Rodriguez-Ubis J.C., Kankare J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide (III) luminescence quantum yield // *J. Lumin.* 1997. Vol. 75. P. 149-169.
108. Slooff L.H., van Blaaderen A., Polman A., Hebbink G.A., Klink S.I., van Veggel F.C.J.M., Reinhoudt D.N., Hofstraat J.W. Rare-earth doped polymers for planar optical amplifiers // *J. Appl.Phys.* 2002. Vol. 91. P. 3955.
109. Polman A. Erbium implanted thin film photonic materials // *J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 82. P. 1.

110. Al-Busafi S.N., O Suliman F.E., Al-Alawi Z.R. 8-hydroxyquinoline and its derivatives: synthesis and applications // Research and Reviews: Journal of Chemistry. 2014. Vol. 3. № 1. P. 1-10.
111. Godard A, Robin Y, Queguiner G. Etude de la métallation des carbamates d'hydroxy-5, -6, -7 et -8 quinoéine. J Organometallic Chem. 1987. (1-2):1. P. 336.
112. Katritzky A.R., Lagowski J.M. Prototropic tautomerism of heteroaromatic compounds. IV. Five-membered rings with two or more heteroatoms // Adv Heterocyclic Chem. 1963. Vol. 18. P. 27-81.
113. Avetisov R.I., Akkuzina A.A., Cherednichenko A.G., Khomyakov A.V., Avetisov I.Ch. Polymorphism of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum, gallium and indium // Doklady Chemistry. 2014. Vol. 454. P. 6-8.
114. Lee C-H., Jeon J-H., Lee S-G., Lee H-S. Insecticidal properties of Euphorbiaceae: *Sebastiania corniculata*-derived 8-hydroxyquinoline and its derivatives against three planthopper species // J Korean Soc. Appl. Biol. Chem. 2010. Vol. 53. № 4. P. 464-469.
115. Gershon H., Gershon M., Clarke D.D. Antifungal activity of substituted 8-quinolinol-5- and 7-sulfonic acids: a mechanism of action is suggested based on intramolecular synergism // Mycopathologia. 2002. Vol. 155. № 4. P. 213-217.
116. Darby C.M., Nathan CF. Killing of non-replicating *Mycobacterium tuberculosis* by 8-hydroxyquinoline // J. Antimicrob Chemother. 2010. Vol. 65. № 7. P. 1424-1427.
117. Enquist P-A., et al. Derivatives of 8-hydroxyquinoline - antibacterial agents that target intra- and extracellular gram-negative pathogens // J. Bioorg. Med. Chem. Lett. 2012. Vol. 22. P. 3550-3553.
118. Oliveri V., Giuffrida M.L., Vecchio G., Aiello C., Viale M. Gluconjugates of 8-hydroxyquinolines as potential anti-cancer prodrugs // J. Dalton Transactions. 2012. Vol. 41. №15. P. 4530-4535.
119. Zouhiri F. Structure-activity relationships and binding mode of styrylquinolines as potent inhibitors of HIV-1 integrase and replication of HIV-1 in cell culture // J. Med. Chem. 2000. Vol. 43. № 8. P. 1533-1540.
120. Sang H.K., Hong S.C., Joohoon K, Suk J.L., Duong T.Q., Jong S.K. Novel optical/electrochemical selective 1,2,3-triazole ring-appended chemosensor for the Al³⁺ // Ion. Org Lett. 2010. Vol. 12. № 3. P. 560-563.
121. Bloom P.R., Weaver R.M., Mc Bride M.B. The spectrophotometric and fluorometric determination of aluminum with 8-hydroxyquinoline and

- butyl acetate extraction // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1978. Vol. 42. № 5. P. 713-716.
122. Jiang X.H., Wang B.D., Yang Z.Y., Liu Y.C., Li T.R, Liu Z.C. 8-hydroxyquinoline-5-carbaldehyde schiff-base as a highly selective and sensitive Al³⁺ sensor in weak acid aqueous medium // *Inorg Chem Comm.* 2011. Vol. 14. № 8. P. 1224-1227.
 123. Yonggang Z., Zhihua L., Haiping L., Chunying D., Qingjin M. A highly selective fluorescent chemosensor for Al³⁺ derivated from 8-hydroxyquinoline // *Chem Comm.* 2006. Vol. 9. № 9. P. 966-968.
 124. Tang C.W., Van Slyke S.A. Organic electroluminescent diodes // *Appl Phys Lett.* 1987. Vol. 51. № 12. P. 913-915.
 125. Organic electronics. Materials, processing, devices and applications // Edt. By Franky So. Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2010.
 126. Guo Y., Wang Z., Cui Y., Zhang J., Ye Y. Tris (8-hydroxyquinoline) aluminium nanostructure film and its fluorescence properties // *Chin. Phys. Lett.* 2008. Vol. 25. № 12. P.4428.
 127. Burrows P.E., Sapochak L.S., McCarty D.M. Metal ion dependent luminescence effects in metal tris-quinolate organic heterofunction light emitting devices // *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 64. № 20. P. 2718.
 128. Wang L., Jiang X., Zhang Z., Xu S. Organic thin film electroluminescent devices using Gaq₃ as emitting layers // *Displays.* 2000. Vol. 21. Vol. 47-49.
 129. Shukla V.K., Kumar S. Optical studies on environmental and light induced effects on 8-hydroxyquinoline derivative metal complex small molecular thin Films. // 7th International conference on optoelectronics, fiber optics & photonics, Kerala, India. Photonics-2004, India, Proceedings, P.439.
 130. Ballardini R., Varani G., Indelli M.T., Scandola F. Phosphorescent 8-quinolinol metal chelates excited-state properties and redox behavior // *Inorg Chem.* 1986. Vol. 25. № 22. P. 3858-3865.
 131. Wang S. Luminescence and electroluminescence of Al (III), B (III), Be (II) and Zn (II) complexes with nitrogen donors // *Coord. Chem. Rev.* 2001. Vol. 215. P. 79-98.
 132. Farruggia G. 8-hydroxyquinoline derivatives as fluorescent sensors for magnesium in living cells // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. № 1. P. 344-350.

133. Аккузина А.А., Бехтерева А.Д., Сайфутяров Р.Р., Петрова О.Б., Жуков А.В., Хомяков А.В., Аветисов И.Х. Органический люминофор три-(8-оксихинолят) бора: получение и свойства // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII. № 6. С. 9-11.
134. Белозерова О.А., Аветисов Р.И., Аккузина А.А., Чередниченко А.Г.. Синтез и исследование свойств 8-оксихинолятов циркония и металлов III подгруппы - материалов для органических электролюминесцентных структур // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. XXV. № 8 (124). С. 80-83.
135. Anzenbacher P., Pohl R., Montes V.A., Shinar J. Effective manipulation of the electronic effects and its influence on the emission of 5-substituted tris (8-quinolinolate) aluminum(III) complexes // Chem Eur J. 2006. Vol. 12. № 17. P. 4523-4535.
136. Emsley J. The structure and hydrogen bonding of the β -diketones', structure and bonding // Struct. Bonding. 1984. Vol. 57. P. 147.
137. Reid J.C., Calvin M. Some new β -diketones containing the trifluoromethyl group // J. Am. Chem. Soc. 1950. Vol. 72. №7. P. 2948-2952.
138. Barkley, L.B., Levine R. The synthesis of certain ketones and α -substituted β -diketones containing perfluoroalkyl groups // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. P. 2059-2063.
139. Park J.D., Brown H.A., Lacher J.R. A study of some fluorine-containing β -diketones // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. P. 4753.
140. Springer Jr. C.S., Meek D.W., Sievers R.E. Rare earth chelates of 1.1.1.2.2.3.3-heptafluoro-7.7-dimethyl-4.6-octanedione // Inorg. Chem. 1967. Vol. 6. P. 1105.
141. Wenzel T.J. A better solvent for binuclear lanthanide (III)-silver (I) NMR shift reagent studies // J. Org. Chem. 1984. Vol. 49. P. 1834.
142. Taidakov I.V., Bochkov M.A., Vitukhnovsky A.G., Vashchenko A.A., Katsaba A.V., Ambrozevich S.A., Brunkov P.N. Optimization of carrier mobility in luminescence layers based on europium β -diketonates in hybrid light-emitting structures // Semiconductors. 2014. V.48. № 3. P. 369-372.
143. Holz R.C., Thompson L.C. Spectroscopically distinct geometrical isomere in a single crystal. Characterization of the eight-coordinate adducts of tris (dipivaloylmethanato) lanthanide (III) with 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline // J. Inorg. Chem. 1993. Vol. 32. P. 5251-5256.
144. Bian Z.Q., Wang K.Z., Jin L.P., 2002. Polyhedron 21, 313. Bian Z.Q., Wang K.Z., Jin L.P. Syntheses, spectroscopic and crystal structural studies

of novel imidazo [4,5-f]1,10-phenanthroline derivatives and their Eu (III) ternary complexes with dibenzoylmethane // *Polyhedron*. 2002. Vol. 21. Iss. 3. P. 313-319.

145. Fernandes J.A., Sá Ferreira R.A., Pillinger M., Carlos L.D., Gonçalves I.S., Ribeiro-Claro P.J.A. Spectroscopic studies of europium (III) and gadolinium (III) tris- β -diketonate complexes with diazabutadiene ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. P. 3913-3919.
146. Schimitschek E.J. Recirculating liquid laser // *Appl. Phys. Lett.* 1963. Vol. 3. P. 117.
147. Schimitschek E.J., Nehring R.B. Laser action in europium dibenzoylmethide // *J. Appl. Phys.* 1964. Vol. 35. P. 2786.
148. Schimitschek E.J., Trias J.A., Nehring R.B. Stimulated emission in an europium chelate solution at room temperature. *J. Appl. Phys.* 1965. Vol. 36. P. 867
149. Schimitschek E.J., Nehring R.B., Trias J.A. Laser action in fluorinated europium chelates in acetonitrile // *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 42. P. 788.
150. Samelson H., Lempicki A., Brophy V.A., Brecher C. Laser phenomena in europium chelates. I. spectroscopic properties of europium benzoylacetate. *J. Chem. Phys.* 1964. Vol. 40. № 9. P. 2547.
151. Samelson H., Lempicki A., Brecher C. Laser phenomena in europium chelates. II. Kinetics and optical pumping in europium benzoylacetate. *J. Chem. Phys.* 1964. Vol. 40. Iss. 9. P. 2553.
152. Taniguchi H., Tomisawa H., Kido J. Ultra-low-threshold europium chelate laser in morphology-dependent resonances // *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 66. P. 1578.
153. Taniguchi H., Kido J., Nishiya M., Sasaki S. Europium chelate solid laser based on morphology-dependent resonances // *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 67. P. 1060.
154. Hung L.S., Chen C.H. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices // *Mater. Sci. Eng.* 2002. Vol. 39. P. 143-222.
155. Kido J., Okamoto Y. Organo-lanthanide metal complexes for electroluminescent materials // *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102. P. 2357.
156. Kido J., Nagai K., Ohashi Y. Electroluminescence in a terbium complex // *Chem. Lett.* 1990. P. 657-660.

157. Kido J., Nagai K., Okamoto Y., Skotheim T. Electroluminescence from polysilane film doped with europium complex // *Chem. Lett.* 1991. P. 1267-1270.
158. Kido J., Hayase H., Hongawa K. Nagai K., Okuyama K. Bright red light-emitting organic electroluminescent devices having a europium complex as an emitter. *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 65. P. 2124-2126.
159. Zhou X., Guo Y., Shi Z., Song X., Tang X., Hu X., Zhu Z., Li P., Liu W. Diverse lanthanide coordination polymers tuned by the flexibility of ligands and the lanthanide contraction effect: synthesis, structures and luminescence // *Dalton. Trans.* 2012. Vol. 41. № 6. P.1765-1775.
160. Золин Ф., Коренева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии / В- Москва: Наука, 1983. 335 стр.
161. Carnall W.T., Goodman G.L., Rajnak K., Rana R.S. A systematic analysis of the spectra of lanthanides doped into single crystal LaF_3 // *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 90. P. 34430-3457.
162. Hong Z., Li W.L., Zhao D., Liang C., Liu X., Peng J., Zhao. D. White light emission from OEL devices based on organic dysprosium-complex // *Synth. Met.* 2000. Vol. 111-112. P.43-45.
163. Kido J., Ikeda W., Kimura M., Nagai K. White-light-emitting organic electroluminescent device using lanthanide complexes // *J. Appl.Phys.* 1996. Vol. 35. P. 394.
164. Zhao D., Li W., Hong Z., Liu X., Liang C., Zhao D. White light emitting organic electroluminescent devices using lanthanide dinuclear complexes // *J. Lumin.* 1999. Vol. 82. № 2. P. 105-109.
165. Pyo S.W., Lee S.P., Lee H.S., Kwon O.K., Hoe H.S., Lee S.H., Ha Y.K., Kim Y.K., Kim J.S. White-light-emitting organic electroluminescent devices using new chelate metal complexes // *Thin Solid Films.* 2000. Vol. 363. P. 232-235.
166. Kawamura Y., Wada Y., Hasegawa Y., Iwamuro M., Kitamura T., Yanagida S. Observation of neodymium electroluminescence // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 74. P. 3245-3247.
167. Kawamura Y., Wada Y., Yanagida S. Near-infrared photoluminescence and electroluminescence of neodymium(III), erbium(III), and ytterbium(III) complexes // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 40. P. 350-356.
168. Ahmed Z. Sensitization of visible and NIR emitting lanthanide (III) ions in noncentrosymmetric complexes of hexafluoroacetylacetone and

unsubstituted monodentate pyrazole // *J. Phys. Chem. A*. 2013. Vol. 117. P.11183-11201.

169. Тайдаков И.В. Комплексные соединения редкоземельных элементов с 1,3 дикетонами пирозольного ряда синтез и физико-химические свойства: дис. на соискание степени докт. хим. наук. М., 2015. С. 171-172.
170. Larrabee R. D. Fluorescence switching by means of liquid crystals // *RCA Rev.* 1973. Vol. 34. P. 329.
171. Fluorescent liquid crystals: пат. US3960753A. Larrabee R.D. 1976. заявл. US 05/474.600; опубл. 01.06.76.
172. Ronda C.R., Jüstel T., Nikol H. Rare earth phosphors: fundamentals and applications // *Journal of Alloys and Compounds*. 1998. Vol. 275. P. 669-676.
173. White light emitting diode: пат. US6.084.250. Boerner H., Justel T., Nikol H., Ronda C. 2000.
174. Chisholm J. J. Lead poisoning // *Sc. Amer.* 1971. Vol. 224. Iss. 2. P. 15-23.
175. Elliott P., Arnold R., Barltrop D., Thornton I., M House I., A Henry J. Clinical lead poisoning in England: an analysis of routine sources of data // *Occup. Environ. Med.* 1999. Vol. 56. P. 820-824.
176. Holloway C. E., Melnik M. Lead coordination and organometallic compounds: classification and analysis of crystallographic and structural data // *Main Group Metal Chemistry*. 1997. Vol. 20. № 7. P. 399-495.
177. Christou G., Fölling K., Huffman J. C. Mononuclear, three-coordinate metal thiolates: Preparation and crystal structures of $[\text{NBu}^n_4][\text{Hg}(\text{SPh})_3]$ and $[\text{NPr}^n_4][\text{Pb}(\text{SPh})_3]$ // *Polyhedron*. 1984. Vol. 3. № 11. P. 1247-1253.
178. Khan L. A., Malik M. A., Motevalli M., O'Brien P. The X-ray structure of bis-2,2-dimethyl-6,6,7,7,8,8,8-heptafluorooctane-3,5-dionatolead(II): an eight-coordinate dimer with bridging fluorine atoms // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992. P. 1257-1259.
179. Marandi F., Asghari-Lalami N., Ghorbanloo M., Mcardle P. Pb-II 4,4,4-trifluoro-1-naphthyl-1,3-butanedione complexes of 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine ligands. // *J. Coord. Chem.* 2008. Vol. 61. № 10. P. 1545-1552.
180. Marandi F., Rutvand R., Rafiee M., Goh J. H., Fun H.-K. Synthesis, properties and crystal structures of new binuclear lead (II) complexes based on phenyl, naphthyl-containing fluorine β -diketones and substituted 2,2' -bipyridines. // *Inorg. Chim. Acta*. 2010. Vol. 363. P. 4000-4007.

181. Лодочников В.Н. Основы микроскопических методов исследования кристаллического вещества. Научное химико-техническое издательство, Ленинград, 1930 г., 256 стр.
182. Горащенко Н. Г., Петрова О. Б., Степанова И. В. Методы исследования материалов электронной техники и наноматериалов. Лабораторный практикум: учеб. Пособие – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. 94 с.
183. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. // *Phys. St. Sol.* 1966. V. 15. P. 627.
184. Косяченко Л.А., Склярчук В.М., Масляничук О.Л. Ширина запрещенной зоны кристаллов CdTe и Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te // *Физика и техника полупроводников*. 2011. Том. 45. № 10, С. 1323-1330.
185. Information in this table was obtained from Table 1 of ISO/CIE 10527-1991, Colorimetric Observers.
186. Шашлов А. Б., Уварова Р. М., Чуркин А. В. Основы светотехники: Учебник для вузов / Рецензенты: Б.И. Шапиро; Г.А. Бабушкин Москва: Изд-во МГУП, 2002. 280 с.
187. Lipat'ev, A. S., Lipat'eva, T. O., Lotarev, S. V., Fedotov, S. S., Lopatina, E. V., Sigaev, V. N., Specifics of the Crystallization of Lanthanum Borogermanate Glass by a Femtosecond Laser Beam.// *Glass and Ceramics* 2017. Vol. 11-12, P.1-5.
188. Saravanan S., Rajesh S., Palani R. Thermal and structural properties of mixed alkali and transition metal ions in sodium borate glass // *Int. J. Recent Research and Review*. 2015. Vol. 8. № 3. P. 1-9.
189. Simon V., Ardelean I., Milea I., Peteanu M., Simon S. Spectroscopic properties of B₂O₃-PbO-Nd₂O₃ glasses // *Modern Physics Letters B*. 1999. Vol. 13. № 24. P. 879-884.
190. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Т. IV. Оптика. 3-е изд., стереот. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 792 с.
191. Eliseeva S. V., Bunzli J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39. № 1. P. 189-227.
192. Eremina N. S., Degtyarenko K. M., Gadirov R. M., Kopylova T. N., Mayer G. V., Samsonova L. G., Meshkova S. B., Topilova Z. M. Photo and electroluminescence of Eu(III) and Tb(III) coordination compounds in thin polyvinylcarbazole films // *Russian Physics Journal*. 2011. Vol. 53. № 12. P. 1223-1228.

193. Lapaev D. V., Nikiforov V. G., Knyazev A. A., Dzhabarov V. I., Lobkov V. S., Salikhov K. M., Galyametdinov Yu. G. Intramolecular energy transfer in mesogenic europium (III) adduct // *Opt. and Spectr.* 2008. Vol. 104. № 6. P. 851-857.
194. Fomina I. G., Dobrokhotova Zh.V., Kazak V. O., Aleksandrov G. G., Lysenko K. A., Puntus L.N., Gerasimova V. I., Bogomyakov A. S., Novotortsev V. M., Eremenko I. L. Synthesis, structure, thermal stability, magnetic and luminescence properties of dinuclear lanthanide (III) pivalates with chelating N-donor ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 3595-3610.
195. Marandi F., Nikpey Z., Khosravi M., Hosseini S., Fun H-K., Hemamalini M. Synthesis and characterization of lead (II) complexes with substituted 2,2-bipyridines, trifluoroacetate, and furoyltrifluoroacetate // *J. Coord. Chem.* 2011. Vol. 64. № 17. P. 3012-3021.
196. Dorenbos P. Energy of the first $4f^7-4f^65d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds // *J. Lum.* 2003. Vol. 104. P. 239-260.
197. Zhihong L., Jing W., Yuhua L., Shubin W., Qiang S. The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in air and luminescence properties of Eu^{2+} activated $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses // *J. Alloys and Compounds.* 2007. Vol. 430. P. 257-261.
198. Мешкова С.Б., Антонович В.П., Тарасенко С.А., Топилова З.М., Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Чивирева Н.А., Девятых Н.Н. Определение содержания Eu^{2+} и Eu^{3+} во фторидах EuF_{3-x} . // *Методика об'єкти хімічного аналізу.* 2009. Т. 4. № 2. С. 153-158.
199. Пунтус Л.Н., Золин В.Ф., Кудряшова В.А., Царюк В.И., Легендзевич Я., Гавришевская П., Шостак Р. Полосы переноса заряда в спектрах возбуждения люминесценции Eu^{3+} в солях европия и изомеров пиридиндикарбоновых кислот. // *Физика твердого тела.* 2002. Т. 44. № 8. С. 1380-1384.
200. Chena J., Zhao Y., Mao Z., Wang D., Bie L.. $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ -based color-converting coating application for white LEDs: Reduction of blue-light harm and enhancement of CRI value // *Materials Research Bulletin,* 2017. Vol. 90. P. 212-217.
201. Osborne N. N., a Núñez-Álvarez C., del Olmo-Aguado S. The effect of visual blue light on mitochondrial function associated with retinal ganglions cells // *Experimental Eye Research.* 2014. Vol. 128. P. 8-14.
202. Chen Der-Chin, Huang Kuang-Lung, Lee Siak-Lim, Wang Jui-To. Blue light blocking lenses measuring device // *Procedia Engineering.* 2016. Vol. 140. P. 17-29.

203. Bushuev M. B., Vinogradova K. A., Krivopalov V. P., Nikolaenkova E. B., Pervukhina N. V., Naumov D. Yu., Rakhmanova M.I., Uskov E. M., Sheludyakova L. A., Alekseev A. V., Larionov S. V. Zinc (II) and cadmium (II) complexes based on 4-(3,5-diphenyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-(piperidin-1-yl)pyrimidine (L): Synthesis, structure, luminescence. Double lone pair p interactions in the structure of ZnL_2Cl_2 // *Inorg. Chim. Acta*. 2011. Vol. 371. № 1. P. 88-94.
204. Tsuboi T., Nakai Y., Torii Y. Photoluminescence of bis(8-hydroxyquinoline) zinc (Znq_2) and magnesium (Mgq_2). // *Cent. Eur. J. Phys.* 2012. Vol. 10. №2. P. 524-528.
205. Ravi Kishore V.V.N., Aziz A., Narasimhan K.L., Periasamy N., Meenakshi P.S., Wategaonkar S. On the assignment of the absorption bands in the optical spectrum of Alq_3 . // *Synthetic Metals*. 2002. Vol. 126. P. 199-205.
206. E. Najafi, M. M. Amini, E. Mohajerani, M. Janghour, H. Razavi, H. Khavasi. Fabrication of an organic light-emitting diode (OLED) from a two-dimensional lead(II) coordination polymer.// *Inorganica Chimica Acta*. 2013. Vol. 399. P. 119–125.
207. Papadimitrakopoulos F., Zhang X-M. Environmental stability of aluminum Tris(8-Hydroxyquinoline) (Alq_3) and its implications in light emitting devices // *Synthetic Metals*. 1997. Vol. 85. P. 1221-1224.
208. Fomina I.G., Dobrokhotova Zh.V., Kazak V.O., Aleksandrov G.G., Lysenko K.A., Puntus L.N., Gerasimova V.I., Bogomyakov A.S., Novotortsev V.M., Eremenko I.L.. Synthesis, structure, thermal stability, magnetic and luminescence properties of dinuclear lanthanide (III) pivalates with chelating N-donor ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 3595-3610.
209. Ельяшевич, М.А. Спектры редких земель / М.А. Ельяшевич. – М. : Гос.изд-во технико-теорет. литературы, 1953. – 456 с.
210. Севостьянова Т. С., Хомяков А. В., Маякова М. Н., Воронов В. В., Петрова О. Б.. Люминесцентные свойства твердых растворов в системе PbF_2-EuF_3 и свинцовых фтороборатных стеклокристаллических материалов, активированных ионами Eu^{3+} // *Оптика и спектроскопия*. 2017. Том 123. № 5. с. 734-744.