

# Влияние ближнего и дальнего порядка на фотолюминесценцию ионов $\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Tb}^{3+}$ в полимер-неорганических нанокompозитах



Завьялова А.Ю.<sup>1</sup>, Смыслов Р.Ю.<sup>2</sup>, Ананьева Т.Д.<sup>2</sup>, Копица Г.П.<sup>3</sup>, Ездакова К.В.<sup>3</sup>, Хрипунов А.К.<sup>2</sup>, Ткаченко А.А.<sup>4</sup>, Бугров А.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН,

<sup>3</sup> НИЦ КИ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константина

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный университет.

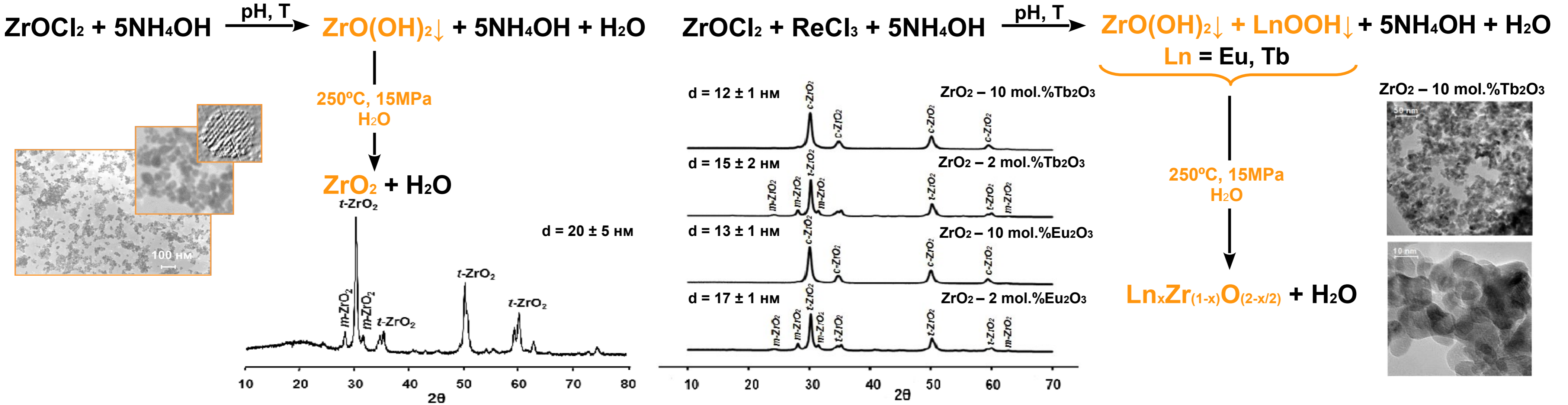
zavialova.a.y@gmail.com



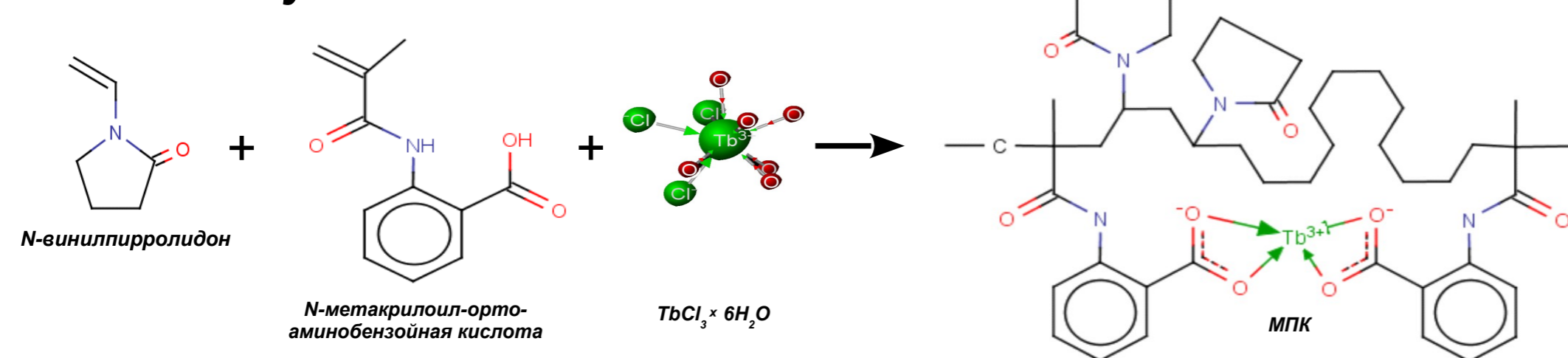
## Введение

Полимер-неорганические нанокompозиты (ПНК) на основе полиметилметакрилата (ПММА) и бактериальной целлюлозы (БЦ), включающие в свой состав ионы лантанидов ( $\text{Ln}^{3+}$ ), имеют перспективы применения в медицине при протезировании и оптоэлектронике для создания пленочных волноводов и светодиодов. В таких системах ион  $\text{Ln}^{3+}$  локализован либо в структуре полимерной матрицы, либо в неорганическом наполнителе. Изменение характера спектров возбуждения и испускания фотолюминесценции в зависимости от окружения  $\text{Ln}^{3+}$  позволяет исследовать надмолекулярную структуру формирующихся ПНК и визуализировать ее изменение во времени. В данной работе изучена взаимосвязь фотолюминесцентных свойств и структуры ПНК на основе ПММА с НЧ твердых растворов  $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ) и БЦ, включающей наряду с диоксидом циркония ионы  $\text{Tb}^{3+}$  как в составе  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , так и металл-полимерного комплекса (МПК).

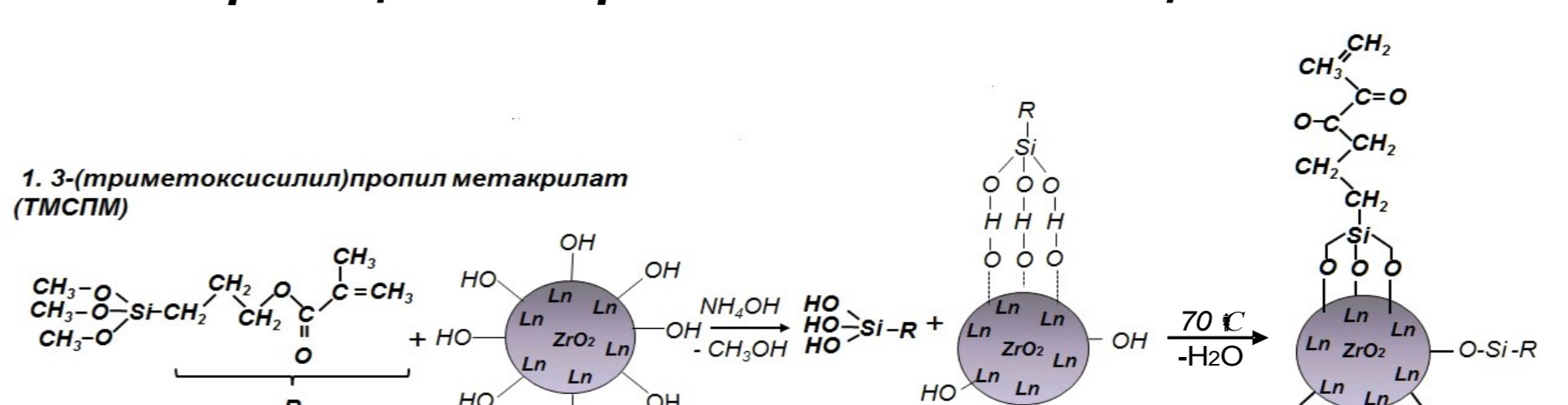
## Синтез наночастиц $\text{ZrO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ) в гидротермальных условиях



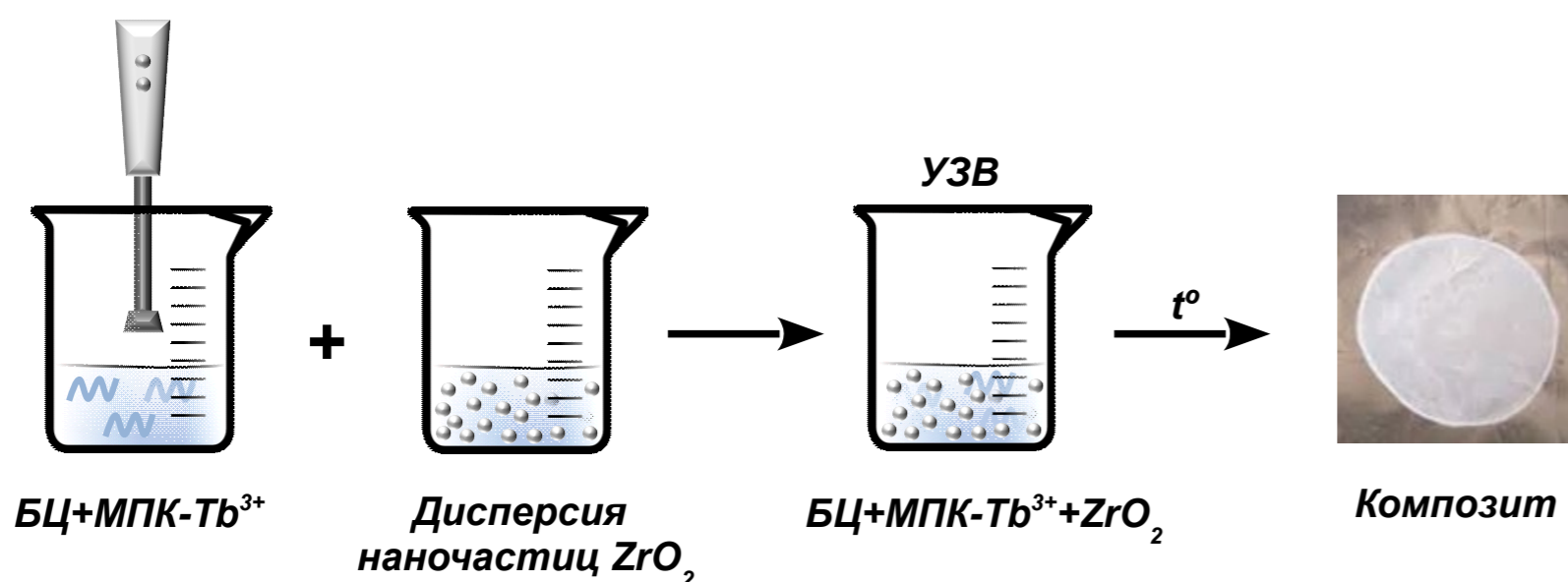
## Схема получения МПК



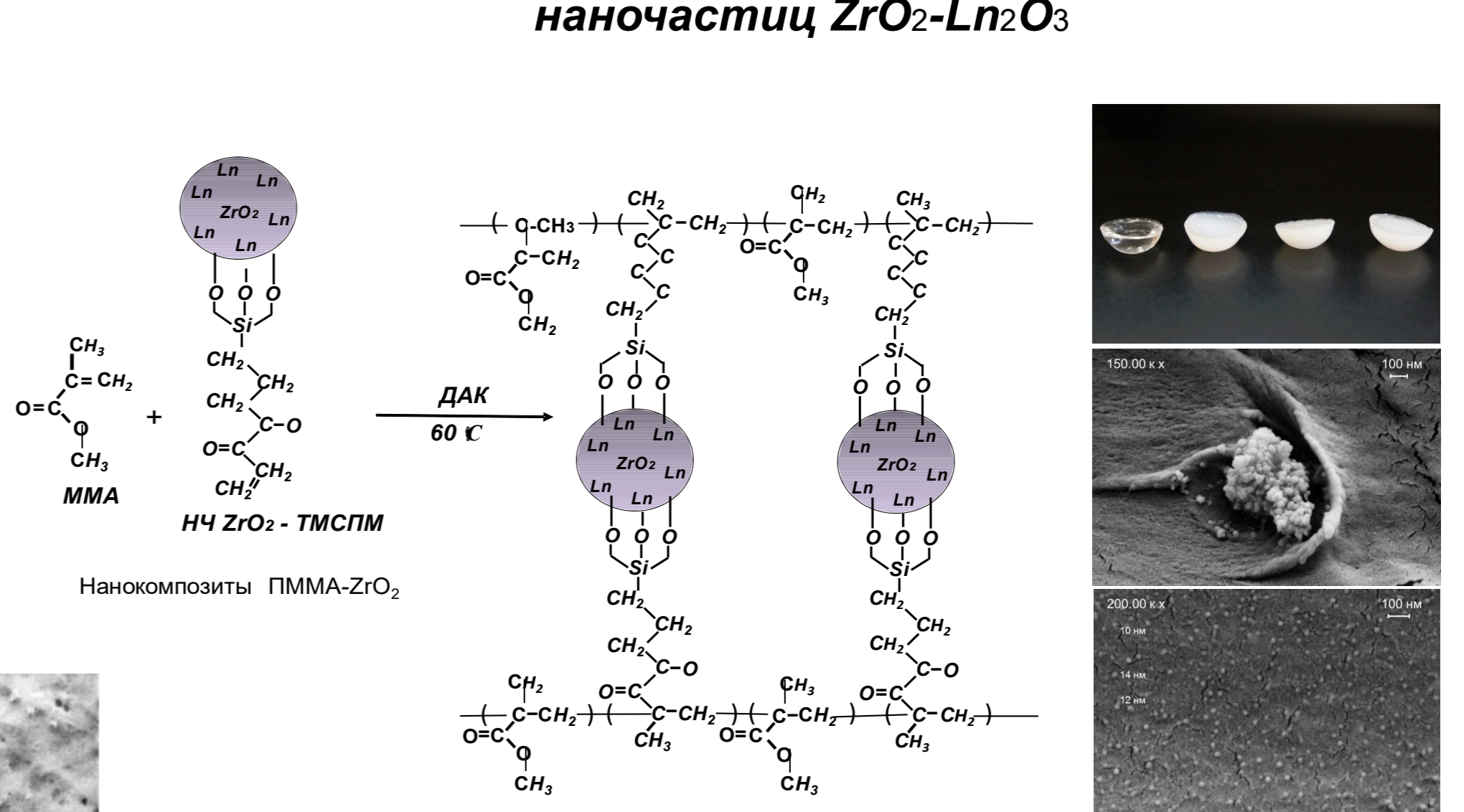
## Модификация поверхности наночастиц $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$



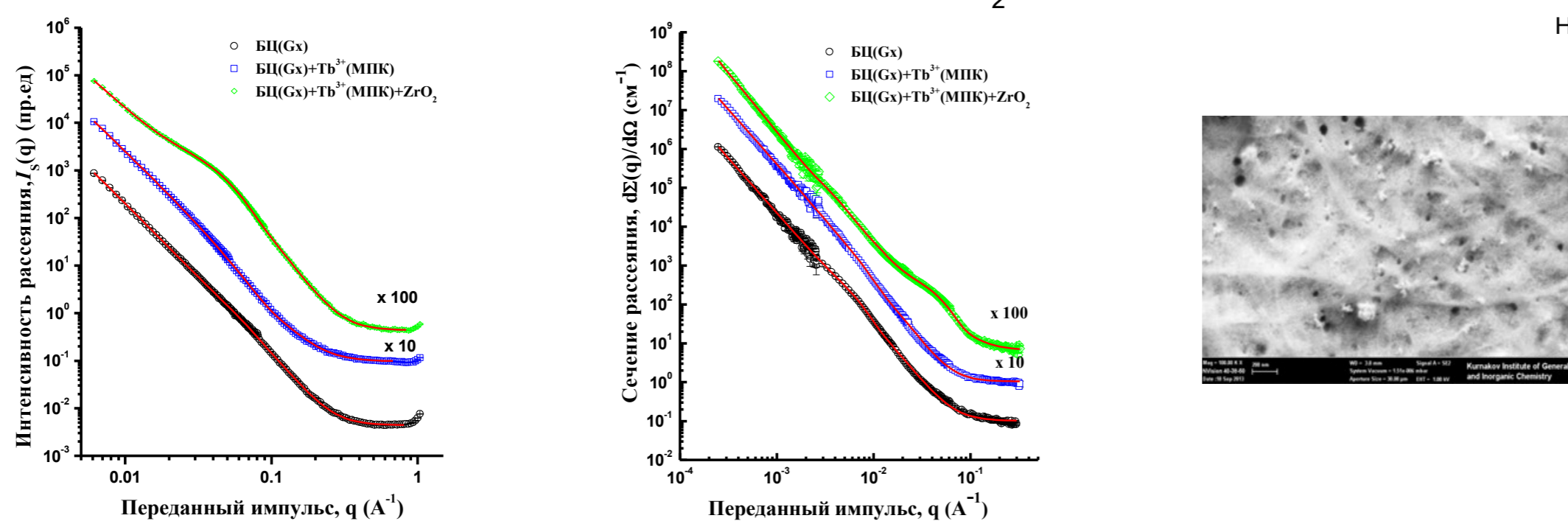
## Синтез композитов на основе БЦ(Гх), МПК- $\text{Tb}^{3+}$ и наночастиц $\text{ZrO}_2$



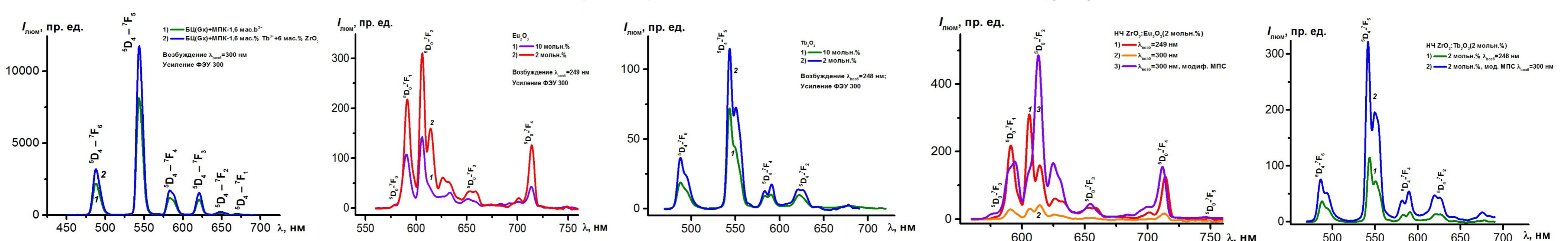
## Радикальная полимеризация ММА в присутствии наночастиц $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$



## МУРН и УМУРН композитов на основе БЦ(Гх), МПК- $\text{Tb}^{3+}$ и наночастиц $\text{ZrO}_2$



## Фотолюминесцентные свойства полимер-неорганических нанокompозитов БЦ(Гх)/МПК- $\text{Tb}^{3+}$ / $\text{ZrO}_2$ и ПММА/ $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$



## Выводы

Показано, что для всех синтезированных композитов на основе ЦГх характерна пористая трехуровневая фрактальная структура. Состав и агрегатное состояние используемых добавок оказывают существенное влияние на морфологию полученных композитов, что проявляется в изменении типа и размера фракталов. Наибольшее влияние оказывает допирование наночастицами  $\text{ZrO}_2$  от 1 до 6 масс.% совместно с ионами  $\text{Tb}^{3+}$ . В случае композитов на основе ПММА путем полимеризации в массе поверхностно модифицированных НЧ  $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  удалось добиться их равномерного распределения в полимере с сохранением исходных размеров и получить как растворимые, так и шитые системы.

Установлено, что положение ионов  $\text{Ln}^{3+}$  (в свободном расположении, в матрице  $\text{ZrO}_2$  или в низкомолекулярном комплексе МПК) в структуре композита имеет значительное влияние на интенсивность и характер люминесценции. Введение ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в МПК и в НЧ  $\text{ZrO}_2$ , а также присутствие НЧ  $\text{ZrO}_2$  в структуре композита приводит к резкому увеличению интенсивности люминесценции гибридных систем и позволяет преодолеть концентрационное тушение за счет эффективного Фёрстеровского переноса энергии. Влияние матрицы при введении  $\text{Tb}^{3+}$  в  $\text{ZrO}_2$  проявляется в перераспределении энергии люминесценции между переходами различной природы и расщеплении спектральных термов на Штарковские компоненты. Наличие модификатора на поверхности НЧ приводит к увеличению интенсивности люминесценции в 5 раз из-за вклада энергии колебания связей ТМСПМ в общую энергию возбуждающего воздействия.