

УДК 535.34; 535.37

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ, ИМПРЕГНИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛАМИ Eu(DBM)₃ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

©2019 г. ^{1,2}**А. О. Рыбалтовский***, ²**А. А. Акованцева**, ^{3,7}**Е. Н. Больбасов**,
⁴**В. М. Бузник**, ¹**Ю. С. Заворотный**, ²**Н. В. Минаев**, ⁵**А. Г. Мирочник**,
⁶**А. А. Сергеев**, ³**С. И. Твердохлебов**, ²**В. И. Юсупов**

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, НИИ ядерной физики им. Д.В. Скobelьцина, Москва, Россия*

²*Институт фотонных технологий «ФНИЦ Кристаллография и фотоника РАН», Москва, Россия*

³*Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет, Томск, Россия*

⁴*Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов ГПЦ, Москва, Россия*

⁵*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*

⁶*Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, Россия*

⁷*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, Томск, Россия*

*alex19422008@rambler.ru

Поступила в редакцию 11.02.2019 г. Прошла рецензирование 01.03.2019 г.

Принята к публикации 01.03.2019 г.

Продемонстрирована возможность создания люминесцентных пленок на базе высокопористых полимерных матриц, допированных трис-дibenзоилметанатным комплексом европия Eu(DBM)₃·H₂O в среде сверхкритического диоксида углерода с использованием этанола в качестве сорастворителя. Исходными материалами для этих целей были выбраны образцы пленок из политетрафторэтилена, полученных по технологии термоэспандирования или электроформования, а также пленки из полибензимидазола с пеноподобными структурами, полученные с помощью воздействия лазерного излучения. Осаждение комплекса европия в порах этих матриц (размером до нескольких микрометров) приводит к появлению яркой характерной фотolumинесценции (ФЛ) в красной области, интенсивность которой зависит от способа импрегнации и последующей обработки образцов. Анализ соотношения интенсивностей электродипольных и магнитодипольных компонент спектров ФЛ позволяет делать выводы об изменениях ближайшего окружения ионов Eu³⁺ в каждой из матриц во всех рассматриваемых случаях.

Ключевые слова: ионы европия, фотolumинесценция, полимерные пленки, сверхкритический диоксид углерода, политетрафторэтилен, волокнистые материалы, пеноподобные структуры.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы с внедренными в них комплексными соединениями (КС) редкоземельных ионов (РЗИ) в степени окисления (3+) представляют большой интерес для различных областей науки и техники, в том числе для применения в оптоэлектронике, фотовольтаике, биомедицинских исследованиях и

сенсорике [1–6]. В последних двух случаях используются свойства КС менять интенсивность и характерное время высыпчивания фотolumинесценции в широких пределах в зависимости от химического состава окружения иона. Для таких целей используются, в основном, те РЗИ, которые имеют полосы ФЛ в видимой области спектра: ионы самария, тербия и европия [7]. Среди них во многих случаях наиболее удобными для наблюдения являются ионы европия, поскольку они обладают интенсивными полосами свечения в хорошо регистрируемой красной области спектра (см. [8] и ссылки в ней). По этой причине к настоящему времени разработан и существует достаточно большой набор КС различного химического состава, содержащих ионы Eu³⁺, которые имеют разную растворимость в органических растворителях и в сверхкритических (СК) средах, а также различную термо- и фотостойкости [2, 8, 9].

Сразу же отметим, что методика использования сверхкритической среды, а именно СК-CO₂, для растворения КС с последующей пропиткой в таком растворе пористых полимерных матриц, является к настоящему времени одной из самых прогрессивных. В ряде случаев такая методика имеет неоспоримые преимущества по сравнению с другими технологиями получения допированных образцов. В частности, она относится к технологиям «зеленой химии» (см., например, [10] и обзор [11]), так как не использует токсичные растворители, позволяет легко выводить из матрицы растворитель (в виде газообразного CO₂) и вводить в материал повышенные концентрации КС. В некоторых случаях, например, при введении европий-содержащих КС в объем кварцевого аэрогеля, такой метод является единственным приемлемым способом допирования этого материала в силу его морфологических особенностей [12].

Учитывая специфику возможных применений допированных соединениями Eu³⁺ материалов, в частности, в качестве хемосенсоров некоторых токсичных газов в атмосферном воздухе [6], выдвигаются определенные требования к их морфологии. Подобные материалы, содержащие пустоты микронного и субмикронного размера, в которых закрепляются молекулы-сенсоры, одновременно должны обеспечивать эффективный доступ к ним молекул определенных газов, которые могут находиться в окружающей атмосфере. Этим свойством, на наш взгляд, могут обладать высокопористые материалы на основе фторполимеров — описанные в литературе тонкие пленки, полученные с помощью крейзинга (см. ниже) [13] и нетканые материалы, синтезированные методом электроформования (электроспиннинга) [14, 15]. Кроме того, в качестве подходящих с этой точки зрения материалов можно рассмотреть и пеноподобные структуры [16], состоящие из тонкостенных пузырьков на поверхности полимерных пленок. Подробности механизма формирования таких структур на поверхности пленок будут изложены в отдельном сообщении.

Обычный способ допирования путем добавления активного компонента в жидкую полимерную матрицу часто не может быть полностью реализован из-за невозможности его растворения в массе полимера. Поэтому для придания новых функциональных свойств полимерным материалам, например люминесцентным, перспективным представляется применение новых подходов, предусматривающих предварительное созданиеnano- или микропористой структуры в полимерной матрице с последующим заполнением ее активным компонентом. Одним из таких подходов является создание в полимерах цепочки полостей и пустот (крайзов) микронного и нанометрового размера. Эффект крейзинга наблюдается при деформировании (в частности, при растяжении) твердых тел в так называемых

адсорбционно-активных жидкких средах [13]. В случае полимеров такая деформация сопровождается определенными структурными перестройками, позволяющими впоследствии вводить в матрицу не только некоторые молекулярные соединения, но и даже наночастицы различных материалов, в том числе металлов и полупроводников, как это продемонстрировано в [13]. Вполне возможно, что эти пленки за счет хороших технологических возможностей получения на их основе многослойных структур будут иметь ряд преимуществ, например, при создании хемосенсоров [6]. Действительно, описанный в этой работе способ регистрации газообразного аммиака, связан с использованием сенсорного соединения — трисдибензоилметанатного комплекса европия Eu(dbm)₃·H₂O, нанесенного на какую-либо поверхность, находящуюся в контакте с исследуемой средой. Все рассматриваемые в данной публикации материалы (в том числе и описанные выше) представляют собой полимеры с системой пор, которые, с одной стороны, хорошо доступны для вводимых веществ-сенсоров, а с другой — значительно увеличивают площадь их реального контакта с анализируемой средой.

Одной из форм политетрафторэтилена (ПТФЭ) — (C₂F₄)_n, в которой пористость создается за счет применения специальных технологий, являются мелкодисперсные порошки ПТФЭ, известные как флуоралит [17, 18], получаемые методом сублимации фторопласта-4. Они использовались нами для создания композитных фотолюминесцирующих материалов на основе полупроводниковых наночастиц кремния [19] и селенида кадмия [10] с применением сверхкритических флюидных (СКФ) технологий. В последнее время для получения подобных композитов также успешно применялся сополимер ПТФЭ (85 %) и винилиденфторида (15 %) [15]: методом электроформования из исходной массы жидкого раствора сополимера [14] получают волокнистый нетканый материал, обладающий определенной упаковкой и содержащий пустоты различного размера в диапазоне 10⁻⁹—10⁻⁵ м. Недавно модификация этого перспективного метода была использована для получения нетканого пористого материала на основе ПТФЭ, свойства которого, по-видимому, также можно изменять путем введения определенных примесей.

Еще одним вариантом создания высокопористой структуры в приповерхностном слое полимерного материала является дозированное воздействие на поверхность лазерного излучения с определенными параметрами. В отличие от рассмотренных выше методов, данный способ позволяет создавать пористые структуры не во всем объеме образца, а только в определенной его области. В [17] отмечена возможность формирования такой структуры из газовых микропузьрьков на поверхности пленок из поли-2,2'-*n*-оксидафенилен-5,5'-бис-бензимидазола (ОПБИ) при воздействии на них непрерывным лазерным излучением с длиной волны 405 нм. Наблюдаемый эффект (так называемый, свеллинг) обнаружен не только в полимерах, но и в других материалах [20]. Он связан с образованием микропузьрьков при локальном нагреве. Механизм относительно простого, не требующего высоких энергозатрат метода лазерного «рисования» пеноподобных структур на поверхности пленок ОПБИ, связан, во-первых, с высокой концентрацией в них растворенной муравьиной кислоты HCOOH (до 10 мас. %), а во-вторых, с достаточно большим коэффициентом поглощения полимера на длине волны лазерного излучения. Последний фактор способствует эффективному разогреву пленки в месте лазерного воздействия и формированию пузырьковых структур за счет конденсации молекул муравьиной кислоты в определенных точках разогретого объема [17]. Большшим преимуществом этого метода является возможность целенаправленного создания пор в определенной области образца, что значительно расширя-

ет сферу применения полученного продукта, например для формирования различных пространственных структур.

Цель настоящей работы — разработка подходов к созданию новых фотолюминесцентных материалов на основе высокопористых матриц ПТФЭ и ОПБИ с введенными в их объем с помощью СКФ-технологий органическими комплексами Eu³⁺ и исследование их спектральных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В качестве импрегнирующей добавки для полимерных матриц использовалось достаточно фотостойкое соединение европий(III)-три-дibenзоилметанат, Eu(dbm)₃·H₂O, которое было синтезировано в Институте химии ДВО РАН (г. Владивосток) согласно методике, представленной в [6, 21]. Выбор именно этого соединения для придания новых функциональных свойств материалам на его основе (в частности, стабильных фотолюминесцентных характеристик) связан с тем, что согласно работам [3—5] сигнал ФЛ этого соединения практически не деградирует под действием возбуждающего лазерного излучения. В исходном состоянии вещество представляло собой мелкокристаллический порошок белого цвета. Процесс импрегнации пористых матриц полимеров осуществлялся с использованием в качестве растворителя CO₂ в СК-состоянии. Этот метод, неоднократно и успешно используемый нами для введения различных КС и даже наночастиц в пористые материалы [10, 12, 15, 22], обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционной пропиткой образцов через органические растворители [22].

Комплекс Eu(dbm)₃·H₂O хорошо растворяется в этаноле, но плохо — в жидким и СК диоксиде углерода. Нами предпринималась попытка растворить 10 мг исходного порошка в реакторе с СК-CO₂ при давлении 20 МПа и температуре 50 °C в течение 2 ч. Количество растворенного порошка в этом случае не превышало 1 % по массе от его исходного количества. Поэтому в данном случае мы использовали этанол в качестве сорастворителя, что широко используется, например, в сверхкритической экстракции [23, 24].

Первоначально порцию (10 мг) мелкокристаллического порошка Eu(dbm)₃·H₂O растворяли в 1 мл этилового спирта-ректификата, затем кювету с раствором вместе с расположенным в ней образцами пленок помещали в реактор объемом 40 см³, в который затем напускали газообразный диоксид углерода. Процесс импрегнации происходил в среде СК-CO₂ при указанных выше параметрах (20 МПа, 50 °C, 2 ч). После окончания обработки давление понижали до атмосферного в течение получаса при температуре выше критической точки (31 °C), чтобы избежать появления жидкой фазы диоксида углерода и не допустить неконтролируемого вымывания наночастиц из импрегнированной матрицы полимера. После окончания процесса импрегнации в реакторе практически не наблюдалось остатков нерастворенного порошка комплекса европия. Подобный метод пропитки пористых пленок, как выяснилось впоследствии при анализе их фотолюминесцентных свойств, оказался значительно более эффективным, чем обычная пропитка пленок в спиртовом растворе с той же концентрацией активного вещества.

Морфологические особенности пористых пленок на основе ПТФЭ и структур на поверхности пленки из ОПБИ исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) LEO 1430VP (Carl Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 10 кВ. Для получения четкого изображения наблюдаемых

структур, на образцы методом холодного плазменного напыления наносился слой золото-палладиевого сплава толщиной 15–20 нм. Содержание европия в матрице ОПБИ регистрировали с помощью системы энергодисперсионного микронализа (EDAX), интегрированной в модуль получения изображений. Ускоряющее напряжение в этом случае составляло 15 кВ. Для анализа результатов применялось программное обеспечение «Element Identification (EID)», позволяющее определять состав образца как в конкретной точке, так в пределах области, ограниченной контуром.

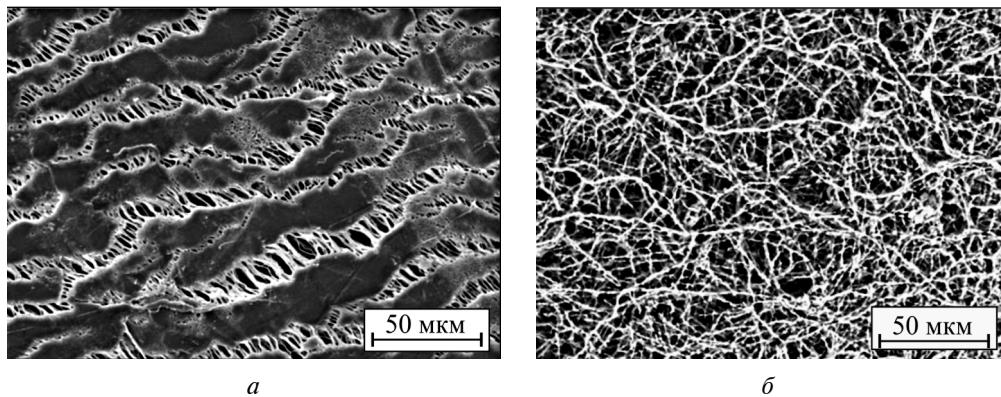
Для регистрации сигнала ФЛ от «нарисованных» на поверхности пленки ОПБИ структур использовали микроскоп марки MC300 (Micros, Австрия), снабженный люминесцентным блоком, длиннофокусным объективом $10\times0,25$ LMPlanFLN (Olympus, Japan) и цифровой камерой DCM510 с разрешением 5 МР. Возбуждение ФЛ производилось на длине волны 550 нм.

Для возбуждения ФЛ использовали: импульсный азотный лазер АИЛ-3 (ОАО «Плазма», Россия) с длиной волны 337 нм и GaN-полупроводниковый лазер непрерывного действия KLM-405-200 с длиной волны 405 нм и шириной линии излучения 1,9 нм (Sintec Optronics Technology Pte Ltd, Сингапур). Подобного типа установка использовалась нами ранее при исследовании спектров ФЛ частиц нанокремния в золях и некоторых полимерных матрицах [10].

Спектры ФЛ импрегнированных пленочных образцов получали с помощью волоконного спектрометра (Maya 2000Pro, Ocean Optics, США). Изображение локальной области зондируемого образца передавали на торец волоконного световода с сердцевиной 600 мкм с помощью короткофокусной линзы, а другой торец световода помещали непосредственно у щели спектрометра. Перед линзой для подавления сигнала от рассеянного образцом лазерного излучения устанавливали светофильтр BC-8 (ЖЗС-6). Ширина щели и дисперсия дифракционной решетки спектрометра позволяли проводить измерения со спектральным разрешением не хуже 1,8 нм.

Первым пористым материалом на основе ПТФЭ, который подвергался импрегнации, была непрозрачная пленка марки МСП-1Ф производства ООО «Первый фторопластовый завод» (г. Кирово-Чепецк, Россия) толщиной 10–20 мкм. Она получена по технологии термоэспандирования (разновидность технологии крейзинга), суть которой заключается в растягивании фторопластовых изделий при повышенных температурах. В результате в объеме полимера формируется узелково-фибрillярная структура, обладающая открытой пористостью. Подобные технологии давно и успешно применяются в различных областях науки и производства (см., например, [25]). На рис. 1 представлены фотографии пленок, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), на которых отчетливо видны сплошные участки пленок (узелки) и разрывы с волокнистыми связками (фибрillами); физико-химический механизм формирования таких структур подробно описан в [13].

Образцы нетканого волокнистого ПТФЭ (рис. 1б), которые также представляют интерес для наших экспериментов, были синтезированы в лаборатории плазменных гибридных систем Томского политехнического университета методом электроформования [15]. Их синтез осуществлялся с применением оригинальных подходов, учитывающих специфику ПТФЭ — его нерастворимость во всех известных растворителях и очень высокую вязкость расплава. Используемые в наших экспериментах образцы были сформированы хаотически переплетенными между собой волокнами со средним диаметром $1,7 \pm 0,4$ мкм. Они представляют собой



а б

Рис. 1. СЭМ-изображения:

а — пористая пленка ПТФЭ, полученная с помощью термоэспандирования; б — волокнистая пленка ПТФЭ, изготовленная методом электроформования

непрозрачные белые пленки толщиной $0,85 \pm 0,15$ мм, имеют пористость более 67 % и выдерживают нагрев до 250 °C без существенной деструкции.

Создание пористых структур на поверхности пленки ОПБИ проводили с помощью непрерывного диодного лазера с длиной волны 405 нм, излучение которого фокусировали на поверхности пленки в пятно диаметром около 30 мкм и плотностью мощности около 500 Вт/см². Образцы представляли собой полоски длиной несколько миллиметров и шириной около 50 мкм. Для формирования структур использовали специальную установку, позволяющую сканировать лазерным лучом поверхность испытуемого образца. Предложенный способ дает возможность создавать на поверхности пленки пенообразные структуры определенной заранее заданной геометрии, например в виде отдельного штриха, состоящего из пузырьков размером порядка нескольких микрон (см. рис. 2 а).

Более светлые области на фотографии соответствуют участкам на пленке, где содержится европий, а его концентрация в отдельных точках на поверхности пленки представлена сбоку от рисунка. Скорость движения сфокусированного лазерного луча по поверхности пленки ~10 мм/с.

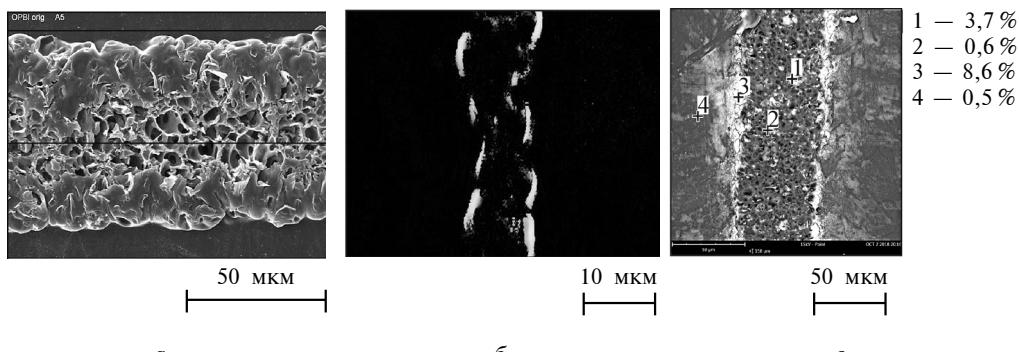


Рис. 2. Пенообразные структуры заранее заданной геометрии:

а — СЭМ-изображение «нарисованной» на поверхности пленки ОПБИ с помощью лазерного излучения пеноподобной структуры; б — фотография с люминесцирующими областями в «нарисованной» структуре, связанными с импрегнацией молекулами $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; в — СЭМ-изображение структуры на пленке после ее импрегнации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем приступить к рассмотрению спектров ФЛ импрегнированных полимерных образцов, представим результаты измерения подобных спектров для исходного кристаллического порошка Eu(dbm)₃·H₂O, полученных с помощью импульсного лазерного возбуждения на длине волны 337 нм и непрерывного возбуждения на длине волны 405 нм (рис. 3). В первом случае возбуждение ФЛ осуществляется в лигандную полосу, соответствующую переходу S₀—S₁ 28600 см⁻¹ [26], с последующим переносом возбуждения на уровень ⁵D₄ иона Eu³⁺. Второй случай соответствует возможности непосредственного возбуждения самого иона Eu³⁺ в уровень ⁷F₁—⁷L₆, что соответствует длине волны поглощения 404,1 нм. В этом случае может быть использован компактный полупроводниковый лазер 405 нм, учитывая сравнительно большую ширину линии излучения данного источника. Возможность наблюдения спектра люминесценции от ионов европия при таком возбуждении продемонстрирована на кристалле EuCl₃ (рис. 3, кривая 3).

На рис. 4 представлены спектры ФЛ образцов на основе ПТФЭ после их импрегнирования молекулами Eu(dbm)₃·H₂O из растворов в СК-CO₂ с использованием сорасторовителя (кривая 1), из растворов в этаноле (кривая 2) и образцов, полученных импрегнацией в СК-CO₂, после их промывки в этаноле (кривая 3). Из представленных результатов видно, что интенсивность спектров ФЛ в образцах, импрегнированных из раствора в СК-CO₂, оказывается на 1–2 порядка выше, чем у образцов, пропитанных раствором комплекса европия в этаноле (см. рис. 5). В тоже время промывка в чистом этаноле в течение суток образцов, предварительно импрегнированных в среде СК-CO₂, приводит к снижению интенсивности ФЛ в три раза в случае термоэспандированной пленки и в 4 раза — в случае волокнистой пленки (рис. 5).

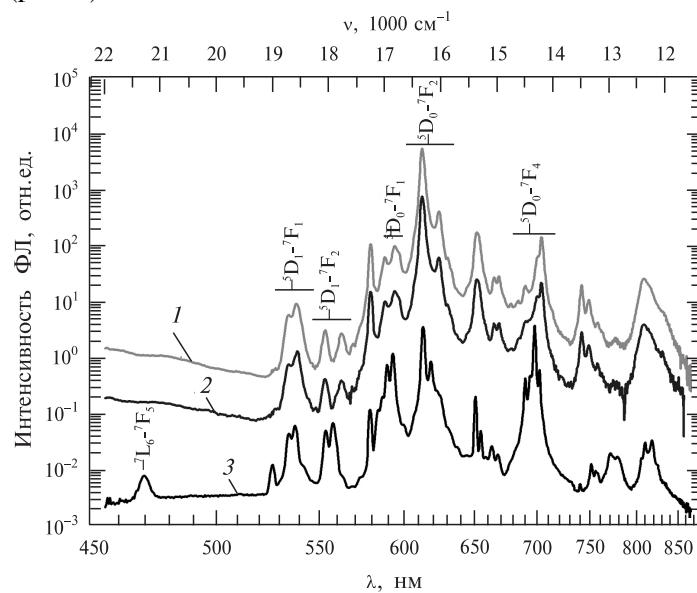


Рис. 3. Спектры ФЛ:

1 — мелкокристаллического порошка Eu(dbm)₃·H₂O при непрерывном возбуждении на длине волны 405 нм; 2 — мелкокристаллического порошка Eu(dbm)₃·H₂O при импульсном лазерном возбуждении 337 нм; 3 — кристаллического порошка EuCl₃ при непрерывном возбуждении 405 нм.
Интенсивность спектра (3) уменьшена в 100 раз

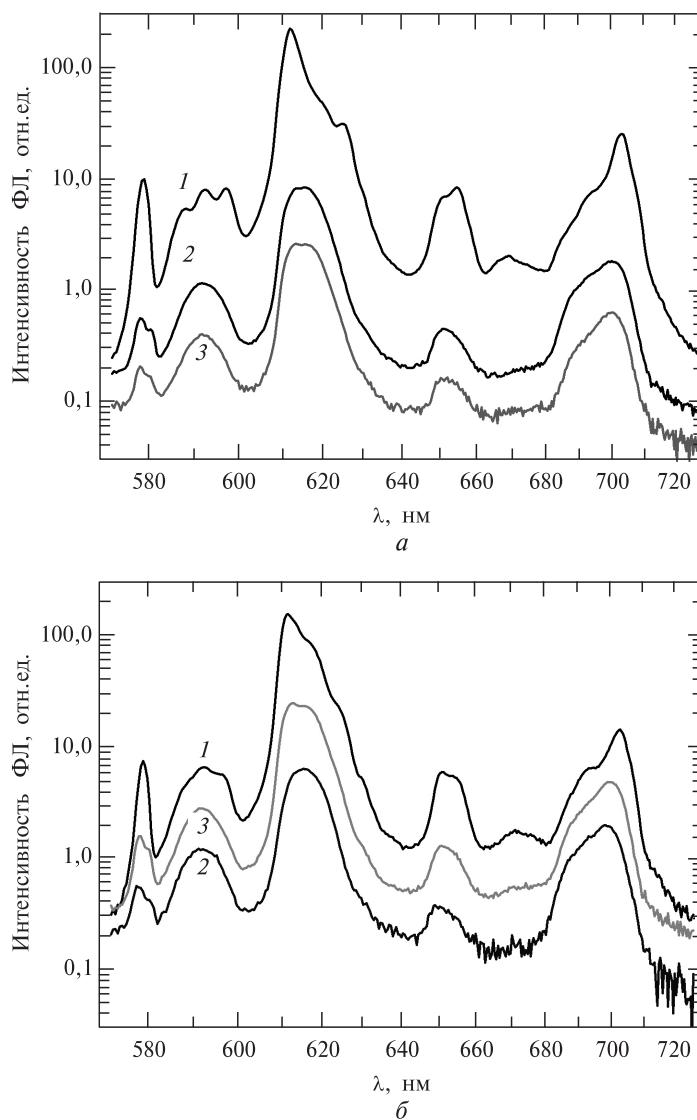


Рис. 4. Спектры ФЛ полимерных образцов различных пленок с молекулами $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при возбуждении импульсным лазером 337 нм:

a — пленки из волокнистого ПТФЭ, *б* — пленки ПТФЭ, полученные с помощью термоэспандирования; 1 — после импрегнации в среде СК-СО₂; 2 — после импрегнации из раствора в этаноле; 3 — после импрегнации в среде СК-СО₂ и последующей промывки в чистом этаноле

Чтобы проследить за структурными изменениями состояния комплексов $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ внутри полимерной матрицы при различных способах их внедрения и последующей процедуре промывки импрегнированных образцов, нужно проанализировать в каждом случае соотношение интенсивностей электродипольных (ЭД) и магнитодипольных (МД) переходов в наблюдаемых спектрах ФЛ. Для этих целей использовалась интенсивность полосы ФЛ в районе 610 нм для ЭД-перехода $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$, как наиболее чувствительного к изменению окружения иона Eu^{3+} , и полосы в районе 590 нм для МД-перехода $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$, как наименее чувствительного [8]. Таким образом, величина соотношения интенсивностей ЭД-

и МД-переходов ($^5D_0 - ^7F_2$)/($^5D_0 - ^7F_1$) в образцах может являться индикатором изменения ближайшего окружения иона Eu³⁺ в определенной матрице. Для высоко симметричного окружения иона Eu³⁺, как например, в случае кристаллов EuCl₃ (гексагональная плотная упаковка), это соотношение будет минимальным [8]. Полученный таким путем анализ структурных изменений в каждом случае удобно представить в виде следующей диаграммы (рис. 5), где высота каждого элемента соответствует определенному численному соотношению переходов. При этом, для получения отношения интегральных интенсивностей ЭД- и МД-переходов имеющиеся спектральные плотности по частотам были проинтегрированы соответственно в диапазонах [15790 – 16600] см⁻¹ и [16690 – 17040] см⁻¹ (что в шкале длин волн соответствует [602,4 – 633,3] нм и [586,9 – 599,2] нм) с учетом смещения «нуля интенсивности» для каждой из полос люминесценции. На данной диаграмме не представлены результаты для образцов пленок, импрегнированных в чистом СК-CO₂, вследствие низкой интенсивности наблюдаемых переходов.

Из полученных результатов видно, что в случае соединения Eu(dbm)₃·H₂O в кристаллическом состоянии реализуется, по всей вероятности, наиболее низкая симметрия ближайшего окружения иона европия и соотношение интенсивностей для этих переходов, как следует из рис. 5, достигает наибольшей величины около 6. Данные, представленные на рис. 5, показывают, что в образцах, импрегнированных в среде СК-CO₂ с сорасторителем (этанол), симметрия окружения иона Eu³⁺ в среднем повышается в 1,5 раза. Она становится еще в несколько раз выше в образцах, импрегнированных в спиртовом растворе, и достигает наибольшей величины для окружения ионов Eu³⁺, оставшихся в матрице после суточной промывки пленок в спиртовом растворе. В целом, приведенные на рис. 5 данные демонстрируют, что используемая нами методика импрегнации в среде СК-CO₂ с сорасторителем обеспечивает наилучшее сохранение структуры исходного комплекса Eu(dbm)₃·H₂O. Природа изменения симметрии окружения ионов Eu³⁺ в комплексе в процессе их внедрения в матрицу остается пока не изученной и является предметом дальнейших исследований.

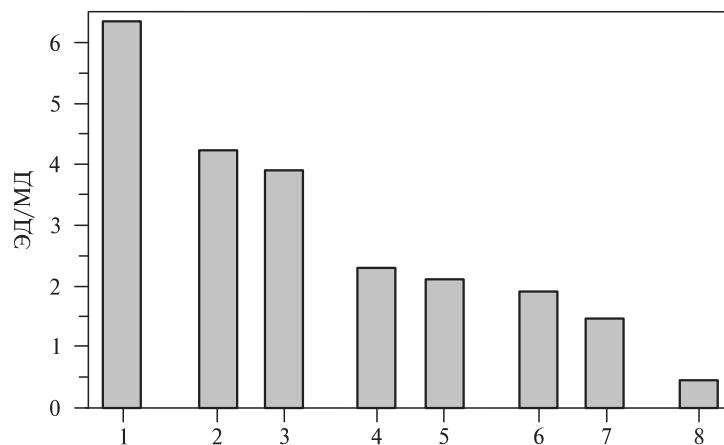


Рис. 5. Диаграмма отношения интенсивностей ФЛ ЭД($^5D_0 - ^7F_2$)- и МД($^5D_0 - ^7F_1$)-переходов для различных образцов и процедур:

1 — кристаллический порошок Eu(dbm)₃·H₂O; 2 и 3 — образцы термоэспандированной и волокнистой пленок после импрегнации в среде СК-CO₂ с сорасторителем (этанол); 4 и 5 — образцы тех же пленок после импрегнации из спиртового раствора; 6 и 7 — образцы 2 и 3 после их промывки в этаноле; 8 — кристаллический порошок EuCl₃.

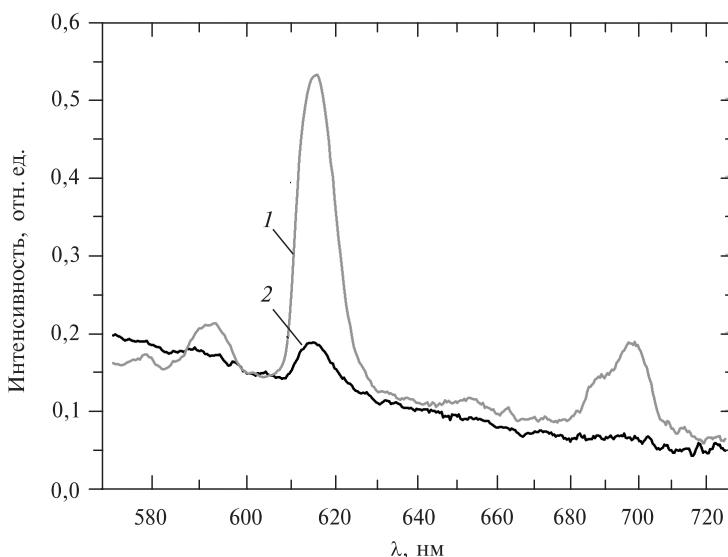


Рис. 6. Спектры ФЛ полимерной пленки ОПБИ с лазероиндуцированными пеноподобными структурами после ее импрегнации в среде СК- CO_2 с сорасторовителем (этанол):
1 — снятые внутри отдельной полоски; 2 — вне пеноподобных структур в исходной матрице

В заключение этого раздела рассмотрим люминесцентные характеристики в образцах импрегнированных пленок ОПБИ после создания в них пеноподобных структур. На рис. 6 представлены спектры образца такой пленки при возбуждении ФЛ как в самой пеноподобной структуре, так и в промежутках между такими структурами. Как видно из рисунка, интенсивность сигнала ФЛ в пеноподобной структуре на два порядка ниже, чем в случае пористых матриц на основе ПТФЭ. Основной причиной такого поведения является то, что в данном случае заполнение импрегнирующими молекулами подобных плотных полимеров происходит только в очень тонком приповерхностном слое пленки (не более нескольких микрометров по глубине [22]), даже с учетом образования пузырьков на поверхности. Сравнение интенсивностей в районе 620 нм в спектрах ФЛ, полученных для исходной матрицы ОПБИ и пеноподобных структур в ней, показывает, что в данные структуры инкапсулируется по крайней мере в 8 раз больше $\text{Eu}(\text{dbm})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, чем в исходную матрицу. Этот факт подтверждается и данными рентгеновского микроанализа (рис. 2в), согласно которым в пузырьковых структурах после импрегнации сосредоточено в среднем на порядок больше (до 8 ат. %) европия, чем в промежутках между ними (на уровне 0,5 ат. %). В самой полосковой структуре, как показывают исследования методом люминесцентной микроскопии (рис. 2б), свечение от ионов Eu^{3+} наблюдается только в периферийных (краевых) областях полоски, в которых хорошо проявляются пузырьковые формирования. В центральной (осевой) области, соответствующей, судя по рис. 2а, области разрушенных пузырьков, фотoluminesценции не наблюдается.

Таким образом, обсуждая достоинства каждого из трех рассмотренных выше пористых полимерных материалов с точки зрения придания им новых функциональных свойств можно отметить следующие моменты. При использовании первых двух материалов на основе фторопласта, по нашему мнению, снижается вероятность деградации фотoluminesцентного сигнала при нахождении образцов в обычной воздушной атмосфере, содержащей молекулы воды, что связано с гидрофоб-

ными свойствами матрицы ПТФЭ [18]. При снижении концентрации молекул воды в матрице, то есть в ближайшем окружении комплексов Eu(dbm)₃ уменьшается вероятность безызлучательной релаксации уровня ⁵D₀ европия OH-осцилляторами [27]. Подобные эффекты тушения люминесценции комплексов европия за счет молекул воды изучались нами ранее в других полимерных матрицах [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получен ряд высокопористых полимерных материалов на основе ПТФЭ и пеноподобные структуры на поверхности пленок ОПБИ. Разработанные технологии модификации матрицы ПТФЭ обеспечивают получение большого количества связанных пор с широкой дисперсией по размерам, что позволяет достаточно просто модифицировать ее свойства путем пропитки различными соединениями и, одновременно, сохранить доступ некоторых газовых молекул во внутренний объем образца. Это особенно важно для различных применений таких материалов в качестве сенсоров. В случае пористого материала на основе матрицы ОПБИ разработана технология получения пеноподобных структур методом лазерного «рисования» с последующей их функционализацией различного рода люминесцентными соединениями.

Реализован способ эффективного внедрения комплекса Eu(dbm)₃·H₂O в полимерные матрицы с использованием среды СК-SO₂ с добавлением этанола в качестве сорасторовителя. Изучение спектров ФЛ импрегнированных образцов при возбуждении импульсным лазером с длиной волны 337 нм показало, что данный метод пропитки является более эффективным, чем пропитка из раствора в этаноле, и обеспечивает в случае пористых пленок на основе ПТФЭ на 1–2 порядка более высокую концентрацию ионов европия в полимерной матрице. При этом наиболее интенсивная ФЛ наблюдается в волокнистых образцах ПТФЭ, полученных с помощью электроформования.

Значения отношения интенсивностей полос ЭД- и МД-переходов спектров ФЛ в матрицах на основе ПТФЭ указывают на возникновение процессов трансформации окружения ионов Eu³⁺ в зависимости от условий импрегнации и промывки импрегнированных образцов. Применение предложенной технологии для синтеза подобных европий-содержащих люминесцентных материалов позволяет практически полностью сохранить окружение ионов Eu³⁺, соответствующее их окружению в кристаллической фазе Eu(dbm)₃·H₂O. Показано также, что для возбуждения ФЛ полученных образцов может быть использован полупроводниковый лазер 405 нм.

При модификации локальных высокопористых структур на поверхности пленок ОПБИ, полученных предложенным новым способом лазерного «рисования», комплексом Eu(dbm)₃·H₂O, его содержание в таких структурах оказывается почти на порядок выше, чем в основной массе образца. Создание модифицированных структур на поверхности полимерных материалов открывает возможности для их применения не только в сенсорике, но также в области полимерной оптоэлектроники, в создании защитных маркировок для различных изделий и т.п.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа финансово поддержана РФФИ (проект 18-29-06056 в части разработки методов СКФ при допировании европийсодержащими соединениями полимерных пленок, проект 18-33-00645 в части разработки методов создания пеноподобных

структур в ОПБИ, а также Министерством науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части развития электронно-микроскопических и люминесцентных технологий в изучении пористых материалов для задач создания новой элементной базы микроэлектроники и наноэлектроники.

Авторы выражают благодарность сотруднику ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН С.И. Кротовой за помощь в проведении отдельных измерений образцов методом СЭМ, а также благодарят Е.С. Выражейкина и Е.М. Ушеровича (ООО «Первый фторопластовый завод») за предоставленные образцы пористых пленок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meng Q.G., Fu L.S., Wang S.B., Zhang H.J., Li H.R., Chuai X.H., Li Y.H., Zh S.Y. // Thin Solid Films. 2001. Vol. 388. P. 87.
2. Eliseeva S.A., Bunzli J.C. // Chem. Soc. Rev. 2010. Vol. 39. P. 189.
3. Xu J., Sun Zh., Jia L., Li B., Zhao L., Liu X., Ma Y., Tian H., Wang Q., Liua W., Tang Y. // Dalton Trans. 2011. Vol. 40. P. 12909.
4. Sun L., Ge X., Liu J., Qiu Y., Wei Z., Tian B., Shi L. // Nanoscale. 2014. Vol. 6. P. 13242.
5. Guan W., Zhou W., Lu J., Lu C. // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44. P. 6981.
6. Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Shishov A.S., Bukvetskii B.V., Emelina T.B., Sergeev A.A., Voznesenskii S.S. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2016. Vol. 155. P. 111.
7. De Sa G.F., Malta O.L., De Mello Donega C., Simas A.M., Longo R.L., Santa-Cruz P.A., Da Silva Jr. E.F. // Coord. Chem. Rev. 2000. Vol. 196. P. 165.
8. Binnemans K. // Coord. Chem. Rev. 2015. Vol. 295. P. 1.
9. Gerasimova V.I., Antoshkov A.A., Zavorotny Yu.S., Rybaltovskii A.O., Lemenovskii D.A. // J. of Luminescence. 2012. Vol. 134. P. 339.
10. Popov V.K., Bagratashvili V.N., Krotova L.I., Rybaltovskii A.O., Smith D.C., Timashev P.S., Yang J., Zavorotnyi Yu.S., Howdle S.M. // Green Chemistry. 2011. Vol. 3 No 10. P. 2696.
11. Kankala R.K., Zhang Y.S., Wang S.-B., Lee C.-H., Chen A.-Z. // Adv. Healthcare Mater. 2017. P. 1700433 (1–31).
12. Rybaltovskii A.O., Arakcheev V.G., Bekin A.N., Danilyuk A.F., Gerasimova V.I., Minaev N.V., Golubeva E.N., Parenago O.O., Bagratashvili V.N. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2015. Vol. 9. Is. 8. P. 1137.
13. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолекулярные соединения. 2011. Т. 53. № 4. С. 1.
14. Bolbasov E.N., Stankevich K.S., Sudarev E.A., Bouznik V.M., Kudryavtseva V.L., Antonova L.V., Matveeva V.G., Anissimov Y.G., Tverdokhlebov S.I. // Materials Chemistry and Physics. 2016. No 182. P. 338.
15. Rybaltovskii A.O., Buznik V.M., Zavorotny Yu.S., Timashev P.S., Churbanov S.N., Bagratashvili V.N. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2018. Vol. 12. P. 1112.
16. Gaspard S., Oujja M., Abrusci C., Catalina F., Lazare S., Desvergne J.P., Castillejo M. // J. of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry. 2008. Vol. 193. P. 187.
17. Акованцева А.А., Аксенова Н.А., Зархина Т.С., Кротова Л.И., Минаев Н.В., Рыбалтовский А.О., Холхоеев Б.Ч., Фарион И.А., Юсупов В.И., Бурдуковский В.Ф., Баграташвили В.Н., Тимашев П.С. // Журн. прикладной химии. 2017. Т. 90. № 1. С. 91.
18. Бузник В.М., Куряный В.Г. // Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 3. С. 131.
19. Bagratashvili V.N., Dorofeev S.G., Ischenko A.A., Koltashev V.V., Kononov N.N., Krutikova A.A., Rybaltovskii A.O., Fetisov G.V. // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2010. Vol. 4. P. 1164.
20. Битюрин Н.М. // Квантовая электроника. 2010. Т. 40. № 11. Р. 955.
21. Melby L.R., Rose N.J., Abramson E., Caris J.C. // J. Am. Chem. Soc. 1964. Vol. 64. P. 5117.
22. Рыбалтовский А.О., Аксенов А.А., Герасимова В.И., Зосимов В.В., Попов В.К., Соловьева А.Б., Тимашев П.С., Баграташвили В.Н. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2008. Т. 3. № 1. С. 50.

23. Banchero M., Ferri A., Manna L., Sicardi S. // Fluid Phase Equilibria. 2006. Vol. 243. No 1–2. P. 107.
24. Suzuki T., Tsuge N., Nagahama K. // Fluid Phase Equilibria. 1991. Vol. 67. P. 213.
25. Kenneth E., Korber M.S., Bruce A., Kraemer M.D. // Microsurgery. 1989. Vol. 10. No 2. P. 113.
26. Ермолов В.Л., Алешин В.Г., Саенко Е.А. // ДАН СССР. Серия физика. 1965. Т. 165. № 5. С. 1048.
27. Смирнов В.А., Суходольский Г.А., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. // Журнал физической химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 710.
28. Тараева А.Ю., Герасимова В.И., Заворотный Ю.С., Рыбалтовский А.О., Баграташвили В.Н. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2008. Т. 3. № 1. С. 59.

HIGHLY POROUS FLUORESCENT MATERIALS BASED ON POLYMER MATRICES IMPREGNATED WITH EU(DBM)₃ MOLECULES IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIUM

**^{1,2}A.O. Rybaltovskii, ²A.A. Akovantseva, ^{3,7}E.N. Bolbasov, ⁴E.N. Buznik,
¹Y.S. Zavorotny, ²N.V. Minaev, ⁵A.G. Mirochnik, ⁶A.A. Sergeev,
³S.I. Tverdokhlebov, ²V.I. Yusupov**

¹Science Research Institute of Nuclear Physics MSU, Vorob'evy Gory, Moscow, Russia

²Institute of Photonic Technologies FSRC «Crystallography and Photonics» RAS, Moscow, Russia

³National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

⁴Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials GNC, Moscow, Russia

⁵Institute of Chemistry, Far East Branch RAS, Vladivostok, Russia

⁶Institute of Automatic and Control Processes, Far East Branch RAS, Vladivostok, Russia

⁷Institute of Atmosphere Optics, Siberian Branch RAS, Tomsk, Russia

The possibility of making luminescent films by doping highly porous polymer materials with Eu(dbm)₃·H₂O (I) complex in the supercritical carbon dioxide medium using ethanol as a co-solvent is demonstrated. The initial polymer samples were polytetrafluoroethylene films obtained by thermal spraying or electrospinning and polybenzimidazole films with foam-like structures obtained using laser irradiation. Deposition of Eu complex in the pores of such materials (up to several microns in size) leads to the appearance of a bright characteristic photoluminescence (PL) in the red region, the intensity of which depends on the method of impregnation and the subsequent processing of the samples. An analysis of the intensity ratio of the electric dipole and magnetic dipole components of the PL spectra allowed us to draw conclusions about changes in the nearest environment of Eu³⁺ ions in each of the studied host materials.

Key words: europium ions, photoluminescence, polymer films, supercritical carbon dioxide, polytetrafluoroethylene, fibrous materials, foam-like structures.