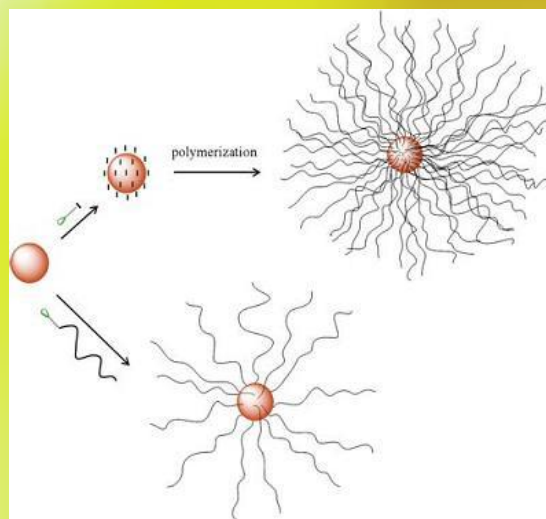
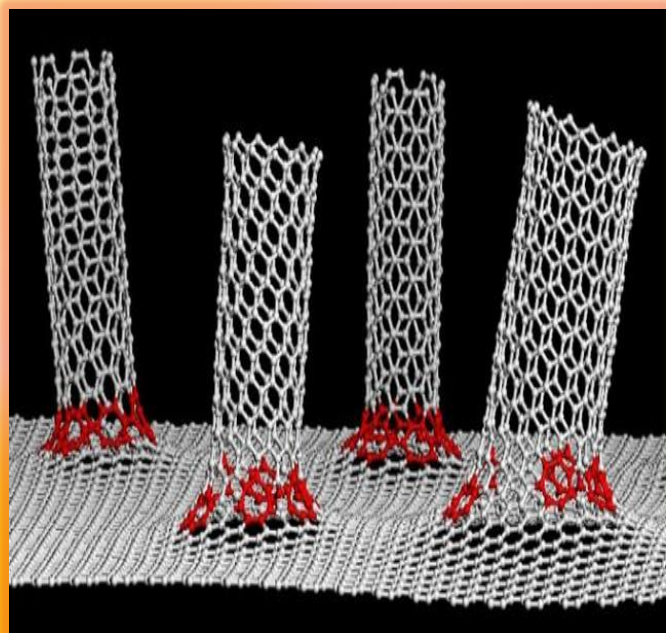
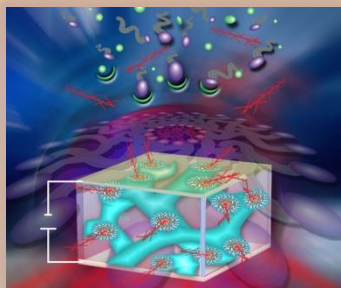


**Хибридни материали. Фотолуминесцентни
свойства на хибридни материали - методи
за охарактеризиране**
гл. ас. д-р Нина Данчова

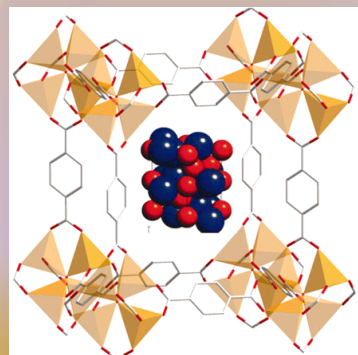




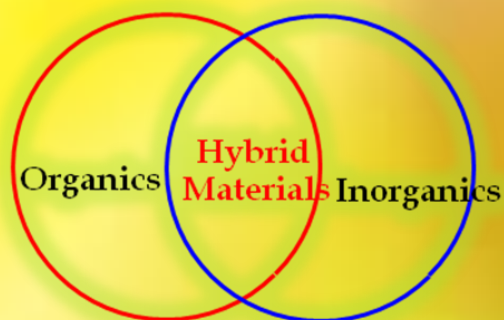
Определение



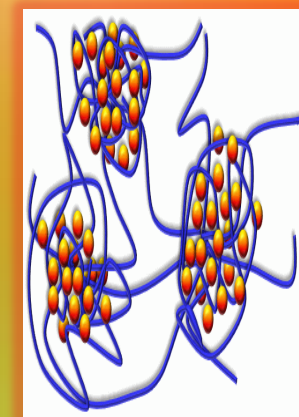
Хибриден материал- композит, в който едновременно се съдържат както органична, така и неорганична компонента.



Organic-Inorganic Hybrid Materials

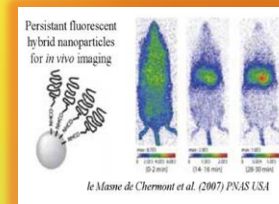
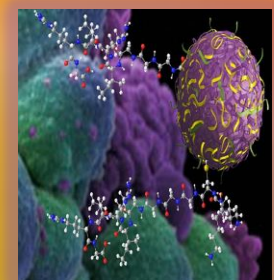
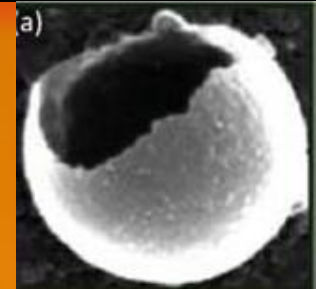


Combination of beneficial properties
At the molecular-level



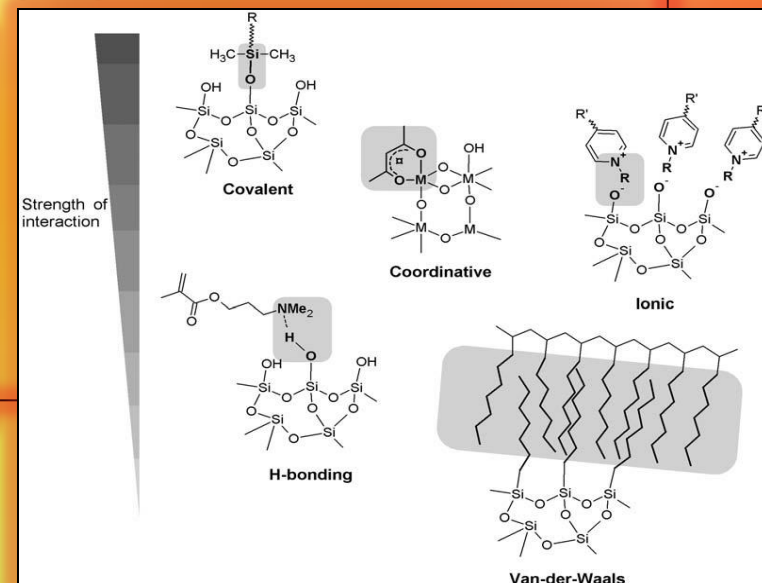
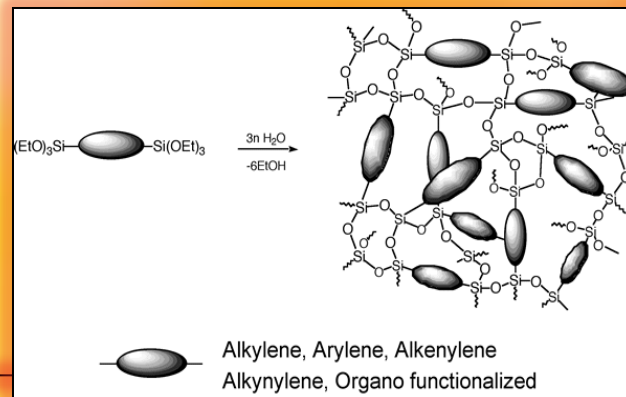
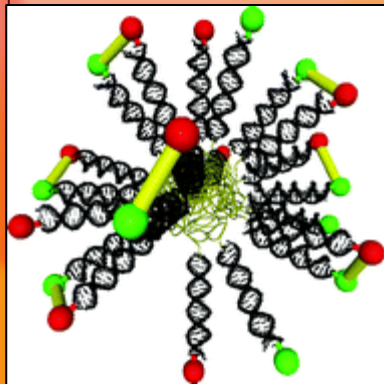
Приложение:

- ✓ **антирефлексионни покрития и соларни концентратори,**
- ✓ **прозрачни и непрозрачни материали, светодиоди,**
- ✓ **биологични маркери, материали за нелинейната оптика и оптични влакна**
- ✓ **Флуоресцентни маркери в биомедицината за медицинска диагностика**
- ✓ **Светлинна терапия в наномедицината**
- ✓ **Нанокapsули с контролирано освобождаване на лекарства**
- ✓ **Антитуморни медикаменти**
- ✓ **Материали за стоматологично и медицинско приложение**
- ✓ **Оптични и електрохимични устройства**



Класификация в зависимост от синергизма между двете компоненти

- **Клас I** – материали, при които не се образува ковалентна или йонна връзка между двете компоненти. При тях между различните компоненти са налице слаби взаимодействия като водородни връзки, ван дер Ваалсови връзки или електростатично взаимодействие (*host-guest interactions*).
- **Клас II** - при тези хибридни материали част от органичната и неорганичната компонента са свързани посредством силна химична връзка (ковалентна, йонна, донорно-акцепторна).



Методи за получаване

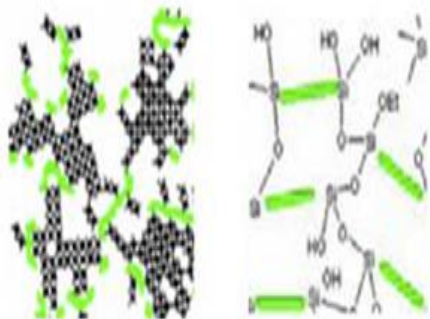
- ✓ **Импрегниране на порьозно неорганична матрица – синтез на матрица и последващо вграждане в структурата и на активния примес.**
- ✓ **Дотиране - прибавяне на различни органични съединения, като органичната компонента е физически свързана и вградена в тридименсионалната неорганична структура по време на нейното образуване.**
- ✓ **Използване на реагент с поне една нехидролизираща хетероатомна връзка, която може да се фиксира (закрепи) или след синтеза (*post synthesis grafting*) върху неорганичната подложка или да бъде вградена като органофункционализиран прекурсор в началния зол и да поликондензира с другия зол-гелен прекурсор. Понякога се прилагат едновременно и двата подхода. Получават се аморфни или мезопорьозни материали.**
- ✓ **Интеркалация - Внедряване на тънки филми от органични и неорганични компоненти в твърда матрица**

Синтезни стратегии за получаване на хибридни материали

Molecular Precursors



Conventional Sol-Gel Route



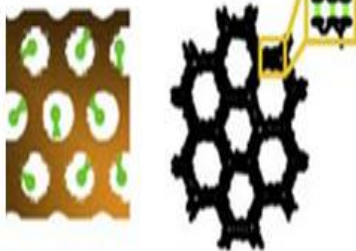
Controlled Hydrolysis



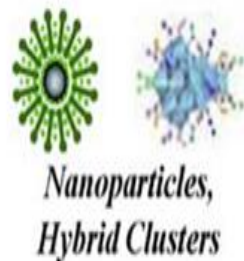
Organic Templating Agents



Self-Assembly



"Nano-Objects"

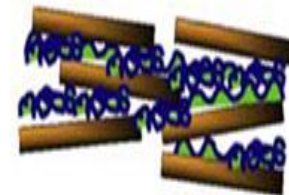
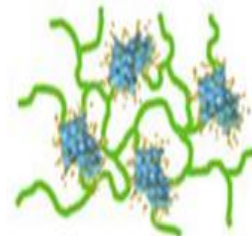


Dispersion-Assembly Nanobuilding Blocks (NBBs)

Organic Connectors



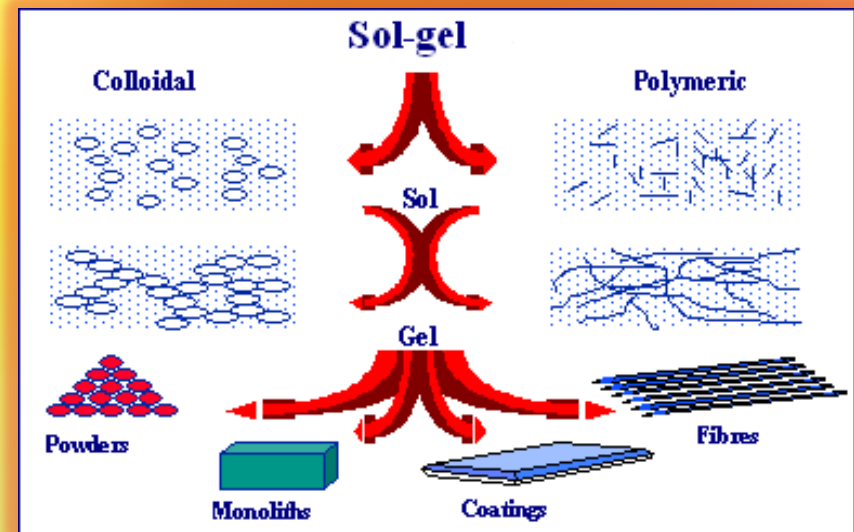
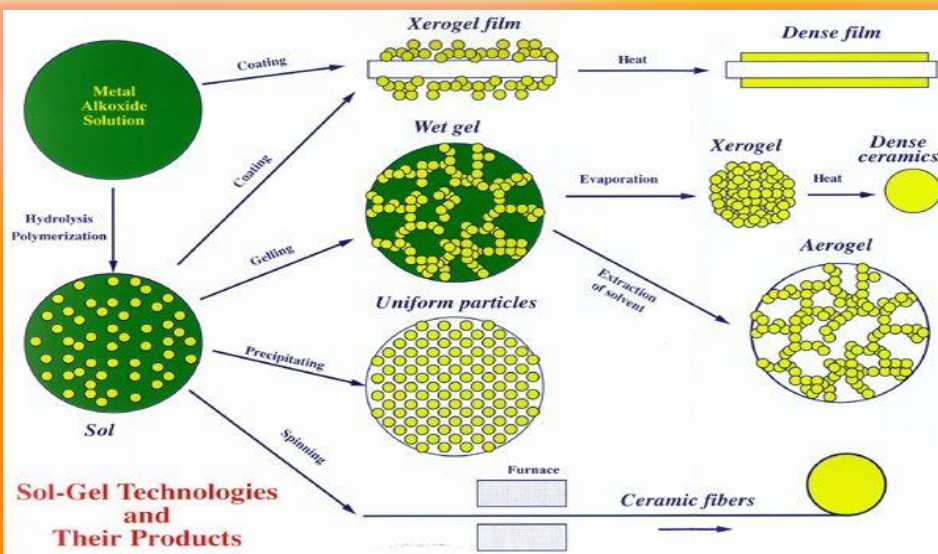
Intercalation Chemistry



Зол-гел технология

Зол-гел техниката позволява получаването на различни оксидни материали като SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 от течни прекурсори, като най-често използваните са метални алкоксиди, алкохлориди и неорганични соли, естери, оксиди, хидроксиди, комплекси и др.

По този начин лесно се приготвят филми, монолити, влакна, наноматериали, прахове с контролирана големина на частиците и формата

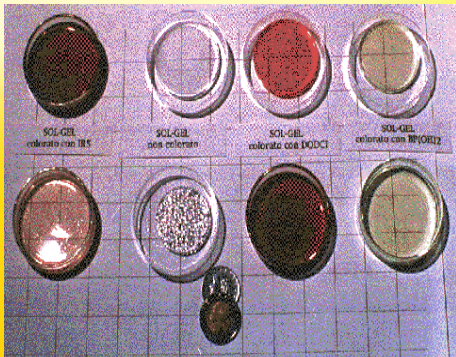




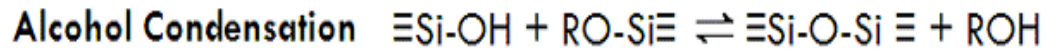
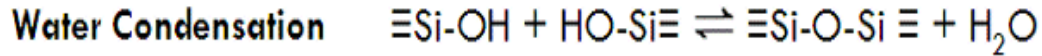
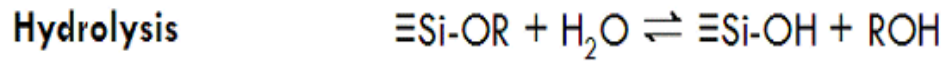
Предимства на зол-гел метода



- ✓ **Работа при стайна температура**
- ✓ **Хомогенизация на молекулно ниво**
- ✓ **Изработване на материали с желана форма**
- ✓ **Приготвяне на тънки слоеве**
- ✓ **Получаване на хибридни материали**
- ✓ **Материали за биологични цели**

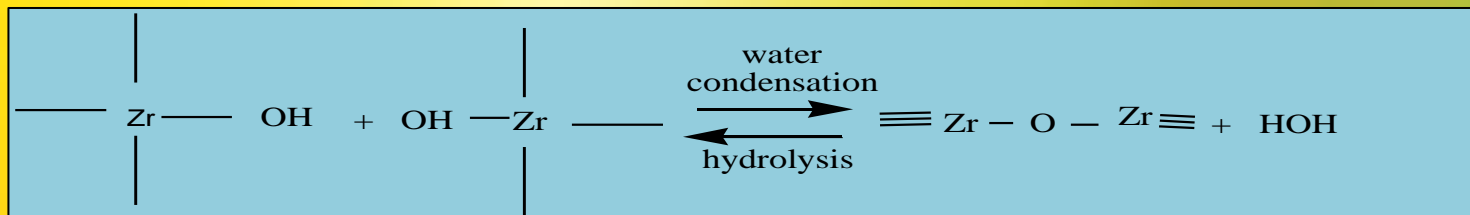
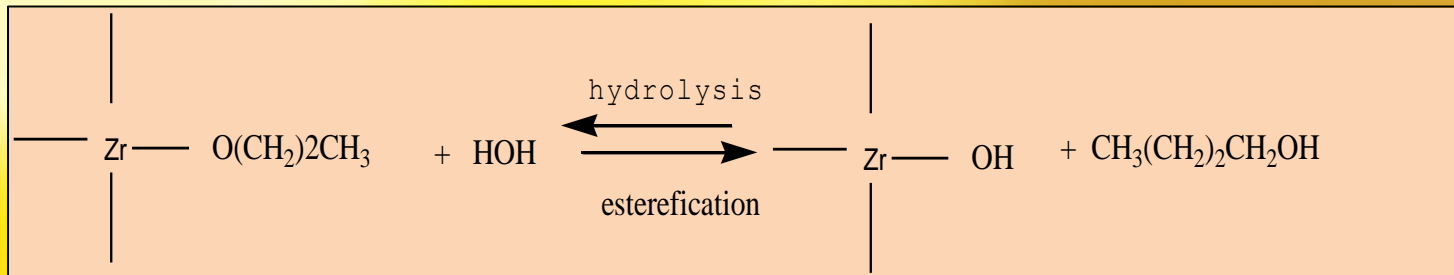
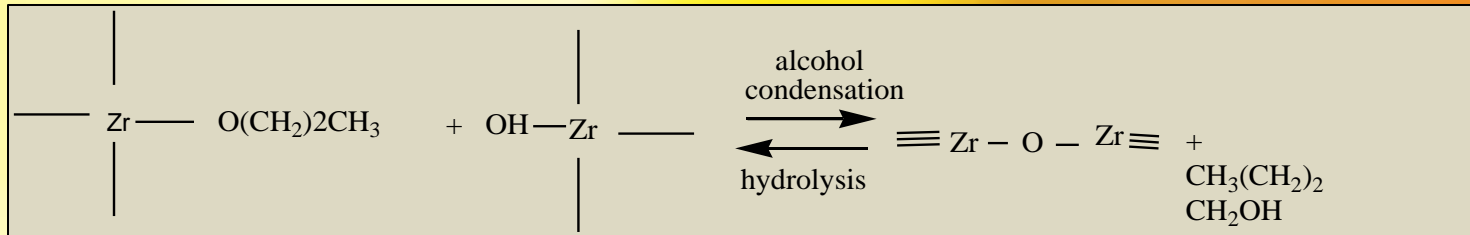


Основни етапи на зол-гел процеса



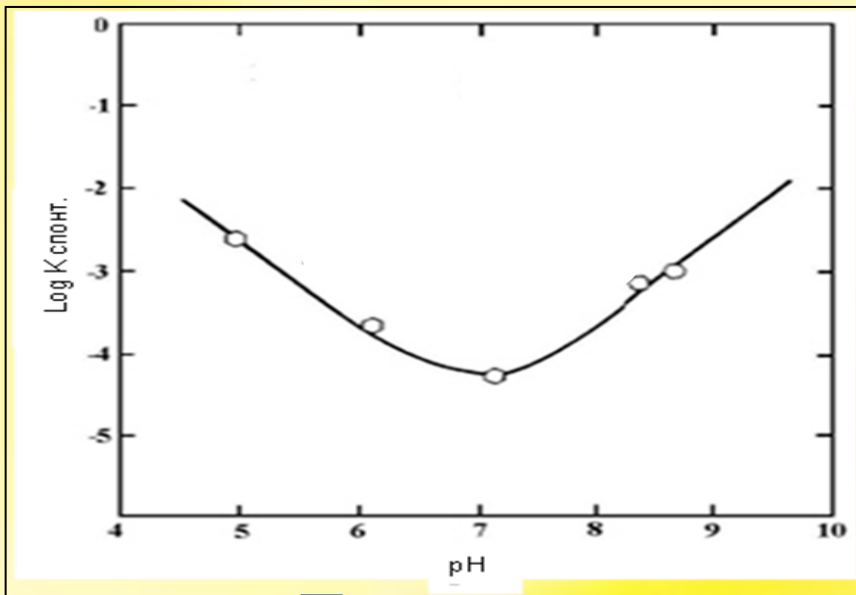
R = alkyl group (such as CH₃, C₂H₄)

alkoxides	χ	partial charge δ
Si(OPr ⁱ) ₄	1.74	+ 0.32
Sn(OPr ⁱ) ₄	1.89	
Ti(OPr ⁱ) ₄	1.32	+ 0.60
Zr(OPr ⁱ) ₄	1.29	+ 0.64
Ce(OPr ⁱ) ₄	1.17	+ 0.75



Фактори влияещи върху зол-гел процеса

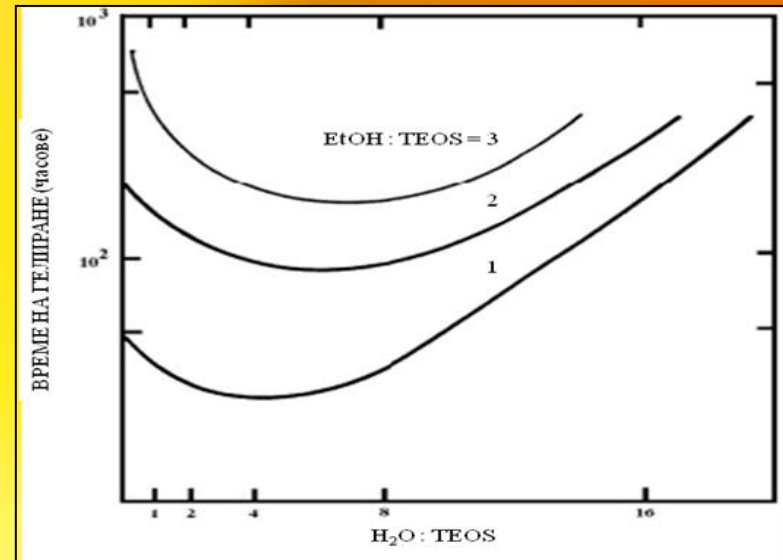
Влияние на катализатора



- **Киселинно катализирана**
- получават се линейни или слабо омрежени полимери.
- **Катализирана от основи**
- получават се силно омрежени полимери.

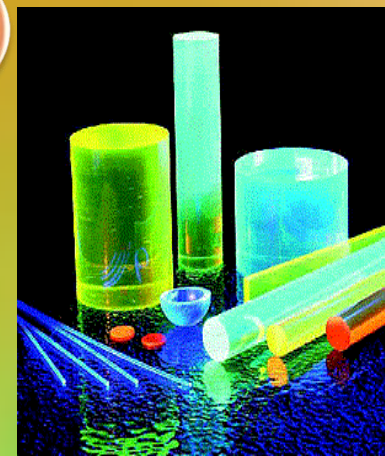


Влияние на молното съотношение вода/прекурсор



- **Монолити**
- **Тънки филми**
- **Влакна**

Хибридни луминесцентни материали



Взаимно влияние на матрицата и активен център



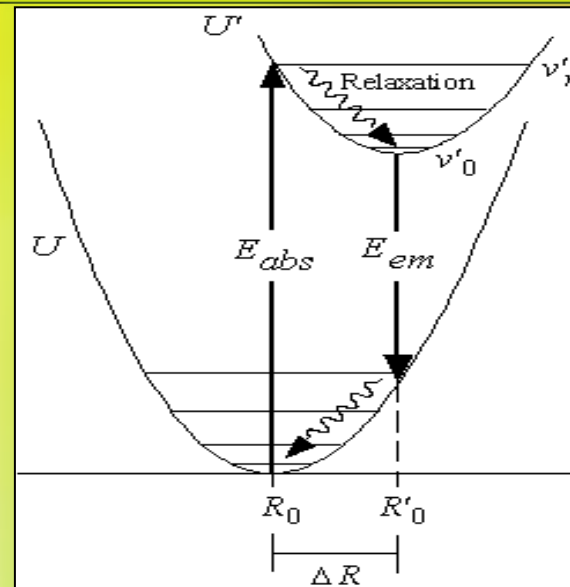
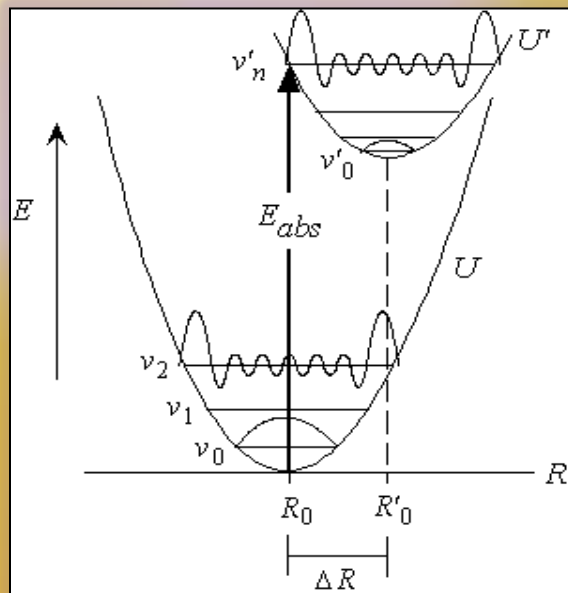
Свойствата на оптичния център (активатор) се влияят от матрицата, в която е вграден. Причините зависят от няколко фактора, като допълнителното взаимодействие на матрицата с активатора, оптичните свойства на матрицата, фононната и енергия и др. Влияние оказва и обкръжението на активаторния йон, което обуславя разлика в силата на кристалното поле, разцепването на енергийните нива на лантанида а оттам и разлика в оптичните му свойства. Това важно в физичното материалознание на луминесцентните системи, тъй като позволява моделирането на оптични материали с различни свойства в зависимост на използваната матрица.

При моделирането на луминесцентни материали е важно оптичните свойства на матрицата и активния елемент да бъдат „съвместими“. Това означава, че спектърът на абсорбция на матрицата не трябва да се припокрива със спектъра на емисия на луминесцентния активатор, тъй като това би довело до самопоглъщане на емисията. При подбора на подходящи матрици един от желаните параметри е тяхната прозрачност във видимата област. Много често, използването на модифициращи органични добавки (допанти) води до подобряване на свойствата на матрицата като механична устойчивост, термична устойчивост, пластичност но влошава оптичните и свойства в следствие на появата на електронни преходи във видимата област.

Физични основи на процесите абсорбция и емисия на светлина

Процесът на поглъщане води до преминаване на системата от основно във възбудено състояние, което е енергетично нестабилно. За да премине в основно състояние, системата излъчва погълнатото лъчение под формата на електромагнитна вълна. Този процес се нарича излъчвателен преход, но успоредно с него биха могли и да протекат процеси на безизлъчвателен преход. Във втория случай системата отдава погълнатото лъчение на матрицата или обкръжението, което отива за възбуждане на вибрационните преходи. Този процес се нарича безизлъчвателен преход и намалява ефективността на луминесцентния материал, т. е. преход без емисия, която се разсейва в кристалната решетка, най-често под формата на топлина. Безизлъчвателните процеси се конкурират с излъчвателните.

!!! В луминесцентен материал с висок кватнов добив е желателен безизлъчвателните преходи да се сведат до минимум !!!



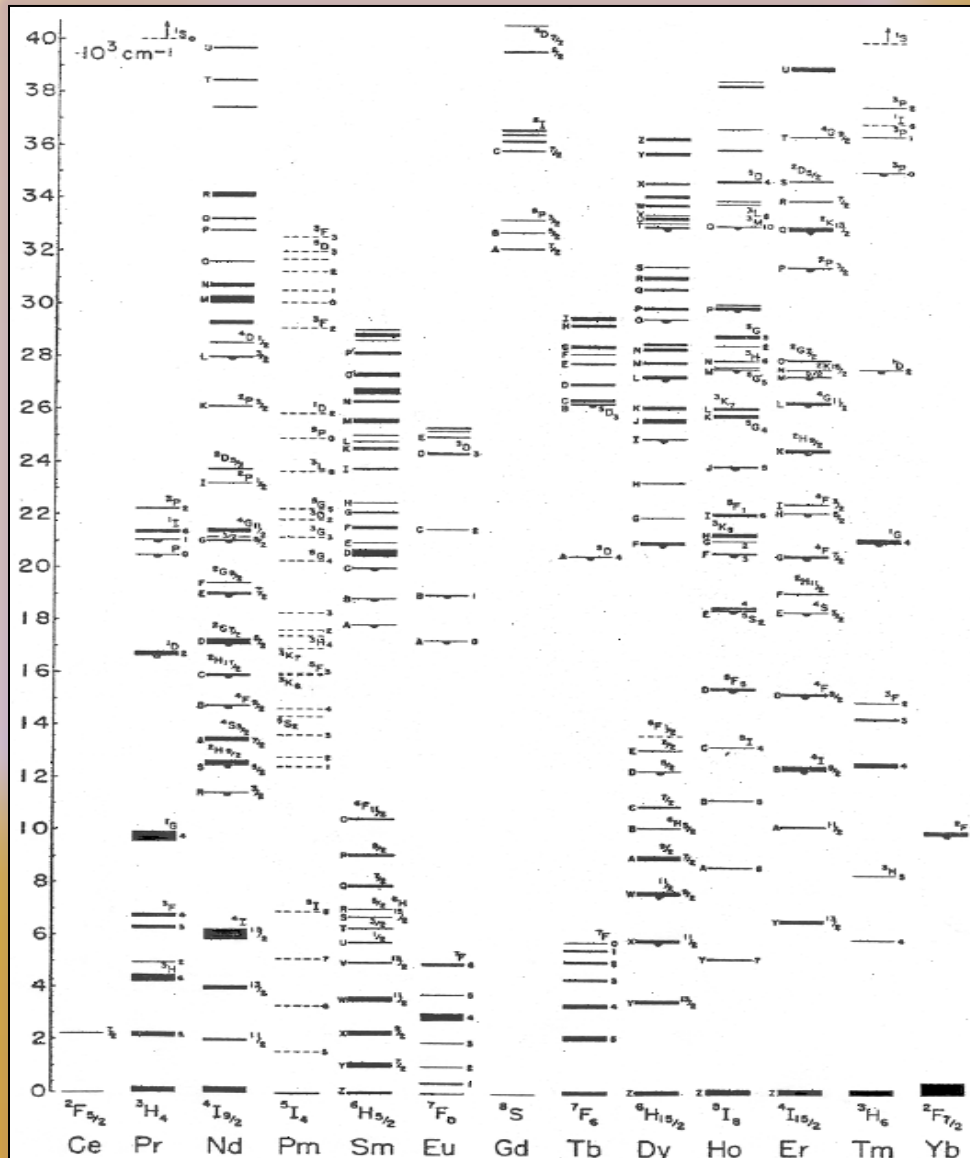
Конфигурационно-координатна диаграма

Подборни правила:

Не всички електронни преходи са възможни. Теоретичното „разрешение“ на преходите се дава със серия от подборните правила, които са в сила и за емисионни преходи:

- ✓ ***Spin selection rule:*** Забранен е преходът на електрони между нива с различни спинови състояния, т. е. при преход на електрон той не трябва да променя своя спин.
- ✓ ***The parity selection rule:*** Забранява се електронен преход между едни и същи по вид атомни орбитали. Като пример между *d-AO*, *f-AO*, както и между *d* и *s* атомни орбитали.

Фотолуминесцентни свойства на лантанидни йони



Преходите между тези енергийни нива са забранени от подборните правила, на практика се наблюдават с нисък интензитет и сила на осцилатора $f \sim 1 \cdot 10^{-6}$

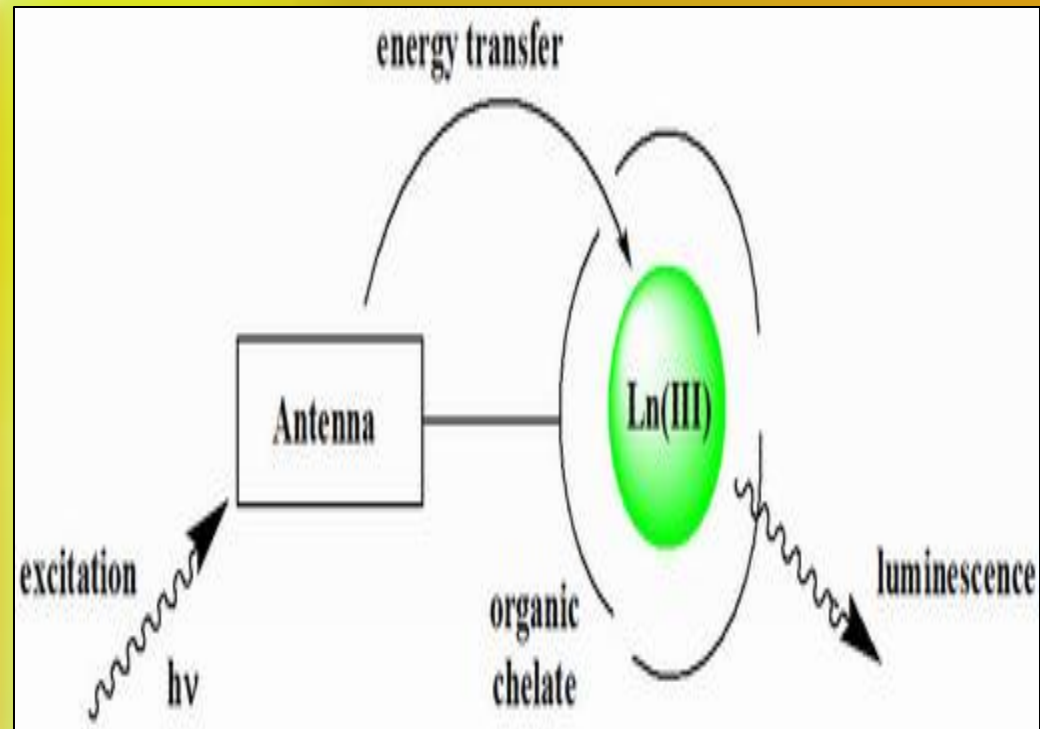
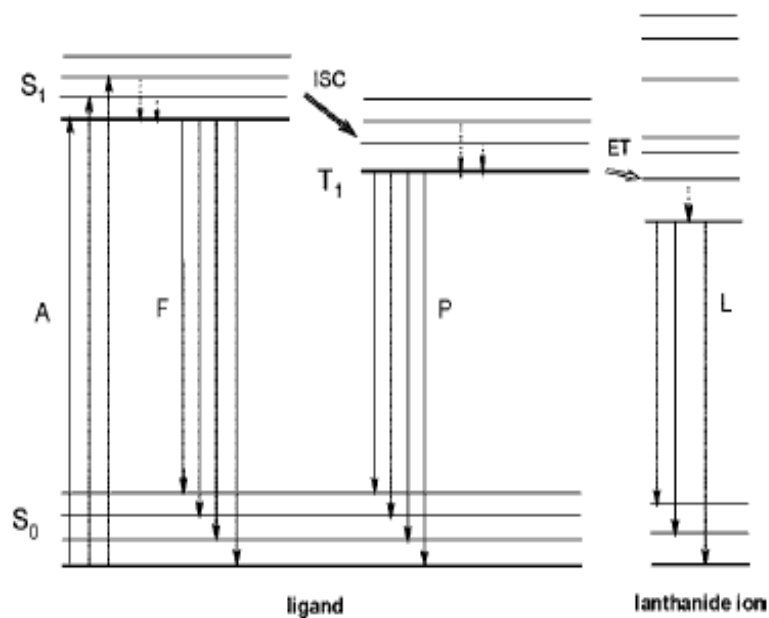
Интерес при тези съединения представлява тяхната емисия, която се характеризира с висока чистота на емитираната светлина, поради слабото разцепване на f-f линиите в сравнение с йоните на d-елементите¹. Цветът на емисията зависи от лантанидния йон, но влияние оказва и обкръжението му (site symmetry)

Елемент	Знак	№	Някои продукти и сфери, в които се съдържа или в чието производство се използва елемента
Скандий	Sc	21	<i>Космическата индустрия, Атомна енергетика и приложения, Семикондуктори, Осветителни тела, Бейзболни бухалки</i>
Итрий	Y	39	<i>Кондензатори, Фосфори, Радари, Свръхпроводници</i>
Лантан	La	57	<i>Автомобилни катализатори, Катализатор за производството на горива, Керамика, Стъкло, Фосфор, Пигменти</i>
Церий	Ce	58	<i>Катализатори, Катализатор при рафиниране на петрола, Керамика, Стъкло, Производство на стомана, Фосфори, Полиращи прахове</i>
Празеодим	Pr	59	<i>Керамика, Стъкло, Пигменти, Оптични влакна, Различни сплави в самолетостроенето</i>
Неодим	Nd	60	<i>Катализатори, Инфрачервени филтри, Перманентни магнити и съответно повечето от високите технологии, Автомобилостроенето, Пигменти</i>
Прометий	Pm	61	<i>Фосфори, Миниатюрни атомни батерии</i>
Самарий	Sm	62	<i>Микровълнови филтри, Перманентни магнити, Космическата индустрия, Радари и други военни приложения, Атомна енергетика и приложения</i>
Европий	Eu	63	<i>Фосфори</i>
Гадолиний	Gd	64	<i>Керамика, Стъкло, Оптично и магнетично засичане, Медицинска визуализация</i>
Тербий	Tb	65	<i>Фосфори</i>
Диспросий	Dy	66	<i>Керамика, Фосфори, Атомна енергетика и приложения</i>
Холмий	Ho	67	<i>Керамика, Лазери, Атомна енергетика и приложения</i>
Ербий	Er	68	<i>Керамика, Бои за стъкло, Оптични влакна, Лазери, Атомна енергетика и приложения</i>
Тулий	Tm	69	<i>Катодни тръби, Медицинска визуализация</i>
Итербий	Yt	70	<i>Химическата индустрия, Металургията</i>
Лутеций	Lu	71	<i>Сцинтилатори</i>

Фотолуминесцентни свойства на лантанидни комплекси. Енергиен трансфер в хибридни материали. Антена ефект

Проблемът с ниската абсорбция би могъл да се преодолее чрез вече споменатия в настоящата работа антена ефект (sensitization) Според Weissman, интензивността на луминесценцията на рядкоземния елемент може да се повиши в органични комплекси, където органичният лиганд абсорбира в ултравиолетовата области и след това трансферира енергията до лантанидния йон чрез вътрешномолекулен, безизлъчвателен енергиен трансфер.

Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials



Обобщено: значителното нарастване на интензитета на луминесценцията на рядкоземния елемент в комплекса се наблюдава следните случаи:

- ✓ **По-интензивна абсорбция на комплекса в UV-областта в сравнение с абсорбцията на съответния му йон.**
- ✓ **Енергиен трансфер от лиганда до рядкоземния йон (обратен трансфер до лиганда също е възможен, но когато е осъществен енергиен трансфер той е незначителен).**
- ✓ **Наличие на резонансно условие – припокриване на абсорбционните спектър на лантанидния йон с емисионния спектър на използваните лиганди.**
- ✓ **Ниска вероятност за безизлъчвателни преходи.**

Физични методи за охарактеризиране на оксидни зол-гелни материали. Оптични свойства

Спектроскопските методи се основават на ефектите, възникващи и протичащи при поглъщане, разсейване, излъчване на лъчението от атомите, ядрата и електронните обвивки на изучаваната среда. Оптичната спектроскопия в спектралната UV/Vis и IR област е метод за изследване на електронните състояния на веществата. Използват се няколко експериментални геометрии - на отражение, на разсейване и на преминаване . Чрез UV-VIS-NIR спектроскопията се измерва погълнатата или дифузно отразената светлина.

В режим на преминаване трябва да се използват прозрачни или полупрозрачни образци като може да се използва и поляризирано лъчение, което силно увеличава възможностите на метода при изследване на анизотропни среди.

При работа в режим на дифузно разсейване или отражение се използва интегрираща сфера, с която може да се измерва интегрално огледално отразената, дифузно разсеяната и преминалата светлина в резултат на многократни отражения от стените и.

Закон на Беер

Връзката между интензитета на падащото лъчение и интензитета на преминалото лъчение в режим на абсорбция се дава от закона на Буге-Ламбер-Беер.

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot d \cdot c$$

Измерването на оптичните свойства в режим на абсорбция се провежда най-често на разтвори, които не разсейват светлината. От абсорбционните спектри може да се получи директно силата на осцилатора на електронния преход.

$$f = 4.32 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{A_{\text{int}}(\tilde{\nu})}{c \cdot d} = 4.32 \cdot 10^{-9} \cdot \varepsilon_{\text{int}}$$

Уравнение на Кубелка-Мунк

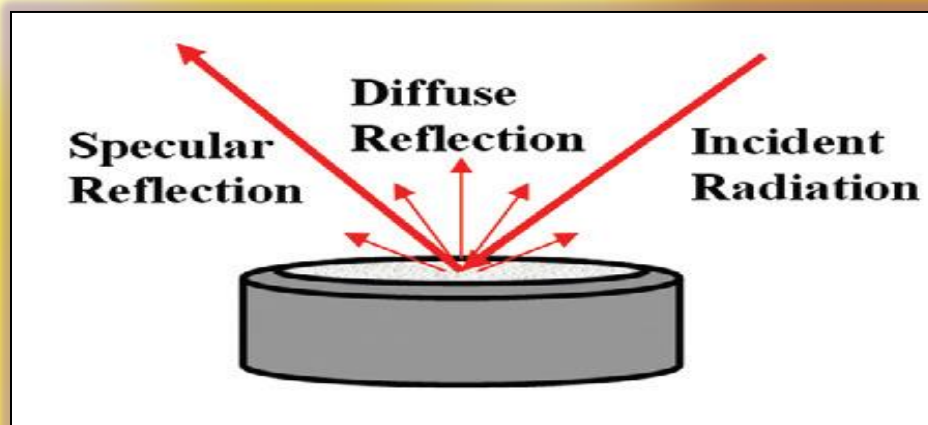
В случаите, когато се работи с прахообразни проби, те се анализират спектрално чрез метода на дифузно отражение

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$

В това уравнение R е относителният интензитет на дифузно отразената светлина спрямо бял стандарт, k е коефициент на абсорбция на средата, а s е коефициент на разсейване. Спектрите в режим на дифузно отражение се представят като $F(R) = f(\lambda)$

Прахообразните проби могат да се измерват по три начина:

- ✓ ***Index matching - прахът се разпределя в матрицата със сходен индекс на пречупване, вода, силиконова паста, органични полимери. Резултатът е високо разсейване, ниска разделителна способност***
- ✓ ***Директно измерване - с подходящи държатели***
- ✓ ***Работа в диференциален режим - използва се прах на недотираната матрица със сходни големини на кристалитите (ZrO_2 , SiO_2) за референтна проба.***



Уравнение на Таук

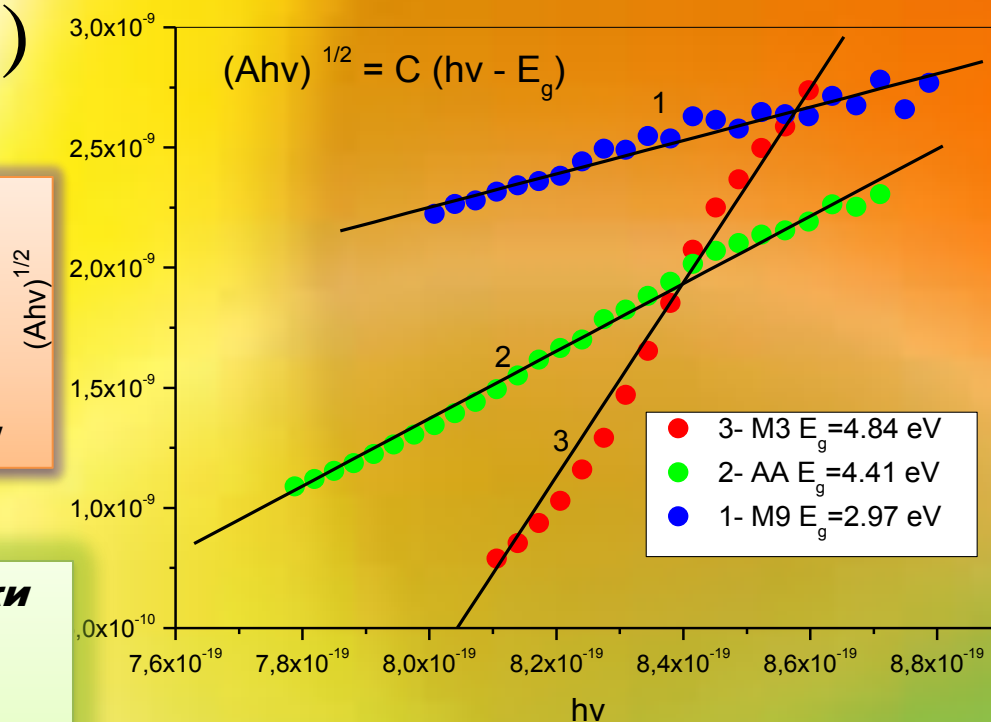
Връзката между коефициента на абсорбция и оптичната ширина на забранената зона за твърди вещества се дава с уравнението на Таук. За директни преходи, при които минимума на потенциалната енергия на валентната зона съвпада с минимума на потенциалната енергия на възбуденото състояние, уравнението има следния вид:

$$(Ah\nu)^{1/\beta} = C(h\nu - E_g)$$

където

A - експерименталната абсорбция
 h - константата на Планк
 ν - фотонната честота
 $\beta = 2$ за директни електронни преходи

При оксидите се измерва A при високи енергии, $\lambda < 250$ nm. От графиката с Координати като функция на може да се изчисли оптичната ширина на забранената зона. В литературата, тези координати най-често се наричат "Таук плот"



Квантов добив в неорганични системи

За луминесцентните материали, важен параметър отчитащ ефективността на луминесценцията е квантовият добив. Той се дефинира като отношение на броя на емитираните фотони към броя на абсорбираните фотони за единица време.

$$\Phi = \frac{K_1}{K_2} \quad , \text{ където}$$

- *K_1 - брой емитирани фотони*
- *K_2 - брой абсорбирани фотони*

Квантов добив в неорганични и хибридни системи

За луминесцентни лантанидни комплекси, общият луминесцентен квантов добив Φ_{tot} отчита ефективността на енергиен трансфер и квантовия добив от лантанидната емисия.

Φ_{Ln} е наречен вътрешен луминесцентен квантов добив определен чрез директно възбуждане на 4f нивата на Ln^{3+} . Общият квантов добив е директно свързан с константите на излъчвателните и безизлъчвателните преходи.

$$\Phi_{tot} = \eta_{sens} \cdot \Phi_{Ln}$$

$$\Phi_{tot} = \frac{k_r}{(k_r + k_{nr})}$$

k_r - константи на излъчвателни преходи

k_{nr} - константи на безизлъчвателни преходи

Сравнителен метод за определяне на квантов добив

Този метод се основава на факта, че неизвестните в уравнението трябва да са количествено същите за различни проби при идентични условия на възбуждане. В този случай следва че:

$$QY = \frac{[\alpha \cdot Y1]}{[\beta \cdot Y2]}$$

Y1 - брой детектирани фотони

Y2 - частта на абсорбираната светлина

Където α и β са константи свързани с частта на емитираната светлина влизаща в детектора на спектрофотометъра и интензитета на възбуждащия източник, съответно. В това уравнение броят на детектираните фотони представлява интегрираната площ под коригирания източник спрямо флуоресцентен спектър с известно спектрално разпределение, а частта на абсорбираната светлина се получава от абсорбцията при възбуждащата дължина на вълната.

Стандартният разтвор трябва да има флуоресцентен максимум при същата дължина на вълната както анализираната проба. Квантовият добив определен чрез този метод е с грешка до около $\pm 10\%$ от определената стойност.

Абсолютен метод

При абсолютния метод не се налага съпоставка със стандартен материал а се извършва директно измерване на броя емитирани и броя абсорбирани фотони, посредством комбинация от интегрираща сфера и корекционна функция.

Вътрешната повърхност на интегриращата сфера е покрита със силно отразяващо покритие, така че, светлината влизаща в сферата има две възможности:

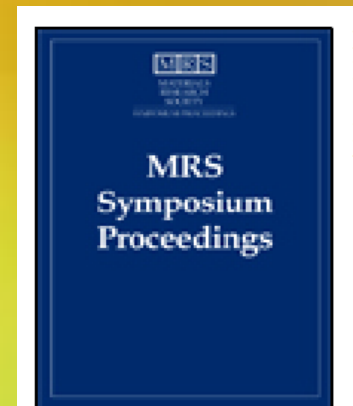
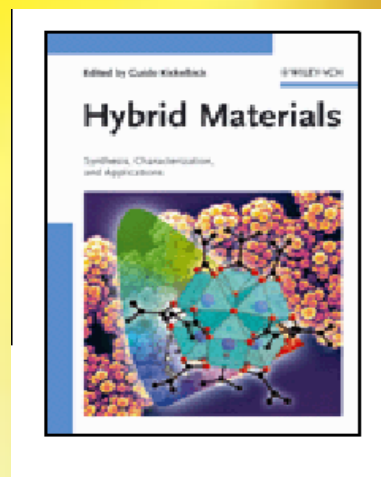
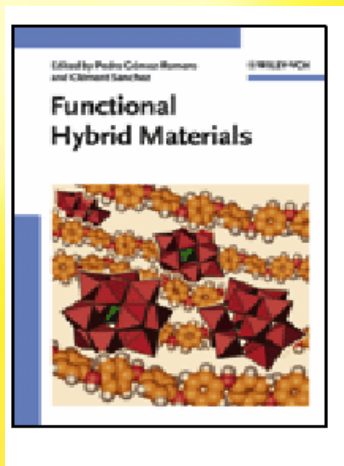
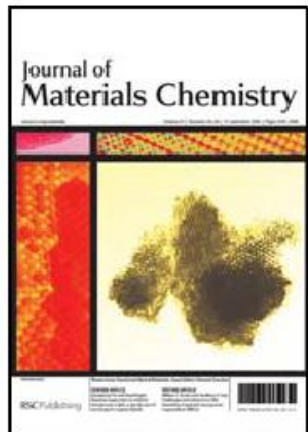
а) абсорбция от пробата

б) концентриране в детектиращата оптика.

Така интегрираната площ на коригирания флуоресцентен спектър представлява общия брой на емитираните фотони от пробата за единица време.

Хибридни материали - материали на бъдещето

Хибридни органично-неорганични материали не само представляват интересен дизайн за научни изследвания, но дават и многообещаващи възможности за пролижение в разнообразни области : оптика, електроника, енергийна индустрия, околна среда, биология, медицина и др.



M
P
C
E
V
5