

**З.Л. Денисова, П.Ф. Олексенко,
А.С. Бережницкая¹, Я.В. Федоров¹,
Л.И. Велигура, А.В. Стронский, Е.К. Трунова¹**

ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТАЛЛОПОЛИМЕРА С КООРДИНАЦИОННЫМИ КОМПЛЕКСАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Исследована люминесценция полимерных пленок, полученных на основе металлоорганических комплексов Eu. Люминесценция в красной области спектра наблюдалась во всех типах пленок. Важным преимуществом таких пленок является монохроматичность излучаемого света с $\lambda_{\text{макс}} \sim 614\text{--}616$ нм и полушириной ≤ 10 нм. Пленки можно использовать в электролюминесцентных устройствах, работающих в видимой области спектра.

Ключевые слова: люминесценция, пленки, металлополимер Eu^{3+} , органические лиганды.

В настоящее время одним из быстро развивающихся направлений в молекулярной электронике по созданию экономичных и эффективных источников света является разработка электролюминесцирующих устройств на основе органических материалов. Важной проблемой прежде всего стало получение металлополимерных соединений, люминесцирующих в видимой и в ближней ИК областях спектра [1–3]. Известно, что β -дикетонатные комплексы Eu обладают люминесценцией в видимой области спектра [4, 5]. Однако использование низкомолекулярных комплексов для получения люминесцирующих пленок, как составной части электролюминесцирующего устройства, ограничено. Пленки имеют низкую интенсивность люминесценции, что связано с их агрегацией или кристаллизацией. В целях улучшения характеристик люминесценции был синтезирован новый комплекс европия и полимер на его основе [6]. В таких комплексах все функциональные группы связаны непосредственно с ионом металла (рис. 1). Сочетание в одной макромолекуле ионов металла (центральный атом) и лигандов позволяет целенаправленно изменять состав координационных соединений и их строение, а также открывает возможность получения материалов с необходимыми свойствами: например, создание металлополимеров, люминесцирующих в видимой и ближней ИК областях спектра. Наиболее перспективные — это комплексы лантанидов с органическими лигандами. К наиболее удачным с точки зрения люминесценции и электролюминесценции относятся β -дикетонатные, карбоксилатные, пиразолонатные и гидроксидинатные комплексы [5, 6]. Преимуществом таких комплексов как потенциальных фото- и электролюминесцентных материалов является высокая монохромность излучения, так как оно обусловлено $f\text{--}f$ -переходами в $4f$ -оболочке редкоземельного иона, экранированной от воздействий внешних полей замкнутыми $5s$ и $5p$ оболочками. Важно также, что интенсивность люминесценции координационных комплексов зависит от их строения и состава. Это позволяет установить корреляцию между составом и строением металлоорганических соединений и свойствами материалов, полученных на их основе.

Здесь исследовали пленки, полученные осаждением из раствора металлополимеров европия с 2-метил-5-фенилпентен-1-3-5-дионом (mphpd) (ме-

© З.Л. Денисова, П.Ф. Олексенко, А.С. Бережницкая, Я.В. Федоров,
Л.И. Велигура, А.В. Стронский, Е.К. Трунова, 2013

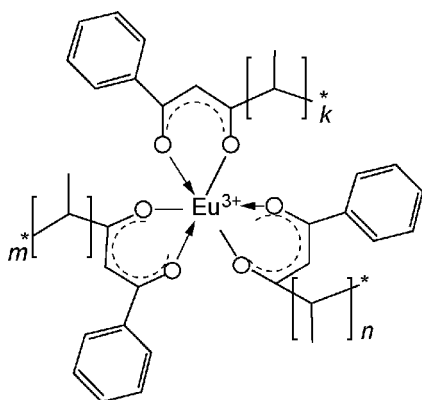


Рис. 1. Предположительное строение координационных комплексов металлополимера

такроилацетофенон) и сополимера методом спин-коэтинга [6]. Растворитель подбирали, изучая коллоидные растворы полимеров методом динамического рассеяния света. Были опробованы несколько растворителей: хлороформ, спирт, ДМФ, из которых наименьшие по размеру частицы, равномерно распределенные в растворе, получены при использовании хлороформа. Концентрация исходного раствора составляла

$C \cong 10^{-3}$ М. Строение мономерного комплекса Eu показано на рис. 1. Штриховой линией показано незначительное ослабление связи металл—кислород, возникающее во время полимеризации.

Второй тип пленок получали на основе мономерного комплекса металлополимер + винилкарбазол. Сополимер на основе мономерного комплекса с винилкарбазолом был получен радикальной сополимеризацией при массовой доле соотношения металлокомплекс: винилкарбазол соответственно 5 : 95 %, в качестве инициатора использовали ДИНИЗ (деазобизидобутиронитрил). При нанесении сополимера на подложку использовали также центрифугу. Строение комплекса сополимера показано на рис. 2.

Пленки прозрачны в видимой области спектра, обладают хорошей адгезией к подложке. Концентрация Eu во всех случаях составляла ~5 %.

Полученные пленки полимера $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$ и $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n + \text{VK}$ (пленка винилкарбазола) исследовались прежде всего на наличие люминесценции при возбуждении ртутной лампой (362 нм) и лазерами с длиной волны возбуждения 330 нм и 325 нм. Наличие свечения — необходимое условие для дальнейшего использования пленок в электролюминесцентных устройствах [5]. Красная люминесценция наблюдалась во всех случаях, что свидетельствует о правильно подобранном лиганде. Спектры состоят из полос излучения Eu^{3+} (рис. 3), а именно: основная полоса ${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_2$ с $\lambda_{\text{макс}} = 614\text{--}616$ нм и более слабые полосы, обусловленные переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (589—593 нм) и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (691—700 нм).

В спектре пленок первого состава (металлополимер $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$ (см. рис. 3, кривая 1) каждая из этих полос состоит из двух неразрешенных полос, соответствующих электрон-дипольным переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ и магнито-дипольному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Этот спектр практически аналогичен спектрам для мономерного и полимерного комплексов в твердом состоянии и в растворе хлороформа [6]. Это свидетельствует о том, что строение координационных полиэдров во всех этих случаях одинаково. Вследствие взаимодействия $4f$ -электронов с кристаллическим полем лиганда изменяется радиус f -оболочки, частично или полностью исчезает вырождение и ращепляются энергетические уровни. Полуширина основной полосы составляет менее 10 нм, т. е. из-

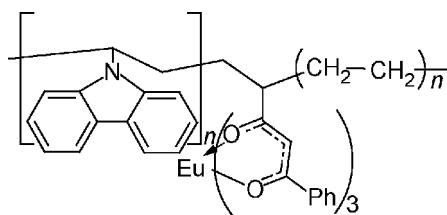


Рис. 2. Строение комплекса металлополимер + винилкарбазол

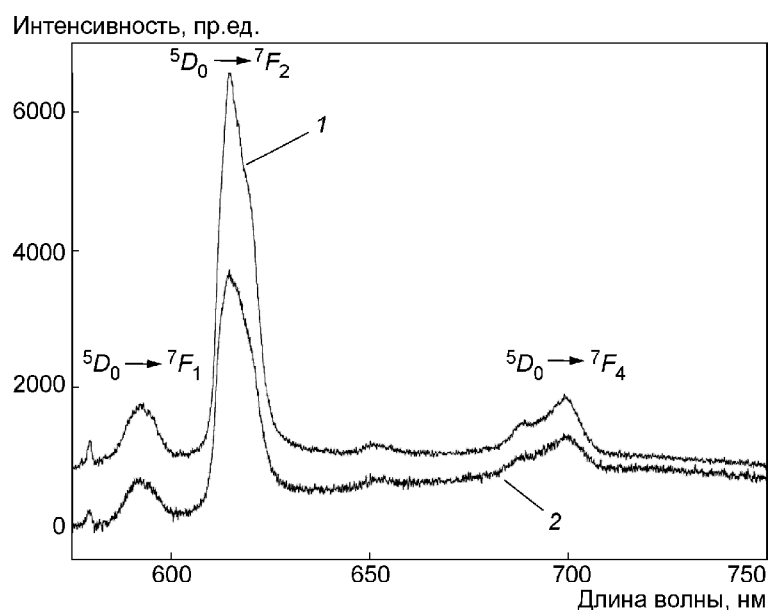


Рис. 3. Спектры люминесценции пленок металлополимера $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n$ (кривая 1) и сополимера $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n + \text{VK}$ (винил карбазол) (кривая 2). Возбуждение лазером с длиной волны $\lambda = 325$ нм, $T = 298$ К

лучение практически монохромно, что важно для дальнейшего использования таких пленок в электролюминесцентных устройствах.

Второй спектр относится к образцу, полученному с сополимером винилкарбазолом $[\text{Eu}(\text{mphpd})_3]_n + \text{VK}$, он отличается от первого спектра большей полушириной полос, отсутствием неразрешенных компонент и меньшей интенсивностью излучения (рис. 3, кривая 2). Как оказалось, винилкарбазол является тушителем люминесценции.

Таким образом, на основе полученных данных можно полагать, что полимерные пленки с металлоорганическими комплексами Eu перспективны в качестве люминесцентных материалов для излучателей в красной области спектра. Они излучают монохроматический свет с длиной волны $\sim 614\text{--}616$ нм. Полуширина полосы ≤ 10 нм, тогда как известные органические источники дают широкую полосу ~ 100 нм излучения в этой области спектра.

Люминесценция в полимерных пленках возникает не при непосредственном возбуждении иона Eu. Вначале энергия возбуждения поглощается органической частью комплекса, а затем передается на центральный ион (Eu). Увеличение интенсивности люминесценции в металлополимере происходит при определенных типах органических лигандов. Критерием отбора может быть разность между энергиями триплетного уровня лиганда и резонансным уровнем центрального РЗ иона.

Использование сополимеров требует дальнейших исследований, в частности, увеличения массовой концентрации комплексов на 10–20 %.

Z.L. Denisova, P.F. Oleksenko, A.S. Berezhnitskaya¹,
Ya.V. Fedorov¹, L.I. Veligura, A.V. Stronski, E.K. Trunova¹

**FABRICATION AND CHARACTERISTICS OF THE THIN FILMS
OF METALPOLYMER WITH THE COORDINATION COMPLEXES
OF RARE EARTH ELEMENTS**

Luminescence of the polymer films obtained on the base of metalorganic complexes Eu was investigated. Luminescence in the red region of spectrum was observed in all types of films. The irradiated light is monochromatic ($\lambda_{\max} \sim 614\text{--}616$ nm and halfwidth ≤ 10 nm). The such films can be used in electroluminescent devices operating in the visible part of spectrum.

Keywords: luminescence, thin films, Eu³⁺ metalpolymer, organic ligands.

1. *Блайт Э.Р., Бдур Д.* Электрические свойства полимеров. — М.: Физматлит, 2008. — С. 376.
2. *Kimoto A., Masachika K., Cho J.-S.* // Chem. Mater. — 2004. — **16**. — С. 5705—5712.
3. *Du N., Mei Q., Lu M.* // Synth. Meth. — 2005. — **149**. — С. 193—197.
4. *Фото- и электролюминесценция координационных соединений РЗЭ(III) / Н.П. Кузьмина, С.В. Елисеева // ЖНХ. — 2006. — 51, № 1. — С. 80—96.*
5. *Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М.А. Каткова, А.Г. Витухновский, М.Н. Бочкарева // Успехи химии. — 2005. — 74 (12). — С. 1193—1215.*
6. *Синтез и исследование комплекса Eu(III) с метакроилацетофеноном и металлополимера на его основе / Я.В. Федоров, А.С. Бережницкая, О.К. Трунова, О.В. Мельник // УХЖ. — 2013. — 79, № 3. — С. 25—32.*

Институт физики полупроводников
им. В.Е. Лашкарева
НАН Украины
Проспект Науки, 41
03028 Киев

Получено 06.06.2013

¹Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского
НАН Украины
Проспект Палладина, 32/34
03680 Киев