

**ВЛИЯНИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ ХЛОРА
НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Eu^{3+}
С β -ДИКЕТОНАМИ И НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ
КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

А. В. Осадченко^{1,2}, Д. С. Дайбаге², И. А. Захарчук², А. С. Селюков^{1,2,3,4},
С. А. Амброзевич², А. В. Рыжов⁷, Н. В. Певцов⁷, Д. Н. Певцов^{5,6,7}

Для двух новых металлоорганических соединений Eu^{3+} исследовано влияние введения атома хлора в координационную сферу редкоземельного иона. На основании спектральных и времязрешенных измерений показано, что введение атомов хлора позволяет добиться значительного увеличения (с 27% и до 36%) эффективности люминесценции изученных соединений за счет нарушения симметрии комплексов.

Ключевые слова: люминесценция, квантовый выход, европий, β -дикетон, неопределенные карбоновые кислоты.

Введение. На сегодняшний день одной из актуальных задач является поиск новых высокоэффективных источников излучения. Характеристики таких устройств в значительной степени зависят от материала эмиттера, то есть от люминофора. Так, в светоизлучающих диодах в качестве эмиттеров могут служить неорганические нано-

¹ МГТУ им. Н. Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, 2-я Бауманская ул., 5, стр. 1.

² ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: Anna.vl.osadchenko@gmail.com.

³ Московский политехнический университет, 107023 Россия, Москва, Большая Семеновская, 38.

⁴ Всероссийский институт научной и технической информации РАН (ВИНИТИ РАН), 125319 Россия, Москва, ул. Усиевича, 20.

⁵ МФТИ, 141701 Россия, Долгопрудный, Институтский пер., 9.

⁶ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432 Россия, Черноголовка, пр-т академика Семенова, 1.

⁷ Общество с ограниченной ответственностью "Химтех", 129626 Россия, Москва, Маломосковская ул., 22, стр. 1.

структуры – квантовые точки [1–3]. Среди органических материалов хорошо зарекомендовали себя различные полимеры [4] и красители [5], в том числе кумариновые [6, 7], которые помимо этого также используются в качестве активных сред лазеров [8, 9]. Интерес вызывают и материалы на основе ионов лантаноидов (Ln^{3+}) [10–14]. Этот интерес обусловлен тем фактом, что, в отличие от чисто органических соединений, они обладают узкополосной люминесценцией, связанной с запрещенными $f-f$ переходами, а также рядом других уникальных спектральных характеристик. Узкие спектральные линии позволяют получить спектрально-чистый свет, который необходим для создания высококачественных устройств отображения информации, таких как дисплеи. Кроме того, материалы на основе ионов лантаноидов находят широкое применение в солнечных батареях [15], в оптических термометрах [16], в устройствах телекоммуникации [17] и в качестве материалов, защищающих от подделки документов [18]. Тем не менее, редкоземельные элементы (РЗЭ) сами по себе, как правило, имеют малые значения молярного коэффициента экстинкции, в связи с чем для них невозможно достичь высоких значений квантовой эффективности без использования лигандного окружения. Использование координационных соединений лантаноидов с органическим лигандом с высокой поглощающей способностью (в первую очередь, в УФ-области спектра) значительно повышает эффективность данных излучателей за счет возникающего у таких веществ так называемого “антенного эффекта” [19]. Также добиться увеличения эффективности люминесценции координационных соединений на основе лантаноидов можно с помощью увеличения длины цепи фторированного лиганда [20], нарушения центросимметричности молекулы путем использования различных лигандов в одном соединении [21] или добавления в состав комплекса атомов галогенов (напр., Cl[22]).

Целью данной работы является изучение влияния введения атомов хлора в координационную сферу комплексов Eu^{3+} с β -дикетонами и непредельными карбоновыми кислотами. Для представленных соединений исследованы спектральные характеристики фотолюминесценции и динамика ее релаксации, получены значения квантового выхода люминесценции.

В качестве исследуемых соединений были рассмотрены следующие вещества:

1	2
$\text{Eu}(\text{Btfa})_2(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)$	$\text{EuCl}(\text{Btfa})(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)$

Комплексы Eu^{3+} с β -дикетоном (1,1,1-трифтор-4-фенил-2,4-бутандионом, Btfa) и одноосновной непредельной карбоновой (транс-2-бутеновой) кислотой были синтезированы

ны в соответствии со следующей методикой. Водный раствор шестиводного хлорида европия при интенсивном перемешивании вводили в спиртовой раствор транс-2-бутеновой кислоты (1 ммоль) и 1,1,1-трифтор-4-фенил-2,4-бутандиона (2 ммоль для соединения 1 и 1 ммоль для соединения 2).

Реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа и по каплям добавляли требуемое количество раствора аммиака (3 ммоль для соединения 1 и 2 ммоль для соединения 2) в водно-спиртовой (50:50) раствор реакционной смеси до устойчивого значения pH реакционной системы, равного 7–8. Затем реакционную смесь тщательно перемешивали еще 6 часов.

Полученную пульпу фильтровали в условиях вакуума и тщательно промывали на фильтре деионизированной водой и n-гексаном. Продукт перекристаллизовывали из смеси ацетон/гексан (10:90) и сушили в вакууме при нормальной температуре.

В качестве экспериментальных образцов выступали порошки соединений 1 и 2, помещенные между кварцевыми стеклами КУ-1, прозрачными в области длин волн от 200 нм.

Для измерения спектров фотолюминесценции исследуемых материалов использовалась экспериментальная установка, в состав которой входил дифракционный спектрометр СДЛ-1 с двумя дифракционными решетками с количеством штрихов 600 штрихов/мм. В качестве детектора выступал фотоумножитель ФЭУ-79, чувствительный в диапазоне длин волн 300–850 нм, работавший в линейном режиме, а в качестве источника возбуждения использовался светодиод с длиной волны излучения 465 нм. Регистрация кинетических зависимостей проводилась с помощью платы Руднев–Шиляев ЛА-Н10М6. В качестве источника возбуждения использовался импульсный лазер Lotis ТП-2134UTF, настроенный на длину волны 355 нм. Длительность импульсов лазера составляла 6 нс, частота следования – 12 Гц. Регистрация сигнала производилась с помощью фотоэлектронного умножителя Hamamatsu H6240-01, чувствительного в диапазоне длин волн 300–850 нм и работающего в режиме счета фотонов.

Спектры люминесценции исследованных веществ представлены на рис. 1(а). Они имеют линейчатую структуру, полностью соответствующую спектру люминесценции иона европия (III). Были обнаружены следующие переходы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ [23].

На рис. 1(б) представлены кривые затухания люминесценции исследованных соединений при регистрации на длине волны ~ 618 нм, соответствующей области максимума интенсивности спектров их излучения. Обнаружено, что кинетические зависимости для

всех соединений имеют биэкспоненциальный вид. Аппроксимирующая функция имела вид [3]:

$$I(t) = \sum_{i=1}^2 A_i \cdot e^{-t/\tau_i},$$

где A_i – амплитуда i -ой компоненты, τ_i – время затухания i -ой компоненты, для исследуемых комплексов времена составили $\tau_{11} = 0.63$ мс, $\tau_{12} = 0.25$ мс и $\tau_{21} = 0.85$ мс, $\tau_{22} = 0.26$ мс, причем первое из них не учитывалось в силу значительно меньшего веса A_{i1} .

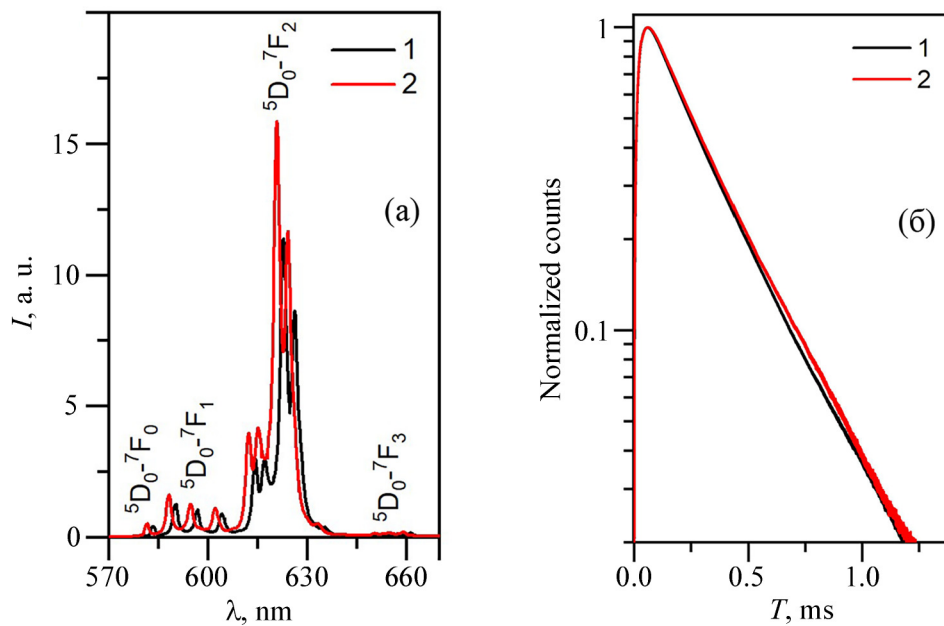


Рис. 1: (а) спектры фотолуминесценции при возбуждении на $\lambda = 465$ нм, (б) кривые затухания фотолуминесценции при импульсном возбуждении на $\lambda = 355$ нм для исследованных соединений 1 и 2 (состав см. в тексте).

По результатам оптических исследований для представленных соединений европия был рассчитан квантовый выход люминесценции. С учетом того, что переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ европия (III) является магнитным дипольным и не зависит от типа окружения иона, то в этом случае скорость перехода составляет 14.65 с^{-1} (далее обозначается как A_{MD}), а квантовый выход люминесценции рассчитывался согласно выражению [23]:

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}},$$

где $A_{\text{rad}} = A_{\text{MD}} n^3 \frac{I_{\text{TOT}}}{I_{\text{MD}}}$ – скорость излучательной релаксации, при этом скорость безызлучательной релаксации A_{nrad} можно найти из выражения $\tau_{\text{obs}} = \frac{1}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}}$, где τ_{obs} – характерное время затухания люминесценции исследованных комплексов. Таким образом, квантовый выход для исследованных веществ составил $\eta_1 = 27\%$, $\eta_2 = 36\%$. Отсюда можно сделать вывод, что введение атома хлора в координационную сферу иона Eu(III) в рассматриваемых соединениях приводит к значительному увеличению эффективности люминесценции [22].

Таким образом, в работе было экспериментально показано, что новые соединения Eu³⁺ с 1,1,1-трифтор-4-фенил-2,4-бутандионом и транс-2-бутеновой кислотой являются эффективными эмиттерами при УФ возбуждении; их квантовый выход люминесценции составил $\eta_1 = 27\%$, $\eta_2 = 36\%$. Было обнаружено, что введение хлора в координационную сферу Eu³⁺ приводит к увеличению квантового выхода. Представленные соединения могут использоваться в качестве эмиссионных слоев органических светоизлучающих диодов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] A. A. Vashchenko, A. G. Vitukhnovskii, V. S. Lebedev, et al., *JETP Letters* **100**, 86 (2014). DOI: 10.7868/S0370274X14140045.
- [2] A. G. Vitukhnovsky, V. S. Lebedev, A. S. Selyukov, et al., *Chemical Physics Letters* **619**, 185 (2015). DOI: 10.1016/j.cplett.2014.12.002.
- [3] A. S. Selyukov, A. G. Vitukhnovskii, V. S. Lebedev, et al., *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **120**, 595 (2015). DOI: 10.1134/S1063776115040238.
- [4] Q. Wei, Z. Ge, B. Voit, *Macromolecular rapid communications* **40**(1), 1800570 (2019). DOI: 10.1002/marc.201800570.
- [5] C. J. Yang, J. H. Lee, C. T. Chen, *Journal of the Chinese Chemical Society* **66**(9), 1199 (2019). DOI: 10.1002/jccs.201900163.
- [6] A. A. Vashchenko, A. V. Osadchenko, A. S. Selyukov, et al., *Bulletin of the Lebedev Physics Institute* **49**(3), 74 (2022). DOI: 10.3103/S106833562203006X.
- [7] H. Zhang, X. Liu, Y. Gong, et al., *Dyes and Pigments* **185**, 108969 (2021). DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108969.
- [8] D. Stefańska, M. Suski, A. Zygmunt, et al., *Optics & Laser Technology* **120**, 105673 (2019). DOI: 10.1016/j.optlastec.2019.105673.
- [9] O. Burdukova, M. Gorbunkov, V. Petukhov, et al., *Applied Physics B* **123**, 1 (2017). DOI: 10.1007/s00340-017-6664-4.

- [10] R. Chen, X. Jiang, T. Zhang, et al., *Journal of Alloys and Compounds*, 171558 (2023). DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.171558.
- [11] C. Luo, Y. Jing, Z. Hua, et al., *ACS Applied Materials & Interfaces* **15**(39), 46226 (2023). DOI: 10.1021/acsami.3c09230.
- [12] B. I. Denker, M. P. Frolov, B. I. Galagan, et al., *Journal of Luminescence* **266**, 120288 (2024). DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.120288.
- [13] P. Singh, H. Mishra, S. B. Rai, *Scientific Reports* **13**(1), 21221 (2023). DOI: 10.1038/s41598-023-46065-4.
- [14] K. Saidi, I. Kachou, K. Soler-Carracedo, et al., *ACS Applied Nano Materials* **6**(19), 17681 (2023). DOI: 10.1021/acsanm.3c02911.
- [15] L. Chen, Y. Jing, Z. Xu, et al., *Ceramics International* **49**(4), 6974 (2023). DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.10.122.
- [16] J. Zhu, T. Yang, H. Li, et al., *Chemical Engineering Journal* **471**, 144550 (2023). DOI: 10.1016/j.cej.2023.144550.
- [17] J. Y. Huang, P. J. Liang, L. Zheng, et al., *Chinese Physics Letters* **40**(7), 070301 (2023). DOI: 10.1088/0256-307X/40/7/070301.
- [18] G. R. Mamatha, B. R. Krushna, B. D. Prasad, et al., *Microchemical Journal* **193**, 109184 (2023). DOI: 10.1016/j.microc.2023.109184.
- [19] S. I. Weissman, *The Journal of Chemical Physics* **10**(4), 214 (1942). DOI: 10.1063/1.1723709.
- [20] E. A. Varaksina, M. A. Kiskin, K. A. Lyssenko, et al., *Physical Chemistry Chemical Physics* **23**(45), 25748 (2021). DOI: 10.1039/D1CP02951G.
- [21] M. D. Zhang, Z. Q. Shi, M. D. Chen, et al., *Dalton Transactions* **44**(12), 5818 (2015). DOI: 10.1039/C5DT00292C.
- [22] A. I. Silva, N. B. Lima, A. M. Simas, et al., *ACS Omega* **2**(10), 6786 (2017). DOI: 10.1021/acsomega.7b00647.
- [23] E. A. Varaksina, I. V. Taydakov, S. A. Ambrozevich, et al., *Journal of Luminescence* **196**, 161 (2018). DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.12.006.

Поступила в редакцию 14 февраля 2024 г.

После доработки 25 марта 2024 г.

Принята к публикации 26 марта 2024 г.