

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИСТИРОЛА, ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА  
И КОМПЛЕКСА Eu (III) С 1-(1,5-ДИМЕТИЛ-1H-ПИРАЗОЛ-  
4-ИЛ)-4,4,4-ТРИФТОРБУТАН-1,3-ДИОНОМ  
И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ**

И. В. Тайдаков, А. Н. Лобанов, С. А. Амброзевич, А. Г. Витухновский

*Исследовано влияние полимерной матрицы на люминесцентные свойства синтезированных нами комплексов европия. Показано, что вид спектра фотолюминесценции практически не меняется вследствие взаимодействия молекул комплексов с матрицей. Время жизни возбужденных состояний уменьшается не более, чем в два раза.*

**Ключевые слова:** люминесценция, комплекс европия.

Дикетонаты редкоземельных элементов (РЗЭ) являются объектом интенсивного изучения в последние десятилетия благодаря наличию у данных соединений комплекса уникальных свойств. В частности, они могут быть использованы для разделения и определения лантаноидов, для получения тонкодисперсных порошков и пленок методом осаждения из газовой фазы, в качестве люминесцентных материалов [1].

Наибольший интерес для использования в электрооптических устройствах, например, в органических светоизлучающих диодах (OLED), вызывают соединения европия и тербия, обладающие яркой люминесценцией в видимой области спектра.

В рамках проекта, направленного на поиск эффективных люминесцентных материалов, нами был осуществлен синтез комплексного соединения европия с новым гетероциклическим лигандом – 1-(1,5-диметил-1H-пиразол-4-ил)-4,4,4-трифторбутан-1,3-дионом [2].

Как правило, для дальнейшего практического использования применяются композитные материалы, состоящие из собственно люминесцирующего комплекса и инерт-

ной матрицы, выполняющей защитную и несущую функцию. Часто в качестве таких матриц применяют полимерные материалы, например, полистирол (ПС) или полиметилметакрилат (ПММА). Оба эти полимера достаточно стойки, оптически прозрачны и обладают превосходными механическими свойствами.

В частности, ПММА, допированный комплексами европия, был применен для синтеза люминесцентных сферических наночастиц, размером 100–400 нм, которые затем были использованы для диагностических целей *in vivo* [3].

Синтезированный нами комплекс европия обладает хорошими люминесцентными и технологическими свойствами (высокий квантовый выход люминесценции, отсутствие самопоглощения, хорошая растворимость в мономере и органических растворителях), однако нам представлялось важным исследовать вопрос о влиянии матрицы на фотофизические свойства люминесцирующего соединения.

*Эксперимент.* Для регистрации спектров флуоресценции и фосфоресценции использовался спектрофлуориметр Perkin-Elmer LS-45, снабженный волоконно-оптической приставкой. Спектральное разрешение составляло 10 нм. В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая импульсная лампа (150 ватт). Порошковые образцы помещались в плоские кюветы диаметром 6 мм, пленки композитов непосредственно прижимались к входному окну волоконного датчика в условиях изоляции от внешних источников света.

Измерения кинетики фосфоресценции производились на данном приборе следующим образом: оптическое возбуждение осуществлялось на длине волны 380 нм импульсом излучения ксеноновой лампы с длительностью 50 мксек. Регистрация интенсивности фосфоресценции производилась во временном интервале 0.05 мсек при задержке начала регистрации фосфоресценции от 0.05 до 2 мсек относительно импульса возбуждения.

Прямые измерения кинетики затухания фосфоресценции были выполнены на установке СДЛ-2 (спектрограф двухрешеточный люминесцентный производства ЛОМО) с регистрацией с помощью кремниевого фотодиода и платы АЦП – 1 МГц (Руднев и Шиляев), встроенной в ПК. Люминесценция возбуждалась 10 нсек импульсами третьей гармоники лазера на иттрий-алюминиевом гранате производства Lotis ТП 2134.

Пленку полистирола (ПС) с комплексом европия (КЕ) получали следующим образом. Готовили 1% раствор комплекса в растворе оптически прозрачного ПС (10%) в хлороформе, центрифугировали при 12000 об/мин 10 минут, и надосадочную жидкость (250 мкл) наносили в виде капли на гладкую стеклянную подложку, расположенную

строго горизонтально. Затем растворителю давали испариться в условиях защиты от пыли. Полученные полупрозрачные пленки имели толщину порядка 150 мкм.

Пленку полиметилметакрилата с КЕ (ПММА-КЕ) получали аналогично, используя полимер без добавок, полученный в лаборатории путем полимеризации химически чистого метилметакрилата в присутствии 1% бензоилпероксида.

*Обсуждение результатов.* Спектры возбуждения (длина волны эмиссии 620 нм) и люминесценции кристаллического комплекса представлены на рис. 1.

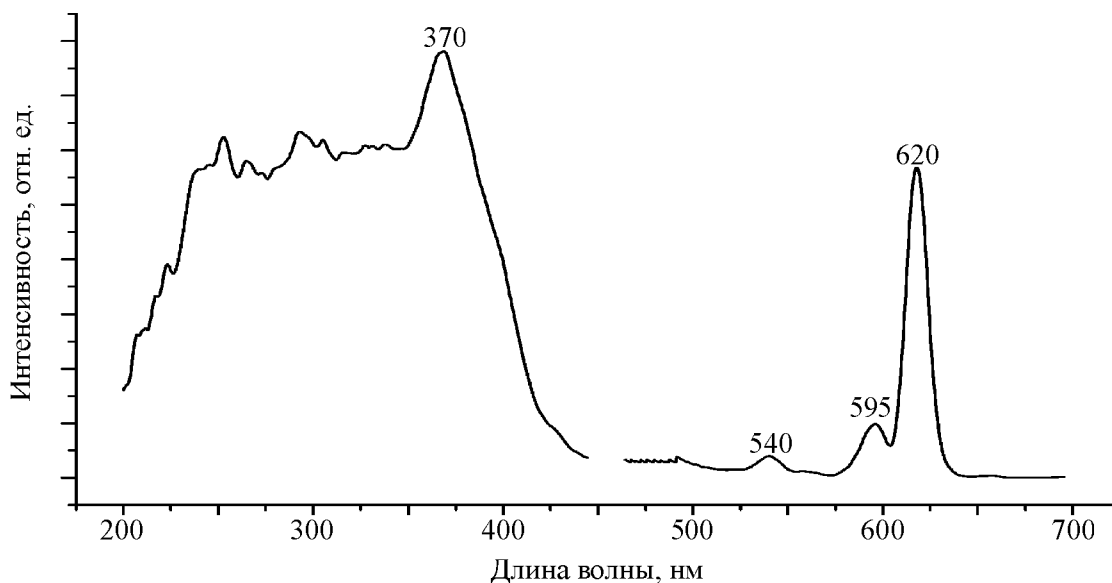


Рис. 1: Спектры возбуждения и люминесценции порошка КЕ,  $\lambda_{\text{эм}} \text{ эмиссии} = 620 \text{ нм}$ .

Максимум интенсивности люминесценции находится при длине волны возбуждающего излучения 370 нм, а достаточно равномерный вид кривой свидетельствует об эффективной передаче возбуждения от органической части молекулы к излучающему центру  $\text{Eu}^{3+}$ .

Спектры возбуждения того же соединения в пленках (кривая 1 — полистирол-КЕ, кривая 2 — полиметилметакрилат-КЕ) представлены на рис. 2. Наблюдается небольшое смещение максимумов возбуждения в длинноволновую область.

В целом же, вид кривых мало зависит от типа используемой матрицы и, что более важно, в противоположность данным работы [4], мало отличается от вида кривой для кристаллического материала, доказывая тем самым слабое влияние материала матрицы на эффективность преобразования энергии падающего излучения (отсутствие дополнительной сенсibilизации).

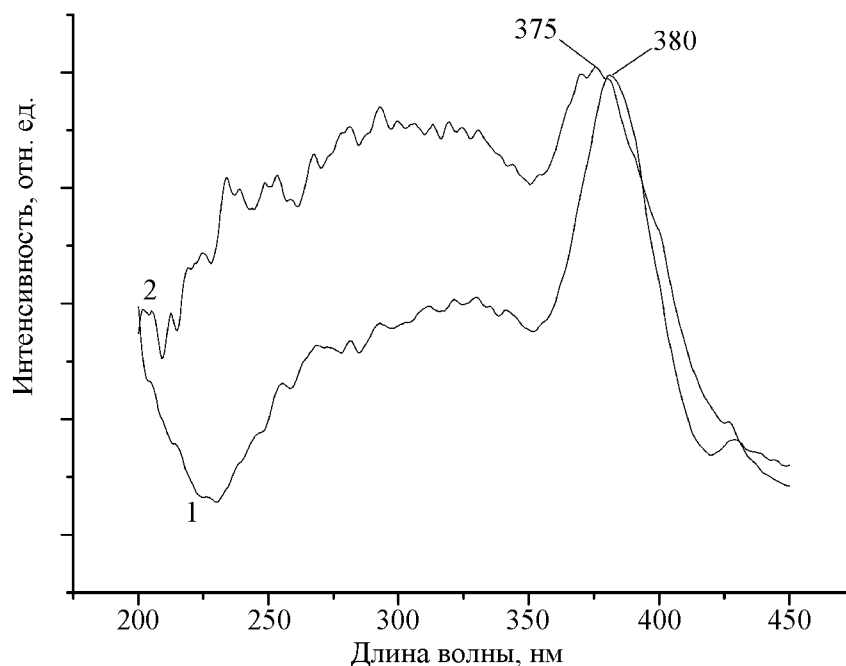


Рис. 2: Спектры возбуждения в пленках ПС-КЕ (1) и ПММА-КЕ (2),  $\lambda_{em} = 620$  нм.

Напротив, спектры флуоресценции полимерных пленок и кристаллического материала отличаются существенно. На рис. 3 помимо хорошо заметной узкой линии излучения  $\text{Eu}^{3+}$  (618 нм), в коротковолновой области наблюдаются широкие размытые полосы люминесценции органической матрицы (кривая 1 – полистирол, кривая 2 – ПММА). Излучение матрицы ослабевает по мере увеличения содержания люминесцентного допанта в полимере.

При переходе из непрерывного режима возбуждения в импульсный вид спектров люминесценции кардинально меняется — так, уже спустя 50 мкс после окончания возбуждающего импульса, быстрая флуоресценция органической матрицы полностью исчезает, и регистрируется лишь флуоресценция, обусловленная допантом.

Спектры фосфоресценции всех трех образцов, измеренные спектрофлуориметром Perkin-Elmer LS-45, практически совпадают. Однако при использовании спектрометра СДЛ-2 производства ЛОМО, с разрешением 0.7 нм, наблюдаются некоторые отличия и наличие внутренней структуры спектров, как показано на рис. 4. Меньшая интенсивность люминесценции для полимерных пленок, допированных дикетонатом европия, связана с существенно меньшим поглощением возбуждающего излучения в тонкой пленке по сравнению с кристаллическим образцом.

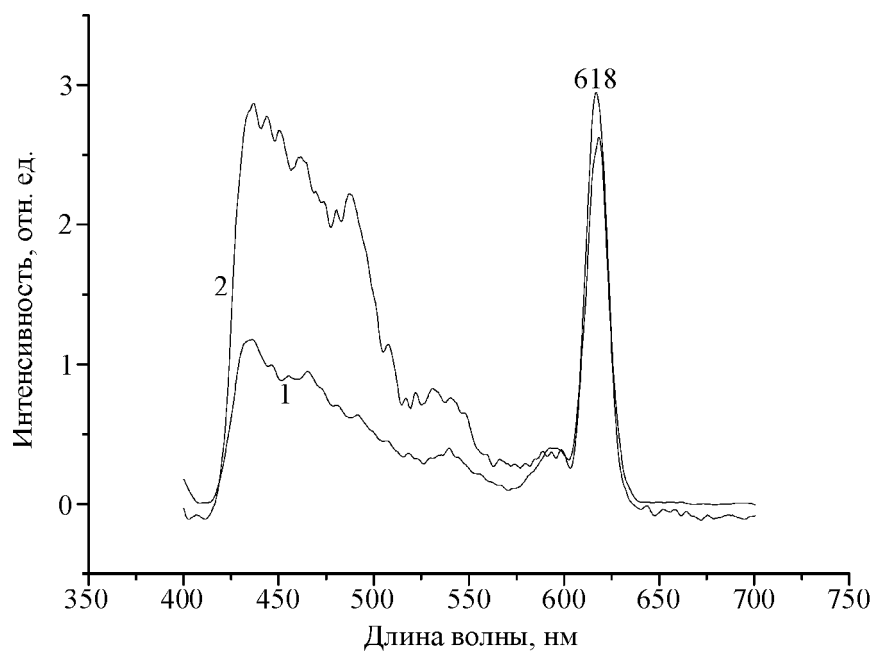


Рис. 3: Спектры люминесценции ПС-КЕ (1) и ПММА-КЕ (2).  $\lambda_{\text{ex}} = 370$  нм.

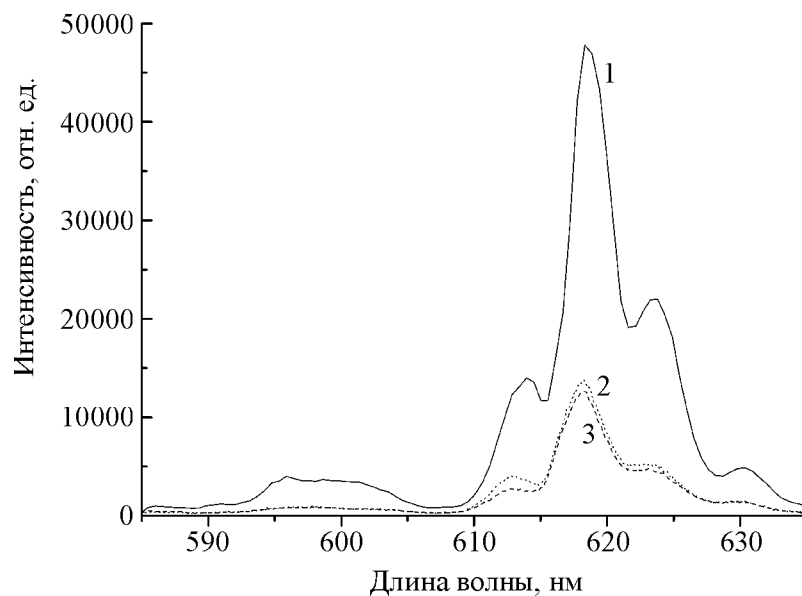


Рис. 4: Спектры фосфоресценции, 1 – порошковый КЕ, 2 – ПММА-КЕ, 3 – ПС-КЕ.

Измерения кинетики затухания люминесценции методом срезов времени были произведены на приборе Perkin-Elmer LS-45. Все кривые хорошо аппроксимируются экс-

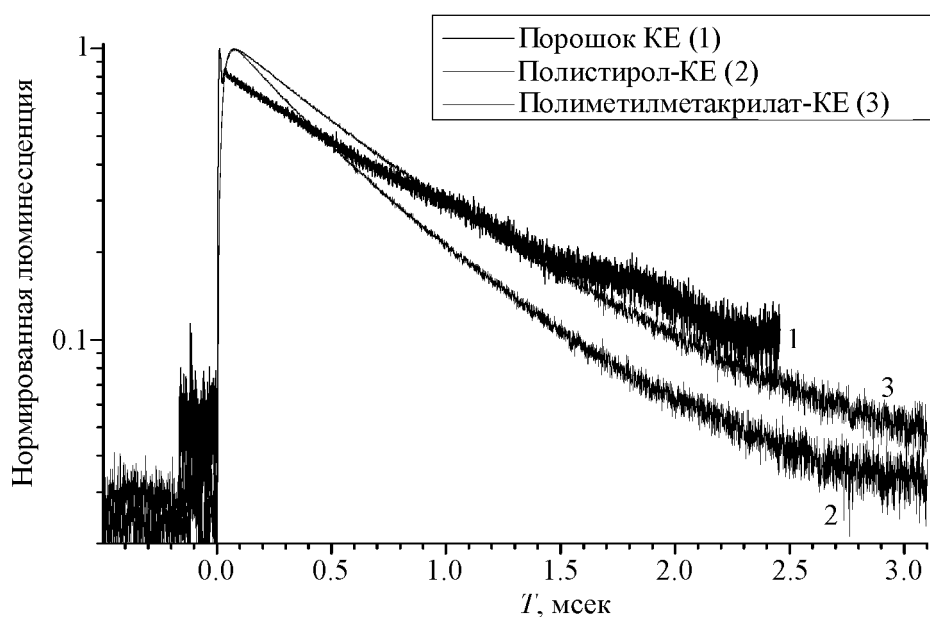


Рис. 5: Кинетика затухания фосфоресценции, измеренная на СДЛ-2.

пониженной зависимостью интенсивности флуоресценции от времени. Наибольшее время затухания 0.915 мсек наблюдалось для кристаллического образца комплекса. При введении молекул в полимерную матрицу время затухания сокращалось приблизительно вдвое: 0.45 мсек в ПММА-КЕ и 0.50 мсек в ПС-КЕ. Времена затухания, измеренные данным методом, приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Образец	Время затухания фосфоресценции, мсек
Порошок КЕ	$0.915 \pm 0.035$
ПММА-КЕ	$0.45 \pm 0.032$
ПС-КЕ	$0.50 \pm 0.055$

Несколько отличные данные были получены при прямом измерении времени затухания на приборе СДЛ-2. Из графика на рис. 5 видно, что наиболее медленная релаксация соответствует металлоорганическому комплексу, в то же время при введении комплекса в пленку из полистирола или полиметилметакрилата время жизни возбужденного состояния уменьшается. Уменьшение времени жизни может быть связано с дополнительным тушением возбужденных уровней молекул вследствие взаимодействия с молекулами полимерной матрицы ПС и ПММА. Полученные данным методом времена затухания приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Образец	Время затухания фосфоресценции, мсек
Порошок КЕ	$0.746 \pm 0.05$
ПММА-КЕ	$0.660 \pm 0.05$
ПС-КЕ	$0.550 \pm 0.05$

Нарастающий участок кривой фосфоресценции имеет существенно различный вид для порошкового комплекса и композитов в пленках ПС и ПММА. Так, длительность фронта в последних случаях значительно больше, что объясняется за счет увеличения постоянной времени RC – цепочки в системе регистрации при использовании большего усиления для полимерных образцов.

Приведенные в табл. 1 и 2 значения параметров затухания несколько отличаются. На наш взгляд, более точными являются значения табл. 2, так как при измерениях нет влияния относительно длинного импульса возбуждения ксеноновой лампой (50 мсек) и используется более точный метод регистрации по сравнению с методом временных срезов, примененный в спектрофлюориметре Perkin-Elmer LS45. Другой причиной различия является зависимость длительности фосфоресценции от длины волны. При измерениях со спектральным разрешением 10 нм регистрируется среднее значение длительности в диапазоне длин волн 10 нм, а в СДЛ-2 — значение длительности в диапазоне длин волн 0.7 нм.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Y. Hasegawa, Y. Wada, and S. Yanagida, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3599 (2003).
- [2] И. В. Тайдаков, Б. Е. Зайцев, С. С. Красносельский и др., *Изв. РАН, Сер. Хим.*, № 8, 1570 (2011).
- [3] I. Perevyazko, A. Vollrath, S. Horning, et al., *J. Polymer. Sci.: Part A*, **48**, 3924 (2010).
- [4] A. F. Adadurov, P. N. Zhmurin, V. N. Lebedev, and V. V. Kovalenko, *Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. A*, **621**, 354 (2010).

Поступила в редакцию 19 сентября 2012 г.