

УДК 535-15; 535.373.2

ФОТО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПИРАЗОЛ-СОДЕРЖАЩЕГО 1,3-ДИКЕТОНАТНОГО КОМПЛЕКСА ИТТЕРБИЯ С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

М. Т. Метлин^{1,2}, Д. О. Горячий¹, Н. П. Дацкевич¹, Р. К. Асанов⁴,
Д. Ф. Аминев¹, Д. А. Метлина¹, И. В. Тайдаков^{1,3}

Работа посвящена исследованию люминесцентных свойств нового комплекса $[Yb(L)_3(phen)]$, где L – анион 4,4,4-трифтор-1-(нафтил-2)бутан-1,3-диона и $phen$ – 1,10-фенантролин, обладающего эмиссией в ближней инфракрасной спектральной области. Показано, что путем подбора лигандного окружения можно обеспечить эффективную передачу энергии электронного возбуждения на электронные уровни иона Yb^{3+} . Для изучения электролюминесцентных свойств был создан многослойный органический светоизлучающий диод (ОСИД) со структурой ITO/PEDOT:PSS/PVK/ $Yb-complex$ /TPVi/LiF/Al. Эффективность полученного инфракрасного ОСИД близка к рекордным значениям, представленным в литературе в настоящее время.

Ключевые слова: координационные соединения иттербия, антенный эффект, электролюминесценция, инфракрасные органические светоизлучающие диоды.

Введение. Координационные соединения трехзарядных ионов лантанидов с различным органическим лигандным окружением являются прекрасными кандидатами для использования в качестве излучающих центров в источниках света, поскольку они демонстрируют узкие полосы излучения, высокую чистоту цвета и относительно высокую квантовую эффективность [1–3]. При этом соединения с лигандным окружением из класса 1,3-дикетонов являются наиболее многообещающими кандидатами для приме-

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: mikhail.metlin@gmail.com.

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

³ РЭУ им. Г.В. Плеханова, 117997 Россия, Москва, Стремянный пер., 36.

⁴ МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Россия, Москва, ул. Колмогорова, 1.

нения в электролюминесцентных устройствах, поскольку связывание ионов лантанидов с анионами 1,3-дикетонов обеспечивает высокую термодинамическую, оптическую и химическую стабильность, хорошую растворимость и летучесть в вакууме образующихся комплексов. Важным прикладным значением обладают соединения на основе ионов лантаноидов, излучающих в ближней инфракрасной области, в частности иона Yb^{3+} (эмиссия на длине волны 980 нм попадает в окно прозрачности биологических тканей и оптических волокон), обладающего относительно высокой квантовой эффективностью и длительным временем жизни возбужденного состояния.

Имеющиеся на данный момент светоизлучающие диоды на основе соединений иттербия обладают низким КПД, и поиск новых материалов продолжается. В случае с координационными соединениями увеличение эффективности люминесценции в первую очередь требует подбора оптимального лигандного окружения, в том числе вспомогательных лигандов. Такие лиганды вытесняют молекулы координированной воды или других протонных растворителей из внутренней координационной сферы комплекса, что препятствует тушению люминесценции за счет мультифононной релаксации на высокочастотных осцилляторах, в качестве которых выступают ОН-группы.

В данной работе изучены фото- и электролюминесцентные свойства в ближней инфракрасной спектральной области нового комплекса иона Yb^{3+} , трис (4,4,4-трифтор-1-(нафтил-2)бутан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) иттербий (III) ($[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{phen})]$, Yb-complex). Был создан многослойный ОСИД со структурой ИТО/PEDOT:PSS/PVK/Yb-complex/TPBi/LiF/Al.

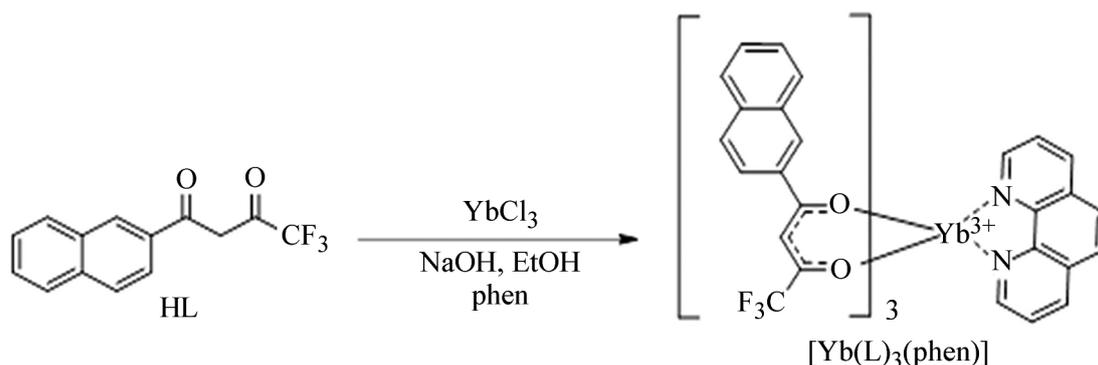


Рис. 1: Схема синтеза комплекса $[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{phen})]$.

Экспериментальная часть. Лиганд (HL), 4,4,4-трифтор-1-(нафтил-2)бутан-1,3-дион, был получен путем конденсации этилтрифторацетата и 2-ацетилнафталина в присутствии NaNH [4]. Синтез комплекса $[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{phen})]$ был осуществлен по методу, описан-

ному нами ранее [5, 6], путем взаимодействия лигандов, YbCl_3 и стехиометрически необходимого количества NaOH в среде 96% этанола с общим выходом 73% (см. рис. 1). Для очистки комплекс был дополнительно перекристаллизован из этанола. Состав и структура комплекса были исчерпывающе охарактеризованы набором физико-химических методов (элементный анализ, ЯМР, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ).

Спектры фотолюминесценции в инфракрасной спектральной области исследуемого соединения в твердой фазе регистрировались с помощью спектрометра на основе монохроматора ИКС-31 с линейной дисперсией 3.2 нм/мм и фотоумножителя Hamamatsu H10330B-75, чувствительного в диапазоне 900–1700 нм, работающего в режиме счета фотонов. Также на этой установке регистрировались временные зависимости интенсивности инфракрасной люминесценции при импульсном оптическом возбуждении комплекса. В качестве источника возбуждения использовался импульсный лазер Nd:YAG, излучающий на длине волны 355 нм с длительностью импульса 5 нс и частотой повторения 100 Гц. Обработка сигнала фотоумножителя в реальном времени производилась с помощью цифрового осциллографа LeCroyWR62xi.

Спектры оптического возбуждения люминесценции исследуемого соединения в твердой фазе регистрировались с помощью спектрофлуориметра Horiba Jobin-Yvon Fluorolog FL3-22 на основе двойного монохроматора и охлаждаемого фотодиода InGaAs DSS-IGA020, чувствительного в диапазоне 850–1800 нм, с использованием ксеноновой дуговой лампы мощностью 450 Вт в качестве источника возбуждения.

Квантовый выход инфракрасной люминесценции исследуемого соединения в твердой фазе регистрировался с помощью установки на основе интегрирующей сферы, покрытой MgO , диаметром 180 мм и калиброванного фотодиода FD-10G. В качестве источника возбуждения использовался светодиод, непрерывно излучающий на длине волны 365 нм.

На основе комплекса $[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{phen})]$ был создан многослойный ОСИД со структурой ITO/PEDOT:PSS/PVK/ Yb-complex /TPBi/LiF/Al. Слои PEDOT:PSS и PVK использовали для инжекции и переноса дырок. Комплекс $[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{phen})]$ выполнял роль центра излучательной рекомбинации и был нанесен методом термического напыления. Слой TPBi был также получен термическим напылением и выполнял роль транспортного слоя для электронов и дополнительно блокировал дырки от тунелирования к катоду.

Результаты и их обсуждение. На рис. 2 представлен измеренный спектр фотолюминесценции при оптическом возбуждении в полосу π - π^* перехода (365 нм) 1,3-дикетонатного лиганда.

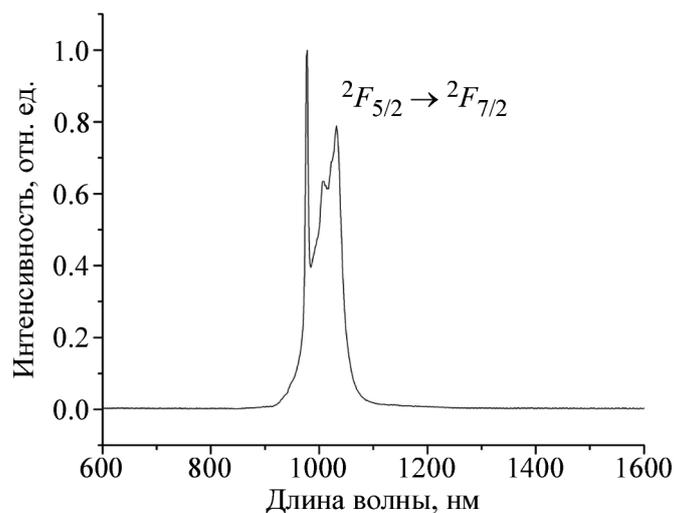


Рис. 2: Спектр фотолюминесценции комплекса $[Yb(L)_3(phen)]$ в твердой фазе при комнатной температуре при непрерывном оптическом возбуждении на длине волны 365 нм.

Основная линия фотолюминесценции генерируется переходом ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ в ионе иттербия (Yb^{3+}) с наиболее интенсивным пиком на длине волны 977 нм. Расщепление полосы скорее всего связано с влиянием лигандного поля на электронную структуру трехзарядного иона иттербия [7].

Спектр оптического возбуждения комплекса $[Yb(L)_3(phen)]$ регистрировался в полосе излучения, соответствующей переходу ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ в ионе иттербия (см. рис. 3). Интенсивная инфракрасная фотолюминесценция иона иттербия наблюдается при возбуждении на длинах волн менее 450 нм.

На основании экспериментальных данных о возбуждении и люминесценции для комплекса $[Yb(L)_3(phen)]$ можно сделать вывод, что происходит полная передача энергии электронного возбуждения от лигандного окружения к иону иттербия.

Для определения эффективности процесса передачи и релаксации энергии электронного возбуждения от лигандного окружения к иону иттербия была измерена временная зависимость интенсивности фотолюминесценции при импульсном оптическом возбуждении в полосе излучения, соответствующей переходу ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ в ионе иттербия (см. рис. 4).

Характерное время функции отклика прибора (IRF) составляет величину порядка 1 нс. Исследуемая кинетика фотолюминесценции может быть описана простой зависимостью экспоненциального затухания $I = \sum_{i=1}^n A_i \exp(-t/\tau_i)$. После аналитической

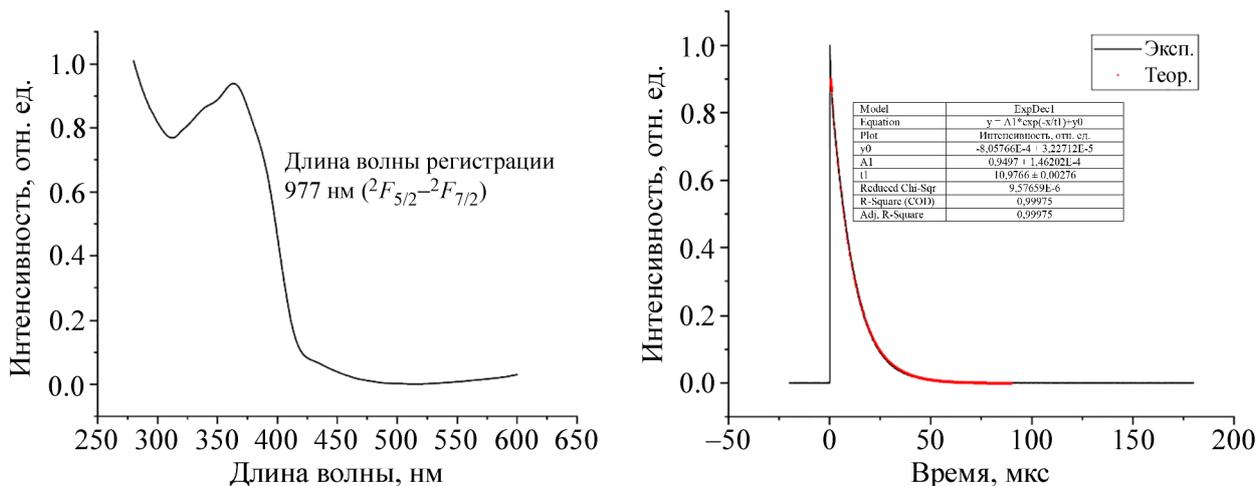


Рис. 3: Спектр оптического возбуждения комплекса $[Yb(L)_3(rhen)]$ в твердой фазе при комнатной температуре на длине волны регистрации 977 нм.

Рис. 4: Временная зависимость интенсивности фотолуминесценции комплекса $[Yb(L)_3(rhen)]$ в твердой фазе при комнатной температуре при импульсном оптическом возбуждении в полосе излучения 977 нм.

аппроксимации стало видно, что исследуемая кинетика может быть описана моноэкспоненциальной моделью релаксации с характерным временем затухания $\tau_{exp} = 10.98$ мкс.

Внутренний квантовый выход задается выражением $\Phi_{in} = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}}$, где τ_{rad} – собственное время жизни излучательного состояния иона лантаноида. Данные τ_{rad} , представленные в литературе, для лантаноидов широко варьируются и сильно зависят от растворителя или физического состояния образца. Для соединений иттербия с близким типом лигандного окружения величина $\tau_{rad} = 1.5$ мс [1] существенно превышает τ_{exp} и примерная оценка внутреннего квантового выхода дает значение $\Phi_{in} = 0.7\%$. Однако величина внешнего квантового выхода Φ_{tot} , измеренного экспериментально с использованием интегрирующей сферы, составляет 3.2%, что свидетельствует о существенном отличии τ_{rad} для иона в нашем комплексе от представленных в литературе.

Значение внешнего квантового выхода оказывается сопоставимо и превышает приведенную в литературе [8] величину для $[Yb(tta)_3dpsO]H_2O$ (2.4%) и $[Yb(tta)_3dbso]H_2O$ (1.4%). Наблюдается также существенное увеличение Φ_{tot} в сравнении с хелататным комплексом $[Yb(tta)_3(H_2O)_2]$ (0.38%) [8]. Существенное различие в значениях квантовых выходов в первую очередь объясняется наличием воды внутри координационной

сферы представленных выше комплексов, что приводит к мультифонной релаксации на высокочастотных О-Н колебаниях. Таким образом, вспомогательный лиганд phen несет в себе не только “антенную” функцию, но еще и закрывает координационную сферу и защищает инфракрасную люминесценцию иттербия от тушения возбужденных состояний за счет передачи энергии на колебательные уровни О-Н связей лигандов.

Изучение электролюминесцентных свойств комплекса $[Yb(L)_3(phen)]$ производили в составе созданного многослойного ОСИД. Напряжение включения для него составило 5 В, что сравнимо с лучшими показателями для диодов на 1.3-дикетонатных комплексах иттербия [9]. ОСИД демонстрировал электролюминесценцию в спектральной полосе 1000 нм, что является характерным для излучения иттербия. Спектры фотолюминесценции комплекса в твердой фазе и электролюминесценции многослойной структуры имеют схожие полосы излучения в инфракрасной спектральной области. Это свидетельствует о том, что материалы в твердой фазе и в составе ОСИД имеют одинаковую структуру.

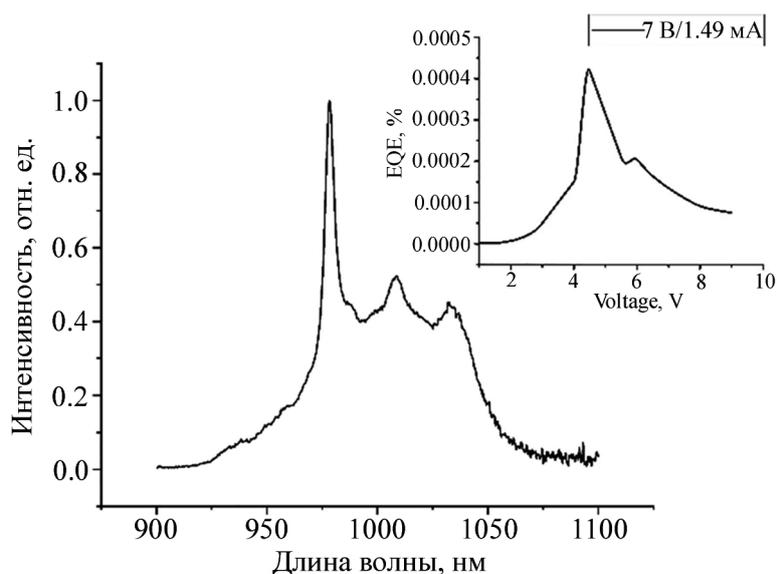


Рис. 5: Спектр электролюминесценции и график зависимости внешней квантовой эффективности ОСИД на основе комплекса $[Yb(L)_3(phen)]$.

Максимальная внешняя квантовая эффективность для ОСИД составила 0.042% (см. рис. 5). Для сравнения, известные максимальные значения эффективности для инфракрасных ОСИД на иттербиевых 1.3-дикетонатных комплексах составляют 0.15-0.17% [10, 11].

Заключение. Синтезирован новый пиразол-содержащий 1,3-дикетонатный комплекс на основе трехзарядного иона иттербия с вспомогательным лигандом 1,10-фенантролином $[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{phen})]$. Установлено, что данный комплекс обладает высокоэффективной интенсивной люминесценцией в полосе 1000 нм, соответствующей переходу ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$ в ионе иттербия, при возбуждении в УФ-диапазоне. Показано, что данный комплекс может быть использован в качестве центров излучательной рекомбинации при создании многослойного ОСИД со структурой ИТО/PEDOT:PSS/PVK/Yb-complex/TPBi/LiF/Al с эффективностью порядка 0.04%.

Работа по синтезу комплекса $[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{phen})]$ выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-72-20088-п. Исследование фотофизических свойств комплекса $[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{phen})]$ было проведено при поддержке гранта РФФИ № 20-02-00222.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] J.-C. G. Bünzli and C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* **34**, 1048 (2005). DOI: 10.1039/B406082M.
- [2] V. Korshunov et al., *Dyes Pigm.* **163**, 291 (2019). DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.12.006.
- [3] D. A. Metlina et al., *J. Lumin.* **203**, 546 (2018). DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.07.005.
- [4] I. V. Taidakov et al., *Russ. J. Inorg. Chem.* **58**(4), 411 (2013). DOI: 10.1134/S0036023613040190.
- [5] M. T. Metlin et al., *J. Lumin.* **188**, 365 (2017). DOI: 10.1016/J.JLUMIN.2017.04.058.
- [6] I. V. Taydakov et al., *J. Lumin.* **177**, 31 (2016). DOI: 10.1016/J.JLUMIN.2016.04.017.
- [7] P. Lenaerts et al., *Chem. Mater.* **17**, 2148 (2005). DOI: 10.1021/cm0486868.
- [8] Z. Ahmed, R. E. Aderne, J. Kai, et al., *Thin Solid Films* **620**, 34 (2016). DOI: 10.1016/j.tsf.2016.07.076.
- [9] L. Wang, Z. Zhao, C. Wei, et al., *Adv. Opt. Mater.* **7**(11), 1801256 (2019). DOI: 10.1002/adom.201801256.
- [10] K. Jinnai et al., *Chemical Communications* **53**(39), 5457 (2017). DOI: 10.1039/C7CC01580A.
- [11] Li Zhefeng et al., *Thin Solid Films* **520**(9), 3663 (2012). DOI: 10.1016/j.tsf.2011.12.052.

Поступила в редакцию 25 февраля 2021 г.

После доработки 1 апреля 2021 г.

Принята к публикации 2 апреля 2021 г.