

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДИАЛКИЛОКСИЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОАТОВ ТЕРБИЯ(III)**

М. А. Григорян <sup>1</sup>, А. А. Капустина <sup>2</sup>, А. А. Николаев <sup>1</sup>, А. И. Офлиди <sup>1\*</sup>,  
М. А. Назаренко <sup>1</sup>, М. Х. Мутузова <sup>3</sup>

УДК 546.3:535.37

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2023-90-1-18-21>

<sup>1</sup> Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия; e-mail: oflidi@mail.ru

<sup>2</sup> Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup> Чеченский государственный университет, Грозный, Россия

(Поступила 29 июня 2022)

Получены тонкие пленки (~100 нм) разнолигандных комплексных соединений тербия(III) с 3,5-диэтоксibenзойной, 2,5-диметоксibenзойной, 3,4-диэтоксibenзойной кислотами и фенантролином, а также однороднолигандного комплексного соединения тербия с 3,4-диэтоксibenзойной кислотой. По данным электронной и оптической микроскопии установлено, что в процессе образования пленки происходит кристаллизация комплекса. С целью улучшения качества поверхности пленок проведено допирование комплексов в полимерную матрицу поли-N-винилкарбазола в соотношениях от 1:1 до 10:1 по массе. На основании зависимостей интегральной интенсивности люминесценции пленок от массового соотношения компонентов в них, а также на основании кинетики люминесценции пленок сделано предположение об участии полимера в возбуждении люминесценции комплексов в пленке.

**Ключевые слова:** комплексные соединения, люминесценция, лантаноиды, тонкая пленка, органический светодиод.

*Thin films (~100 nm) of hetero-ligand complex compounds of terbium(III) with 3,5-dieethoxybenzoic, 2,5-dimethoxybenzoic, 3,4-dieethoxybenzoic acids and phenanthroline as well as a uniform ligand complex of terbium(III) with 3,4-dieethoxybenzoic acid, have been obtained. Using the data of electron and optical microscopy it has been found that during the process of film formation, the complex crystallizes. With the aim of improving the quality of a film surface, the complexes have been doped to a polymer matrix of poly-N-vinylcarbazole with the weight ratios from 1:1 to 10:1. On the basis of the dependence of the integral intensity of film luminescence on the weight ratio of components in it and also on the basis of kinetics of film luminescence, the assumption has been made about the polymer participation in excitation of luminescence of complexes in the film.*

**Keywords:** complex compounds, luminescence, lanthanides, thin film, organic light emitting diode.

**Введение.** В настоящее время соединения лантаноидов широко применяются во многих отраслях науки благодаря люминесцентным свойствам [1, 2] — узким полосам люминесценции, высоким квантовым выходам электролюминесценции, а также возможности изменять физические свойства соединения без потери качественных характеристик люминесценции [3]. Одним из направлений использования данных соединений является получение OLED-устройств, характеризующихся равномерным свечением и высокой контрастностью изображения [4—6].

**SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF THIN FILMS BASED ON DIALKILOXY-SUBSTITUTED TERBIUM(III) BENZOATE DERIVATIVES**

М. А. Grigoryan <sup>1</sup>, А. А. Kapustina <sup>2</sup>, А. А. Nikolayev <sup>1</sup>, А. I. Ofliidi <sup>1\*</sup>, М. А. Nazarenko <sup>1</sup>, М. H. Mutuzova <sup>3</sup> (<sup>1</sup> Kuban State University, Krasnodar, Russia; e-mail: oflidi@mail.ru; <sup>2</sup> Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia; <sup>3</sup> Chechen State University, Grozny, Russia)

Применение карбоновых кислот в качестве лигандов позволяет получать люминесцирующие координационные соединения с высокими показателями термо- и фотостабильности. Несмотря на перечисленные достоинства данных соединений, небольшое количество работ посвящено созданию и изучению материалов на основе комплексных соединений лантаноидов с бензойными кислотами [7—9].

Цель данной работы — изучение фотолюминесценции тонкопленочных материалов на основе смешаннолигандных комплексов тербия(III) с 3,5-диэтоксibenзойной (H3,5DEBz), 3,4-диэтоксibenзойной (H3,4DEBz) и 2,5-диметоксibenзойной (H2,5DMBz) кислотами.

**Эксперимент.** Тонкие пленки как индивидуальных комплексов, так и допированных в поли-N-винилкарбазол (ПВК) получены методом центрифужного полива (spin-coating) из раствора в хлороформе. Процесс включает в себя несколько стадий. Прежде всего это подготовка подложки для непосредственного нанесения растворов. Очистка поверхности осуществлялась в трех средах — мыльном растворе, деионизированной воде и в изопропанолe при воздействии ультразвуком. Растворы люминофоров готовили растворением навески веществ в рассчитанном количестве растворителя (хлороформа). Серию растворов ПВК:комплекс готовили смешением растворов индивидуальных соединений с раствором полимера в хлороформе в различных соотношениях. Нанесение осуществляли с помощью микродозатора. При этом напуск исследуемых веществ для предотвращения разрывов и наплывов необходимо проводить перед раскручиванием. В итоге излишки раствора сбрасывались с подложки центробежной силой, растворитель испарялся и на подложке оставался тонкий слой вещества. Толщину полученных пленок определяли с помощью микроинтерферометра МИИ-4М (“ЛОМО”, Россия). Во всех случаях добивались одинаковой толщины образцов 90 нм. Погрешность измерения  $\pm 5$  нм. Микроструктура пленок изучена с помощью оптического микроскопа отраженного и проходящего света при 80-кратном увеличении. Спектры возбуждения и регистрации, а также кинетики люминесценции тонких пленок зарегистрированы на спектрофлуориметре Флюорат-02 “Панорама” (“Люмэкс”, Россия) при комнатной температуре.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности полученных тонких пленок чистых комплексов тербия(III). Видно, что в процессе образования пленки происходит кристаллизация веществ, которая приводит к появлению множества дефектов. Наличие дефектов в пленке при использовании в структуре OLED может вызвать электрический пробой и значительно снизить длительность работы устройства. Допирование кристаллизующихся соединений (КС) в полимерную матрицу позволяет улучшить качество получаемых пленок [10]. В данной работе в качестве такой матрицы выбран ПВК, что обусловлено его широким применением в качестве дырочно-проводящего материала в органических светодиодах.

На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности смешанных пленок ПВК:комплекс. Видно, что поверхность значительно более однородная и равномерная, неровности не оказывают значительного влияния на работу OLED.

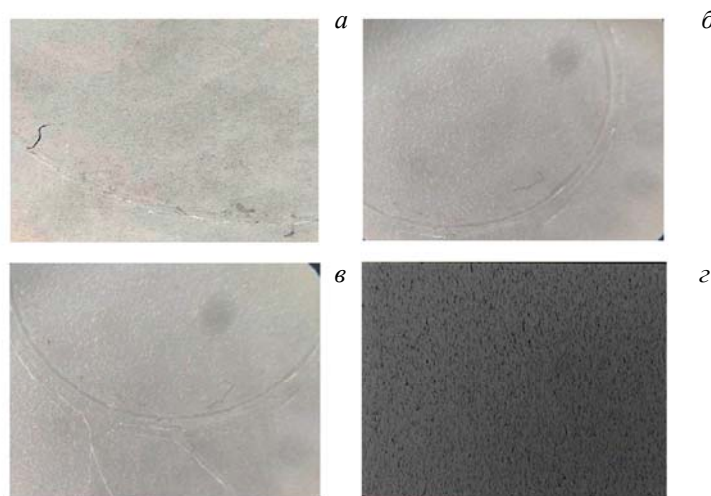


Рис. 1. Микрофотографии поверхности пленок смешаннолигандных комплексов тербия с фенантролином и 3,4-диэтоксibenзойной (а), 3,5-диэтоксibenзойной (б), 2,5-диметоксibenзойной (в) кислотами, а также однороднолигандного комплекса с 3,4-диэтоксibenзойной кислотой (з); увеличение 80×

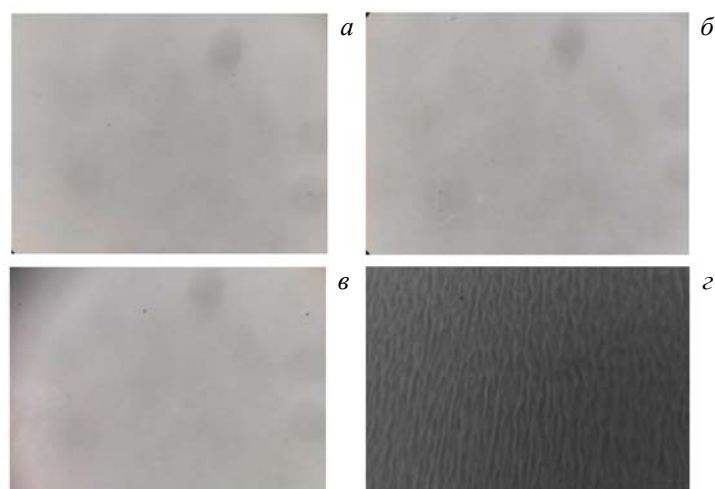


Рис. 2. Микрофотографии поверхности пленок ПВК:КС; КС — комплексы тербия с фенантролином и 3,4-диэтоксibenзойной (а), 3,5-диэтоксibenзойной (б), 2,5-диметоксibenзойной (в) кислотами, а также одноклигандный комплекс с 3,4-диэтоксibenзойной кислотой (з); увеличение 80×

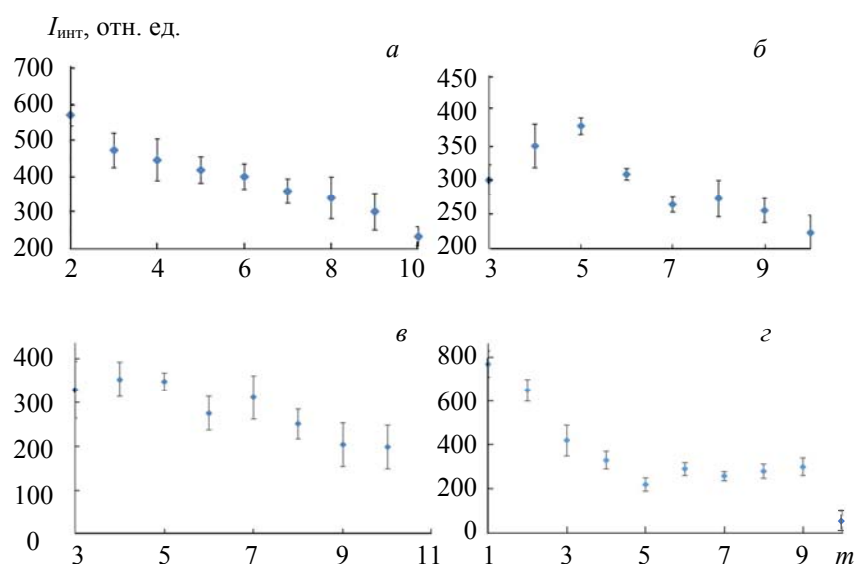


Рис. 3. Зависимости интегральной интенсивности фотолуминесценции комплексных соединений тербия(III) от массового отношения  $m = \text{ПВК:КС}$  в пленке; КС — комплексы тербия с фенантролином и 3,4-диэтоксibenзойной (а), 3,5-диэтоксibenзойной (б), 2,5-диметоксibenзойной кислотами (в), а также одноклигандный комплекс с 3,4-диэтоксibenзойной кислотой (з)

На основе измеренных интегральных интенсивностей пленок в полимерной матрице получена их зависимость от массового соотношения компонентов (рис. 3).

На пленках ПВК, допированных КС, с соотношением ПВК:КС  $< 3:1$  наблюдаются дефекты, а при больших соотношениях поверхность становится значительно более однородной и равномерной. По совокупности таких параметров, как интенсивность люминесценции и качество поверхности полученных материалов, можно определить оптимальное соотношение ПВК:КС. Для серии образцов на основе смешаннолигандного комплекса тербия с 3,5-диэтоксibenзойной кислотой и фенантролином наблюдается максимум при соотношении 5:1. В остальных случаях максимумов не наблюдается. С понижением содержания комплекса в пленке уменьшается и интегральная интенсивность. Обобщая данные, можно сделать вывод, что полимерная матрица оказывает влияние на фотолуминесценцию допируемого комплекса только при использовании 3,5-диэтоксibenзойной кислоты как лиганда.

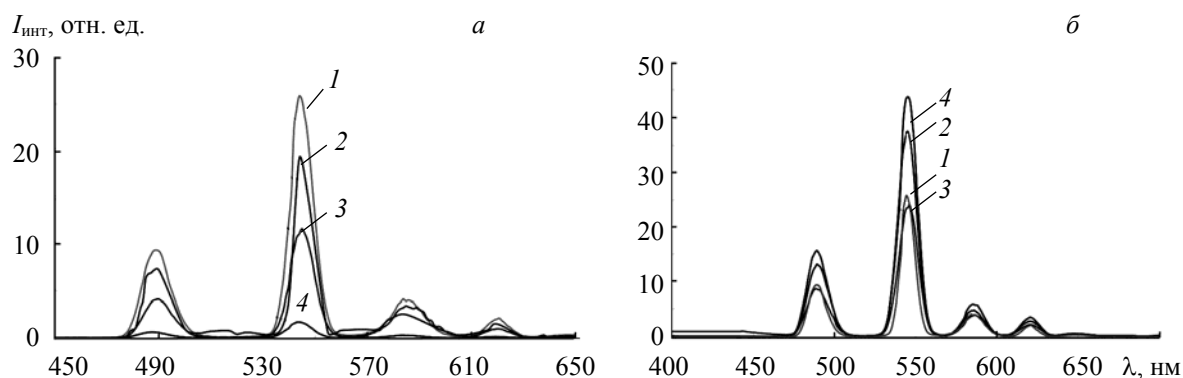


Рис. 4. Спектры люминесценции пленок в смеси с ПВК (а) и в чистом виде (б): 1 — тербий с 3,4-диэтоксibenзойной кислотой и фенантролином; 2 — тербий с 3,4-диэтоксibenзойной кислотой; 3 — тербий с 2,5-диметоксibenзойной кислотой и фенантролином; 4 — тербий с 3,5-диэтоксibenзойной кислотой и фенантролином

Изучена фотолюминесценция полученных тонких пленок индивидуальных и допированных КС (рис. 4). Как видно, среди индивидуальных комплексов наиболее яркой люминесценцией обладает соединение тербия с 3,5-диэтоксibenзойной кислотой и фенантролином. В случае допирования в полимерную матрицу интенсивность люминесценции комплексов резко падает, что можно объяснить специфическим переносом заряда с комплекса на полимерную матрицу и участием матрицы в тушении флуоресценции. Такой эффект наблюдается для всех КС, кроме комплекса с 3,4-диэтоксibenзойной кислотой и фенантролином. Отсутствие снижения люминесценции после допирования можно объяснить участием полимерной матрицы в процессе переноса заряда либо уменьшением роли процессов переизлучения и перепоглощения между люминесцентными центрами комплекса.

**Заключение.** При нанесении растворов индивидуальных веществ на подложку происходит их кристаллизация, которая предотвращается предварительным допированием комплекса в полимерную матрицу, при этом наблюдается снижение люминесценции всех соединений, кроме комплекса тербия(III) с 3,4-диэтоксibenзойной кислотой и фенантролином. В пленке поли-N-винилкарбазол:комплекс полимер принимает участие в возбуждении люминесценции только в случае смешаннолигандного комплекса с 3,5-диэтоксibenзойной кислотой и фенантролином. Оптимальным соотношением поли-N-винилкарбазол:КС является 5:1, при этом поверхность пленки остается однородной, без кристаллизации. Для остальных исследуемых соединений оптимальным можно считать соотношение 3:1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект FZEN-2020-0022).

- [1] K. Nehra, A. Dalal, A. Hooda, S. Singh, D. Singh, S. Kumar. *Inorg. Chim. Acta*, **536** (2022) 120860—120882
- [2] I. V. Taydakov, V. M. Korshunova, Y. A. Belousov, Y. V. Nelyubinac, F. Marchettie, R. Pettinarif, C. Pettinarif. *Inorg. Chim. Acta*, **512** (2020) 119922—119930
- [3] X. Yu, Q. Su. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **155** (2003) 73—78
- [4] Y. Hasegawa, Y. Kitagawa. *J. Photochem. Photobiol.*, **51** (2022) 100485—100497
- [5] K. Nehraa, A. Dalal, A. Hooda, S. Bhagwana, R. K. Saini, B. Mari, S. Kumar, D. Singha. *J. Mol. Struct.*, **1249** (2022) 131531—131554
- [6] T. Madanhire, H. Davids, M. C. Pereira, E. C. Hosten, A. Abrahams. *Polyhedron*, **185** (2020) 114583—114593
- [7] P. S. Chowdhury, S. Saha, A. Patra. *Chem. Phys. Lett.*, **405** (2005) 393—397
- [8] M. A. Daz-Garca, S. F. Ávila, M. G. Kuzyk. *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 3924—3926
- [9] R. A. Negres, X. Gong, J. C. Ostrowski, G. C. Bazan, D. Moses, A. J. Heeger. *Phys. Rev. B*, **68** (2003) 115209
- [10] S. Kumari, K. K. Kushwah, S. Dubey, M. Ramrakhiani. *Opt. Mater.*, **97** (2019) 109319—109325