

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

### ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОАТОВ ТЕРБИЯ(III)

В. Т. Панюшкин, А. А. Капустина, А. А. Николаев,  
А. И. Офлиди\*, М. А. Назаренко, Ф. А. Колоколов

УДК 537.37;539.216.2;661.8 078.2

Кубанский государственный университет,  
350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149, Россия; e-mail: oflidi@mail.ru

(Поступила 15 июня 2018)

Получены тонкие (~100 нм) пленки комплексных соединений тербия(III) с 2-бензоилбензойной, 2-(4-хлорбензоил)-бензойной и 3,4-диэтоксibenзойной кислотами. 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. На основании зависимостей интегральной интенсивности люминесценции пленок от массового соотношения компонентов сделано предположение об участии полимера в возбуждении люминесценции комплексов в пленке.

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

The thin films (~100 nm) of complex compounds of terbium(III) with 2-benzoylbenzoic, 2-(4-chlorobenzoyl)-benzoic and 3,4-diethoxybenzoic acids have been obtained. Using the data of electron and optical microscopy, it is found that the complex crystallizes during the film formation. In order to improve the surface quality of the films, the complexes have been doped into a poly-(N-vinylcarbazole) polymer matrix in ratios from 1:1 to 10:1. Based on the dependence of the luminescence integral intensity of the films on the mass ratio of the components, a participation of the polymer in the luminescence excitation of the complexes in the film is supposed.

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

Комплексные соединения лантаноидов вызывают значительный интерес в качестве перспективных электролюминофоров [1], так как они обладают рядом преимуществ по сравнению с подобными соединениями: узкими полосами люминесценции, высоким квантовым выходом электролюминесценции, а также возможностью изменять физические свойства (проводимость, растворимость, термическую устойчивость) без потери качественных характеристик люминесценции [2]. Значительное количество работ посвящено применению комплексных соединений тербия(III) и европия(III) с производными β-дикетоннов [3—7]. Однако изучению соединений лантаноидов с производными бензойной кислоты уделено незначительное внимание, несмотря на их потенциально высокую перспективность в качестве электролюминофоров [7]. Изучению применяемых в качестве электролюминофоров соединений и материалов на их основе посвящены лишь некоторые работы (см., например, [8—10]), несмотря на то, что такие исследования потенциально позволят предсказывать эффективность электролюминесценции еще до получения устройств.

---

### LUMINESCENCE OF THIN FILMS BASED ON TERBIUM(III) BENZOATE DERIVATIVES

V. T. Panyushkin, A. A. Kapustina, A. A. Nikolayev, A. I. Oflidi\*, M. A. Nazarenko, F. A. Kolokolov  
(Kuban State University, 149 Stavropolskaya Str., Krasnodar, 350040, Russia; e-mail: oflidi@mail.ru)

Цель данной работы — изучение фотолюминесценции тонкопленочных материалов на основе комплексов тербия(III) с 2-бензоилбензойной (HBBz), 2-(4-хлорбензоил)-бензойной (H4Cl-BBz) и 3,4-диэтоксibenзойной (H3,4DEBz) кислотами.

Тонкие пленки как индивидуальных комплексов, так и допированных в поли-(N-винилкарбазол) (PVK) получены методом центрифугирования (*spin coating*). Раствор вещества (или смеси в случае систем PVK:комплекс) в хлороформе наносился микродозатором на стеклянную подложку, после чего запускалось вращение. Растворы для нанесения готовились растворением навески вещества в необходимом для получения заданной концентрации объеме растворителя. Смешанные растворы PVK:комплекс получены смешиванием растворов индивидуальных соединений. Методика очистки подложек включает в себя их последовательную отмывку в трех средах: мыльном растворе, деионизированной воде, изопропанолe — при воздействии ультразвуком.

Микроструктура пленок изучена с помощью ИК-микроскопа Hyperion 2000 (Bruker), который использован как обычный оптический микроскоп отраженного и проходящего света. Фотографии с большим увеличением получены на сканирующем электронном микроскопе JSM 7500F. Толщины пленок контролировались с помощью микроинтерференционного микроскопа МИИ ЛОМО-4М. Спектры возбуждения и испускания люминесценции тонких пленок зарегистрированы на спектрофлуориметре “Флюорат-02-Панорама” (“Люмэкс”) при комнатной температуре с использованием приставки “Лягушка”, предназначенной для твердых образцов.

Как видно на микрофотографиях поверхности полученных тонких пленок комплексов тербия(III) (рис. 1), в процессе образования пленки происходит активная кристаллизация комплекса, что в свою очередь приводит к формированию множественных дефектов. Такое качество пленок не удовлетворяет условиям их применения в структуре органического светодиода (OLED), так как наличие подобных дефектов приведет к электрическому пробое и устройство перестанет функционировать. Кроме того, большое количество кристаллических вкраплений затрудняет контроль толщины пленок интерференционным методом.

Для улучшения качества пленок проведено допирование комплексных соединений тербия(III) в PVK. Основанием для выбора данного полимера послужило его широкое применение в качестве дырочно-проводящего материала в органических светодиодах. На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности смешанных пленок PVK:комплекс. Видно, что количество мелких точечных дефектов значительно снижено. Наблюдаются сильно вытянутые неровности, образовавшиеся,

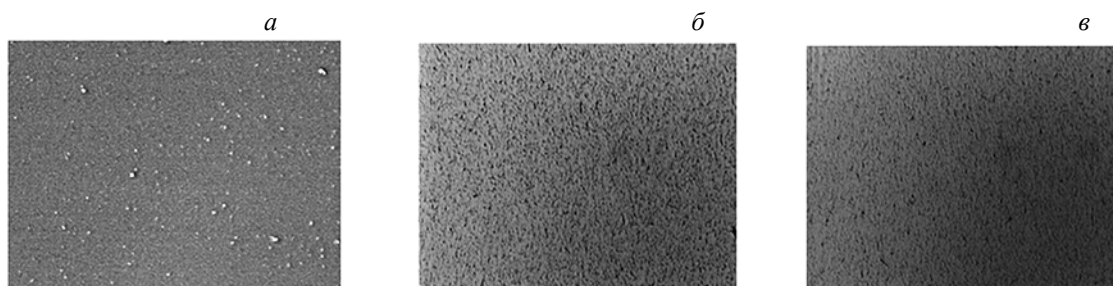


Рис. 1. Микрофотографии поверхности пленок Tb(BBz)<sub>3</sub> (а), Tb(3,4DEBz)<sub>3</sub> (б), Tb(4Cl-BBz)<sub>3</sub> (в)

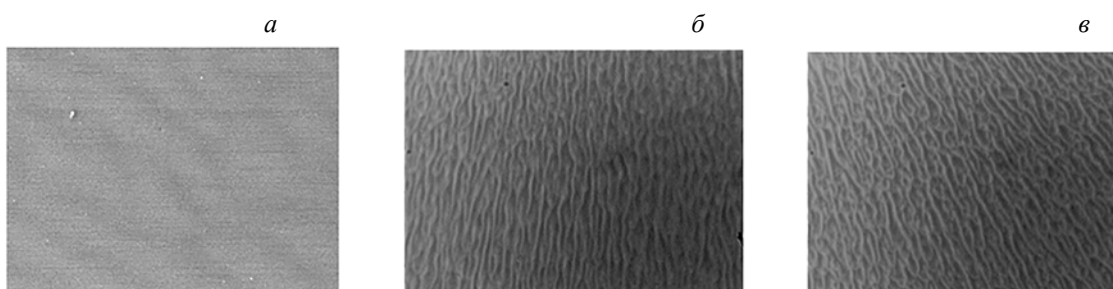


Рис. 2. Микрофотографии поверхности пленок PVK:Tb(BBz)<sub>3</sub> (а), PVK:Tb(3,4DEBz)<sub>3</sub> (б), PVK:Tb(4Cl-BBz)<sub>3</sub> (в)

по-видимому, на последнем этапе формирования пленки в результате течения сильно загустевшего раствора. Однако такие дефекты не оказывают значительного влияния на работу OLED, так как имеют значительно большую площадь. Для установления оптимального соотношения полимера и комплекса в смеси, а также определения характера участия полимера в фотолюминесценции смешанной пленки получены серии образцов (толщина пленки  $\sim 90$  нм) с массовыми соотношениями PVK:комплекс от 1:1 до 10:1 и зарегистрированы спектры их фотолюминесценции. На основе этих спектров получены зависимости интегральной интенсивности люминесценции комплекса в пленке от массового соотношения компонентов (рис. 3).

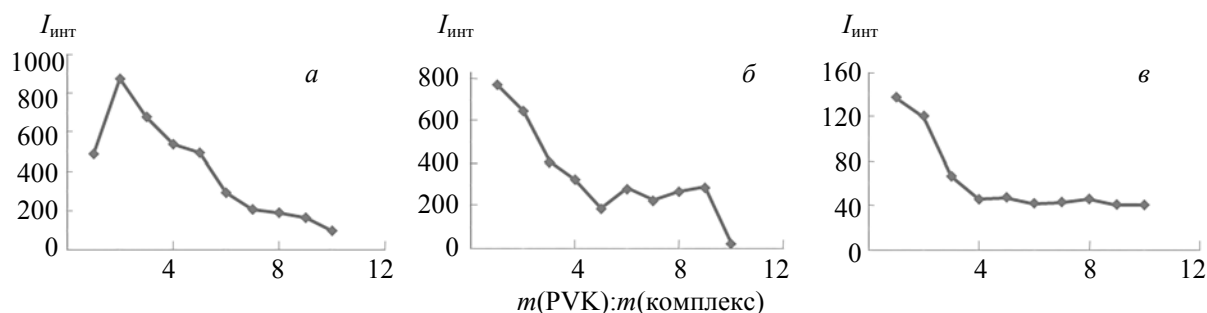


Рис. 3. Зависимости интегральной интенсивности фотолюминесценции комплексных соединений тербия(III) от массового соотношения PVK: $\text{Tb}(\text{BBz})_3$  (а), PVK: $\text{Tb}(3,4\text{DEBz})_3$  (б), PVK: $\text{Tb}(4\text{Cl-BBz})_3$  (в)

Для серии образцов на основе  $\text{Tb}(\text{BBz})_3$  наблюдается максимум при соотношении 2:1. В случае образцов на основе  $\text{Tb}(3,4\text{DEBz})_3$  и  $\text{Tb}(4\text{Cl-BBz})_3$  максимумов не наблюдается, напротив, с понижением содержания комплекса в пленке уменьшается и интегральная интенсивность. Обобщая данные приведенных зависимостей, можно сделать вывод, что полимерная матрица принимает участие в процессе фотолюминесценции пленки только в случае  $\text{Tb}(\text{BBz})_3$ .

Таким образом, можно констатировать, что из трех исследуемых комплексов тербия(III) (2-бензоилбензоат, 2-(4-хлорбензоил)-бензоат и 3,4-диэтоксibenзоат) в смешанной пленке PVK:комплекс полимер принимает участие в возбуждении люминесценции комплекса только в случае 2-бензоилбензоата тербия(III). Эту пленку с массовым соотношением компонентов 2:1 можно рекомендовать для применения в органических светодиодах.

- [1] М. А. Каткова, А. Г. Витухновский, М. Н. Бочкарев. Успехи химии, **74**, № 12 (2005) 1089—1109
- [2] R. S. Channa, L. Fuyou, H. Chunhui, Zh. Zhiping. Thin Solid Films, **517** (2008) 957—962
- [3] J. Fang, H. You, J. Gao, D. Ma. Chem. Phys. Lett., **329** (2004) 1—16
- [4] Q. Xin, W. L. Li, W. M. Su, T. L. Li, Z. S. Su, B. Chu, B. Li. J. Appl. Phys., **101**, N 4 (2007) 044512—044516
- [5] Y. Liu, Y. Wang, J. He, Q. Mei, K. Chen, J. Cui, L. Chun, M. Zhu, J. Peng, W. Zhu, Y. Cao. Org. El., **13** (2012) 1038—1043
- [6] J. Wang, R. Wang, J. Yang, Zh. Zheng, M. D. Car-ducci, T. Cayou, N. Peyghambarian, G. E. Jabbour. J. Am. Chem. Soc., **123**, N 25 (2001) 6179—6180
- [7] L. Zhang, B. Li, Sh. Yue, M. Li, Z. Hong, W. Li. J. Lumin., **128** (2008) 620—624
- [8] P. S. Chowdhury, S. Saha, A. Patra. Chem. Phys. Lett., **405** (2005) 393—397
- [9] M. A. Daz-Garca, S. F. Ávila, M. G. Kuzyk. Appl. Phys. Lett., **81** (2002) 3924—3926
- [10] R. A. Negres, X. Gong, J. C. Ostrowski, G. C. Bazan, D. Moses, A. J. Heeger. Phys. Rev., B, **68** (2003) 115209