



Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Лаборатория химии координационных соединений

Химического факультета МГУ

***НАНЕСЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК АРОМАТИЧЕСКИХ
КАРБОКСИЛАТОВ РЗЭ ПУТЕМ ОБРАЗОВАНИЯ-
РАЗЛОЖЕНИЯ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ***

Калякина Алена Сергеевна

студентка 1 курса

Научный руководитель: Уточникова В.В

Научный консультант: д.х.н., проф. Кузьмина Н.П.

Москва, 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>НАНЕСЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТОВ РЗЭ ПУТЕМ ОБРАЗОВАНИЯ-РАЗЛОЖЕНИЯ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ</i>		1
1	ВВЕДЕНИЕ	3
2	ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ	3
3	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	5
3.1	Реактивы	5
3.2	Методы анализа и аппаратура	5
3.3	Методики синтеза	6
3.4	Термическая обработка $\text{Ln}(\text{robz})_3(\text{L})_2$	8
3.5	Нанесение пленок	9
3.6	Термическая обработка пленок	9
4	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	10
4.1	Образование РЛК	10
4.2	Продукты термообработки РЛК $\text{Ln}(\text{robz})_3(\text{L})_2$	12
4.3	Нанесение и термическая обработка пленок	14
5	ВЫВОДЫ	16
6	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	17
7	ПРИЛОЖЕНИЯ (СВЕДЕНИЯ ОБ УСПЕВАЕМОСТИ АВТОРА)	18

1 Введение

Люминесцирующие соединения по механизму люминесценции можно разделить на флуорисцирующие, где люминесценция происходит с синглетного уровня, и фосфорисцирующие, где люминесценция происходит с триплетного уровня. Для первых теоретический предел квантового выхода составляет 25%, для последних же он достигает 100%. К фосфорисцирующим соединениям относятся: металло-органические соединения элементов платиновой группы (Ir, Pt), к недостаткам которых относится высокая стоимость, и координационные соединения (КС) редко-земельных элементов, которые заметно дешевле, кроме того, механизм их люминесценции позволяет получить квази-монохроматическое излучение.

Среди координационных соединений РЗЭ широко распространены β -дикетонаты, [1], однако они обладают низкой УФ-стабильностью, что приводит к необходимости поиска новых материалов, в качестве которых можно использовать ароматические карбоксилаты РЗЭ, так как они химически, термически и УФ-стабильны. Однако для ряда применений необходимо нанесение материала в виде тонких пленок [2], но полимерное строение ароматических карбоксилатов, приводящее к их нелетучести и плохой растворимости, препятствует использованию классических методов для нанесения их тонких пленок. Поэтому мы предложили новый подход получения тонких пленок ароматических карбоксилатов РЗЭ, а именно разнолигандное комплексообразование с последующим разложением в тонкой пленке после нанесения.

2 Постановка задачи

Одной из новейших технологий освещения, которая появилась в пределах прошлых двух десятилетий, являются органические светоизлучающие диоды (ОСИД), которые имеют более эффективный энергетический потенциал. Эти устройства обладают широким (до 170°) углом



Рис. 1. Структура

обзора, снижают энергопотребление и обладают большей продолжительностью службы по сравнению с типично используемыми устройствами. Простейший ОСИД представляет собой планарное устройство толщиной ~ 100 нм, нанесенное на стеклянную подложку и состоящее из прозрачного анода, слоя электролюминесцентного материала и катода [3]. Также иногда необходимо вводить

слои с электронной (ETL) и дырочной (HTL) проводимостью для облегчения инжекции электронов и дырок.

Основные материалы, используемые в качестве активных слоев СИД устройств можно разделить на флуорисцирующие и фосфорисцирующие. К первым относятся органические сопряженно-полимерные соединения и комплексы *s*-, *p*- и *d*- элементов [4]. К фосфорисцирующим соединениям относятся металло-органические соединения с элементами платиновой группы (Ir, Pt) [5] и комплексы РЗЭ с органическими лигандами [4]. Флуорисцирующие материалы обладают низкой эффективностью люминесценции (до 25 %), поэтому особое внимание следует уделить фосфорисцирующим материалам, теоретический квантовый выход люминесценции которых достигает 100%, однако металло-органические соединения металлов платиновой группы обладают существенным недостатком, а именно высокой стоимостью. Комплексы РЗЭ значительно дешевле, что делает их перспективными объектами исследований. Кроме того, в спектрах их люминесценции проявляются гораздо более узкие пики (ширина на полувысоте 10 нм) [6], что обусловлено особым механизмом люминесценции, а именно тем, что люминесценция определяется переходами между энергетическими уровнями иона РЗЭ после поглощения ее органической частью комплекса и передачи на ион РЗЭ [7]. Поэтому эффективность переноса энергии существенно зависит и от природы лиганда, который кроме того определяет и стабильность и пленкообразующие свойства

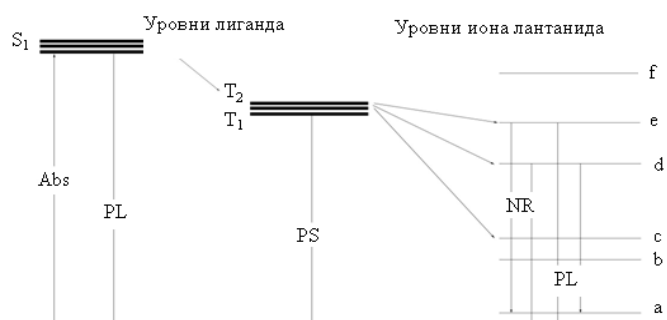


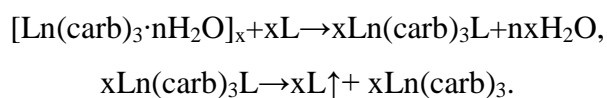
Рис. 2. Схема переноса энергии от органического лиганда к центральному иону РЗЭ(III): *ABS* – поглощение, *PL* – люминесценция, *PS* – фосфоресценция, *NR* – безызлучательные переходы [6]

комплекса. Основные классы лигандов, используемые для получения комплексов лантанидов с высокой интенсивностью фотолюминесценции это β-дикетонаты [7], карбоксилаты [7, 8], пиразолонаты [9] и макроциклические лиганды [8]. В качестве эмиссионного слоя ОСИД широко используются β-дикетонаты из-за их летучести, которая облегчает процесс нанесения пленок. Однако эти соединения обладают низкой термической и УФ-

стабильностью, что заставляет искать другие соединения, такие как ароматические карбоксилаты, которые обладают высокой термической и УФ-стабильностью, а также эффективной сенсобилизацией ионов РЗЭ [10]. Но их полимерное строение не позволяет наносить тонкие пленки классическими методами из-за их нелетучести и плохой растворимости. Известно несколько методов решения этой проблемы: 1) введение длинных алкильных заместителей в лиганд для повышения растворимости, однако это приводит к ухудшению фотофизических характеристик карбоксилата и снижает термическую стабильность [11]; 2) образование золь-гель частиц для ароматических карбоксилатов РЗЭ, однако это снижает эффективность люминесценции [12], и 3) растворение ароматических карбоксилатов за счет образования разнолигандных комплексов (РЛК),

что часто приводит к улучшению фотофизических характеристик, однако заметно снижает термическую стабильность. Все эти методы частично решают поставленную проблему, однако каждый из них обладает некоторыми недостатками. Поэтому необходимо создание нового метода, который позволил бы наносить пленки ароматических карбоксилатов РЗЭ, не ухудшая их фотофизических характеристик.

Такой метод получения тонких пленок ароматических карбоксилатов РЗЭ был предложен в данной работе, а именно метод образования-разложения разнолигандных комплексов (mixed-ligand complexes formation-decomposition, MLCFD). Идея метода основана на обратимости реакции образования РЛК и заключается в переводе ароматических карбоксилатов РЗЭ в раствор посредством разнолигандного комплексообразования с последующим нанесением тонкой пленки РЛК, которая в результате термообработки превращается в пленку однороднолигандного ароматического карбоксилата:



При этом дополнительный лиганд L должен 1) образовывать растворимые РЛК с выбранным ароматическим карбоксилатом, 2) обратимо и при низкой температуре удаляться из РЛК при термообработке, не ухудшая фотофизических характеристик, 3) достаточно летучим, чтобы после разложения РЛК он не оставался в смеси с карбоксилатом.

Для апробации метода нами был выбран комплекс $\text{Tb}(\text{probz})_3$, который обладает интенсивной люминесценцией. В качестве нейтральных лигандов были выбраны ТРРО и Насим, имеющие различную денатность и различные температуры кипения/сублимации: температура сублимации ТРРО составляет 220 °С, а температура кипения Насим – 100 °С. Кроме того, для ТРРО известно образование РЛК с ароматическими карбоксилатами, которое для Насим установлено не было, однако известно, что он легко удаляется из РЛК с β -дикетонатами.

3 Экспериментальная часть

3.1 Реактивы

В качестве исходных препаратов использовали этанол (EtOH) (ч.), бензол C_6H_6 (ч.д.а.), NaOH (ч.д.а.), $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, О-феноксibenзойную кислоту (Hprobz, Merck) использовали без дополнительной очистки, трифенилфосфиноксид (ТРРО, Aldrich), водный раствор аммиака (NH_3), ацетилацетон (Насас, ч.).

3.2 Методы анализа и аппаратура

Содержание $\text{Ln}(\text{III})$ в полученных комплексах определяли гравиметрически с последующим комплексонометрическим титрованием (точность определения $\pm 0,2\%$) [13] трилоном Б с индикатором ксиленоловым оранжевым при $\text{pH} = 5,4$ (ацетатный буфер).

Содержание углерода, водорода и азота определяли методом элементного микроанализа на С,Н,N-анализаторе кафедры органической химии Химического факультета МГУ.

Термический анализ в атмосфере азота выполняли на дериватографе NETZSCH в интервале температур 20-1000 °С (навеска 50-100 мг, скорость нагрева 10 °/мин).

Вакуумную сублимацию проводили в стеклянной ампуле, помещенной в трубчатую электропечь без градиента температур, при давлении 10^{-2} мм рт. ст. в течение 30–60 минут. Сублимат осаждался в холодной зоне ампулы.

Спектры люминесценции измеряли на люминесцентном спектрометре LS-55 (Perkin-Elmer) (источник фотовозбуждения – ксеноновая лампа с перенастраиваемой длиной волны возбуждения).

Спектры возбуждения получали при регистрации на длинах волн, соответствующих положению максимумов излучения в спектрах фотолюминесценции соединений на люминесцентном спектрометре LS-55 (Perkin-Elmer).

Спектры ПМР записывали на приборе Avance-400 фирмы Bruker (400 МГц) в диапазоне 0–16 м.д.

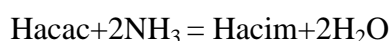
Исследование морфологии и среднеквадратичной шероховатости поверхности тонких пленок¹ комплексов тербия(III), полученных методом реакционного осаждения из газовой фазы, проводили на сканирующем зондовом микроскопе NT-MDT NTEGRA Aura (Россия, 2005) в полуконтактном режиме атомно-силовой микроскопии (АСМ) на воздухе при температуре 25-150°С.

Времена жизни возбужденного состояния для комплексов тербия(III) определяли из спектров, записанных с использованием системы EG&G (Princeton applied research), которая содержит схему усреднения с узкополосным фильтром (модель 162), включающую стробируемый интегратор (модель 164) и широкополосный предусилитель (модель 115) при возбуждении органических лигандов ($\lambda_{\text{возб.}} = 337$ нм) и регистрации $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ перехода. Для анализа кривых затухания использовали программу Origin 7.0[®] и Life-time[®].

3.3 Методики синтеза.

3.3.1 Синтез Насит

Синтез ацетилацетонимина (Насит) проводился по стандартной методике [14] в соответствии с уравнением реакции:



Состав продукта был подтвержден данными элементного анализа (Таблица 1) и ПМР спектроскопии.

¹ Выполнен асп. Д.М. Цымбаренко

Таблица 1. Данные элементного анализа Насим

	С, %	Н, %	Н, %
Рассчитано для Насим	60,6	9,10	14,14
Найдено	59,42	9,20	13,96

ПМР (δ , м. д., C_6D_6/TMC): 9,96 (с, 1H), 6,01 (с, 1H), 4,90 (с, 1H), 1,98 (с., 3H) 1,57 (с., 3H)

3.3.2 Синтез $Ln(pobz)_3(L)_2$ ($Ln = Lu, Tb$; $L = H_2O, TPPO, Насим$)

Синтез $Ln(pobz)_3 \cdot 2H_2O$ ($Ln = Lu, Tb$) проводился по стандартной методике [15] при взаимодействии водно-спиртового раствора $Ln(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$ с раствором феноксибензоата натрия, предварительно полученного нейтрализацией феноксибензойной кислоты водно-спиртовым раствором NaOH, в мольном соотношении 3:1 с последующей обработкой реакционной смеси водой:

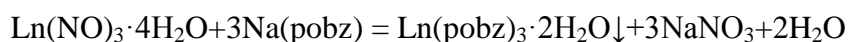
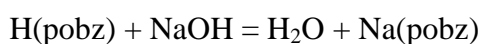


Таблица 2. Данные элементного анализа $Ln(pobz)_3 \cdot 2H_2O$ ($Ln = Tb, Lu$)

$Tb(pobz)_3 \cdot 2H_2O$	С, %	Н, %	Tb, %
рассчитано	56,12	3,72	19,1
Найдено	56,22	3,70	19,1
$Lu(pobz)_3 \cdot 2H_2O$	С, %	Н, %	Lu, %
рассчитано	55,06	3,65	20,6
Найдено	58,32	3,62	20,5

ПМР $Lu(pobz)_3 \cdot 2H_2O$ (δ , м. д., ДМСО/ТМС): 7,82 (д., 1H), 7,38 (т., 1H), 7,26 (т, 2H), 7,12 (т., 1H), 7,00 (т., 1H), 6,89 (д., 3H)

Синтез $Ln(pobz)_3(L)_2$ ($Ln = Lu, Tb$, $L = TPPO, Насим$) проводился в соответствии с уравнением реакции:



Реакционную смесь, полученную при взаимодействии $Ln(pobz)_3 \cdot 2H_2O$ и L ($L = TPPO, Насим$) в мольном соотношении 1:2 в смеси EtOH: C_6H_6 (1:1), кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. После чего избыток растворителя, а также азеотропы бензол-этиловый спирт и бензол-вода отгоняли на ротормном испарителе, остаток высушивали в вакууме при температуре 60°C.

Таблица 3. Данные элементного анализа комплексов $Ln(pobz)_3(L)_2$, $Ln = Tb, Lu$, $L = TPPO, Насим$

	С, %	Н, %	Н, %	Tb, %
--	------	------	------	-------

Рассчитано для Tb(pobz) ₃ (TPPO) ₂	66,46	4,21	-	11,7
Найдено	65,66	4,27	-	11,7
Рассчитано для Tb(pobz) ₃ (Hacim) ₂	59,16	4,73	2,81	16,0
Найдено	58,39	4,75	2,62	16,0
	C, %	H, %	N, %	Lu, %
Рассчитано для Lu(pobz) ₃ (TPPO) ₂	65,70	4,19	-	12,8
Найдено	65,73	4,35	-	12,7

ПМР Lu(pobz)₃(TPPO)₂ (δ, м. д., C₆D₆/TMC): 8,20 (д., 2H), 7,76 (т., 12H), 7,23 (с., 4H), 7,08 (м, 25H), 6,90 (м, 10H), 6,79 (д., 3H).

3.4 Термическая обработка Ln(pobz)₃(L)₂

(Ln = Lu, Tb; L = TPPO, Hacim)

Эксперименты по термической обработке Tb(pobz)₃(TPPO)₂ проводились при различном времени отжига. При этом было показано, что только после длительной обработки потеря массы достигла теоретической. При разложении разнолигандного комплекса в холодной зоне наблюдалось осаждение белого порошка (Продукт 1) и изменения состава продукта в лодочке (Продукт 2).

Таблица 4. Данные элементного анализа продуктов отжига

	C, %	H, %
Рассчитано для TPPO	77,69	5,40
Найдено для Продукта 1 (TPPO)	77,65	5,49
Рассчитано для Tb(pobz) ₃	58,65	3,38
Найдено Продукта 2	54,29	3,39
Рассчитано для Lu(pobz) ₃	57,50	3,32
Найдено для Продукта 2а	53,30	3,21

Соответствие состава Продукта 1 TPPO было подтверждено при сопоставлении его спектра ПМР со спектром TPPO:

ПМР продукта 1 (δ, м. д., C₆D₆/TMC): 7,79 (т., 6H), 7,05 (м., 9H)

ПМР TPPO (δ, м. д., C₆D₆/TMC): 7,79 (т., 6H), 7,05 (м., 9H)

Термическую обработку Lu(pobz)₃(TPPO)₂ проводили в течение 5 часов при температуре 200-220°C. При этом в лодочке образовывался Продукт 2а, состав которого был исследован методами элементного анализа (Таблица 4) и ПМР.

ПМР Продукта 2а (δ, м. д., C₆D₆/TMC): 7,75 (с., 1H), 7,60 (д., 1H), 7,42 (т., 4H), 7,29 (т, 2H), 7,16 (т, 1H), 6,87 (т., 3H).

Особенностью разложения Ln(pobz)₃(Hacim)₂ является то, что сам Hacim после удаления из РЛК разлагается на газообразные продукты, что позволяет нам проанализировать только нелетучие

продукты в лодочке. Состав продукта термической обработки $Tb(robz)_3(Насим)_2$ (Продукт 3) по данным элементного анализа (Таблица 5) соответствует $Tb(robz)_3$.

Таблица 5. Данные элементного анализа Продукта 3

	С, %	Н, %	О, %
Рассчитано для $Tb(robz)_3$	58,65	3,38	-
Найдено для Продукта 3, ($Tb(robz)_3$)	57,86	3,32	

3.5 Нанесение пленок

Тонкие пленки разнолигандных комплексов тербия $Tb(robz)_3L_2$ наносили методом центрифугирования. [16, 17] В качестве растворителя использовали смесь этилового спирта и бензола (1:1). Условия нанесения были подобраны экспериментально. Для этого варьировали концентрацию наносимого раствора (от 10 г/л до 300 г/л), скорость вращения подложки (1000, 2500 и 5000 об/мин) и режим нанесения (единовременный напуск всего объема с последующим раскручиванием подложки или постепенное накапывание во время вращения). На первом этапе работы о качестве пленок судили по их фотолюминесценции (равномерность и сплошность свечения) при облучении в свете ртутной лампы, длина волны возбуждения 302 нм.

По результатам серии экспериментов были выбраны оптимальные условия нанесения:

- объем наносимого раствора 0,2 мл,
- режим нанесения – единовременный напуск всего объема раствора на вращающуюся подложку,
- скорость вращения подложки 5000 об/мин.

В других условиях нанесения пленки получались неоднородные, с большим количеством разводов.

Пересыщенный раствор $Tb(robz)_3(Насим)_2$ с концентрацией 200 г/л был получен при медленном упаривании раствора с концентрацией 100 г/л и постепенном охлаждении до комнатной температуры. Для нанесений использовали свежеполученные растворы с этой концентрацией. При концентрации раствора 10 г/л происходило образование слишком тонких пленок, интенсивность люминесценции которой очень мала, поэтому для дальнейших экспериментов была выбрана концентрация 200 г/л. Пленки комплекса, полученные методом центрифугирования с использованием этого раствора, имеют однородную, интенсивную светимость по поверхности.

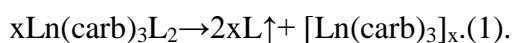
3.6 Термическая обработка пленок

Термическая обработка пленок $Tb(robz)_3(Насим)_2$ проводилась при $T=100-110^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Качество пленок характеризовали с помощью атомно-силовой микроскопии. Термообработка пленок, нанесенных из раствора с концентрацией которого 10 г/л, приводила к исчезновению

люминесценции. При термической обработке пленок, полученных из раствора с концентрацией 200 г/л, люминесценция после отжига оставалась достаточно яркой и однородной.

4 Обсуждение результатов

Для получения тонких пленок ароматических карбоксилатов РЗЭ методом осаждения из растворов использован прием разнолигандного комплексообразования, поскольку известно, что ароматические карбоксилаты можно перевести в раствор в форме РЛК с нейтральными донорными лигандами. Идея метода основана на обратимости реакции образования разнолигандных комплексов ароматических карбоксилатов. Для реализации этой идеи прежде всего необходимо (1) получить раствор и доказать, что растворение произошло за счет образования РЛК; (2) доказать, что при термообработке РЛК происходит удаление нейтрального лиганда и образуется однолигандный ароматический карбоксилат как в порошке, так и в пленке.:



В качестве объекта исследования был выбран люминесцирующий комплекс Tb(III) с феноксибензойной кислотой (Hрobz), а в качестве нейтральных лигандов были выбраны трифенилфосфиноксид (TPPO) и ацетилацетонимин (Hacim), которые существенно отличаются по своей донорной природе, по летучести и термической устойчивости. Эти характеристики нейтральных лигандов влияют на термическую устойчивость РЛК, т.е. на температуру протекания реакции (1).

4.1 Образование РЛК

При взаимодействии $\text{Tb}(\text{pobz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с лигандами TPPO и Hacim образовывались маслообразные продукты, которые удалось кристаллизовать только после упаривания реакционной смеси досуха и выдерживании в вакууме при 60 °С. В этом случае традиционные методы анализа (элементный, ИК спектроскопический) мало информативны. Для доказательства факта образования комплексов в работе был использован оригинальный подход, основанный на измерении спектров возбуждения, люминесценции и КР анализируемых продуктов. Использование именно такого спектрального подхода к идентификации продуктов позволяет анализировать не только порошки, но и тонкие пленки.

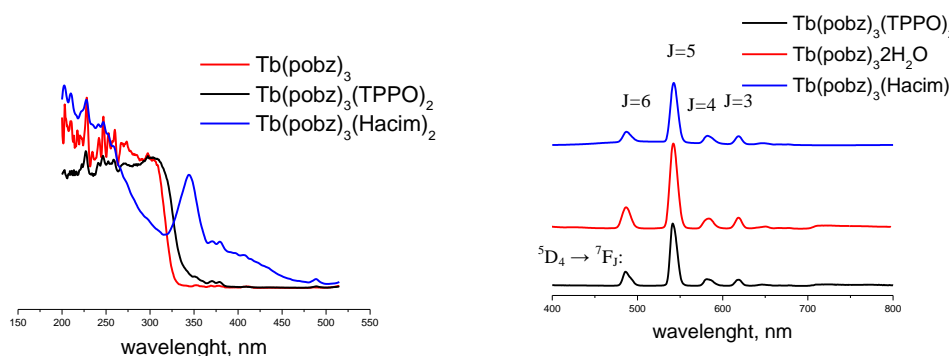


Рис. 3. Спектры возбуждения (слева) и люминесценции (справа) $\text{Tb}(\text{pobz})_3$, $\text{Tb}(\text{pobz})_3(\text{TPPO})_2$ и $\text{Tb}(\text{pobz})_3(\text{Hacim})_2$

Идея подхода состоит в том, что при образовании РЛК нейтральный лиганд L входит в координационную сферу иона тербия и участвует в процессах переноса энергии, что приводит к изменению характера спектра. Поэтому сопоставление спектров возбуждения однороднолигандных и разнолигандных комплексов дает нам информацию о вхождении лиганда в координационную сферу. Спектры возбуждения были сняты на длине волны, соответствующей максимуму люминесценции тербия (545 нм). На Рис.4 видно, что в спектре РЛК Tb(pobz)₃(TPPO)₂ граница возбуждения смещается вправо, что свидетельствует о дополнительной передаче энергии на центральный ион РЗЭ, а в спектре комплекса Tb(pobz)₃(Hacim)₂ появляется дополнительный широкий интенсивный пик в области 330 – 360 нм. В спектрах люминесценции РЛК обнаружены только полосы, соответствующие переходам иона Tb³⁺ (Рис. 4), что также свидетельствует о полном переносе энергии с органической части на центральный ион. Положение максимумов люминесценции во всех полученных спектрах одинаково, поскольку для комплексов тербия оно не зависит от координационного окружения. В Таблице 6 показано, что практически не меняется и соотношение интегральных интенсивностей этих полос. Однако время жизни возбужденного состояния (τ, мс) сильно зависит от координационного окружения РЗЭ. Так, при переходе от Tb(pobz)₃ к РЛК величины τ уменьшаются.

Таблица 6. Времена жизни возбужденного состояния и соотношение интегральных интенсивностей для КС тербия

	Соотношение интегральных интенсивностей переходов					Время жизни возбужденного состояния, мс
	⁵ D ₄ → ⁷ F ₆	⁵ D ₄ → ⁷ F ₅	⁵ D ₄ → ⁷ F ₄	⁵ D ₄ → ⁷ F ₃	⁵ D ₄ → ⁷ F _{2,1,0}	
Tb(pobz) ₃	0,27	1,00	0,11	0,09	0,015	2,9
Tb(pobz) ₃ (TPPO) ₂	0,23	1,00	0,13	0,09	0,027	1,1
Продукт 2	0,25	1,00	0,10	0,09	0,011	1,6
Tb(pobz) ₃ (Hacim) ₂	0,21	1,00	0,13	0,10	0,031	1,8
Продукт 3	0,25	1,00	0,14	0,10	0,030	2,8

Дополнительным доказательством образования РЛК Tb(pobz)₃(TPPO)₂ служит спектр КР. Сопоставление спектров было проведено в области 500-800 см⁻¹, где не перекрываются колебательные полосы 789 см⁻¹ и 771 см⁻¹ (pobz⁻) и 655 см⁻¹ и 625 см⁻¹ (TPPO), которые были найдены в спектрах гидрата и разнолигандного комплекса феноксибензоата тербия (Рис. 4). В спектре РЛК присутствуют обе группы колебаний. Смещение пиков TPPO по отношению к некоординированному лиганду доказывает образование разнолигандного комплекса, а не смеси Tb(pobz)₃ и TPPO.

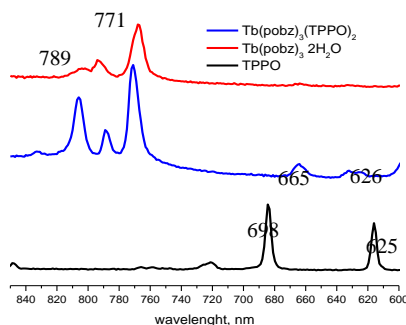


Рис. 4. Спектр КР для $Tb(pobz)_3$ и $Tb(pobz)_3(TPPO)_2$ в области 600-800 нм

Таким образом, совокупность данных спектров возбуждения, люминесценции и КР можно использовать для установления факта образования разнолигандных комплексов.

4.2 Продукты термообработки РЛК $Ln(pobz)_3(L)_2$

(Ln = Lu, Tb; L = TPPO, Hacim)

Для определения условий протекания реакции (1) $xLn(carb)_3L_2 \rightarrow 2xL\uparrow + [Ln(carb)_3]_x$ был выполнен термический анализ в атмосфере аргона TPPO, Hacim и полученных РЛК (Рис. 5).

Температура начала испарения TPPO – 180°C, а Hacim – 100°C. Температуры начала потери массы комплексов $Tb(pobz)_3(TPPO)_2$ и $Tb(pobz)_3(Hacim)_2$ составили 200°C и 110°C, что, по-видимому, соответствует отщеплению TPPO и Hacim. Именно эти температуры были выбраны для термообработки РЛК, т.е. для реализации реакции (1).

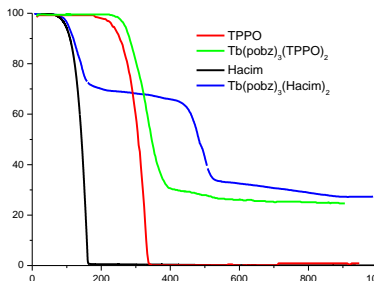


Рис. 5. Данные термического анализа нейтральных лигандов и РЛК

Для анализа продуктов термообработки были использованы элементный микроанализ (Табл 4, 5), ПМР, спектры возбуждения, люминесценции и КР.

После термической обработки $Tb(pobz)_3(TPPO)_2$ были получены два продукта. Состав Продукта 1, который сублимировался на стенках стеклянной трубки, по данным элементного анализа (Табл. 4), ПМР и КР-спектроскопии соответствовал TPPO (Рис.6)

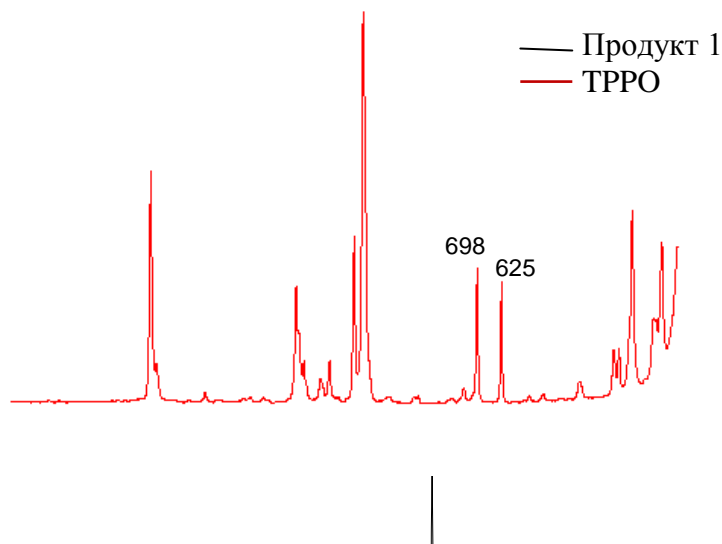


Рис. 6. Спектры КР Продукта 1 и TPPO

В спектрах возбуждения $Tb(pobz)_3$, $Tb(pobz)_3(TPPO)_2$ и Продукта 2 (Рис.7) видно, что край полосы возбуждения в случае с отожденным веществом сдвигается влево, что говорит о том, что TPPO выходит из структуры карбоксилата.

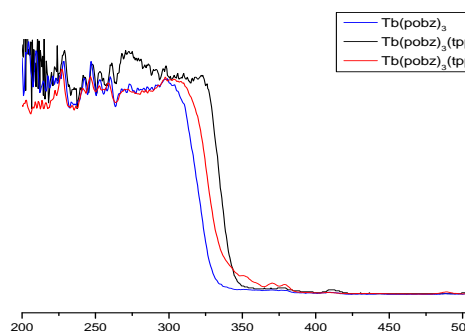


Рис. 7. Спектры возбуждения $Tb(pobz)_3$, $Tb(pobz)_3(TPPO)_2$ и Продукта 2

Данные КР спектроскопии Продукта 2 показали наличие только колебаний $O-C_6H_5$ и отсутствие колебаний $P-C_6H_5$, что свидетельствует об удалении TPPO из координационной сферы. Кроме того, характер спектров (низкое соотношение уровней сигнал/шум) говорит об аморфном состоянии продукта.

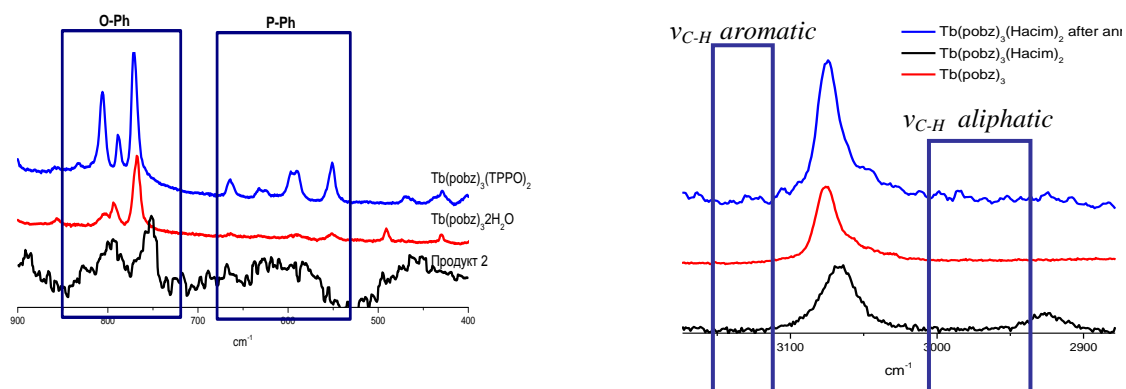
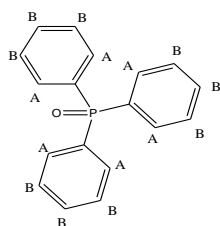
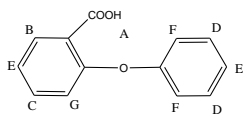


Рис. 8. Спектры КР для $Tb(pobz)_3 \cdot 2H_2O$, $Tb(pobz)_3(TPPO)_2$ и $Tb(pobz)_3(Hacim)_2$

Анализ фотофизических характеристик продукта говорит о том, что характер люминесценции полученного вещества отличается от люминесценции самого феноксибензоата.

Так, время жизни продукта (1,6 мс) меньше, чем безводного Tb(pobz)₃ (2,9 мс). По-видимому, это связано с деструктурированием, вызванным тем, что отрыв лиганда, происходящий при 200°C, сопряжен с перестройкой каркаса карбоксилата, то есть продукт термообработки Tb(pobz)₃(TPPO)₂ отличается по времени жизни и по составу (Таблица 4) от Tb(pobz)₃. Таким образом, температура отрыва TPPO – 200 °С – слишком велика для получения методом MLCFD пленок Tb(pobz)₃. То есть, термолиз этого комплекса нельзя описать уравнением (1).



Для исследования структурных изменений, произошедших при отжиге разнолигандного комплекса с TPPO, наиболее информативным анализом является спектроскопия ПМР. Однако в случае комплексов тербий этот метод непригоден, потому что тербий дает значительные сдвиги сигналов в спектре, что помешают исследованию комплексообразования. Поэтому для исследования продукта отожженного комплекса методом ПМР был синтезирован и отожжен при T=200°C в течение 7 часов комплекс Lu(pobz)₃(TPPO)₂.

В спектрах ПМР видно, что при переходе от кислоты Hрobz к координационным соединениям лютеция происходит сдвиг сигналов протонов. Протоны кислоты E при 7.19 м.д. в Lu(pobz)₃ разделяются (7,00 м.д. и 7,12 м.д., соответственно), а протоны F (7,06 м.д.) и G (6, 88 м.д.) сливаются при 6,89 м.д. При переходе к координационным соединениям с TPPO появляются сигналы, характерные для TPPO, в области 7,79 м.д. (триплет, протоны A) и широкий мультиплет в области 6,75-7,20 м.д. (протоны B). Наложение этого мультиплета на сигналы протонов феноксибензоата с одной стороны затрудняет анализ спектра ПМР, а с другой стороны по их исчезновению можно судить о выходе TPPO из структуры. На спектре ПМР отожженного комплекса Lu(pobz)₃(TPPO)₂ видно отсутствие сигналов протонов, принадлежащих нейтральному лиганду, как при 7,79 м.д., так и в области 6,75-7,20 м.д., при этом проявляются все сигналы протонов феноксибензоата лютеция. Однако в области 7,50-7,65 м.д. появились новые сигналы, которые по-видимому относятся к продукту деструктурирования феноксибензоата лютеция.

Термообработка Tb(pobz)₃(Насим)₂ приводит к образованию Tb(pobz)₃, о чем свидетельствует совпадение времен жизни этих соединений. Состав продукта, получившегося после отжига, соответствует составу Tb(pobz)₃ по данным ПМР и элементного анализа (Табл. 5). Кроме того, спектры возбуждения показывают, что после отжига, пик, соответствующий возбуждению Насим, исчезает (Рис. 9), а анализ кинетики люминесценции показал, что получаемое после отжига вещество соответствует Tb(pobz)₃, так как время жизни полученного вещества совпало со временем жизни феноксибензоата (Табл. 6).

4.3 Нанесение и термическая обработка пленок

Следующим этапом работы было нанесение пленок РЛК на подложку стекло/ITO. Для получения пленок Tb(pobz)₃ наносили пленки Tb(pobz)₃(Насим)₂, которые затем отжигали в

выбранном режиме $T=100-110^{\circ}\text{C}$. На спектре возбуждения (Рис. 9 (справа)) зафиксировано смещение границ при переходе к пленкам, что говорит о координации лиганда и центрального атома тербия, что, возможно, связано с изменением упаковки молекул в пленке относительно порошка.

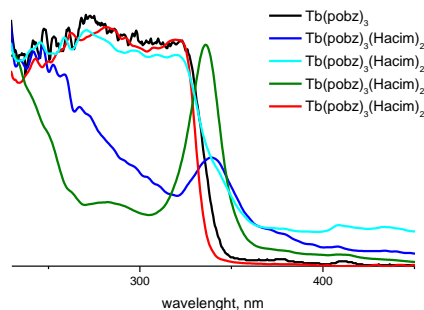


Рис. 9. Спектры возбуждения $\text{Tb}(\text{pobz})_3(\text{Hacim})_2$ в виде порошка и пленки до и после отжига и $\text{Tb}(\text{pobz})_3$

При этом, как и в случае с порошком, в спектре возбуждения пик, характерный для Hacim исчезает при термической обработке, что говорит о том, что Hacim выходит из структуры. Это подтверждает совпадение времени жизни продукта в пленке со временем жизни $\text{Tb}(\text{pobz})_3$ (2,9 мс). На скане АСМ пленки $\text{Tb}(\text{pobz})_3(\text{Hacim})_2$ видно, что на пленке, нанесенной из раствора концентрацией 200 г/л, появляются дырки, что, по всей видимости, связано с высокой вязкостью раствора, которая приводит к неравномерному удалению растворителя, что и приводит к необходимости снижения концентрации раствора. Средний размер и глубина дыр составляют 100 нм и 10 нм соответственно. Средняя плотность дыр составляет 26 шт/мкм². Среднеквадратичная шероховатость, рассчитанная по скану 10×10 мкм², составляет 9,9 нм.

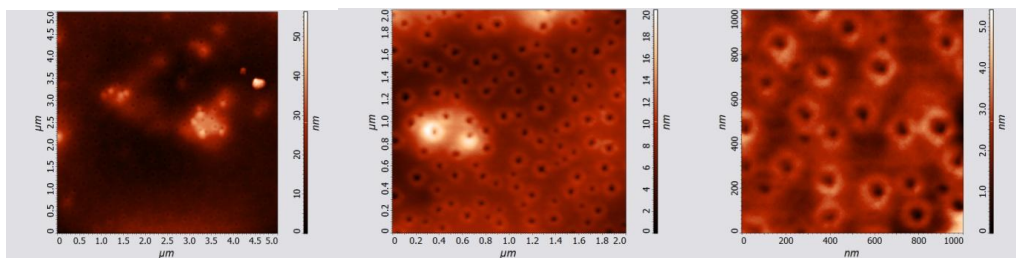


Рис. 10. Скан АСМ неотожженного $\text{Tb}(\text{pobz})_3(\text{Hacim})_2$, размер сканов 5x5 мкм, 2x2 мкм, 1x1 мкм

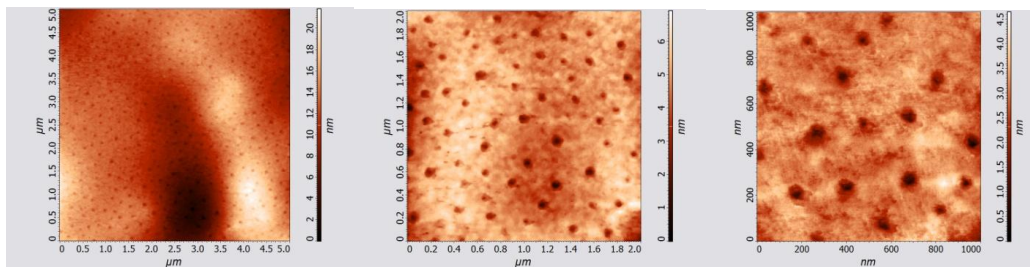


Рис. 11. Скан АСМ отожженного $\text{Tb}(\text{pobz})_3(\text{Hacim})_2$, размер сканов 5x5 мкм, 2x2 мкм, 1x1 мкм.

После пятичасового отжига пленки при температуре 100-110^oC наблюдается зарастивание дыр, связанное с диффузией в пленке в ходе разложения РЛК, и сглаживание поверхности, подобно

тому, как это наблюдалось в [18]. При этом ширина и глубина дыр сокращается до 50 нм и 3 нм соответственно, а средняя плотность дыр уменьшается до 15 шт/мкм². Среднеквадратичная шероховатость пленки после отжига уменьшилась почти вдвое и составила 4,8 нм.

5 Выводы

- Предложен новый подход к нанесению тонких пленок Ln(Carb)₃ через образование-разложение разнолигандного комплекса
- Синтезированы и охарактеризованы Tb(robz)₃(TPPO)₂ и Tb(robz)₃(Hacim)₂
- Удаление TPPO из Tb(robz)₃(TPPO)₂ приводит к структурной перестройке и изменению фотофизических характеристик Tb(robz)₃
- Удаление Hacim из Tb(robz)₃(Hacim)₂ не меняет фотофизических характеристик Tb(robz)₃
- Оптимальная концентрация раствора для нанесения пленок лежит в диапазоне от 10 до 200 г/л. Термическая обработка нанесенных пленок способствует сглаживанию поверхности и зарастиванию дыр.

6 Список литературы

1. Svetlana V. Eliseeva and Jean-Claude G. Bünzli// *Chem. Soc. Rev.*, **39**, (2010), 189–227
2. C. Tang, S Vanslyke// *Appl. Phys. Lett.*, **51** (1987) 913
3. A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe// *Chem. Mater.*, **16** (2004) 4556-4573
4. N. Kuzmina, S. Eliseeva// *J. Inorg. Chem.*, **51** (2006) 80
5. E. Baranoff, H. J. Bolink et al.//*Dalton Trans.*, **39** (2010), 8914–8918
6. S. Weissman// *J. Chem. Phys.*, **10** (1942) 214
7. J. Kido, Y. Okamoto//*Chem. Rev.* **102** (2002) 2357
8. Yan, H. Zhang, S. Wang, J. Ni//*J. of Photochem. and Photobiology A: Chem.* **116** (1998) 209
9. М. Каткова, А. Витухновский, М. Бочкарев// *Усп. хим.* **12** (2005) 1193
10. P. Mahata, K. V. Ramya, S. Natarajan // *Dalton Trans.*, **36** (2007), 4017–4026
11. B. Li, D. G. Ma et al. / *Thin Solid Films* **325** (1998) 259–263
12. L. Zhang, B. Li et al. / *Journal of Lumenescence* **128** (2008) 620-624
13. Р.Пршибил. Комплексоны в химическом анализе. М. Мир. (1995) 187 с.
14. P.J. McCarthy, R.J. Herey et al.// *J. Amer. Chem. Soc.* **77** (1955) 5820-5824
15. I. Gmelin, Handbook of Inorganic Chemistry. Berlin-Heidelberg-N.-Y.-Tokyo. **39, D5** (1984) 95
16. A. Emslie, F. Bonner, L. Peck// *J. Appl. Phys.*, **29** (1958) 858
17. D. Meyerhofer// *J. Appl. Phys.*, **49** (1978) 399
18. E. Betzing et al.// *Biophys. J.* **49** (1986) 269-279

7 Приложения (Сведения об успеваемости автора)

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ЗАЧЕТНАЯ КНИЖКА № 9090001

Фамилия, имя, отчество Калинина Анна Сергеевна
 Факультет Физико-математический
 Специальность Химия, физика и механика
 Поступил _____, переведен _____ на _____ курс из _____

Поступил _____
 Декан факультета ЧЗ
 (дата выдачи зачетной книжки)

1

Заведующий
ЧЗ



1-й семестр 20 09-10 учебного года ПЕРВЫЙ

Курс Калинина Анна Сергеевна
(Фамилия, имя, отчество студента)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ КУРС						
№ п/п	Наименование дисциплин	Кол. час.	Фамилия профессора или доцента	Экзаменац. отметки	Дата сдачи экзамена	Подпись экзаменатора
1	Курс химии		Михайлов	2,0	11.10.09	Михайлов
2	Аналитическая химия		Андреев	2,0	8.11.09	Андреев
3	Математический анализ		Михайлов	2,0	13.11.09	Михайлов
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10	допуск					ЧЗ

Декан

2

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ						
№ п/п	Наименование дисциплин	Кол. час.	Фамилия преподавателя	Отметки о зачете	Дата сдачи зачета	Подпись преподавателя
1	Процессы в РВ		Михайлов	зачет	23.10.09	Михайлов
2	Материалы		Козлов	зачет (S)	23.10.09	Козлов
4	Процессы в РВ		Михайлов	зачет	23.10.09	Михайлов
3	Процессы в РВ		Михайлов	зачет	24.10.09	Михайлов
5	Математический анализ		Михайлов	зачет	24.10.09	Михайлов
6						
7	Аналитическая химия		Михайлов	зачет	28.12.09	Михайлов
8	Курс химии		Михайлов	зачет	19.12.09	Михайлов
9	Математический анализ		Михайлов	зачет	27.11.09	Михайлов
10						

факультета ЧЗ

3

ЧЗ



2-й семестр 20 09 / 2010 учебного года

ПЕРВЫЙ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ КУРС

№ п/п	Наименование дисциплины	Кол. час.	Фамилия профессора или доцента	Экзаменационные отметки	Дата сдачи экзамена	Подпись экзаменатора
1	Английский язык		Бочков	отлично	01.06.10	Л.К.
2	и терминология					
4	История России		Майков	хорошо	02.06.10	М.С.
3	История Англии		Майков	хорошо	10.06.10	М.С.
5						
6						
7						
8						
9						
10						

Студент Колесникова А.С. переведен на 2-й курс

4

КУРС

Колесникова Анна Сергеевна
(Фамилия, имя, отчество студента)

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ

№ п/п	Наименование дисциплины	Кол. час.	Фамилия преподавателя	Отметки о зачете	Дата сдачи зачета	Подпись преподавателя
1	История России		Буданов	хорошо	19.05.10	Л.К.
2	История Англии		Буданов	хорошо	20.05.10	Л.К.
4	История России		Буданов	хорошо	27.05.10	Л.К.
3	История Англии		Буданов	хорошо	28.05.10	Л.К.
5	История Англии		Буданов	хорошо	26.05.10	Л.К.
6	История Англии		Буданов	хорошо	26.05.10	Л.К.
7	История Англии		Буданов	хорошо	28.05.10	Л.К.
8	История Англии		Буданов	хорошо	31.05.10	Л.К.
9	История Англии		Буданов	хорошо	31.05.10	Л.К.
10	История Англии		Буданов	хорошо	06.06.10	Л.К.

Декан факультета

5

