

*Методическая разработка по задаче спецпрактикума
кафедры неорганической химии Химического факультета и ФНМ
МГУ имени М.В. Ломоносова*

**Получение тонких пленок нелетучих ароматических
карбоксилатов РЗЭ(III)**

Составители: к.х.н. Уточникова В.В.
д.х.н., проф. Кузьмина Н.П.



Москва, 2014

Рекомендовано Методической комиссией
Химического факультета и
Факультета наук о материалах МГУ
в качестве учебного пособия
для студентов старших курсов в 2013 г

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	5
ОСОБЕННОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ [1-3].....	5
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТОВ РЗЭ [4].....	8
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ [5-6].....	10
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ.....	15
ПЛАН-СХЕМА РАБОТЫ:.....	16
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	18
СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ.....	18
<i>Синтез ароматических карбоксилатов РЗЭ $Ln(Carb)_3(H_2O)_n$</i>	18
<i>Синтез разнолигандных комплексов ароматических карбоксилатов РЗЭ $Ln(Carb)_3(Q)_n(H_2O)_y$</i>	18
ХАРАКТЕРИСТИКА ПРЕКУРСОРОВ.....	19
<i>Определение содержания С, Н, N, S</i>	19
<i>Определение содержания лантанида</i>	19
<i>ИК спектроскопический анализ</i>	20
<i>Термический анализ</i>	21
<i>Нанесение тонких пленок РЛК методом spin-coating</i>	22
<i>Эксперименты по термической обработке порошков и пленок РЛК ароматических карбоксилатов РЗЭ(III)</i>	22
<i>Характеристика качества поверхности пленки</i>	22
<i>Люминесцентная спектроскопия полученных пленок и порошков</i>	22
ТРЕБОВАНИЯ К СОСТАВЛЕНИЮ ОТЧЁТА	24
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	24
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	25

Введение

Практически все трехзарядные ионы лантанидов обладают люминесценцией в УФ, видимом или ближнем ИК диапазоне, что обусловлено наличием заполненных f-орбиталей, переходы между которыми и лежат в соответствующих областях спектра. Однако собственное поглощение ионов РЗЭ мало, и эффективность люминесценции может быть увеличена за счет эффекта антенны, в качестве которой может выступать, например, органический лиганд в координационных соединениях. Это открывает множество применений для комплексов РЗЭ, наиболее интересным из которых являются тонкопленочные материалы, например, для создания электролюминесцентных (ЭЛ) материалов. Для этого комплекс должен обладать не только высоким квантовым выходом люминесценции, но и химической, термической и оптической стабильностью, а также способностью к образованию аморфных пленочных покрытий. В то же время большинство комплексов Eu(III) и Tb(III), обладающих высоким квантовым выходом люминесценции, недостаточно стабильны. Исключением являются ароматические карбоксилаты РЗЭ, которые нелетучи и нерастворимы, поэтому получение пленок этих комплексов затруднительно.

Один из способов решения этой проблемы заключается в превращении нерастворимого ароматического карбоксилата в растворимый разнолигандный комплекс (соединение-прекурсор), тонкую пленку которого наносят на подложку из раствора и которое при термической обработке пленки превращается в исходный ароматический карбоксилат. При этом образование ароматического карбоксилата протекает непосредственно в тонкой пленке при разложении прекурсора.

Эта задача спецпрактикума имеет своей целью познакомить с особенностями синтеза и люминесценции карбоксилатов РЗЭ(III), а также с методом получения тонких пленок нелетучих комплексов в результате нанесения тонких пленок их разнолигандных комплексов с последующим их превращением исходного карбоксилата.

Теоретическая часть

Особенности фотолюминесценции соединений лантанидов [1-3]

Электронное строение лантанидов (14 элементов от Ce до Lu, в которых заполняется f-оболочка) кратко можно описать как $[\text{Xe}]6s^25d^14f^1$ (Ce) \rightarrow $[\text{Xe}]6s^25d^14f^{14}$ (Lu). Возбужденные состояния ионов лантанидов, связанные с различным расположением f-электронов на f-орбиталях, показаны на диаграмме Дике (Рис. 1). В несферическом поле, таком, как поле лигандов или кристаллическая решетка, из-за сильного экранирования f-орбитали иона РЗЭ практически не изменяются. Поэтому лантаниды обычно ведут себя как классические сферические ионы с преимущественно электростатическим типом связи, расщепление кристаллическим полем минимально, а положение максимумов в их спектрах люминесценции практически не меняется.

По способности к люминесценции ионы РЗЭ(III) делят на группы:

1. люминесценция ионов Ce^{3+} и Gd^{3+} проявляется в ближнем УФ диапазоне,
2. люминесценция лантанидов середины ряда (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}) происходит в видимой области,
3. люминесценция лантанидов начала и конца ряда (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}) происходит в ближней ИК области,
4. La^{3+} и Lu^{3+} не имеют f-f переходов, поскольку у них полностью не заполнена или полностью заполнена f-оболочка.

В соответствии с правилами отбора f-f переходы запрещены, поэтому у ионов лантанидов очень высокие времена жизни возбужденного состояния - от десятых долей до десятков миллисекунд, и низкие значения коэффициентов молярной экстинкции ($<10^{-1} \text{ M}\cdot\text{cm}^{-1}$). Последнее приводит к низкой интенсивности поглощения, и, соответственно, люминесценции ионов лантанидов даже в случае высоких квантовых выходов. Введение органических лигандов в координационную сферу ионов РЗЭ, т.е.

образование координационных соединений (КС), позволяет значительно повысить интенсивность люминесценции.

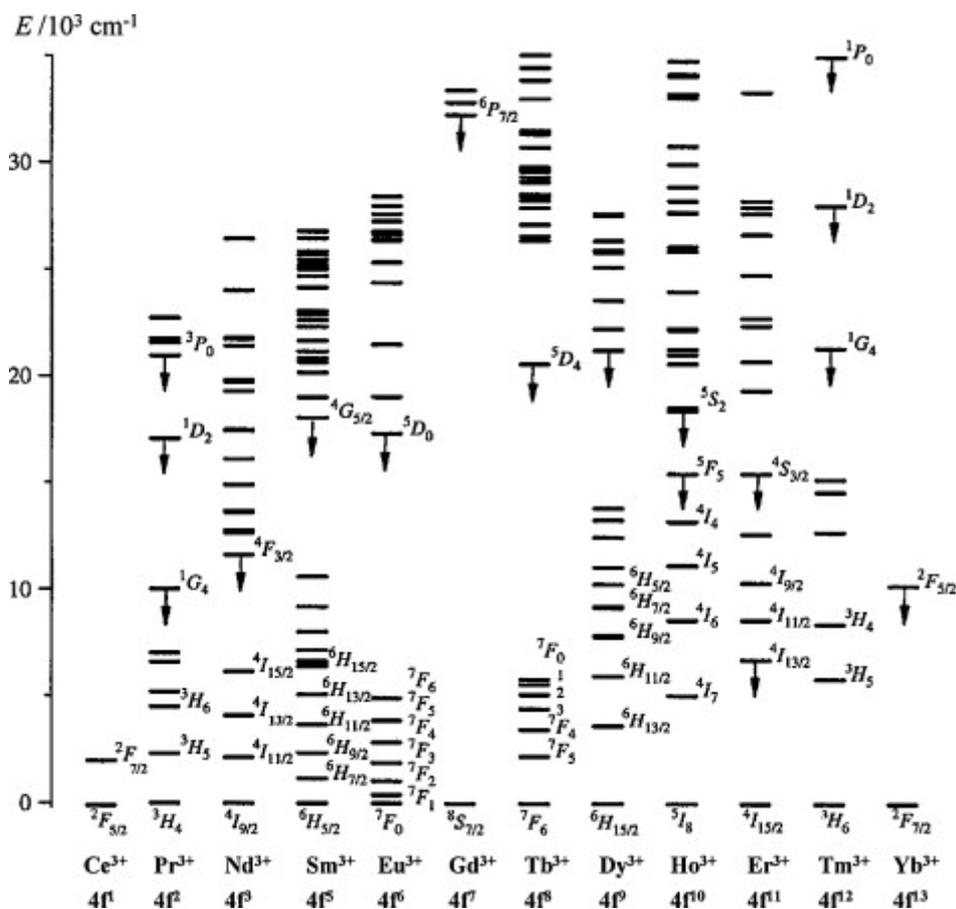


Рис. 1. Классическая диаграмма Дике

Увеличение интенсивности люминесценции ионов лантанидов при образовании КС с органическими лигандами было обнаружено Вайсманом в 1942 году и получило название «антенна-эффект». Суть этого эффекта понятна из диаграммы Яблонского, показывающей механизм люминесценции КС РЗЭ (Рис. 2).

При поглощении кванта света молекула органического лиганда переходит в возбужденное синглетное состояние и затем попадает в наинизшее возбужденное синглетное состояние S_1 . Из состояния S_1 часть молекул лиганда может перейти в одно из триплетных состояний T с большей продолжительностью жизни, а с триплетного уровня возбуждение может быть перенесено на центральный ион РЗЭ(III). Перенос энергии с триплетного уровня лиганда на соответствующей по энергии 4f-уровень иона РЗЭ(III) является специфической особенностью комплексов РЗЭ(III) с

органическими лигандами. При поглощении энергии, переданной с триплетного уровня органического лиганда, ион РЗЭ(III) переходит в возбужденное состояние и может претерпеть излучательный переход, приводящий к образованию характеристической линии излучения иона (ионная фосфоресценция).

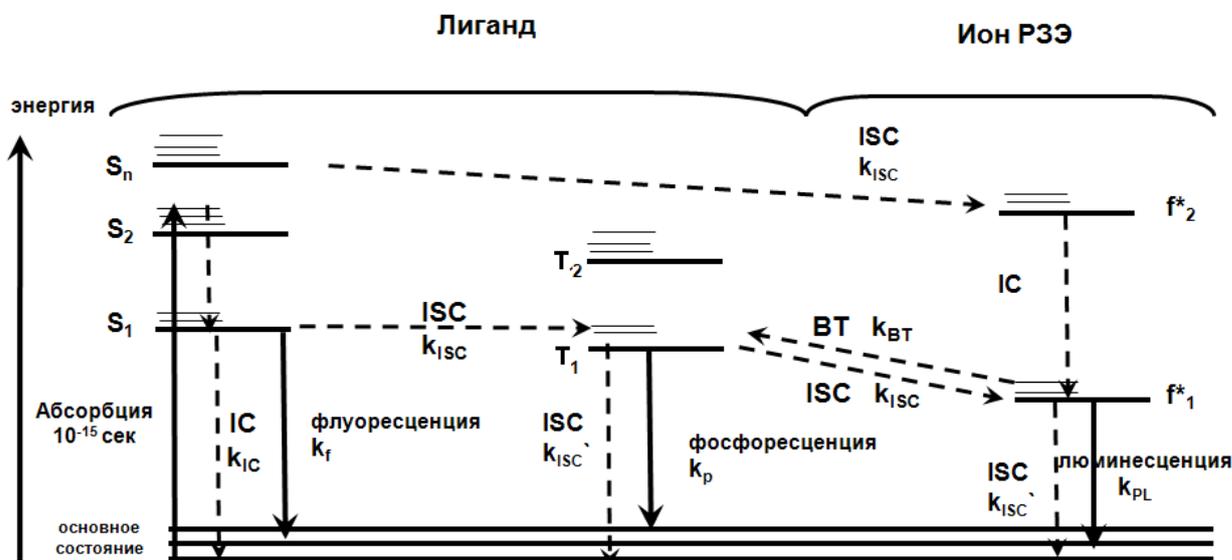


Рис. 2 Диаграмма Яблонского для КС РЗЭ. IC – внутренняя конверсия, ISC – внутрисистемный перенос, BT – обратный перенос; k – константа скорости; f* – возбужденное состояния иона РЗЭ

Интенсивность люминесценции ионов лантанидов в комплексных соединениях определяется, с одной стороны, процессами передачи энергии с триплетного состояния лиганда на резонансный уровень иона лантанида, с другой – процессами безызлучательной дезактивации возбужденных синглетных, триплетных уровней лиганда и излучательных – иона лантанида, обусловленных природой лиганда, влиянием растворителя и температуры. При выборе подходящей пары лантанид – лиганд должны быть приняты во внимание два важных фактора:

1. Энергия резонансного уровня должна быть близкой, но несколько ниже, чем энергия триплетного уровня, чтобы вероятность перехода с триплетного уровня лиганда на резонансный уровень РЗЭ(III) была высока (экспериментальная оценка: 2500-3500 см⁻¹ для Eu(III) и 2500-4000 см⁻¹ для Tb(III));

2. Вероятность безызлучательной дезактивации резонансного уровня должна быть мала по сравнению с вероятностью излучательного перехода.

На сегодняшний день получены люминесцирующие КС всех лантанидов, потенциально способных к люминесценции, хотя интенсивность люминесценции комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} заметно выше, чем у комплексов других РЗЭ. Это связано с большей разностью между энергиями первых возбужденных и ближайших ниже расположенных уровней, в связи с чем меньше сказывается безызлучательная дезактивация возбужденного состояния ионов.

Основные классы лигандов, используемые для получения комплексов РЗЭ (III) с высоким квантовым выходом фотолюминесценции:

- ✓ β -дикетонаты
- ✓ карбоксилаты
- ✓ пиразолонаты
- ✓ макроциклические лиганды
- ✓ поданды.

Особенности строения ароматических карбоксилатов РЗЭ [4]

Одними из наиболее эффективных сенсibilизаторов люминесценции иона тербия являются анионы ароматических карбоновых кислот. Так, в работе показано, что квантовый выход люминесценции бензоата тербия составляет 100%. Рассмотрим строение и фотолюминесцентные свойства ароматических карбоксилатов РЗЭ. Трехзарядные катионы РЗЭ(III) являются слабыми комплексообразователями, что обусловлено 8-электронной конфигурацией и большими ионными радиусами ($r(\text{La}^{3+})=1.06 \text{ \AA}$, $r(\text{Lu}^{3+})=0.88 \text{ \AA}$). Почти у всех лантанидов основной и практически единственной степенью окисления является +3. Исключением является степень окисления +4 в случае церия и тербия, потеря четвертого электрона в случае которых приводит к незаполненной или полузаполненной f-электронной оболочке, и

степень окисления +2 европия, при которой его f-оболочка наполовину заполнена. Спецификой КС РЗЭ(III) является преимущественно ионный характер связи между ионом РЗЭ и лигандом. Следствием ионной природы является то, что геометрия комплексов в основном определяется стерическими факторами.

Это приводит к тому, что координационные числа РЗЭ велики (8-12). РЗЭ выгодно образовывать КС с заряженными лигандами, а хелатирование способствует стабильности комплексов. Для лигандов средней дентатности насыщение координационной сферы РЗЭ возможно за счет проявления мостиковых функций, что приводит к олигомерному или полимерному строению, или за счет координации ионом РЗЭ дополнительных нейтральных лигандов, в том числе молекул растворителя.

Ароматические карбоксилаты РЗЭ $\text{Ln}(\text{Carb})_3$ (HCarb – ароматические карбоновые кислоты) обычно кристаллизуются в виде димеров, олигомеров или полимеров. Основными факторами, которые определяют тип координации карбоксильной группы, являются следующие:

1. природа металла (электронное строение и радиус атома);
2. природа основного лиганда (структурные и электронные эффекты);
3. природа дополнительных лигандов.

По результатам данных рентгеноструктурного анализа карбоксилатов стало возможным выделить восемь способов координации лиганда:

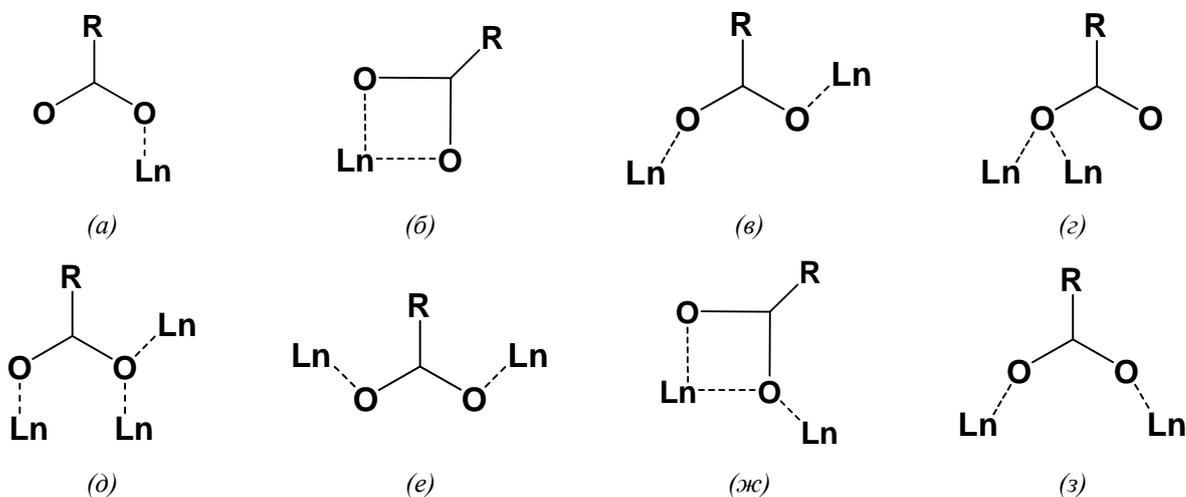


Рис. 3 Типы координации карбоксилат-анионов: (а) η^1 , (б) η^2 , (в) $\mu^2: \eta^1-\eta^1 Z-E$, (г) $\mu^2: \eta^1-\eta^1 (O,O)$, (д) $\mu^3: \eta^1-\eta^1-\eta^1 (O, O, O')$, (е) $\mu^2: \eta^1-\eta^1 E-E$, (ж) $\mu^2: \eta^1-\eta^2$, (з) $\mu^2: \eta^1-\eta^1 Z-Z (O,O')$. Типы в), е) и з) отличаются хиральностью.

В соединениях с монокарбоновыми кислотами лиганды чаще всего координированы одним из способов (б), (ж) или (з), полимерные структуры обычно содержат несколько разных типов мостиковых групп. Однороднолигандные трискарбоксилаты кристаллизуются в полимерные структуры.

Полимеризация ароматических карбоксилатов может способствовать образованию их сплошных аморфных пленок. Это, несомненно, является преимуществом при использовании карбоксилатов РЗЭ в качестве тонкопленочных материалов. Кроме того, именно полимерное строение, по-видимому, является причиной чрезвычайно высокой для КС РЗЭ термической (до 300-500°C) и УФ стабильности этих соединений, что является важным требованием для оптоэлектронных материалов.

Разрушение полимерных структур $[Ln(Carb)_3]_\infty$ возможно при насыщении координационной сферы центрального иона РЗЭ путем координации дополнительных лигандов, чаще всего нейтральных, например, о-фенантролина. Так, комплекс самария (III) с бензойной кислотой и о-фенантролином $[Sm_2(C_6H_5COO)_6(Phen)_2]$ построен из молекул, содержащих в своем составе два атома самария, при этом карбоксильная группа $C_6H_5COO^-$ выполняет бидентатно-циклическую (η^2), бидентатно-мостиковую ($\mu^2: \eta^1-\eta^1$) и троевязная мостиково-циклическую ($\mu^3: \eta^1-\eta^1-\eta^1$) функции.

Методы получения пленок электролюминесцентных материалов [5-6]

Одним из основных применений люминесцирующих соединений сегодня является электролюминесценция, а именно использование люминесцирующих соединений как активных слоев органических светоизлучающих диодов (organic light-emitting diode, OLED). Современное электролюминесцентное устройство представляет собой многослойную гетероструктуру, состоящую из ряда органических слоев, заключенных

между катодом и анодом, в которой происходит преобразование электрической энергии в световую в результате рекомбинации электронов и дырок, инжектированных из электродов в эмиссионный слой (Рис. 4).

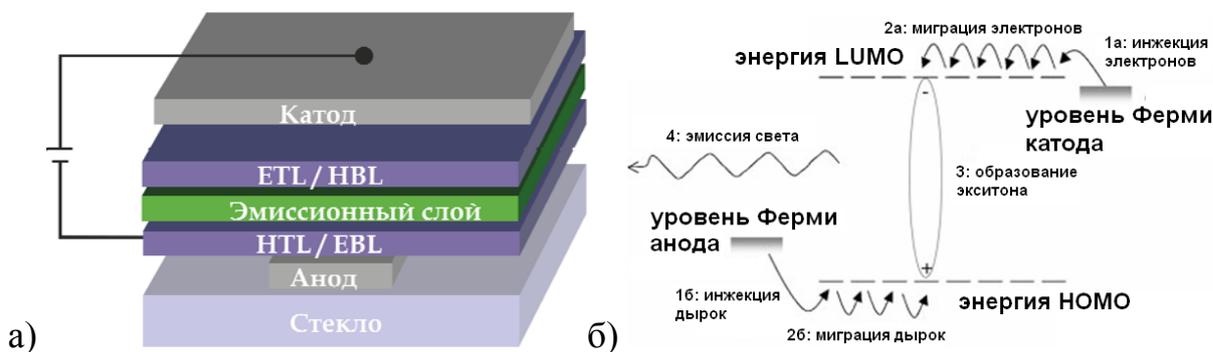


Рис. 4 а) Схема и б) электронная структура OLED

Несомненно, самым важным компонентом OLED является электролюминесцентный материал. Этот материал должен обладать высоким квантовым выходом фотолуминесценции, а кроме того удовлетворять следующим требованиям:

1. химическая и термическая стабильность ($>300\text{ }^{\circ}\text{C}$);
2. электронная и дырочная проводимость ($>10^4\text{ См/см}$);
3. способность к образованию однородных непрерывных аморфных пленок с низкой шероховатостью ($\sim 5\text{ нм}$).

Последнее требование очень важно, поскольку в случае сильно шероховатых, неоднородных пленок возникает локальный перегрев вещества и его разрушение в режиме работы устройства.

Среди основных методов осаждения пленок органических люминесцирующих материалов можно выделить следующие:

1. Физическое осаждение из газовой фазы (Physical Vapor Deposition, PVD)
2. Нанесение раствора вещества подложку с последующим высушиванием; наиболее распространенными вариантами этого метода является нанесение на вращающуюся подложку (spin-coating) и нанесение на движущуюся подложку (dip-coating).

Выбор условий осаждения зачастую происходит методом "проб и ошибок", поскольку использование методов математического моделирования эксперимента, позволяющего установить зависимости между параметрами эксперимента и свойствами получаемых пленок довольно сложно.

Физическое осаждение из газовой фазы (PVD) используется для нанесения пленок летучих веществ, то есть способных при определенной температуре и давлении переходить из твердой в газовую фазу. Примеры таких соединений имеются как среди органических, так и среди металл-органических и координационных соединений – PBD (2-(4-бифенил)-5-(4-третбутилфенил)-1,3,4-оксадиазол), AlQ₃ (HQ – 8-оксихинолин), Ir(ppy)₂(acac) (ppy - 2-фенилпиридин, Асас - ацетилацетон), КС РЗЭ(III). Нанесение из газовой фазы обычно проводится в вакуумной камере (10^{-2} – 10^{-6} мм рт.ст.), в которой при нагревании происходит перенос вещества из испарителя на более холодную подложку. В таких установках обычно присутствует контроллер толщины, представляющий собой кварцевый монокристаллический резонатор. Преимуществами этого метода являются возможность контролировать толщину пленки и добиваться высокой однородности гладкости покрытия, что сделало метод PVD широко используемым в промышленных установках для создания OLED. В то же время недостатком этого метода, в частности в применении к созданию OLED, последнее время все чаще называют его высокую стоимость. Это связано со значительным удешевлением других этапов производства OLED, в результате чего испарение люминесцентного материала составляет значительную часть стоимости готового устройства. В этой связи в последнее время особое внимание уделяется методом нанесения пленок из раствора.

Метод нанесения из раствора наиболее часто используется для получения пленок нелетучих ЭЛ материалов, а в последнее время и любых растворимых соединений, поскольку он существенно дешевле метода нанесения из газовой фазы. Метод spin-coating обычно включает в себя

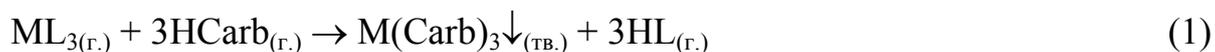
накапывание раствора вещества в центр подложки, расположенной горизонтально, при этом подложка может вращаться с фиксированной скоростью (обычно от 1000 до 5000 об/мин) и/или ускорением. Конечная толщина пленки, ее сплошность и однородность будут зависеть от:

1. свойств накапываемого раствора – вязкости, плотности, концентрации раствора, скорости испарения растворителя, поверхностного натяжения, адгезии к поверхности
2. природы накапываемого вещества – структуры, молекулярной массы
3. параметров метода spin-coating – скорости вращения подложки, времени вращения, ускорения, режима нанесения, температуры

Так, было показано, что при нанесении пленок КС РЗЭ существует взаимосвязь между используемым растворителем и средней шероховатостью пленки.

Для промышленного производства применяется другой вариант растворного метода нанесения, а именно нанесение на непрерывную движущуюся ленту (рулонная технология, или roll-to-roll). Дополнительным преимуществом этого процесса является возможность изготовления электронных приборов на рулонах гибкого пластика или металлической фольги. Рулонная технология пока ещё находится в стадии разработки, однако возможность нанесения пленок по такой технологии на подложках большого размера снизит стоимость производства готовых устройств в десятки раз. Однако, поскольку качество пленки при нанесении этим методом зависит от тех же параметров, что и для нанесения методом spin-coating, масштабирование методом roll-to-roll имеет смысл проводить уже после подбора параметров нанесения методом spin-coating. Характеристики пленок, непосредственно влияющие на работу устройства, – это их химический состав и фотолюминесцентные характеристики, а также толщина и морфология поверхности. Таким образом, в ходе нанесения тонких пленок необходимо тщательно контролировать все эти характеристики в зависимости от исходных материалов и способа нанесения пленки.

Для нанесения пленок нерастворимых и нелетучих соединений в Лаборатории химии координационных соединений Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова был предложен метод реакционного химического осаждения из газовой фазы (RCVD), который основан на реакции обмена лигандами в газовой фазе между летучими компонентами:



Осаждение пленок осуществляется в вакуумированной ампуле с двумя температурными зонами (Рис. 5).

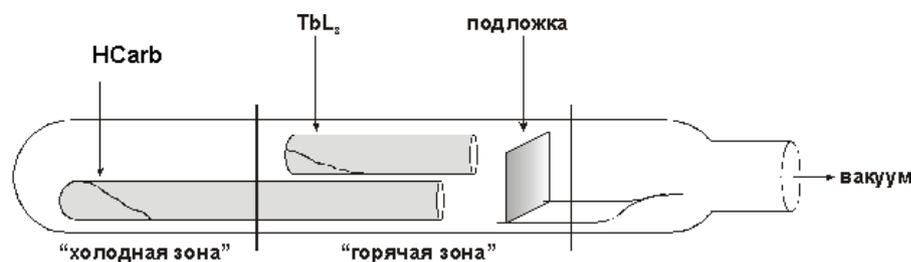


Рис. 5 Схема установки для нанесения пленок $Tb(Carb)_3$

Разделение ампулы на “горячую” и “холодную зоны” необходимо для создания определенного давления пара каждого из компонентов в системе. Подложку необходимо располагать в горячей зоне для осаждения на ее поверхности нелетучего комплекса и исключения осаждения летучих прекурсоров.

Однако реализация метода RCVD для осаждения ароматических карбоксилатов требует специального аппаратного оформления и, кроме того, газофазный процесс не всегда вписывается в общую схему получения гетероструктуры OLED, в которой сегодня доминируют физические методы осаждения из растворов. Поэтому в рамках данной задачи спецпрактикума предлагается использование *растворного химического метода* осаждения пленок нелетучих и плохо растворимых в органических растворителях комплексов РЗЭ (III). Он основан на разложении разнолигандных комплексов и включает в себя следующую последовательность химических реакций и процессов:

- 1) синтез разнолигандного ароматического карбоксилата $Ln(Carb)_3(Q)_m(H_2O)_y$,

- 2) осаждение тонкой пленки разнолигандного комплекса методом spin-coating, и
- 3) термическое разложение РЛК в тонкой пленке по реакции (1).

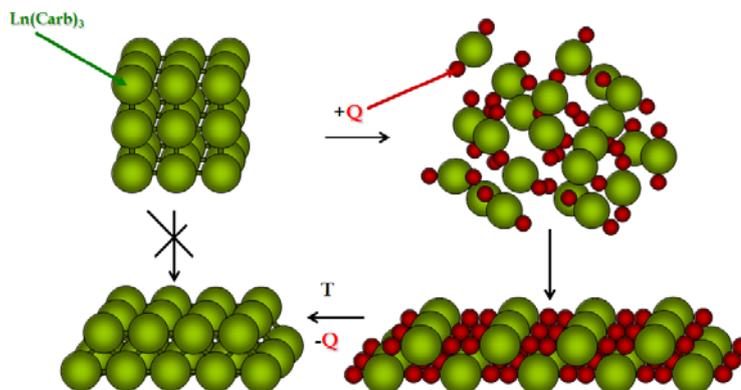
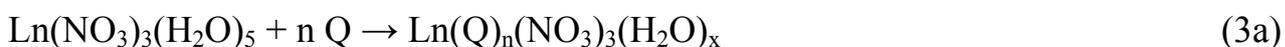


Рис. 6 Принцип метода нанесения пленок $\text{Ln}(\text{Carb})_3$ с участием разнолигандных комплексов

Ключевым моментом в этом методе является синтез РЛК, которые обладают высокой растворимостью и могут обеспечить протекание реакции (1) с образованием тонкой пленки $\text{Ln}(\text{Carb})_3$. Выбор метода синтеза РЛК зависит от ароматического карбоксилата. В случае производных одноосновных кислот $\text{Ln}(\text{Carb}^1)_3$ синтез проводится при взаимодействии ароматического карбоксилата с раствором лиганда Q:



Разнолигандные комплексы двухосновных кислот $\text{Ln}_2(\text{Carb}^2)_3$ синтезируют в две стадии:



Постановка задачи

Несмотря на высокую эффективность люминесценции и стабильность, ароматических карбоксилатов РЗЭ, все работы по созданию OLED на их основе относятся к 2002 году и ранее, что вызвано именно трудностью задачи нанесения их тонких пленок. Поэтому OLED на их основе существенно уступают по яркости светодиодам на основе соединений иридия

и β -дикетонатов РЗЭ, а работы по электролюминесценции ароматических карбоксилатов РЗЭ в отсутствие новых методов нанесения их тонких пленок были практически прекращены. В рамках данной задачи спецпрактикума предлагается развитие нового растворного химического метода осаждения пленок нелетучих и плохо растворимых в органических растворителях комплексов РЗЭ (III) на примере ароматических карбоксилатов.

Среди кислот, чьи производные могут быть нанесены предложенным методом, как одноосновные (бензойная, *o*-феноксibenзойная, 1-нафтойная), так и двухосновные (терефталевая). Выбор нейтрального лиганда производится индивидуально для каждого карбоксилата. Так, для осаждения пленки терефталата тербия можно использовать сильно донорный лиганд трифенилфосфиноксид (ТРРО), поскольку его введение в состав комплекса заметно повышает растворимость, а температура его удаления ниже температуры термораспада самого терефталата тербия. В то же время менее термически стабильный бензоат тербия нельзя получить термической обработкой его РЛК с ТРРО, однако можно получить из его РЛК с моноглимом, который обладает и достаточной растворимостью (>2 г/л). В отличие от него РЛК терефталата тербия с моноглимом практически не растворим.

Таким образом, *целью задачи* спецпрактикума является нанесение пленок одного из ароматических карбоксилатов РЗЭ предложенным методом.

План-схема работы:

- Знакомство с литературой. Предварительные расчеты, синтез $\text{Ln}(\text{Carb})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ и РЛК $\text{Ln}(\text{Carb})_3(\text{Q})_m$, ознакомление с правилами техники безопасности и оборудованием. Характеристика $\text{Ln}(\text{Carb})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ методами элементного, ИК спектроскопического, фотолюминесцентного анализов.

- * Измерение растворимости $\text{Ln}(\text{Carb})_3(\text{Q})_m$, изучение термического поведения (термический анализ) в инертной атмосфере. Осаждение пленок РЛК $\text{Ln}(\text{Carb})_3(\text{Q})_m$ методом spin-coating, характеристика тонких пленок методами, ИК спектроскопического, фотолюминесцентного анализа, AFM и SEM.
- Термическая обработка пленок, характеристика полученных пленок методами, ИК спектроскопического, фотолюминесцентного анализа, AFM и SEM.
- Обсуждение результатов. Составление и оформление отчета по проделанной работе.

* Факультативно

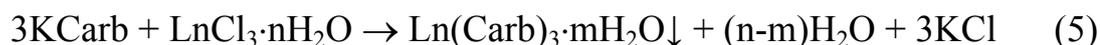
Экспериментальная часть

Синтез прекурсоров

Синтез ароматических карбоксилатов РЗЭ $\text{Ln}(\text{Carb})_3(\text{H}_2\text{O})_n$

Синтез нерастворимых ароматических карбоксилатов $\text{Ln}(\text{Carb})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

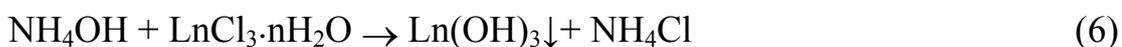
проводят по схеме:



Для этого HCarb нейтрализуют водным раствором KOH при перемешивании на магнитной мешалке и нагревании. К полученному прозрачному раствору KCarb добавляют водный раствор стехиометрического количества $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Образовавшийся белый осадок отфильтровывают и промывают водой.

Синтез растворимых ароматических карбоксилатов $\text{Ln}(\text{Carb})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

проводят по схеме:



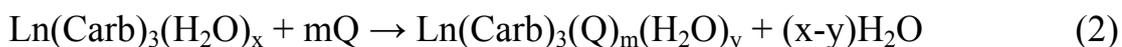
Для этого свежесажженный гидроксид РЗЭ растворяют в водном растворе кислоты HCarb, раствор образовавшегося карбоксилата упаривают досуха на роторном испарителе.

Синтез разнолигандных комплексов ароматических карбоксилатов РЗЭ

$\text{Ln}(\text{Carb})_3(\text{Q})_n(\text{H}_2\text{O})_y$

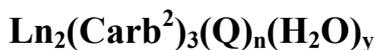
$\text{Ln}(\text{Carb}^1)_3(\text{Q})_n$

Синтез $\text{Ln}(\text{Carb}^1)_3(\text{Q})_n$ проводят в соответствии с уравнением реакции:

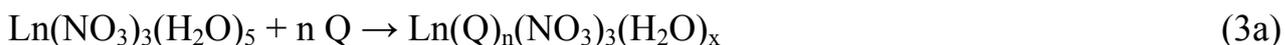


Суспензию $\text{Ln}(\text{Carb}^1)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в растворе Q (стехиометрическое соотношение или избыток) или в жидком лиганде Q как растворителе кипятят с обратным холодильником в течение нескольких часов. При этом

осадок ароматического карбоксилата частично или полностью переходит в раствор. Непрореагировавший осадок отфильтровывают. Раствор, содержащий РЛК, упаривают на роторном испарителе. Остаток высушивают в вакууме при температуре 60°C.



Синтез $\text{Ln}_2(\text{Carb}^2)_3(\text{Q})_n(\text{H}_2\text{O})_y$ проводят в соответствии с уравнениями реакций:



Водный раствор $\text{K}_2(\text{Carb}^2)$, полученного нейтрализацией H_2Carb^2 раствором KOH, прикапывают к раствору смеси $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 4-6$) и Q. Образующийся белый осадок фильтруют, тщательно промывают водой и этанолом и высушивают в вакууме при 60 °C.

Характеристика прекурсоров

Определение содержания С, Н, N, S

Элементный анализ осуществляют на анализаторе Vario Micro Cube (Elementar, Германия) ЦКП МГУ им. Ломоносова. Полученные данные сравнивают с теоретически рассчитанными.

Определение содержания лантанида

Содержание Ln(III) определяют сочетанием методов гравиметрии и комплексонометрического титрования с индикатором ксиленоловым оранжевым. Для этого навеску комплекса массой ~0,05-0,10 г помещают в тигель, засыпают слоем щавелевой кислоты и сжигают в муфельной печи при 850–900 °C. Полученный оксид взвешивают, отбирают точную навеску, которую затем переводят в раствор кипячением в воде с 2-3 каплями концентрированной азотной кислоты. Полученный водный раствор нитрата РЗЭ переносят в мерную колбу (25 мл). Для титрования берут аликвоту 4мл, добавляют ацетатный буфер (рН=5,4) и индикатор ксиленоловый оранжевый.

Титрование проводят 0.02М раствором трилона Б до перехода окраски из фиолетовой в желтую.

Содержание Ln(III) в оксиде определяют по следующей формуле:

$$\% (Ln)^o = (V_{\text{трил.}} \cdot C_{\text{трил.}} \cdot 25 \cdot M_{Ln}) / V_{\text{ал}} \cdot m_{Ln},$$

где $V_{\text{трил.}}$ -объем трилона, $C_{\text{трил.}}$ -концентрация трилона, M_{Ln} -молярная масса лантанида, m_{Ln} -масса образца оксида, $V_{\text{ал}}$ -объем титруемого раствора.

Содержание РЗЭ в РЛК рассчитывают по формуле:

$$\% (Ln) = \% (Ln)^o \times m_o / m_k,$$

где $\% (Ln)^o$ – содержание Ln(III) в оксиде, m_o – масса образовавшегося оксида, m_k – исходная навеска комплекса.

ИК спектроскопический анализ

ИК спектры комплексов записывают в режиме нарушенного полного внутреннего отражения на спектрофотометре SpectrumOne (Perkin-Elmer) в области 650–4000 см^{-1} . Анализ ИК спектров проводится с использованием метода характеристических частот. Характеристические частоты – это одинаковые или мало отличающиеся друг от друга частоты колебаний определенных групп атомов в различных молекулах; соответствуют определённым химическим связям (например, C—H, C—C, C=C, C=Cl, C=O и др.). Устойчивость характеристических частот связана с сохранением динамических свойств одинаковых групп атомов в разных молекулах. Имеются таблицы характеристических частот, по которым многие полосы ИК спектра относят к колебаниям определенных функциональных групп, входящих в состав молекулы [7].

Анализ ИК спектров, полученных в работе, основан на выявлении функциональных групп в составе ароматических карбоксилатов и дополнительных нейтральных лигандов Q, поиск по таблице характеристических частот положения колебаний этих функциональных групп и определении наиболее информативных областей ИК спектра, в которых характеристические полосы не перекрываются (Табл. 1).

Табл. 1 Положения характеристических полос колебаний функциональных групп соединений, встречающихся в работе

Структурная единица	Частота, см ⁻¹	Структурная единица	Частота, см ⁻¹
О–Н (вода, спирты)	3600-3200	С=С (алкены)	1680-1620
О–Н (карбоновые кислоты)	3600-2500	СОО ⁻ (карбоксилаты)	1610-1550 (а) 1420-1300 (с.)
N–H	3500-3350	С=О (карбонильные соединения):	
sp C–H	3320-3310	Альдегиды и кетоны	1750-1710
sp ² C–H	3100-3000	Карбоновые кислоты	1725-1710
sp ³ C–H	2950-2850	Сложные эфиры	1750-1730
sp ² C–O	1200	Амиды	1700-1680
sp ³ C–O	1200-1025	P=O	1350-1175

Термический анализ

Термический анализ РЛК проводится на термоанализаторе Pyris, Perkin Elmer, в интервале температур 25-1000 °С в атмосфере аргона, скорость нагрева 10 °/мин, навеска образца 5-10 мг, объем платинового тигля 75 мкл.

Табл. 2 Пример заполнения таблицы по данным термического анализа

Соединение	Температурный интервал (ΔT, °С)	Температура максимального развития (T _s , °С)	Потеря массы, %		Рассчитано для реакции
			Рассч.	Найд.	
Tb(tph) ₃ (TPPO) ₈ (H ₂ O) ₄	120-170	150	2	2	-4H ₂ O
	230-360	350	72	72	-8TPPO
	530-620	595	14	15	Разложение до Tb ₄ O ₇
Tb(tph) ₃ (ТОРО) ₂ (H ₂ O) ₂	70-110	110	2	2	-2H ₂ O
	180-250	230	74	75	-2ТОРО
	450-540	505			Разложение до Tb ₄ O ₇

По кривой потери массы определяет величины потери массы на каждом этапе и соответствующие им температуры. Из полученных данных рассчитывают молярную массу летучего продукта и остатка на каждом этапе, данные заносят в таблицу (Табл. 2). Затем определяют температуру начала

отрыва нейтрального лиганда и диапазон термической стабильности ароматического карбоксилата.

Нанесение тонких пленок РЛК методом spin-coating

Тонкие пленки разнолигандных комплексов наносили методом spin-coating. Скорость вращения подложки оптимизируют, варьируя от 2000 до 5000 об/мин, объем нанесения 0.1-0.2 мл.

Эксперименты по термической обработке порошков и пленок РЛК ароматических карбоксилатов РЗЭ(III)

Термическую обработку пленок РЛК проводят в вакууме ($p = 0.01$ мм рт.ст.) при температуре выше температуры отрыва нейтрального лиганда и ниже температуры термической стабильности ароматического карбоксилата.

Характеристика качества поверхности пленки

Исследование поверхности пленок проводят на сканирующем зондовом микроскопе NT-MDT NTEGRA Aura (Россия, 2005) в полуконтактном режиме атомно-силовой микроскопии (AFM) на воздухе при температуре 25-150°C (метод AFM) и на микроскопе Supra 50 VP (разрешение ± 1 нм) (метод SEM). *Определение толщины пленок* проводят методом профилометрии, для чего на пленке проводят иглой две борозды на расстоянии около 1 мм, по которым затем проводится базисная линия.

Люминесцентная спектроскопия полученных пленок и порошков

Спектры фотолюминесценции и возбуждения измеряют на люминесцентном спектрометре Perkin-Elmer LS-55 с использованием ксеноновой лампы с перестраиваемой длиной волны в качестве источника возбуждения при 25 °С. Измерения проводят для порошковых образцов и тонких пленок.

Времена жизни возбужденного состояния порошковых образцов и тонких пленок определяют 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 соответствующего перехода иона лантанида. Времена жизни усредняют, по крайней мере, по трем независимым измерениям.

Требования к составлению отчёта

Отчет должен включать в себя следующие пункты:

- ✓ Введение (актуальность метода, цели работы и объекты исследования, формулировка цели задачи)
- ✓ Краткий литературный обзор (описание материалов и методов, используемых в работе)
- ✓ Экспериментальная часть (описание эксперимента, результаты, обработка результатов эксперимента)
- ✓ Выводы
- ✓ Литература

Контрольные вопросы

1. Что такое фосфоресценция и чем она отличается от флуоресценции?
2. Каковы особенности механизма люминесценции координационных соединений РЗЭ?
3. Кратко назовите основные особенности строения карбоксилатов РЗЭ.
4. Назовите основные методы получения пленок КС металлов.
5. Какие требования предъявляются к пленкам для создания на их основе ЭЛ устройств?
6. Почему метод spin-coating не пригоден для получения пленок Tb(bz)₃?
7. В чем заключается метод нанесения пленок, используемый в работе?
8. Какие требования предъявляют к РЛК – прекурсорам ароматических карбоксилатов?
9. Какие методы синтеза РЛК вы знаете?
10. Как выбирать метод синтеза РЛК?
11. Как определять температуру термической обработки РЛК?
12. Какие методы характеристики КС РЗЭ применимы и для порошковых, и для тонкопленочных образцов?

Рекомендуемая литература

1. Н.П. Кузьмина, С.В. Елисеева. Координационные соединения РЗЭ (III) как электролюминесцентные материалы, *ЖНХ*, 50 (2005) 12
2. J. Kido, Y. Okamoto. Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2357
3. М.Н. Бочкарев, А.Г. Витухновский, М.А. Каткова. Органические светоизлучающие диоды (OLED), Нижний Новгород: Деком, 2011
4. M. Hilder, M. Lezhnina, M.L. Cole, C.M. Forsyth, P.C. Junk, U.H. Kynast, Spectroscopic properties of lanthanoid benzene carboxylates in the solid state: Part 2. Polar substituted benzoates, *J. Photochem. Photobiol. A*, 217 (2011) 76
5. V. Utochnikova, A. Kalyakina, N. Kuzmina, “New approach to deposition of thin luminescent films of lanthanide aromatic carboxylates”, *Inorg. Chem. Comm.*, 19 (2012) 4
6. Valentina V. Utochnikova, Oksana Pietraszkiewicz, Małgorzata Koźbiał, Paweł Gierycz, Marek Pietraszkiewicz, Natalia P. Kuzmina, “Mixed-ligand terbium terephthalates: synthesis, thermal and photophysical properties and use for terbium terephthalate thin film deposition”, *J. Photochem. Photobiol. A*, 253 (2013) 72
7. Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. Применение УФ-, ИК- и ЯМР спектроскопии в органической химии, Москва, Высшая школа, 1971, 264 с.

Более подробно с материалом, изложенным в теоретической части, можно ознакомиться в рамках спецкурса «Люминесценция» (лектор Уточникова В.В.), который читается в весеннем семестре для студентов Химического факультета и ФНМ.