

УДК 535.372; 535.376; 541.65/.654; 661.783/.789

DOI: 10.17223/00213411/63/8/110

*А.Е. КУРЦЕВИЧ¹, Р.М. ГАДИРОВ¹, Л.Г. САМСОНОВА¹, Т.Н. КОПЫЛОВА¹, К.М. ДЕГТЯРЕНКО¹,
А.Н. ГУСЕВ², Е.В. БРАГА², В.Ф. ШУЛЬГИН²*

ОСОБЕННОСТИ ФОТО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЦИНКОВЫХ И МАГНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ *

Приведены результаты спектрально-люминесцентных и электролюминесцентных исследований металлокомплексов цинка и магния. Показано, что в разнолигандных комплексах излучение имеет зарядопереносную природу, что обуславливает низкую силу осциллятора, большой стоксов сдвиг и высокую чувствительность к окружению. В растворах при низких концентрациях такие комплексы подвергаются диссоциации, однако в твердом состоянии они устойчивы.

Ключевые слова: дипиридин, лиганд, металлокомплекс, флуоресценция, электролюминесценция.

Введение

Люминесцирующие органические комплексы металлов находят широкое применение в органических светоизлучающих диодах. Первый органический светоизлучающий диод был создан Тангом и Ван Слайком в 1987 г. на основе комплекса триоксихинолината алюминия [1]. Интерес к таким комплексам вызван, в первую очередь, тем, что устройства на их основе имеют высокую квантовую эффективность. В настоящее время широкое распространение получили комплексы редкоземельных [2, 3] и благородных металлов [4, 5]. Так, на комплексах иридия и платины достигнуты внутренние квантовые эффективности, близкие к 100 %. Связано это с тем, что в металлах платиновой группы излучение происходит из триплетных состояний (фосфоресценция), а из спиновой статистики следует, что при рекомбинации экситонов 75 % возбужденных молекул образуется именно в триплетном состоянии и только 25 % в синглетном. Самым большим недостатком комплексов на основе металлов платиновой группы является их крайне высокая цена, поскольку почти половина массы комплекса приходится именно на благородный металл. В попытке заменить иридий и платину на более дешевые металлы исследуются многие металлоорганические комплексы. На ряде комплексов меди [6, 7] также получены высокие внутренние квантовые эффективности за счет проявления эффекта термически активированной замедленной флуоресценции – явления, при котором эффективность образования молекул в излучающем синглетном состоянии повышается и становится больше 25 %, а в лучших образцах достигает 100 %. Ведется поиск эффективных излучающих комплексов на основе недорогих металлов, таких, как бериллий, магний, цинк, кадмий и др. Так, комплексы цинка привлекают большое внимание исследователей, поскольку цинк обладает хорошими координирующими возможностями, многие его комплексы проявляют интенсивную флуоресценцию и электролюминесценцию [8–11]. В то же время причины низкой эффективности излучения металлоорганических комплексов часто остаются без внимания.

В настоящей работе выполнено исследование спектрально-люминесцентных и электролюминесцентных характеристик новых металлоорганических комплексов (МК) на основе цинка и магния, структурные формулы которых приведены ниже. Выполнены квантово-химические расчеты, объясняющие фотофизику этих комплексов в растворах и пленках при фото- и электровозбуждении.

Методика исследований

Синтез и рентгеноструктурные данные излучающих металлоорганических комплексов (рис. 1) приведены в работе [10]. Спектрально-люминесцентные характеристики исследованы в растворах хлороформа различной концентрации на спектрофотометре-спектрофлуориметре SM2203 («Solar»).

* Работа выполнена в рамках научного проекта № 8.2.22.2020 при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Органические светоизлучающие диоды (ОСИД) на основе металлоорганических комплексов созданы на оборудовании и по методике, подробно описанных в работах [9, 10]. ОСИД имели следующую структуру: ITO/PEDOT:PSS (30 нм)/NPD (20 нм)/МК (40 нм)/LiF (1 нм)/Al (100 нм). Здесь ITO – оксид олова, допированный индием; PEDOT:PSS – поли(3,4-этилендиокситиофен) полистирол сульфонат – дырочно-инжекционный слой; NPD – N,N'-ди(1-нафтил)-N,N'-дифенил-(1,1'-бифенил)-4,4'-диамин. Толщины слоев определяли на интерференционном профилометре MicroXAM-100 («KLA Tencor»). Вольт-амперные, вольт-яркостные и спектральные характеристики ОСИД определяли на установке, состоящей из источника-анализатора тока – напряжения Keithley 237 и CCD-спектрометра AvaSpec-2048x64 («Avantes»), предварительно откалиброванного вместе с оптоволоконном и коллимационной линзой для проведения абсолютных радиометрических измерений по лампе-сфере AvaSphere-50-LS-HAL-CAL с известным спектральным распределением в телесном угле.

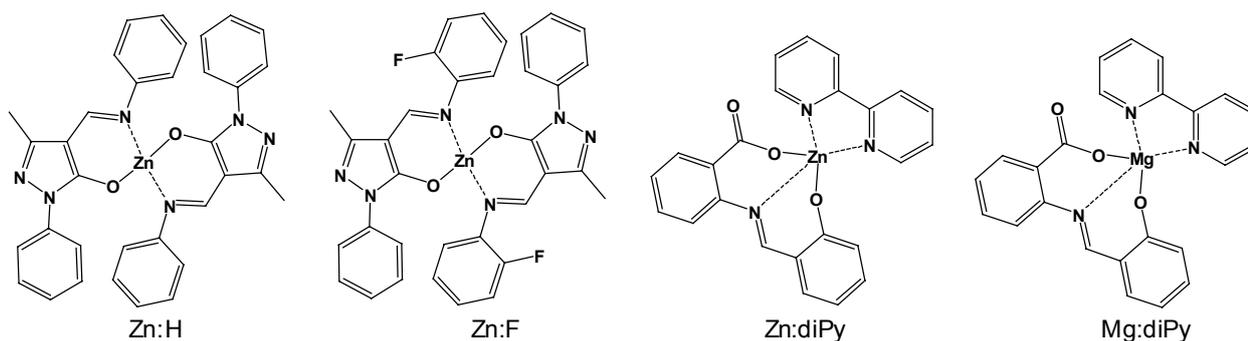


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых металлоорганических комплексов

Равновесные геометрии S_0 - и S_1 -электронных состояний получены с использованием теории функционала плотности DFT и ее нестационарной теории TDDFT с обменно-корреляционным функционалом B3LYP и базисом 6-311G(d,p) [12] в программном пакете Firefly [13]. Учет растворителя CHCl_3 выполнялся по модели CPCM. Спектры поглощения построены на основе энергий электронных переходов и сил осцилляторов с гауссовым контуром шириной 30 нм в программе Chemcraft [14].

Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения исследуемых комплексов в растворе хлороформа приведены на рис. 2. Видно, что полосы поглощения Zn:H и Zn:F находятся в одной и той же области, т.е. фторирование практически не оказывает влияния на положение низколежащих электронных переходов.

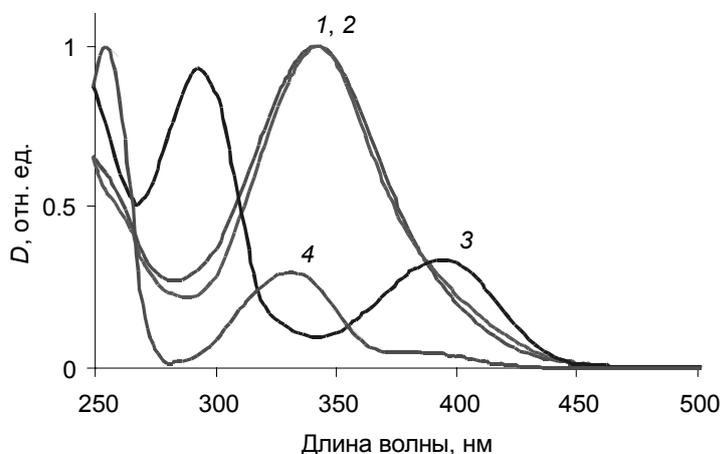


Рис. 2. Спектры поглощения исследуемых соединений в хлороформе: кр. 1 – Zn:H; кр. 2 – Zn:F; кр. 3 – Zn:diPy; кр. 4 – Mg:diPy

Для комплексов с одинаковыми лигандами, но различными металлами форма и положение полос поглощения существенно отличаются, что говорит о значительном изменении геометрии молекул. По-видимому, магний и цинк по-разному координируют вокруг себя одни и те же лиганды.

На рис. 3 приведены спектры флуоресценции растворов исследуемых комплексов различной концентрации (10^{-5} и $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), измеренных во фронтальной геометрии, исключающей эффект внутреннего фильтра. Установлено, что все комплексы при низкой концентрации проявляют двухполосное излучение, однако при концентрациях металлокомплексов выше 10^{-4} моль/л коротковолновая полоса излучения в ультрафиолетовой области пропадает и остается только длинноволновое излучение синего – сине-зеленого диапазона.

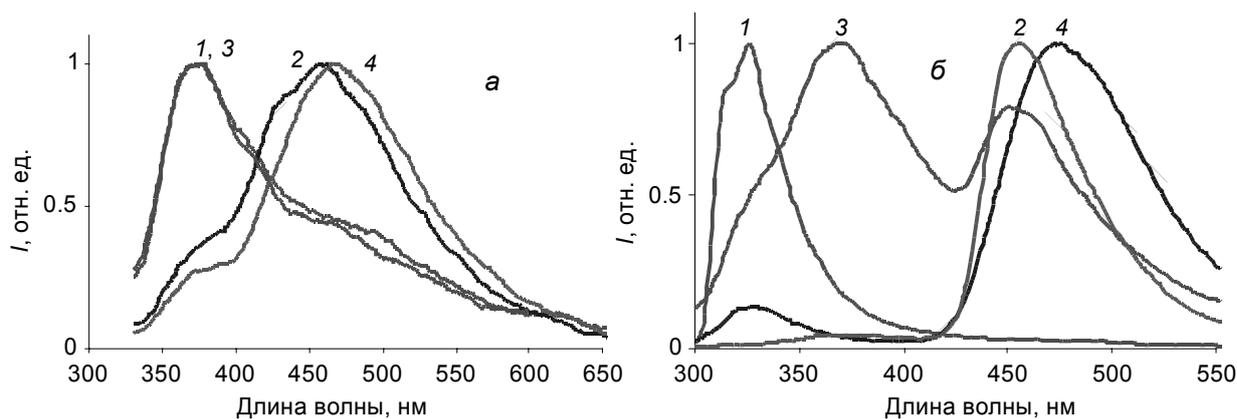


Рис. 3. Спектры флуоресценции растворов комплексов в хлороформе: *a* – Zn:H: 10^{-5} М (кр. 1), $5 \cdot 10^{-4}$ М (кр. 2) и Zn:F: 10^{-5} М (кр. 3), $5 \cdot 10^{-4}$ М (кр. 4); *б* – Zn:diPy: 10^{-5} М (кр. 1), $5 \cdot 10^{-4}$ М (кр. 2) и Mg:diPy: 10^{-5} М (кр. 3), $5 \cdot 10^{-4}$ М (кр. 4)

Такое спектральное поведение характерно для диссоциирующих комплексов. При низких концентрациях большая часть комплекса находится в диссоциированной форме, однако при повышении концентрации доля диссоциированных молекул уменьшается и в излучении проявляется лишь полоса люминесценции комплекса. Это также приводит к несовпадению спектров возбуждения флуоресценции и спектров поглощения, что и наблюдается в эксперименте. Причем, по всей видимости, в фотовозбужденном состоянии диссоциация усиливается. Растворы соединений имеют низкий квантовый выход флуоресценции, однако точно измерить его не удалось, поскольку эти измерения необходимо выполнять при низких концентрациях, при которых степень диссоциации комплекса велика.

Проведенные квантово-химические расчеты показали, что в комплексах Zn:H и Zn:F наблюдаемая экспериментально длинноволновая полоса поглощения состоит из нескольких слабых полос на фоне интенсивных $S_0 \rightarrow S_5$ - и $S_0 \rightarrow S_6$ -переходов. Результаты расчетов удовлетворительно воспроизводят положение и форму спектра поглощения. Малая сила осциллятора $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода для комплексов Zn:H и Zn:F обуславливает слабую флуоресценцию этих соединений в растворе.

В табл. 1 приведено сравнение экспериментальных и расчетных данных для исследуемых комплексов. Приведены экспериментальные длины волн поглощения $\lambda_{\text{погл}}$ и соответствующие коэффициенты экстинкции ϵ и длины волн флуоресценции $\lambda_{\text{фл}}$, а также рассчитанные длины волн поглощения с указанием сил осцилляторов f .

Для комплексов Zn:diPy и Mg:diPy спектр поглощения в растворителе удовлетворительно описывается лишь в том случае, если считать молекулу диссоциированной на соль и дипиридин. На рис. 4 приведено сравнение экспериментальных спектров поглощения обоих комплексов с полученными теоретически спектрами вертикальных электронных переходов (вертикальные линии переходов и гауссов контур). Спектры этих комплексов строились в виде совокупности вертикальных переходов соответствующей соли металла и дипиридина.

Несмотря на то, что исследуемые металлокомплексы в растворах подвергаются диссоциации, в твердом состоянии они устойчивы, о чем свидетельствуют рентгеноструктурные данные, полученные ранее [10].

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные характеристики изученных комплексов в хлороформе

Комплекс	Эксперимент		Расчет	
	$\lambda_{\text{погл}}$, нм (ϵ , л/(моль·см))	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	f
Zn:H	344 (40 000)	458	335 ($S_0 \rightarrow S_1$)	0.03
			315 ($S_0 \rightarrow S_3$)	0.49
			312 ($S_0 \rightarrow S_6$)	0.46
Zn:F	344 (38 000)	469	336 ($S_0 \rightarrow S_1$)	0.02
			315 ($S_0 \rightarrow S_3$)	0.42
			314 ($S_0 \rightarrow S_6$)	0.23
Zn:diPy*	394 (8 000)	474	379 ($S_0 \rightarrow S_1$)	0.21
	292 (32 000)		331 ($S_0 \rightarrow S_3$)	0.12
			311 ($S_0 \rightarrow S_4$)	0.25
Mg:diPy*	380 (1 000)	456	376 ($S_0 \rightarrow S_1$)	0.24
	332 (4 000)		319 ($S_0 \rightarrow S_3$)	0.32

Примечание. * Комплексы Zn:diPy и Mg:diPy моделировались в виде соли без дипиридина.

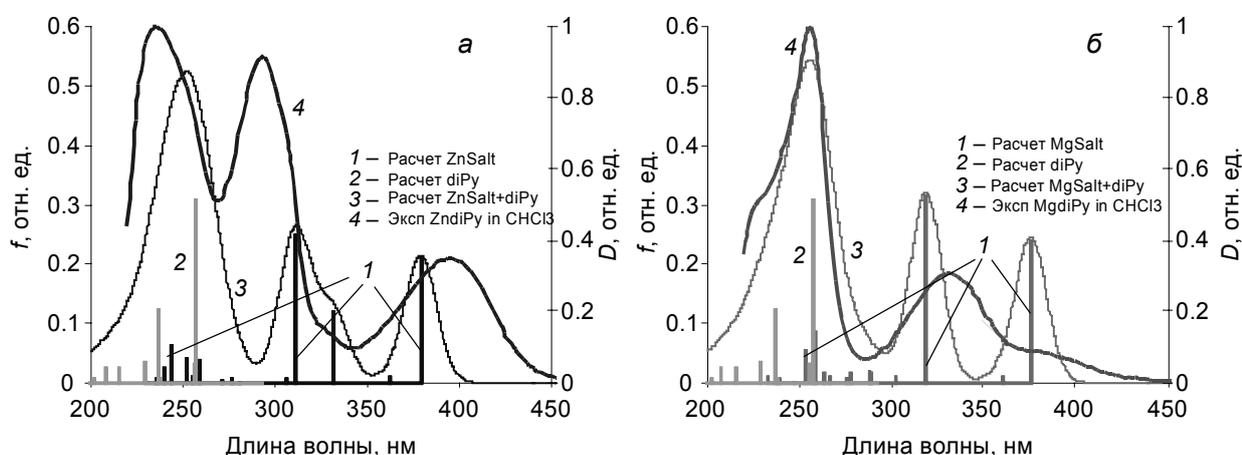


Рис. 4. Экспериментальные и смоделированные спектры поглощения Zn:diPy (а) и Mg:diPy (б)

В табл. 2 представлены электролюминесцентные характеристики ОСИД-структур на основе исследуемых комплексов в качестве излучающих слоев. Установлено, что максимум длины волны электролюминесценции $\lambda_{\text{эл}}$ совпадает с максимумом флуоресценции комплексов в твердом состоянии, что говорит об отсутствии процессов образования эксиплексов, димеров и других излучающих форм. При этом ячейки на основе Zn:H и Zn:F показывают крайне низкую яркость L и эффективность по току χ . Наибольшей эффективностью обладают разнолигандные комплексы Zn:diPy и Mg:diPy.

Таблица 2

Электролюминесцентные характеристики ОСИД-структур на основе исследуемых комплексов

Комплекс	$\lambda_{\text{эл}}$, нм	i , мА/см ²	L^* , кд/м ²	χ , кд/А
Zn:H	445	260	29 (11 В)	0.01
Zn:F	460	100	50 (11 В)	0.05
Zn:diPy	516	560	600 (12 В)	0.11
Mg:diPy	492	200	153 (12 В)	0.07

Примечание. * В скобках указано напряжение, при котором достигнута указанная яркость

В ходе расчетов было установлено, что для комплексов Zn:diPy и Mg:diPy верхняя занятая молекулярная орбиталь (НОМО) располагается на N-(2-карбоксифенил)салицилидениминовом лиганде, в то время как нижняя свободная молекулярная орбиталь (LUMO) локализована на дипиридиновом фрагменте. Таким образом, излучение разнолигандных комплексов имеет зарядопере-

носный характер, что обуславливает низкую силу осциллятора перехода, большой стоков сдвиг и высокую чувствительность излучения к молекулярному окружению.

Заключение

Проведенное исследование показало, что введение фторов в комплексы цинка с двумя одинаковыми лигандами не оказывает заметного влияния на фото- и электролюминесцентные свойства. В растворах все исследованные комплексы подвергаются фотодиссоциации. Для комплексов Zn:diPy и Mg:diPy происходит отщепление координационно-связанного дипиридина, в результате чего в спектрах флуоресценции разбавленных растворов присутствуют две полосы излучения. Однако в твердом состоянии комплексы являются устойчивыми и проявляют электролюминесценцию, причем у разнолигандных комплексов излучение имеет зарядопереносную природу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tang C. W., VanSlyke S. A. // *Appl. Phys. Lett.* – 1987. – V. 51. – No. 12. – P. 913–915.
2. Katkova M. A., Bochkarev M. N. // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39. – No. 29. – P. 6599–6612.
3. Katkova M. A. et al. // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – No. 41. – P. 16611–16620.
4. Lu C. Y. et al. // *Adv. Funct. Mater.* – 2016. – V. 26. – No. 19. – P. 3250–3258.
5. Iwasaki Y., et al. // *Molecules.* – 2019. – V. 24. – No. 3. – P. 454.
6. Czerwieńiec R., et al. // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – No. 17. – P. 8293–8301.
7. Valiev R. R., et al. // *Russ. Phys. J.* – 2016. – V. 58. – No. 9. – P. 1205–1211.
8. Gusev A. N. et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – V. 123. – No. 18. – P. 11850–11859.
9. Odod A. V., et al. // *Russ. Phys. J.* – 2017. – V. 60. – No. 1. – P. 7–13.
10. Gusev A., et al. // *Materials.* – 2017. – V. 10. – No. 8. – P. 897.
11. Minaeva V. A., et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2011. – V. 81. – No. 11. – P. 2332–2344.
12. Lee C., et al. // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. – P. 785–789.
13. Granovsky A. A., Firefly version 8.0.0, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
14. Chemcraft – graphical software for visualization, www <https://www.chemcraftprog.com>.

Поступила в редакцию 06.07.2020.

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

² Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
г. Симферополь, Россия

Курцевич Александр Евгеньевич, магистрант НИ ТГУ, e-mail: koall1996@yandex.ru;

Гадиров Руслан Магомедтахирович, к.х.н., ст. науч. сотр. НИ ТГУ, e-mail: grm882@ngs.ru;

Самсонова Любовь Гавриловна, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр. НИ ТГУ, e-mail: slg@phys.tsu.ru;

Копылова Татьяна Николаевна, д.ф.-м.н., профессор НИ ТГУ, e-mail: kopylova@phys.tsu.ru;

Дегтяренко Константин Михайлович, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр. НИ ТГУ, e-mail: norma1954@yandex.ru;

Гусев Алексей Николаевич, д.х.н., доцент каф. общей и физической химии КФУ, e-mail: galex0330@rambler.ru;

Брага Елена Владимировна, аспирантка КФУ;

Шульгин Виктор Федорович, д.х.н., зав. каф. общей и физической химии КФУ, e-mail: shulvic@gmail.com.