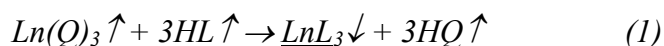


# ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Уточникова В.В., Котова О.В., Самойленков С.В., Кузьмина Н.П.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра неорганической химии,  
Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова*

В настоящее время люминесцирующие координационные соединения (КС) находят все более широкое применение. Одним из них является их использование в качестве материалов эмиссионных слоев органических светоизлучающих устройств (ОСИД), которые являются основой различных осветительных устройств, мониторов и др. Использование именно металл-органических КС основано тем, что сочетание в одной молекуле ионов металлов и органических лигандов дает возможность целенаправленного варьирования их состава, строения, а следовательно и их свойств. Среди различных классов КС, используемых в качестве материалов эмиссионных слоев ОСИД КС редкоземельных элементов (РЗЭ) занимают особое место из-за возможности достижения высокой монохромности излучения и высокой квантовой эффективности. Их пленки можно получать различными методами, однако в случае, когда соединение нелетуче и плохо растворимо, осаждение его тонких пленок сильно затруднено. В данной работе именно для таких соединений предложен новый подход – синтез тонких пленок методом реакционного осаждения, основанный на обменной реакции в газовой фазе между летучими прекурсорами (в случае, если их подбор возможен):



Для изучения основных закономерностей протекания таких реакций в качестве объектов исследования были выбраны ароматические карбоксилаты РЗЭ –  $\text{Ln}(\text{Carb})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Tb}, \text{Lu}$ ;  $\text{HCarb} =$  бензойная ( $\text{Hbz}$ ), салициловая ( $\text{Hsal}$ ), аминокбензойная ( $\text{Habz}$ ), феноксикбензойная ( $\text{Hprobz}$ ) и фенилантраниловая кислоты ( $\text{HРА}$ )). Исходными летучими прекурсорами являлись комплексы  $\text{Ln}(\text{dpm})_3$  ( $\text{Hdpm} =$  дипивалоилметан) и соответствующая *орто*-замещенная бензойная кислота.

Целью работы стало: 1) изучение основных закономерностей протекания обменной реакции типа (1) в газовой фазе; 2) выбор условий осаждения тонких пленок методом реакционного осаждения и 3) исследование оптических свойств выбранных комплексов в порошке и тонкой пленке.

**Исследование возможности синтеза** выбранных соединений в газовой фазе проводили в горизонтальном реакторе ( $p \sim 10^{-2}$  мм рт.ст.), состоящем из двух температурных зон. В первой из них происходило испарение более летучей кислоты, а

вторая являлась одновременно зоной испарения менее летучего прекурсора ( $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ ), а также зоной взаимодействия и осаждения продукта реакции. Было показано, что возможность и полнота протекания обменной реакции зависят от природы лиганда и температурного режима осаждения. Температуры зон испарения должны обеспечивать оптимальное для протекания реакции соотношение давлений паров реагентов, а температура реакционной зоны должна быть достаточной для преодоления энергетического барьера реакции, но при этом не превышать температур разложения реагентов и продуктов реакции. Показано, что обменная реакция протекает через образование разнолигандного комплекса (РЛК) состава  $\text{Ln}(\text{Carb})_{3-x}(\text{dpm})_x$ , последующее нагревание которого в вакууме приводит к образованию однороднолигандного комплекса. В результате были подобраны условия газофазного синтеза комплексов  $\text{Ln}(\text{Carb})_3$  ( $\text{HCarb} = \text{Hbz}, \text{Hnbz}, \text{Hprobz}, \text{HPA}$ ), аналогичный синтез комплекса  $\text{Ln}(\text{sal})_3$  невозможен по причине его низкой термической устойчивости.

**Для нанесения тонких пленок** методом реакционного осаждения **был использован специально собранный реактор**, который содержит три независимые температурные зоны: две из которых являются зонами испарения исходных прекурсоров ( $T_1, T_2$ ), а третья ( $T_3$ ) – зоной взаимодействия реагентов и осаждения тонкой пленки. Перенос прекурсоров к подложке осуществляется за счет потока газа-носителя, в нашей работе был использован воздух ( $p \sim 10$  мм рт.ст.). На основании серии экспериментов были подобраны условия осаждения тонких пленок и показано, что их температурная обработка: 1) влияет на их состав – происходит разложение РЛК с образованием однороднолигандных  $\text{Ln}(\text{Carb})_3$ ; и 2) способствует сглаживанию их поверхности. В результате были получены пленки, среднеквадратичная шероховатость которых составляла  $\sim 2-4$  нм. Толщина пленок зависит от количества исходных прекурсоров и условий нанесения (скорость потока газа-носителя) и составляет  $\sim 100-200$  нм.

Сравнение оптических свойств проводили только для тонких пленок комплексов тербия  $\text{Tb}(\text{Carb})_3$  ( $\text{HCarb} = \text{Hbz}, \text{Hprobz}$ ). Показано, что интенсивность фотолюминесценции и величина времени жизни возбужденного состояния  $\text{Tb}(\text{probz})_3$  выше, чем для  $\text{Tb}(\text{bz})_3$ , с другой стороны фотостабильность выше в случае  $\text{Tb}(\text{bz})_3$ . Кроме того, в обоих случаях при переходе от порошков к тонким пленкам происходит сужение диапазона длин волн возбуждения. Сопоставление спектров возбуждения ароматических карбоксилатов и  $\beta$ -дикетонатов тербия и европия показало возможность использования выбранных нами тонких пленок в качестве материалов сенсоров на различные длины волн возбуждения.