

Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов

М.А.Каткова, А.Г.Витухновский, М.Н.Бочкарев

Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской академии наук

603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, факс (8312) 12–7497

Физический институт им. П.Н.Лебедева Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский просп., 53, факс (495) 135–7860

Собраны и систематизированы данные по координационным соединениям лантанидов с органическими лигандами, применяемым при конструировании электролюминесцентных диодов. Рассмотрены особенности молекулярного и электронного строения таких соединений, а также их спектральные характеристики. Проведен сравнительный анализ свойств органических электролюминесцентных диодов с различной композицией излучающих и проводящих слоев.

Библиография — 147 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1193
II. Основные характеристики электролюминесцентных устройств на основе органических соединений	1194
III. Светоизлучающие диоды на основе координационных соединений лантанидов	1202
IV. Оптимизация лантанидсодержащих светоизлучающих диодов	1210
V. Заключение	1213

I. Введение

Новым направлением в молекулярной электронике и прикладной синтетической химии является разработка электролюминесцентных органических диодов (OLED — Organic Light Emitting Diodes) для создания плоских цветных информационных экранов и цветowych индикаторов с высокими потребительскими свойствами, а также экономичных и эффективных источников света. Электролюминесцентные органические диоды представляют собой многослойные сэндвичевые структуры, обладающие способностью преобразовывать электрическую энергию в световую. Есть все

основания утверждать, что это уникальное свойство OLED позволит в ближайшем будущем создать плоские, легкие, очень дешевые дисплеи и информационные табло, превосходящие жидкокристаллические аналоги по основным параметрам, а также получить нетрадиционные источники света различного назначения. Следует выделить два наиболее важных аспекта научных исследований в этой области: разработка и создание принципиально новых сверхтонких гибких полихромных дисплеев и постепенный переход на органические и гибридные светодиодные источники освещения вместо люминесцентных ламп и ламп накаливания. Сегодня излучающая способность лабораторных образцов источников на основе органических материалов уже больше светотдачи ламп накаливания ($15\text{--}20\text{ лм}\cdot\text{Вт}^{-1}$) и превышает $50\text{ лм}\cdot\text{Вт}^{-1}$ при теоретически возможной эффективности более $300\text{ лм}\cdot\text{Вт}^{-1}$, причем срок их службы (10 000 часов) более чем в 50 раз превосходит срок службы современных ламп накаливания. Газовые люминесцентные лампы по световой эффективности несколько превышают современные OLED-источники, однако по ряду других показателей (взрывоопасность, токсичность, неадекватность восприимчивости света человеческим глазом и др.) существенно им уступают.

Одним из наиболее перспективных классов веществ для создания электролюминесцентных устройств являются комплексы лантанидов с органическими лигандами (далее будем называть их просто комплексами лантанидов) в силу специфики электронного строения атомов этих металлов. Их применение для изготовления OLED началось около 10 лет назад, однако уже сейчас этой тематике посвящено несколько исчерпывающих обзоров в ведущих западных изданиях.^{1–4} Исследования в данной области развиваются настолько быстро, что несмотря на небольшой срок, прошедший со времени публикации последнего обзора⁴, появляется необ-

М.А.Каткова. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории полиядерных металлоорганических соединений ИМХ РАН. Телефон: (8312) 12–7795; e-mail: marina@iomc.ras.ru

Область научных интересов: люминесцентные материалы, химия органических комплексов лантанидов, сверхразветвленных полимеров и дендримеров.

А.Г.Витухновский. Доктор физико-математических наук, заведующий отделом люминесценции им С.И.Вавилова ФИАН.

Телефон: (095) 132–6364; e-mail: alexei@sci.lebedev.ru

Область научных интересов: фото- и электролюминесценция, перенос энергии в молекулярных системах, оптика ближнего поля, светоизлучающие диоды.

М.Н.Бочкарев. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией полиядерных металлоорганических соединений ИМХ РАН. Телефон: (8312) 12–7795; e-mail: mboch@iomc.ras.ru

Область научных интересов: металлоорганическая химия, химия органических комплексов лантанидов, сверхразветвленных полимеров, люминесцентные материалы.

Дата поступления 22 июня 2005 г.

ходимость в повторном обобщении и анализе накопившейся информации. В настоящем обзоре представлены данные об особенностях молекулярного строения и спектральных характеристик люминесцентно активных комплексов редкоземельных элементов, рассмотрены принципы их отбора и сочетания при конструировании OLED. Обсуждаются также некоторые проблемы дизайна светоизлучающих диодов на основе таких соединений, связанные с оптимизацией их композиции путем введения дополнительных люминесцентных и транспортных слоев. Обзор охватывает весь массив данных по указанной тематике, начиная с момента зарождения этого направления до настоящего времени. Материал сгруппирован и представлен в соответствии с типом лиганда; в некоторых случаях в качестве определяющего признака использовались фотолюминесцентные свойства комплексов.

II. Основные характеристики электролюминесцентных устройств на основе органических соединений

Открытие электролюминесценции принадлежит сотруднику Нижегородской радиолaborатории Лосеву,⁵ который в 1923 г. обнаружил свечение кристаллов карбида кремния при воздействии электрического тока. Однако в период бурного развития физики полупроводниковых материалов излучательная рекомбинация в полупроводниках казалась маловероятной и тем более не имеющей практического применения. Ситуация существенно изменилась после обнаружения интенсивного излучения в p-n-переходах арсенида галлия, и уже в начале 1960-х гг. компания «Дженерал Электрик» сообщила о выпуске коммерчески доступного светоизлучающего устройства (LED) на основе неорганического полупроводника GaAsP.

Электролюминесценция органических соединений впервые была описана в 1963 г. для антрацена,⁶ но поскольку эффективность полученных устройств была слишком мала для практического применения, это открытие не послужило толчком для целенаправленных исследований в области светоизлучающих устройств. И только в конце 1980-х гг. после сообщений о создании светоизлучающих диодов нового типа на основе гидроксифинолилата алюминия

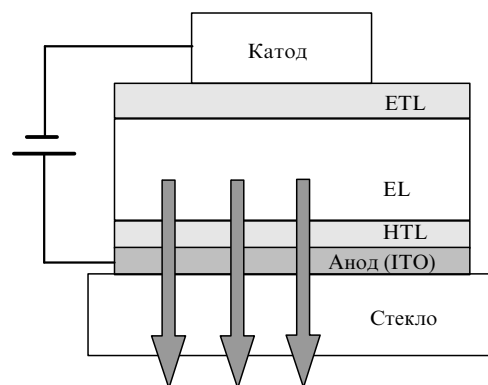


Рис. 1. Схема органического светоизлучающего диода (см. текст).

(Alq₃)⁷ и поли(*n*-фениленвинилена) (PPV)⁸ возникло новое направление, имеющее целью создание и исследование органических светоизлучающих диодов.

Типичные OLED-устройства представляют собой однослойные или многослойные структуры сэндвичевого типа толщиной ~100 нм (рис. 1).

Несущей основой ячейки является стеклянная подложка, на которую помещается прозрачный проводящий слой оксида индия-олова (ITO), выполняющий роль анода. На нем находится слой органического вещества с дырочной проводимостью (HTL), затем следуют излучающий слой (слой эмиттера, EL), слой с электронной проводимостью (ETL) и металлический катод в виде пленки алюминия.

Ниже представлены формулы органических и комплексных соединений, наиболее часто используемых в лантанид-содержащих OLED-устройствах (эти сокращения используются далее в тексте).

Теоретические модели транспорта зарядов в таких соединениях подробно рассмотрены в работах Ванникова с соавт.^{9–11}

Изученные в качестве эмиттеров комплексы лантанидов, созданные на их основе OLED-устройства и яркость последних представлены в табл. 1.

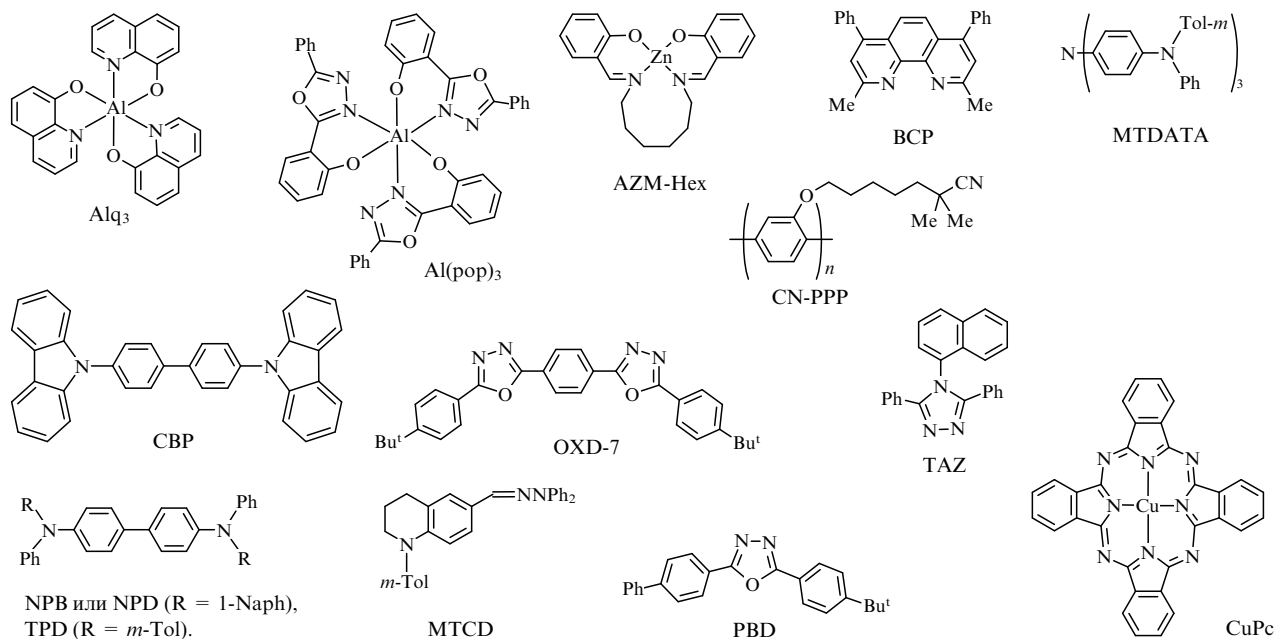


Таблица 1. Излучающие комплексы лантанидов с органическими лигандами.

Тип комплекса	Формула	Структура	OLED-Устройство	Максимум яркости, кд·м ⁻²	Ссылки
1(Ln)	Ln(acac) ₃		ITO/TPD/1(Tb)/Al ITO/PVK/PVK:1(Tb):PBD/PBD/Al	7 (при 0.4 мА·см ⁻²) 17 (при 13 В)	12 13
2(Ln)	Ln(dbm) ₃		ITO/TPD/2(Eu)/Al	—	14
3(Ln)	Ln(tfac) ₃		ITO/PVK/PVK:3(Tb):PBD/PBD/Al	25 (при 11 В)	13
4(Ln)	Ln(acac-OXD) ₃		ITO/PVK:PBD:4(Tb)/Al(pop) ₃ /CsF/Al	550 (при 20 В)	15
5(Ln)	Ln(tta) ₃		ITO/PMPS:5(Eu)/PBD/Mg/Ag	0.3 (при 18 В)	16
6(Ln)	MLn(tta) ₄		ITO/PVK:6(NaEu)/OXD-7/Alq ₃ /Al	36.7 (при 26 В)	17
7(Ln) ^a	[Ln(acac-azin) ₃] ₂		ITO/PKV:7(Tb)/PBD/LiF/Al	0.65 (при 13 В)	18
8(Ln)	Ln(acac) ₃ (phen)		ITO/PVK/8(Tb)/Al ITO/PVK/PVK:8(Tb):PBD/PBD/Al ITO/PVK/8(Tm)/Al ITO/PVK/8(Dy)/Al ITO/PVK:8(Er)/Al:Li/Ag	210 36 (при 10 В) 6 (при 16 В) 20 —	19 13 20 21 22
9(Ln)	Ln(acac) ₃ -(Cl-phen)		ITO/TPD/9(Tb)/Alq ₃ /Li:Al	95 (при 0.65 А·м ⁻²)	23, 24
10(Ln)	Ln(tfac) ₃ (phen)		ITO/PVK/PVK:10(Tb):PBD/PBD/Al	58 (при 8 В)	13
11(Ln)	Ln(mppd) ₃ (phen)		ITO/PVK/11(Eu)/Al	—	25

Таблица 1 (продолжение).

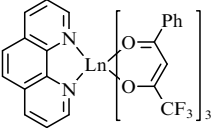
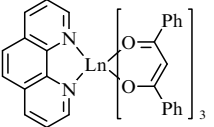
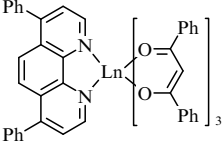
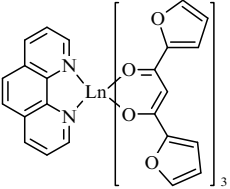
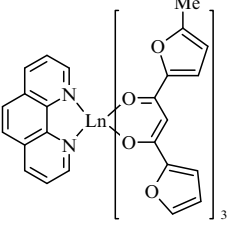
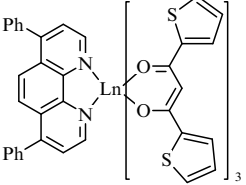
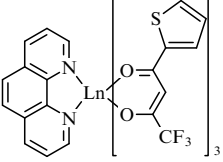
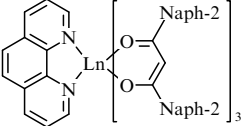
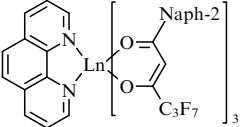
Тип ком- плекса	Формула	Структура	OLED-Устройство	Максимум яркости, кд·м ⁻²	Ссыл- ки
12(Ln)	Ln(bfa) ₃ (phen)		ITO/PVK/PVK: 12(Sm) :PBD/Al	135 (при 10 В)	26
13(Ln)	Ln(dbm) ₃ (phen)		ITO/TPD/ 13(Eu) :PBD/Alq ₃ /Mg:Ag ITO/ 13(Eu) /Alq ₃ / 8(Gd) /Alq ₃ /Al ITO/TPD/ 13(Eu) /Mg:Ag/Ag ITO/TPD/ 13(Eu) /BCP/Alq ₃ /Mg:Ag/Ag ITO/TPD/ 13(Tm) /Mg:Ag ITO/TPD/ 13(Er) /Mg:Ag	460 (при 16 В) — 3.7 (при 17 В) 42 (при 16 В) — —	27 28 29 29 30 30
14(Ln)	Ln(dbm) ₃ (bath)		ITO/TPD/ 14(Eu) /Mg:Ag ITO/TPD/TPD: 14(Eu) / 14(Eu) /Mg:Ag ITO/PVK/ 14(Eu) /Mg:Ag ITO/ 14(Gd) / 14(Eu) / 14(Gd) /Ag:Mg ITO/TPD/ 14(Ho) /Mg:Ag ITO/TPD/ 14(Tm) /Mg:Ag ITO/TPD/ 14(Er) /Mg:Ag	150 (при 18 В) 820 (при 18 В) 400 (при 15В) 100 (при 0.01 мА·см ⁻²) — — —	31 31 32 31 33 30 30
15(Ln)	Ln(dfip) ₃ (phen)		ITO/TPD/ 15(Eu) /AlLi	34 (при 12 В)	34
16(Ln)	Ln(mdip) ₃ (phen)		ITO/TPD/ 16(Eu) /AlLi	32.0 (при 9 В)	35
17(Ln)	Ln(dtp) ₃ (bath)		ITO/TPD/ 17(Eu) /Alq ₃ /AlLi	450 (при 15 В)	36
18(Ln)	Ln(tta) ₃ (phen)		ITO/TPD/ 18(Eu) /BCP/Alq ₃ /Mg:Ag ITO/TPD/ 18(Eu) :CBP/BCP/Alq ₃ /MgAg ITO/TPD/ 18(Eu) :PBD/PBD/Mg ITO/TPD/ 18(YEu) /Alq ₃ /Mg:Ag	32 500 (при 100 мА·см ⁻²) 320 99 (при 11 В)	37 37 38 39
19(Ln)	Ln(dnm) ₃ (phen)		ITO/PVK/ 19(Eu) /Al	—	25
20(Ln)	Ln(hfnh) ₃ (phen)		ITO/TPD/ 20(Eu) :CBP/BCP/Alq ₃ /LiF/Al ITO/TPD/ 20(Sm) :CBP/BCP/Alq ₃ /LiF/Al	967 42	40 40

Таблица 1 (продолжение).

Тип ком- плекса	Формула	Структура	OLED-Устройство	Максимум яркости, кд·м ⁻²	Ссыл- ки
21(Ln)	Ln(flta) ₃ (phen)		ITO/TPD/ 21(Eu) :AZM-Hex/Mg	—	14
22(Ln)	Ln(flpa) ₃ (phen)		ITO/TPD/ 22(Eu) :AZM-Hex/Mg	—	14
23(Ln)	Ln(flha) ₃ (phen)		ITO/TPD/ 23(Eu) :AZM-Hex/Mg	—	14
24(Ln)	Ln(flha) ₃ (bath)		ITO/TPD/ 24(Eu) :AZM-Hex/Mg	10	14
25(Ln)	Ln(dbm) ₂ - (danac)(phen)		ITO/TPD/ 25(Eu) /Al	924 (при 380 мА·см ⁻²)	41
26(Ln)	Ln(dbm) ₃ (TPPO)		ITO/TPD/ 26(Eu) /BCP/Alq ₃ /Mg:Ag	320 (при 14.5 В)	42
27(Ln)	Ln(dbm) ₃ (hpbm)		ITO/TPD/ 27(Eu) /Al	1.14 (при 23 В)	43
28(Ln)	Ln(dbm) ₃ (epbm)		ITO/TPD/ 28(Eu) /Al ITO/TPD/ 28(Eu) /Alq ₃ /Al	29 (при 11 В) 180 (при 18 В)	43 43
29(Ln)	Ln(dbm) ₃ - (pybm-OXD)		ITO/TPD/ 29(Eu) /LiF/Al	322 (при 21 В)	44

Таблица 1 (продолжение).

Тип комплекса	Формула	Структура	OLED-Устройство	Максимум яркости, кд·м ⁻²	Ссылки
30(Ln)	Ln(dbm) ₃ (tpip)		ITO/ 30(Eu) /MgAg/Ag ITO/TPD/ 30(Eu) /BCP/Alq ₃ /MgAg/Ag	19 (при 13.5 В) 1305 (при 16 В)	43 45
31(Ln)	Ln(dbm) ₃ (cpip)		ITO/TPD/ 31(Eu) /MgAg/Ag ITO/TPD/ 31(Eu) /14(Eu)/MgAg/Ag ITO/TPD/ 31(Eu) /BCP/Alq ₃ /MgAg/Ag	537 (при 13 В) 1050 (при 16 В) 1460 (при 14 В)	46 46 46
32(Ln)	Ln(tta) ₃ (hpbm)		ITO/TPD/ 32(Eu) /Alq ₃ /Al	< 7 (при 16 В)	47
33(Ln)	Ln(tta) ₃ (epbm)		ITO/TPD/ 33(Eu) /Alq ₃ /Al	36.6 (при 21 В)	47
34(Ln)	Ln(tta) ₃ (dppz)		ITO/TPD/ 34(Eu) :CBP/BCP/Alq ₃	1670 (при 13.6 В)	48
35(Ln)^b	Ln(tta) ₂ (pmbbp)-(phen)		ITO/TPD/ 35(Eu) /Alq ₃ /Mg:Al	16 (при 12.5 В)	49
36(Ln)	Ln(tta) ₃ (TPPO) ₂		ITO/MTCD/ 36(Sm) /Alq ₃ /Al ITO/MTCD/ 36(Sm) /Al ITO/TPD/ 36(Eu) /Alq ₃ /Al	0.5 — 10 (при 18 В)	50 50 51
37(Ln)	Ln(stta) ₃ (TPPO) ₂		—	—	52
38(Ln)	Ln(as) ₃		ITO/PVK/PVK:PBD: 38(Tb) /PBD/Alq ₃ /Al ITO/PVK/PVK:PBD: 38(Tb) /PBD/Al	— 4.0 (при 22 В)	53 53

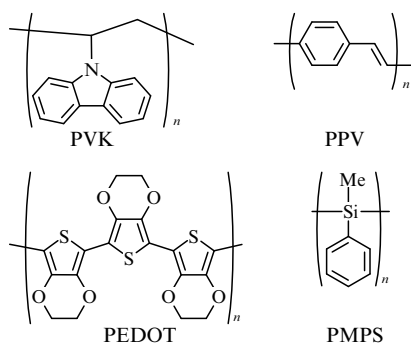
Таблица 1 (продолжение).

Тип комплекса	Формула	Структура	OLED-Устройство	Максимум яркости, кд·м ⁻²	Ссылки
39(Ln)	Ln(mebb) ₃		ITO/PVK:PBD:39(Tb)/CaAl	0.7	54
40(Ln)	Ln(meobb) ₃		ITO/PVK:PBD:40(Tb)/CaAl	7	54
41(Ln)	Ln(as) ₃ (TPPO) ₂		ITO/PEDOT/PVK:41(Tb)/Al	—	55
42(Ln)	Ln(as) ₃ (phen)		ITO/PVK:42(Tb)/Al	—	56
43(Ln)	Ln(mdp) ₃		ITO/PVK/PVK:PBD:43(Tb)/Alq ₃ /Al	16 (при 24 В)	57
44(Ln)	Ln(mhp) ₃		ITO/PPV/PVK:44(Tb):PBD/Alq ₃ /Al	74 (при 18 В)	58
45(Ln)	Ln(mtp) ₃ (phen)		ITO/PPV/PVK:45(Tb):PBD/Alq ₃ /Al	152 (при 24 В)	59
46(Ln)	Ln(ahb) ₃		ITO/PPV/PVK:46(Tb):PBD/Alq ₃ /Al ITO/PVK:46(Tb):PBD/Al	35 (при 20 В) 18 (при 14 В)	60 60
47(Ln)	Ln(pmip) ₃ -(TPPO) ₂		ITO/TPD/47(Tb)/Alq ₃ /Al ITO/TPD/47(Lu)/BCP/Alq ₃ /Mg:Ag/Ag	920 (при 18 В) 119 (при 19 В)	61 62
48(Ln)	Ln(tbpmp) ₃ -(TPPO)		ITO/MTDATA/TPD/48(Tb)/TAZ/Al ITO/48(Tb)/Al ITO/48(Tb)/Ca	2200 (при 14 В) 6 (при 23 В) 226	63 63 64
49(Ln)	Ln(pmip) ₃ (phen)		ITO/TPD/49(Gd)/BCP/Mg:Ag/Ag ITO/TPD/49(Lu)/BCP/Alq ₃ /Mg:Ag/Ag	230 (при 17 В) 776 (при 17 В)	65 62

Таблица 1 (окончание).

Тип комплекса	Формула	Структура	OLED-Устройство	Максимум яркости, $\text{кд} \cdot \text{м}^{-2}$	Ссылки
50(Ln)	$\text{Ln}(\text{pmip})_3(\text{bipy})$		ITO/TPD/50(Lu)/BCP/Alq3/Mg:Ag/Ag	1010 (при 16 В)	62
51(Ln)	$\text{Ln}(\text{ebpmp})_3$ (TPPO)		ITO/TPD/51(Tb)/Alq3/Mg:Ag/Ag ITO/NPB/51(Tb)/BCP/Alq3/Mg:Ag/Ag	20000 (при 20 В) 12000 (при 18 В)	66 66
52(Ln)	$\text{Ln}(\text{pip})_3$		ITO/TPD/52(Tb)/Alq3/Mg:Al	20 (при 25 В)	67
53(Ln)	Lnq_3		ITO/TPD/53(Er)/Al ITO/TPD/53(Nd)/Al ITO/TPD/53(Yb)/Al	—	68–71

^a В этом случае для простоты полностью показаны только два из шести одинаковых лигандов; ^b в структурной формуле лиганд phen для простоты опущен.



Основной характеристикой, отражающей эффективность процесса превращения поглощенной энергии в излучение, является квантовый выход люминесценции — число фотонов, приходящихся на каждый поглощенный квант света (при фотолюминесценции) или на каждую инжектированную пару электрон–дырка (при электролюминесценции). Квантовый выход, не учитывающий возможность поглощения этого излучения в самом устройстве, называется внутренним, в то время как внешний квантовый выход связан с вышедшим из устройства и непосредственно измеряемым излучением. Внешняя квантовая эффективность светодиода определяется как отношение числа излучаемых фотонов к числу проходящих за то же время через светодиод носителей заряда.⁷²

Наибольшей эффективностью электролюминесценции из известных в настоящее время OLED-устройств обладают ячейки на основе органического соединения рубрена (5,6,11,12-тетрафенилтетрацена), у которых максимум яркости превышает $200\,000 \text{ кд} \cdot \text{м}^{-2}$ и эффективность свечения $\sim 8 \text{ лм} \cdot \text{Вт}^{-1} (\text{см}^{-1})$.⁷³ Из комплексных соединений наивысшие показатели в составе ячейки продемонстрировал трис(2-фенилпиридин)иридий: максимальная яркость $100\,000 \text{ кд} \cdot \text{м}^{-2}$ при такой же эффективности свечения $\sim 8 \text{ лм} \cdot \text{Вт}^{-1} (\text{см}^{-1})$.⁷⁴ При этом лучшее лантанидсодержащее устройство на основе пирозолонового комплекса тербия **51(Tb)** обладает

максимумом яркости $20\,000 \text{ кд} \cdot \text{м}^{-2}$ и эффективностью $3.24 \text{ лм} \cdot \text{Вт}^{-1} (\text{см}^{-1})$.⁶⁶

Однако, несмотря на значительное отставание по эффективности от органических веществ, комплексы редкоземельных элементов привлекают большое внимание исследователей вследствие специфики механизма люминесценции, позволяющего обеспечить монохроматическое излучение. Электронные спектры ионов лантанидов обусловлены $f-f$ -переходами в 4f-слое, экранированном от воздействия внешних полей замкнутыми электронными 5s- и 5p-оболочками, что обеспечивает сужение линии испускания до 10 нм, недостижимое для других люминофоров. В то же время запрет по четности на переходы внутри одной и той же электронной конфигурации приводит к низкой поглощающей способности $f-f$ -переходов ($\epsilon \leq 10 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$) и, как следствие, к низкой эффективности люминесценции свободных ионов.⁷⁵ Взаимодействие 4f-электронов с кристаллическим полем приводит к изменению радиуса f -оболочки и частичному или полному снятию вырождения, что вызывает расщепление энергетических уровней (рис. 2).⁷⁶

Следует заметить, что эмиссия может происходить не с каждого возбужденного уровня, а лишь с определенных, обозначенных на диаграмме на рис. 2 закрашенными полукругами. Схемы электронных переходов для некоторых ионов лантанидов представлены на рис. 3.

Частичное снятие запрета по четности может быть достигнуто в результате «подмешивания» к состояниям $4f^n$ -электронной конфигурации состояний возбужденных электронных уровней лиганда.⁷⁷ Вследствие этого интенсивность люминесценции ионов лантанидов резко увеличивается при образовании комплексов с органическими лигандами определенного типа. В таких соединениях световая энергия поглощается главным образом органической частью комплекса, т.е. лиганд играет роль своеобразной антенны (рис. 4).⁷⁸

Механизм электролюминесценции соединений лантанидов включает три стадии. Первая — рекомбинация электронов и дырок, результатом чего является генерация экситонов и возбуждение лиганда на синглетный (S_1) и триплетный (T_1) уровни. Вторая стадия — это передача энергии возбужден-

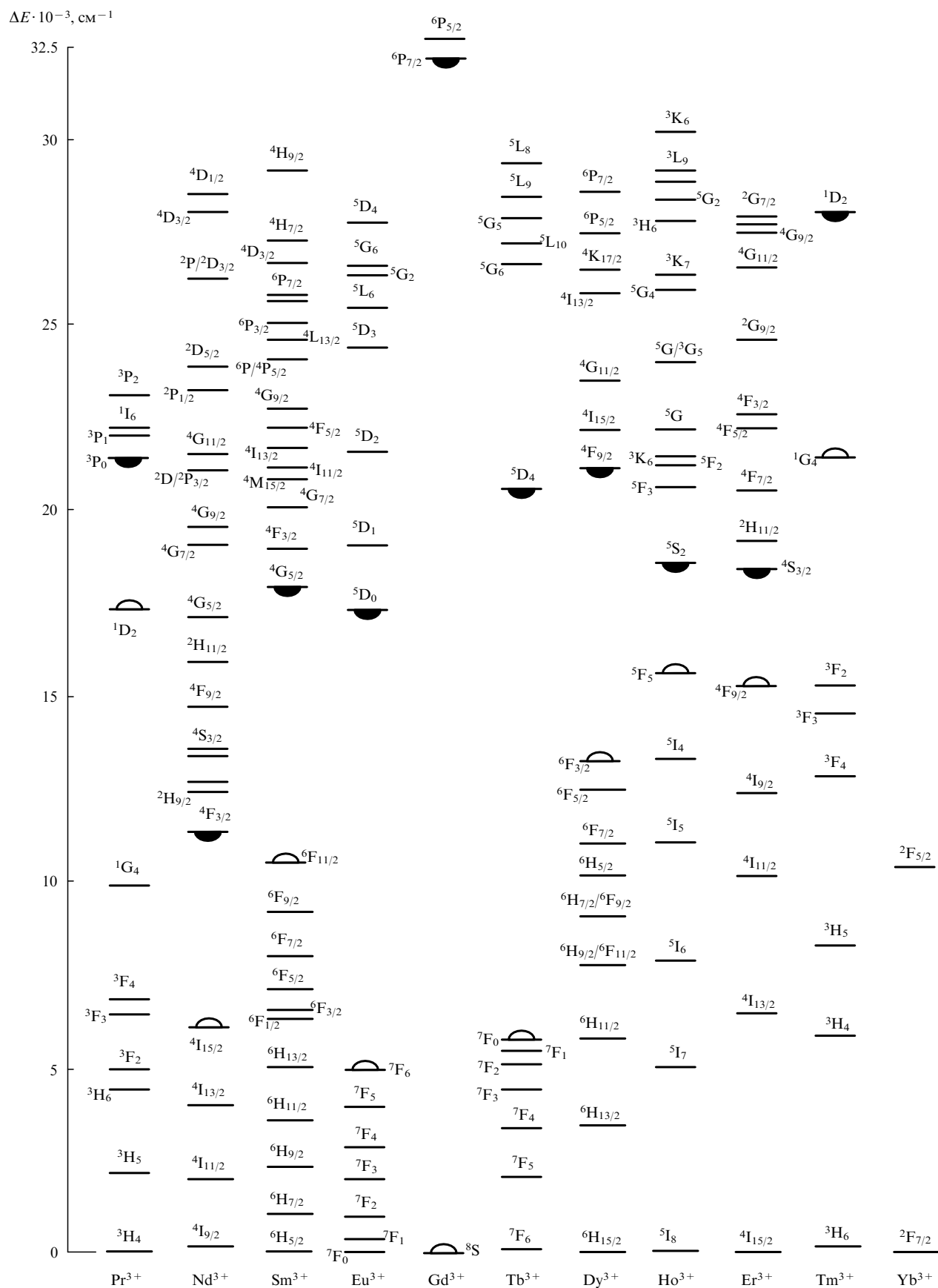


Рис. 2. Диаграмма термов ионов редкоземельных металлов в растворах.⁷⁶

материалов. Созданный OLED ITO/PVK:PBD:4(Tb)/Al(por)₃/CsF/Al при 15 В обладал внешней эффективностью ~1.1% при яркости 100 кд·м⁻², а при 20 В внешней эффективностью 0.6% при яркости 550 кд·м⁻².

Авторы работы⁴⁴ ввели оксадиазольный заместитель в 2-(2-пиридил)бензоимидазол и полученное соединение использовали в качестве нейтрального лиганда в комплексе европия Eu(dbm)₃(pybm-OXD) (**29(Eu)**). Содержащий это соединение двухслойный OLED (ITO/TPD/**29(Eu)**/LiF/Al) показал внешнюю квантовую эффективность 1.7% при 612 нм и максимум яркости 322 кд·м⁻² при 21 В. Проведенное исследование показало, что введение оксадиазольного фрагмента в лантанидный комплекс приводит к улучшению зарядо-транспортных свойств комплекса и упрощению структуры электролюминесцентной ячейки.

Исследователи из Китая^{43, 45} объединили в нейтральном лиганде два фрагмента — фенантролиновый, обладающий электронно-транспортными свойствами, и трифениламинный, обладающий дырочно-транспортными свойствами; в результате на основе полученного комплекса европия **30(Eu)** были созданы однослойный OLED ITO/**30(Eu)**/MgAg/Ag с максимумом яркости 19 кд·м⁻² при 13.5 В и четырехслойный ITO/TPD/**30(Eu)**/BCP/Alq₃/MgAg/Ag с внешней квантовой эффективностью 0.85%, световой эффективностью 1.44 лм·Вт⁻¹ и максимумом яркости 1305 кд·м⁻² при 16 В. С целью дальнейшего поиска высокоэффективных люминесцентных соединений эти же авторы⁴⁶ ввели карбазольный фрагмент в нейтральный фенантролиновый лиганд. Устройства на основе соединения **31(Eu)** показали прекрасные люминесцентные свойства и хорошую устойчивость. Так, двухслойный OLED ITO/TPD/**31(Eu)**/MgAg/Ag проявил максимальную яркость 537 кд·м⁻² при 13 В и эффективность 0.089 лм·Вт⁻¹, трехслойный ITO/TPD/**31(Eu)**/14(**Eu**)/MgAg/Ag — 1050 кд·м⁻² при 16 В и 0.50 лм·Вт⁻¹, а четырехслойный ITO/TPD/**31(Eu)**/BCP/Alq₃/MgAg/Ag — наивысшую яркость 1460 кд·м⁻² при 14 В и эффективность 0.54 лм·Вт⁻¹.

В работе⁴³ вместо фенантролина были использованы два новых лиганда — 2-(2-пиридил)бензоимидазол (hpbm) и 2-(2-пиридил)-1-этилбензоимидазол (epbm). Полученные на их основе комплексы европия **27(Eu)** и **28(Eu)** использованы при создании OLED-устройств композиции ITO/TPD/**27(Eu)**/Al, ITO/TPD/**28(Eu)**/Al и ITO/TPD/**28(Eu)**/Alq₃/Al. Яркость первого устройства (29 кд·м⁻² при 11 В) значительно выше, чем второго (1.14 кд·м⁻² при 23 В). При этом авторы считают, что соединение **27(Eu)**, как и большинство комплексов европия, обладает слабыми транспортными свойствами. В дальнейшем, используя в качестве центрального лиганда теноилтрифторацетонат (tta),⁴⁷ они также установили, что яркость OLED на основе Eu(tta)₃(epbm) (**33(Eu)**) значительно выше (36.6 кд·м⁻²), чем яркость OLED на основе Eu(tta)₃(hpbm) (**32(Eu)**) (< 7 кд·м⁻²).

Авторы другой работы,⁴⁸ применив в качестве нейтрального лиганда замещенный фенантролин (dppz), синтезировали комплекс **34(Eu)** и на его основе создали OLED ITO/TPD/**34(Eu)**:CBP/BCP/Alq₃ с внешней квантовой эффективностью 2.1% и яркостью 1670 кд·м⁻².

В настоящее время принято считать, что лиганды в комплексе, предназначенном для конструирования OLED, должны отвечать следующим основным требованиям: 1) триплетный уровень лиганда должен быть согласован с уровнем испускания металла; 2) лиганды должны обладать электронно- и дырочно-транспортными свойствами для облегчения инжекции зарядов и генерирования экситонов в комплексе; 3) комплекс должен легко наноситься на подложку без образования агрегатов и кристаллов и быть совместим с другими компонентами устройства.²⁶ Очевидно, что важнейшим параметром является положение триплет-

ного уровня лиганда относительно соответствующего уровня металла. Однако, несмотря на большое число экспериментальных и теоретических работ, которые посвящены этой проблеме, до сих пор отсутствует теоретическая модель, позволяющая осуществить целенаправленный синтез высоколюминесцентных комплексов лантанидов.

Для упрощения задачи при разработке такой модели проводят сравнительные исследования однотипных комплексов. Так, Жанг с соавт.¹³ изучил фото- и электролюминесцентные свойства четырех комплексов тербия: **1(Tb)**, **3(Tb)**, **8(Tb)** и **10(Tb)**. Сравнительные характеристики OLED-устройств, сделанных на основе этих комплексов, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики OLED-устройств ITO/PVK/PVK:Tb-complex:PBD/PBD/Al.¹³

Комплекс Tb	Выход люминесценции η , %	Напряжение, В	Максимум яркости, кд·м ⁻²
10(Tb)	0.25	8	58
8(Tb)	0.16	10	36
3(Tb)	0.11	11	25
1(Tb)	0.08	13	17

Как видно из этой таблицы, введение атомов фтора в ацетилацетонатный лиганд и дополнительная координация иона металла нейтральным фенантролиновым лигандом приводят к увеличению интенсивности электролюминесценции. Полосы эмиссии лиганда в спектрах комплексов не наблюдались, что подтверждает высокую эффективность передачи возбуждения с уровней лиганда на ион тербия для всех четырех комплексов. На этом основании авторы работы¹³ пришли к заключению, что интенсивность электролюминесценции лантанидных комплексов определяется главным образом соотношением величин энергий триплетного уровня лиганда и испускающего уровня лантанида. Теоретические и экспериментальные исследования показали, что для передачи энергии с лиганда на металл испускающий уровень последнего должен находиться несколько ниже триплетного уровня T₁ лиганда, и оптимальная разница $\Delta E(T_1 - {}^5D_4)$ для комплексов тербия должна составлять 2400±300 см⁻¹. Триплетный уровень фторсодержащего ацетилацетонатного лиганда (22 720 см⁻¹) ниже уровня ацетилацетонатного лиганда (25 310 см⁻¹), поэтому для комплексов иона Tb³⁺ (${}^5D_4 = 20\,500\text{ см}^{-1}$) эффективность электролюминесценции соединения **3(Tb)** выше, чем **1(Tb)**.^{80–84} Тот факт, что введение фенантролина также увеличивает люминесценцию, авторы объясняют внутримолекулярным переносом энергии с β -дикетонатного лиганда на фенантролин (триплетный уровень β -дикетонатного лиганда намного выше уровня фенантролина), в результате чего значение $\Delta E(T_1 - {}^5D_4)$ приближается к оптимальному.¹³

Внутримолекулярный межлигандный перенос энергии, обеспечивающий необходимую величину триплетного уровня лиганда, обнаружен также в комплексе самария **12(Sm)**.²⁶ Понижение энергии триплетного уровня лигандов bfa (T₁ = 21 480 см⁻¹) за счет введения лиганда phen (T₁ = 21 400 см⁻¹) до 21 277 см⁻¹ (в комплексе) приводит к сближению с излучательным уровнем металла (${}^4G_{5/2} = 18\,000\text{ см}^{-1}$) и обеспечивает яркую эмиссию иона самария. Отметим, что спектр люминесценции самария состоит из трех основных пиков — 563, 598 и 643 нм, соответствующих переходам ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$, что обуславливает оранжевый цвет излучения.⁵⁰ На основе комплекса **36(Sm)** были сконструированы двух- и трехслойные OLED-устройства ITO/MTCD/**36(Sm)**/Alq₃/Al и ITO/MTCD/

36(Sm)/Al, однако интенсивность люминесценции обоих устройств оказалась невысокой ($\sim 0.5 \text{ кд} \cdot \text{м}^{-2}$).^{2, 50}

В спектре тулия, благодаря электронному переходу $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, проявляется узкая голубая линия при 480 нм.⁸⁵ Это наиболее востребованный сегодня цвет люминесценции, однако сведения об использовании соединений тулия при конструировании OLED до последнего времени крайне скудны, что, возможно, объясняется его высокой стоимостью. Ли с соавт.²⁰ применил комплекс **8(Tm)** при создании OLED, но его характеристики неожиданно оказались заметно хуже, чем у тербиевого аналога: максимум яркости лишь $6 \text{ кд} \cdot \text{м}^{-2}$ при 16 В. Авторы полагают, что причина в завышенном значении $\Delta E(\text{T}_1 - ^1\text{G}_4)$ для комплекса тулия (триплетный уровень ацетилацетонатного лиганда $25\,500 \text{ см}^{-1}$, уровень $^1\text{G}_4$ иона Tm^{3+} $21\,196 \text{ см}^{-1}$). В работе⁸⁶ в качестве излучающего уровня иона Tm^{3+} рассматривается уровень $^1\text{D}_2$ и его высокой энергией ($\sim 27\,800 \text{ см}^{-1}$) объясняется отсутствие люминесценции у комплексов с терфенильными лигандами, у которых энергия уровня T_1 равна $\sim 23\,500 \text{ см}^{-1}$. Однако исследование фотолюминесцентных свойства β -дикетонатных комплексов тулия⁸⁵ подтвердило факт эмиссии для тулия с уровнями $^1\text{G}_4$ ($21\,275 \text{ см}^{-1}$) и $^3\text{H}_4$ ($12\,500 \text{ см}^{-1}$): $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (475 нм) (этот переход обладает максимальной интенсивностью), $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (650 нм), $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ (780 нм), $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (795 нм) (рис. 5).

Установлено,³⁰ что замена лиганда асас на лиганд dbm приводит к появлению электролюминесценции в устройствах ИТО/TPD/**13(Tm)**/Mg:Ag и ИТО/TPD/**14(Tm)**/Mg:Ag в ближней ИК-области, однако интенсивность излучения оказалась значительно ниже, чем у аналогичных комплексов эрбия **13(Er)** и **14(Er)**.

Комплекс гольмия **14(Ho)** в подобном OLED-устройстве ИТО/TPD/**14(Ho)**/Mg:Ag обладает фото- и электролюминесценцией в видимой и ближней ИК-области.³³ При этом наличие интенсивной полосы с длиной волны 1500 нм делает перспективным их использование в оптических коммуникационных устройствах, для которых особенно важен диапазон 1.3–1.5 мкм — окно прозрачности современных световодов.

Комплекс трис(ацетилацетоната) диспрозия **8(Dy)** был использован в качестве эмиттера при создании OLED-ячейки белого цвета.²¹ Катион Dy^{3+} имеет в видимом диапазоне две интенсивные полосы испускания: голубую ($\sim 480 \text{ нм}$) и желтую ($\sim 580 \text{ нм}$), соответствующие переходам $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ и

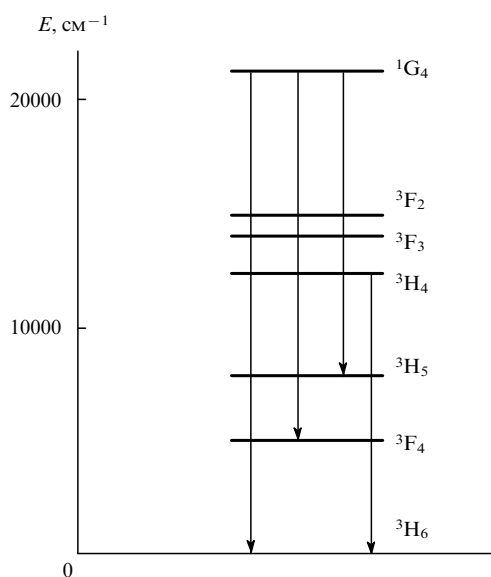


Рис. 5. Диаграмма излучающих переходов иона Tm^{3+} (см^{-1}).

$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$. Однако у полученного устройства проявился ряд недостатков: низкая стабильность комплекса при воздействии напряжения и слабая люминесценция (менее $20 \text{ кд} \cdot \text{м}^{-2}$), связанная, очевидно, с неэффективной передачей энергии с триплетного уровня лигандов на ион диспрозия.

Вместе с тем анализ спектров большой группы замещенных β -дикетонатных комплексов европия показал, что изменение интенсивности люминесценции невозможно объяснить только различием энергий триплетных уровней лигандов.⁸⁷ В этом исследовании электронную систему β -дикетонатного лиганда изменяли введением заместителей с различными донорно-акцепторной способностью и пространственными характеристиками, при этом меняли их относительное расположение в лигандах и создавали некоторые соединительные группы, блокирующие передачу энергии внутри лигандов. Эти опыты показали, что увеличение донорной способности β -дикетонатного лиганда, ослабление связей $\text{Eu}-\text{N}$, усиление связей $\text{Eu}-\text{O}$ и введение метиленовых или оксиметиленовых мостиков, отделяющих π -электронную систему лиганда от иона Eu^{3+} , снижают эффективность переноса энергии возбуждения с лиганда на металл и, как следствие, интенсивность люминесценции европия.^{87, 88}

Базан с соавт.²⁵ установил, что триплетные уровни лигандов tta, dbm, flta, flpa, flha, использованных в комплексах **5(Eu)**, **2(Eu)**, **21(Eu)**, **22(Eu)**, **23(Eu)**, несмотря на разную природу заместителей, расположены очень близко (в области $20\,500 \text{ см}^{-1}$), поэтому эффективность передачи энергии с этих лигандов на ион европия в соответствующих β -дикетонатах должна быть тоже близка. Однако интенсивности люминесценции этих комплексов и созданных на их основе ячеек оказались различны. Наилучший результат был получен для устройства ИТО/TPD/**24(Eu)**:AZM-Hex/Mg с максимумом яркости $10 \text{ кд} \cdot \text{м}^{-2}$. Предполагается, что повышение чистоты исходных соединений и оптимизация структуры устройства позволит увеличить яркость свечения.

Совсем недавно китайские исследователи, заменив лиганд flha в комплексах **23(Eu)** и **23(Sm)** на лиганд hfnh, добились замечательных результатов.⁴⁰ Новые комплексы **20(Eu)** и **20(Sm)** проявили электролюминесценцию в OLED-устройствах ИТО/TPD/**20(Eu)**:CBP/BCP/Alq₃/LiF/Al и ИТО/TPD/**20(Sm)**:CBP/BCP/Alq₃/LiF/Al с максимумами яркости 967 и 42 $\text{кд} \cdot \text{м}^{-2}$ соответственно.

Отметим, что поиск новых органических лигандов для лантанидных комплексов, предназначенных для конструирования OLED-устройств, традиционно ограничивался кислород- и азотсодержащими соединениями. Однако совсем недавно появилось сообщение⁶⁷ о синтезе комплекса тербия **52(Tb)** с имидодифосфинатными лигандами. Это соединение показало фотолюминесценцию с квантовым выходом 14%, а максимум яркости электролюминесценции OLED-устройства на его основе (ИТО/TPD/**52(Tb)**/Alq₃/Mg:Al) составил $20 \text{ кд} \cdot \text{м}^{-2}$ при 25 В и внешней эффективности 0.7 $\text{кд} \cdot \text{А}^{-1}$.

Известно, что ионы Yb^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} и Er^{3+} имеют полосы испускания в ближнем ИК-диапазоне, т.е. в области коммуникационных частот. Однако широкое применение комплексов этих металлов для создания OLED-устройств до сих пор сдерживается низкой интенсивностью люминесценции. Так, максимальный квантовый выход ацетилацетонатных комплексов неодима, празеодима и эрбия всего лишь $2.8 \cdot 10^{-2}\%$.⁸⁹

Волошин с соавт.,⁵² осуществляя поиск новых люминесцентных материалов, синтезировал тиодикетонатные комплексы неодима и иттербия **37(Nd)** и **37(Yb)**, однако их люминесцентные свойства оказались значительно хуже, чем у известных кислородных аналогов **36(Nd)** и **36(Yb)**, что авторы объясняют значительно более низким положением триплетного уровня серосодержащего лиганда (чуть выше

12 000 см^{-1}). На примере β -дикетонатов и карбоксилатов Pr^{3+} те же авторы⁹⁰ установили, что в зависимости от энергии триплетного уровня лиганда комплексы празеодима излучают не только в ИК-, но и в видимой области. Однако квантовый выход также очень низкий (не более 0.2%).

Среди фторированных β -дикетонатов неодима наиболее эффективный перенос энергии с триплетного уровня лиганда на ион металла обнаружен у соединения с пентафторфенильными заместителями, у которого наиболее низкий триплетный уровень лиганда ($\Delta E \approx 1400 \text{ см}^{-1}$) и наибольшее перекрытие между фосфоресцентным спектром лиганда и спектром поглощения Nd^{3+} в области 400–650 нм.⁹¹ В комплексах неодима с асимметричными β -дикетонатными лигандами, в которых все связи C–H заменены на связи C–F или C–D, наблюдалось некоторое увеличение интенсивности люминесценции,⁹² которое, однако, можно объяснить не столько изменением положения триплетного уровня, сколько ослаблением тушения люминесценции.

В действительности процессы тушения играют существенную роль не только для лантанидов, люминесцирующих в ближней ИК-области, но и для всего ряда редкоземельных металлов, поэтому при поиске высоколюминесцентных комплексов для OLED-устройств необходимо учитывать возможность протекания таких процессов. Было обнаружено, что ОН-осцилляторы, например в координированных молекулах воды, являются наиболее эффективными тушителями и в твердом состоянии, и в растворе.^{93–95} Другие осцилляторы (NH, CH, C=O) менее активны. Найдено, что степень тушения молекулами воды обратно пропорциональна энергетической щели между излучающим уровнем и основным состоянием и что каждый осциллятор тушит возбужденное состояние независимо. Энергетическая щель для Yb^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} и Dy^{3+} приблизительно равна 10 200, 12 300, 14 200, 7400 и 7850 см^{-1} соответственно.^{86,96} Следовательно, излучающие состояния иттербия и европия соответствуют третьему колебательному обертому ОН-осциллятора ($\nu_{\text{OH}} \approx 3300\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$), а для тербия — четвертой гармонике, поэтому эффективность тушения координированными молекулами воды для иона тербия намного ниже. Установлено, что для европия и тербия в случае СН-осцилляторов (для ароматических $\nu_{\text{CH}} \approx 3050 \text{ см}^{-1}$, для алифатических $\nu_{\text{CH}} \approx 2950 \text{ см}^{-1}$) необходимо учитывать расстояние до иона металла. Так, в комплексах, в которых данное расстояние не менее 3.4 Å, тушение не происходит.⁸⁶ При этом люминесценция комплексов Ho^{3+} , содержащих связи C–H, не наблюдается, поскольку энергетический переход $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{F}_5$ ($\Delta E(\text{Ho}^{3+}) \approx 3000 \text{ см}^{-1}$) резонирует с колебательной модой СН ($\nu_{\text{CH}} \approx 2900\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$). Дейтерирование лиганда неэффективно в случае Pr^{3+} ($\Delta E(\text{Pr}^{3+}) \approx 4100 \text{ см}^{-1}$) и Nd^{3+} ($\Delta E(\text{Nd}^{3+}) \approx 5300 \text{ см}^{-1}$), так как энергетическая щель неодима и празеодима соответствует первому обертому CD-колебаниям.⁸⁶ Индуктивно-резонансный механизм безызлучательных переходов между электронными уровнями ионов лантанидов в конденсированной фазе подробно рассмотрен в работах Ермолаева с соавт.^{97–99}

2. Светодиодающие диоды на основе смешанных β -дикетонатных комплексов

В последние годы наряду с подбором нейтрального лиганда в комплексном соединении все большее значение приобретает новое направление, связанное с введением в молекулу комплекса иона второго металла.^{19, 100}

Впервые Ли с соавт.¹⁰¹ в качестве излучающего слоя использовал смешанные комплексы $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{acac})_3(\text{phen})$ (**8(Eu,Tb)**). В этой работе, однако, не приводятся данные, подтверждающие состав соединения. Сообщается, что

устройство генерирует излучение белого цвета, который образуется в результате смешения зеленого цвета эмиссии Tb^{3+} (550 нм), красного — Eu^{3+} (616 нм) и голубого — соединения NPВ (450 нм). Отмечена простота устройства, но люминесцентные характеристики не приведены. Позднее те же авторы¹⁹ рассмотрели механизм эмиссии комплекса **8(Eu,Tb)**. Интересно отметить, что тогда как максимум яркости композиции ИТО/PVK/**8(Tb)**/Al составляет 210 $\text{кд} \cdot \text{м}^{-2}$, для аналогичного устройства с комплексом европия ИТО/PVK/**8(Eu)**/Al — всего несколько единиц $\text{кд} \cdot \text{м}^{-2}$. При использовании в качестве слоя-эмиттера комплекса **8(Eu,Tb)** в спектре люминесценции красный пик (615 нм), принадлежащий Eu^{3+} , становился намного сильнее, чем зеленый (545 нм), принадлежащий Tb^{3+} . При этом интенсивность красной эмиссии смешанного комплекса в 10 раз сильнее, чем мооядерного комплекса европия. Предполагаемый процесс передачи энергии показан на рис. 6.

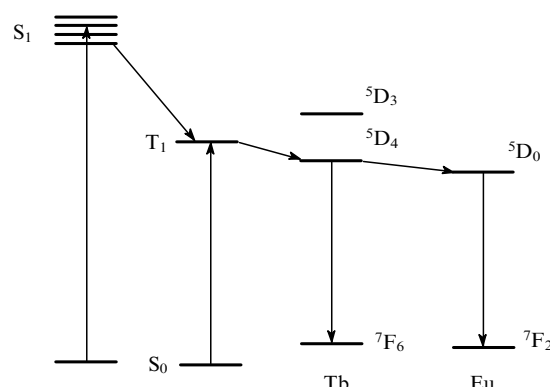


Рис. 6. Энергетическая диаграмма биядерных комплексов европия–тербия.¹⁹

Как видно из рис. 6, возможны несколько безызлучательных переходов: $\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1$ ($\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$). Вследствие этого наибольшая часть энергии может излучаться в результате эмиссии $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ иона Eu^{3+} , поэтому красная эмиссия смешанного соединения становится на порядок ярче соединения, содержащего только европий.

Увеличение яркости свечения от 32 до 99 $\text{кд} \cdot \text{м}^{-2}$ при переходе от мооядерного эмиттера к биядерному обнаружено также для OLED-устройств состава ИТО/TPD/**18(Eu)**/Alq₃/Mg:Ag и ИТО/TPD/**18(Eu,Y)**/Alq₃/Mg:Ag. Предполагается, что наличие иона Y^{3+} облегчает перенос энергии с триплетного уровня лиганда на ион европия, в результате чего и происходит повышение интенсивности излучения.³⁹

Иной подход, но тоже подразумевающий использование в одном OLED-устройстве нескольких лантанидов, предложен в работе²³. С целью создания белого светодиода сконструирована многослойная ячейка, содержащая комплекс **9(Tb)** в качестве зеленого (548 нм) эмиссионного слоя, комплекс **18(Eu)** — в качестве красного (612 нм), соединение TPD в качестве одновременно дырочно-транспортного и эмиссионного (голубого, 405 нм) слоя и Alq₃ в качестве электронно-транспортного слоя. Устройство действительно продемонстрировало белое излучение, при этом яркость эмиссии составила 95 $\text{кд} \cdot \text{м}^{-2}$.

3. Светодиодающие диоды на основе карбоксилатов редкоземельных элементов

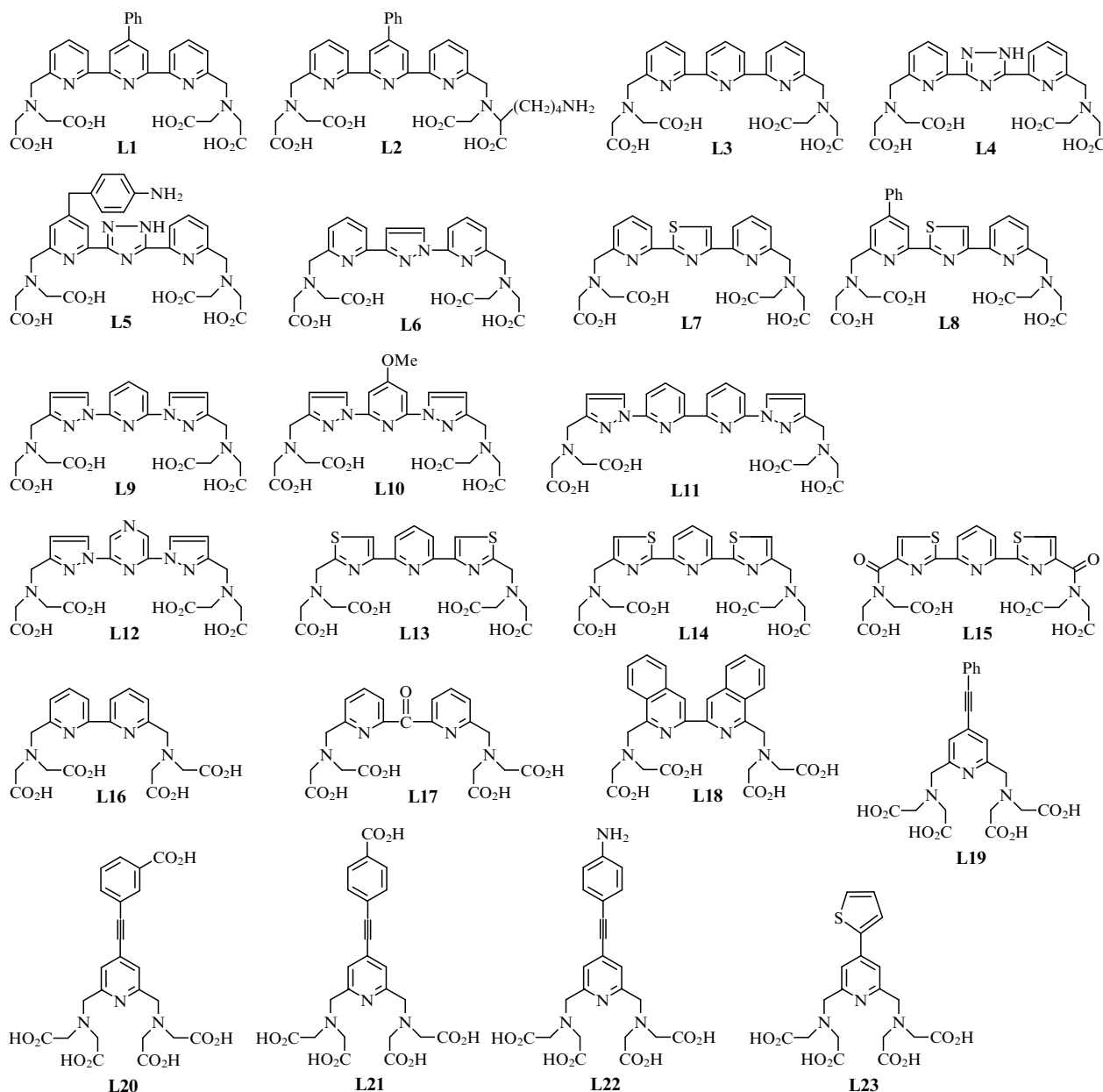
Как отмечалось выше, большинство работ по люминесцентным комплексам лантанидов с органическими лигандами посвящено β -дикетонатным комплексам благодаря их

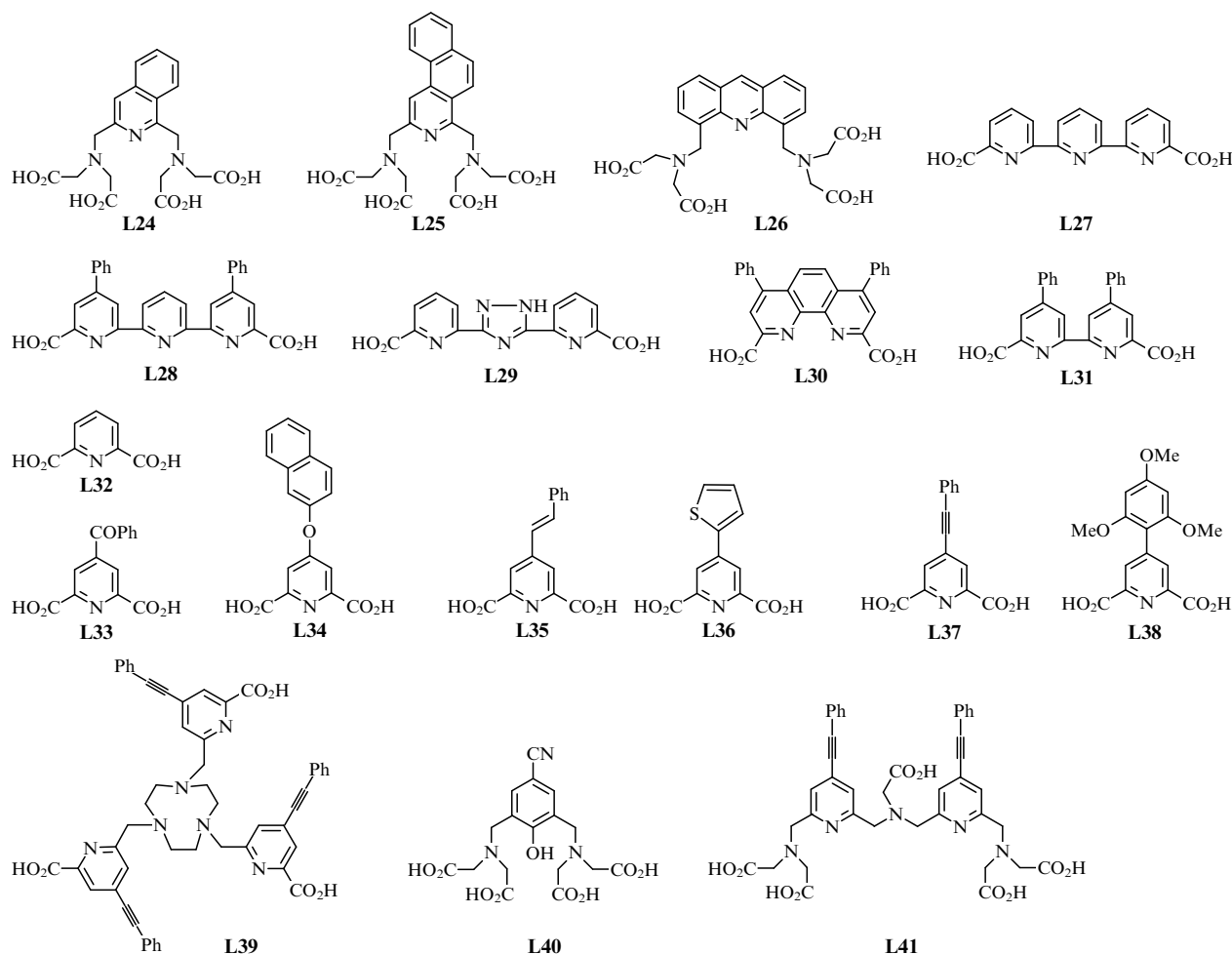
доступности, устойчивости на воздухе и относительно высокой эмиссионной активности. Однако существенным недостатком этих веществ является их низкая фото- и термическая стабильность.⁵³ Заметные преимущества в этом отношении имеет другой класс комплексов редкоземельных металлов — карбоксилаты лантанидов, которые обладают не только хорошими ультрафиолетовыми поглощающими свойствами, но также люминесцентной и термической стабильностью, превышающей соответствующие показатели β -дикетонатов.

Следует отметить, что карбоксилаты лантанидов традиционно являлись объектами интенсивных спектральных исследований.^{102, 103} В обзоре Вицентини¹⁰⁴ на примере большого числа комплексов европия (главным образом карбоксилатов) показана связь молекулярного строения и спектров эмиссии иона металла. Было установлено, что спектры эмиссии зависят от координационного числа и типа симметрии. Например, наличие двух пиков, относящихся к переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, и большого числа пиков перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$ свидетельствуют о двух различных состояниях иона европия. Предполагается, что те соединения, для которых полосы

перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$ уширены и плохо разрешены, имеют полимерную природу. Однако авторы отмечают, что препятствием для глубокого понимания взаимосвязи между строением и люминесцентными свойствами является ограниченный объем имеющейся структурной информации для спектрально исследованных комплексов.

Карбоксилаты лантанидов были использованы при разработке концепции моделирования высоколюминесцентных лантанидных систем. Исследовав более 40 соединений с различными карбоксильными лигандами **L1**–**L41**, Латва с соавт.¹⁰⁵ подтвердил уже известный принцип: при синтезе люминесцентных соединений европия и тербия необходимо, чтобы лиганды имели высокий коэффициент поглощения и эффективный внутрисистемный переход с синглетного на триплетный уровень. При этом эффективность переноса энергии с лиганда на металл и квантовый выход люминесценции Ln^{3+} зависят от многих факторов: энергии нижнего триплетного уровня лиганда (которому отводится основная роль), расстояния между донором и акцептором в молекуле люминофора, механизмов тушения и некоторых других.





Круг исследуемых соединений был выбран таким образом, чтобы расстояние между донором и акцептором практически не изменялось, при этом энергия триплетного уровня лиганда менялась в пределах от 18 600 до 27 000 см^{-1} . Впервые было установлено, что триплетный уровень лиганда в комплексе должен быть не просто несколько выше резонансного уровня иона, но и отличаться на определенную величину, при этом для каждого лантанида существуют свои оптимальные значения ΔE . Так, авторы работы¹⁰⁵ сделали вывод, что для соединений тербия разница между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем тербия должна быть не менее 1850 см^{-1} , однако для соединений европия точный размер энергетической щели установить не удалось. Зависимость квантового выхода соединений тербия и европия от положения триплетного уровня лиганда представлена на рис. 7.

Установлена закономерность, называемая правилом Латва: для Eu^{3+} оптимальный диапазон щели составляет $2500 < \Delta E(^3\pi\pi^* - ^5D_0) < 3500 \text{ см}^{-1}$, для Tb^{3+} — $2500 < \Delta E(^3\pi\pi^* - ^5D_4) < 4000 \text{ см}^{-1}$ (см.¹⁰⁵).

Кроме того, при изучении карбоксилатных комплексов было установлено,¹⁰⁶ что внутрисистемный перенос становится эффективным, когда разность между синглетным и триплетным уровнями лиганда $\Delta E(^1\pi\pi^* - ^3\pi\pi^*)$ составляет $\sim 5000 \text{ см}^{-1}$. Так, для комплексов европия и тербия с 5'-метил-2,2'-бипиридинными лигандами, содержащими в положении 6 карбоксильный или фосфониевый заместитель, квантовые выходы люминесценции не соответствовали правилу Латва. Полученное обратное правило соотношение квантовых выходов авторы объяснили тем, что $\Delta E(^1\pi\pi^* -$

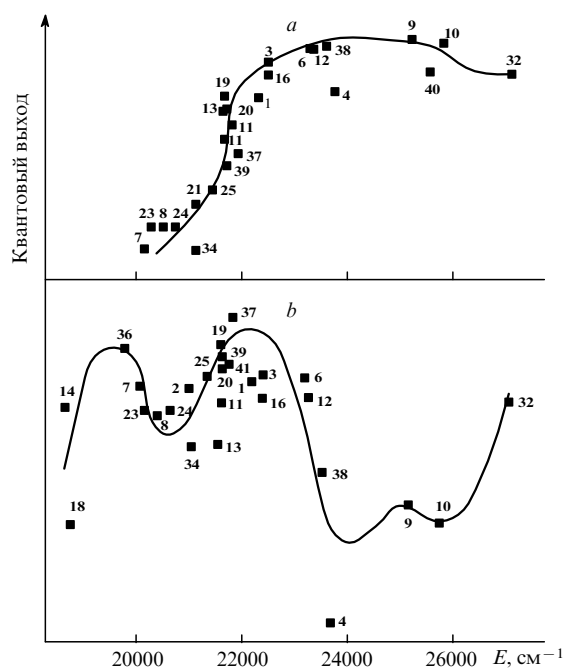


Рис. 7. Зависимости квантового выхода карбоксилатных комплексов тербия (a) и европия (b) от энергии триплетного уровня лиганда.¹⁰⁵ (Для простоты буква L в обозначениях лигандов опущена.)

$^3\pi\pi^*$) для лиганда с фосфониевой группой (6750 см^{-1}) ближе к идеальному значению (5000 см^{-1}), чем для карбоксил-содержащего аналога (7100 см^{-1}).

Установлено,^{107,108} что введение нейтрального координационно связанного лиганда фенантролина в молекулу карбоксилатов лантанидов усиливает люминесценцию. Предполагается, что если уровень нейтрального лиганда лежит ниже триплетного уровня основного лиганда, то возникает новый переход между лигандами и, как следствие, усиливается передача энергии с фенантролина на ион лантанида. Вместе с тем Царюк с соавт.,¹⁰⁹ исследуя фотолюминесценцию ацетатов европия $\text{Eu}(\text{OAc})_3(\text{phen-R})$, где phen-R — 3,4,7,8-тетраметил-, 5-метил-, 5-фенил-, 4,7-дифенил- и 5-нитрофенантролин, установил, что природа фенантролина не влияет на люминесцентные свойства комплексов.

Другой подход к дизайну высоколюминесцентных карбоксилатов лантанидов был предложен Селвином с соавт.^{110–114} Их метод заключался в использовании хорошо известных органических лазерных красителей, усиливающих свечение комплексов, в качестве заместителей в карбоксилатном лиганде. Однако эффект такой модификации карбоксильного лиганда оказался невысоким.

Несмотря на значительные успехи в теоретических разработках по люминесценции карбоксилатных производных лантанидов, имеется очень ограниченное число публикаций по использованию этих соединений в электролюминесцентных устройствах.

Эдвардс с соавт.⁵⁴ синтезировал бензоилбензоатные комплексы европия и тербия, показавшие достаточно высокие квантовые выходы фотолюминесценции: **39(Tb)** — 4%, **40(Eu)** — 16% и **40(Tb)** — 27%. Однако электролюминесценция соединения **40(Eu)** не наблюдалась, а максимумы яркости OLED-устройств на основе соединений **39(Tb)** и **40(Tb)** составили лишь 7 и $0.7\text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$ соответственно.

На основе ацетилсалицилата тербия **38(Tb)** были созданы OLED-устройства состава $\text{ITO/PVK/PVB:PBD:38(Tb)/PBD/Alq}_3/\text{Al}$ и $\text{ITO/PVK/PVB:PBD:38(Tb)/PBD/Al}$.⁵³ Для первого устройства авторы не обнаружили спектр электролюминесценции иона тербия, а у второго устройства наблюдалась сильная зеленая эмиссия, характерная для Tb^{3+} , с максимумом яркости $4.0\text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$ при 22 В.

Электролюминесценцию, присущую иону тербия (545 нм), показала OLED-ячейка $\text{ITO/PEDOT/PVK:41(Tb)/Al}$, в которой был использован ацетилсалицилат тербия, содержащий нейтральный трифенилфосфиноксид.⁵⁵ Яркая зеленая электролюминесценция тербия при 547.5 нм наблюдалась также для трехслойного OLED-устройства композиции ITO/PVK:42(Tb)/Al .⁵⁶

Одним из недостатков карбоксилатных производных лантанидов как люминофоров для OLED является их низкая растворимость. Для повышения растворимости в органическую часть комплекса вводят олигомерные углеводородные заместители. Так, группе исследователей из Китая⁵⁸ удалось получить хорошо растворимый гексадецилфталатный комплекс тербия **44(Tb)** и создать на его основе OLED-устройство $\text{ITO/PPV/PVK:44(Tb):PBD/Alq}_3/\text{Al}$ с максимумом яркости $74\text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$ при 18 В. При обсуждении результатов авторы отметили, что, в соответствии с установленным правилом Латва, люминесценция иона Tb^{3+} наблюдалась при разности $T_1(22951\text{ см}^{-1}) - ^5\text{D}_4(20\,500\text{ см}^{-1}) = 2331\text{ см}^{-1}$. Положение триплетного уровня лиганда определяли с помощью аналогичного комплекса гадолиния.

Позднее этими же авторами⁵⁷ был синтезирован монододецилфталатный комплекс тербия **43(Tb)**, содержащий более короткую алкильную цепь. OLED-устройство $\text{ITO/PVK/PVK:PBD:43(Tb)/Alq}_3/\text{Al}$ также обладало зеленой эмиссией с максимумом яркости $16\text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$ при 24 В.

Авторами работы⁵⁹ на основе монотетрадецилфталатного фенантролинового комплекса тербия **45(Tb)** создано OLED-устройство $\text{ITO/PPV/PVK:45(Tb):PBD/Alq}_3/\text{Al}$ с максимумом яркости $152\text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$ при 24 В и внешней квантовой эффективностью 0.017%. Спектр электролюминесценции ячейки совпал со спектром фотолюминесценции, содержащей наиболее эффективный переход с $^5\text{D}_4$ на $^7\text{F}_5$ при 545 нм с шириной линии менее 10 нм.

Жанг с соавт.⁶⁰ синтезировал новый карбоксилатный лиганд *o*-амино-4-цетилбензоат и комплекс тербия **46(Tb)** на его основе. Созданное OLED-устройство $\text{ITO/PPV/PVK:46(Tb):PBD/Alq}_3/\text{Al}$ показало характеристическую эмиссию иона тербия с максимумом яркости $35\text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$ при 20 В. При этом второе устройство $\text{ITO/PVK:46(Tb):PBD/Al}$ показало худшие характеристики: максимум яркости всего $18\text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$.

4. Светонизлучающие диоды на основе комплексов редкоземельных элементов, содержащих пиразолоновые лиганды

В последние годы внимание исследователей, занятых поиском материалов для электрооптических преобразователей, привлек новый класс соединений — комплексы лантанидов с пиразолоновыми лигандами, присоединенными к иону металла посредством хелатной β -дикетонатной группировки (табл. 1, соединения **47–51**).⁶³ Одним из первых подобных соединений стал гетеролигандный комплекс $\text{Eu}(\text{tta})_2\cdot(\text{pmbbp})(\text{phen})$ (**35(Eu)**), полученный Цуцуи с соавт.⁴⁹ Изготовленный на его основе светонизлучающий диод $\text{ITO/TPD:35(Eu)/Alq}_3/\text{Mg:Al}$ генерировал эмиссию с длиной волны 613 нм и яркостью $16\text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$ при 12.5 В, что в два раза превышает результат, полученный для соединения **18(Eu)**. В то же время комплекс $\text{Eu}(\text{pmbbp})_3(\text{phen})$ вообще не люминесцировал из-за низкого положения триплетного уровня лиганда. Ожидалось, что люминесценция в смешанно-лигандном комплексе **35(Eu)** будет пониженной вследствие переноса энергии с тиофендикетонатного лиганда на пиразолондикетонатный. Обнаруженное усиление люминесценции авторы связывают с улучшением зарядо-транспортных свойств комплекса.

Хуанг с соавт.⁶¹ установил, что соединение **47(Tb)** тоже обладает хорошими электронно-транспортными свойствами: созданный на основе этого комплекса диод состава $\text{ITO/TPD:47(Tb)/Alq}_3/\text{Al}$ показал максимум яркости до $920\text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$ при 18 В и эффективность люминесценции $0.51\text{ лм}\cdot\text{Вт}^{-1}$ при плотности тока $0.70\text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$.

Используя новый пиразолоновый комплекс тербия **48(Tb)** при создании OLED-устройства с композицией $\text{ITO/MTDATA/TPD:48(Tb)/TAZ/Al}$, английским исследователям⁶³ удалось достичь яркости $2200\text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$ при 14 В. Максимальная эффективность устройства составила $2.6\text{ лм}\cdot\text{Вт}^{-1}$ при яркости $25\text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$. Интересно отметить, что однослойная ячейка ITO:48(Tb)/Al показала максимум яркости лишь $6\text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$ при 23 В. При использовании кальциевого катода максимум яркости увеличился до $226\text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$, а эффективность до $0.67\text{ кд}\cdot\text{А}^{-1}$ (см.⁶⁴). Однако, удачно подобрав комбинацию электронно- и дырочно-транспортных слоев, авторам удалось достичь величины $2200\text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$. Полученный результат еще раз показал большую зависимость эффективности устройства от его композиции.

Комплекс **49(Gd)** использовали⁶⁵ в качестве электронно-транспортного и эмиссионного слоя. Наблюдаемая зеленая эмиссия при 535 нм характеризует пиразолоновый комплекс как лигандно-излучающий. Созданное на его основе OLED-устройство показало максимум яркости $230\text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$ при 17 В. Другой пример использования лантанидных комплексов

сов в качестве лигандно-излучающих, а не традиционных металл-эмиссионных, приведен в работе⁶², где сообщается о синтезе трех пиразолоновых комплексов лютеция: **47(Lu)**, **49(Lu)** и **50(Lu)**. Для комплекса **47(Lu)** был выполнен рентгеноструктурный анализ. Полученные результаты еще раз подтвердили тот факт, что природа нейтрального лиганда может сильно влиять на интенсивность люминесценции. Так, спектры фотолюминесценции всех комплексов аналогичны, но в случае комплекса **47(Lu)** интенсивность оказалась в сто раз выше. Вместе с тем яркость электролюминесценции OLED-устройства на основе этого комплекса (ITO/TPD/**47(Lu)**/BCP/Alq₃/Mg:Ag/Ag) не превысила 119 кд·м⁻² при 19 В, в то время как при использовании бипиридильного комплекса с худшими фотолюминесцентными характеристиками в устройстве ITO/TPD/**50(Lu)**/BCP/Alq₃/Mg:Ag/Ag удалось достичь 1010 кд·м⁻² при 16 В, а в случае фенантролинового комплекса (ITO/TPD/**49(Lu)**/BCP/Alq₃/Mg:Ag/Ag) — 776 кд·м⁻² при 17 В. Установлено, что в то время как трифенилфосфиноксидный комплекс **47(Lu)** обладает хорошими транспортными свойствами, бипиридильный (**50(Lu)**) и фенантролиновый (**49(Lu)**) комплексы легко образуют с TPD эксиплексы, обладающие высокой яркостью свечения. Эти данные показывают, что в качестве эмиттеров OLED могут быть использованы не только комплексы с высокими фотолюминесцентными свойствами, но также соединения, обладающие слабой фотолюминесценцией, но образующие эксиплексы с высокой электролюминесцентной эффективностью. Функция нейтрального лиганда, по мнению авторов, выражается в обмене энергией между нейтральным и валентно-связанным лигандом. Так, в случае дипиридильного (**50(Lu)**, 280 нм) и фенантролинового (**49(Lu)**, 265 нм) комплексов люминесценция уменьшается вследствие переноса энергии с пиразолонового лиганда на нейтральный, а в случае TPPO-содержащего комплекса **47(Lu)** такого переноса не происходит.¹¹⁵ Вместе с тем лучшие люминесцентные свойства показало устройство ITO/TPD/**47(Tb)**/Alq₃/Al с максимумом яркости 2680 кд·м⁻². Эти данные позволили сделать вывод, что основная роль нейтральных лигандов заключается в изменении транспортных свойств материала. Позднее Хуанг с соавт.¹¹⁶ успешно использовали соединение **47(Tb)** в качестве электронон-транспортного слоя вместо Alq₃, также подтвердив его прекрасные электронно-транспортные свойства.⁶⁶ В комплексе **51(Tb)** авторам удалось за счет стерического эффекта нового пиразолонового лиганда уменьшить число координационно связанных трифенилфосфиноксидных групп, что обеспечило баланс между дырочно- и электронно-транспортными свойствами комплекса. Однако яркость однослойного устройства с этим соединением составила лишь 46 кд·м⁻². Используя дополнительные дырочно- (TPD) и электронно-транспортные (Alq₃) слои авторам удалось повысить яркость свечения диода ITO/TPD/**51(Tb)**/Alq₃/Mg:Ag/Ag до 20 000 кд·м⁻² при 20 В и эффективности 3.24 лм·Вт⁻¹. Дальнейшая оптимизация устройства (ITO/NPB/**51(Tb)**/BCP/Alq₃/Mg:Ag/Ag) привела к увеличению эффективности до 11.4 лм·Вт⁻¹ при 7 В и максимума яркости до 12 000 кд·м⁻² при 18 В.

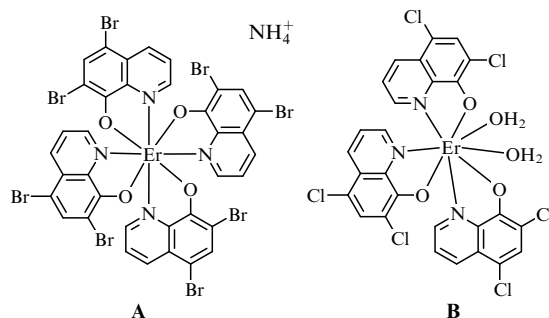
5. Светоизлучающие диоды на основе комплексов редкоземельных элементов, содержащих в качестве лигандов производные хинолина

Несмотря на то что первое краткое сообщение¹¹⁷ о создании однослойного светоизлучающего диода на основе 8-гидроксихинолината неодима появилось почти 10 лет назад, осо-

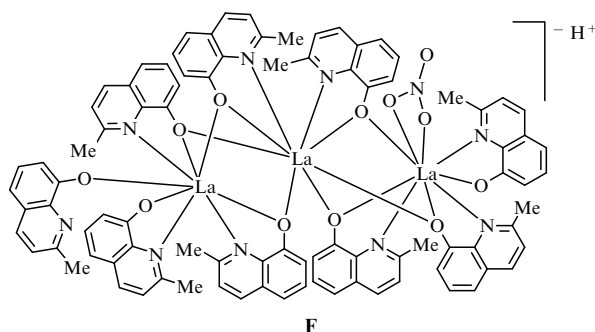
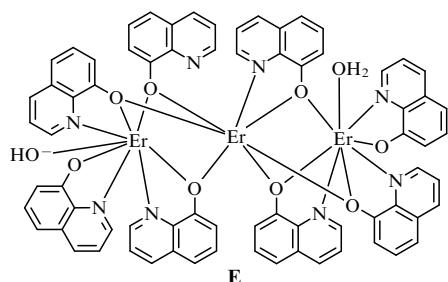
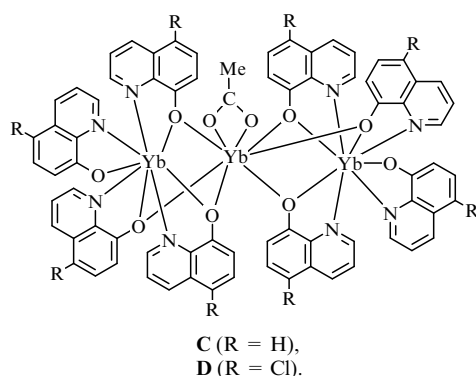
бенный интерес к 8-гидроксихинолиновым производным лантанидов стал проявляться только с 1999 г., после ряда сообщений об инфракрасной эмиссии OLED на основе 8-гидроксихинолината эрбия, в котором это соединение было использовано как эмиссионный и электронно-транспортный материал.^{2,3} Электролюминесценцию с длиной волны 1.53 мкм, обусловленную переходом $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, наблюдали на устройстве композиции ITO/TPD/**53(Er)**/Al, содержащем 8-гидроксихинолинат эрбия.^{68,69} Аналогичные диоды на основе комплексов Nd³⁺ показали электролюминесценцию при 0.9, 1.06 и 1.32 мкм (Nd³⁺),⁷⁰ максимальный пик которой (1.06 мкм) соответствовал переходу $^4F_{3/2} \rightarrow ^4F_{11/2}$. Люминесценция диода с 8-гидроксихинолином итербия, наблюдаемая при 0.98 нм, связана с внутриатомным переходом $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (см.⁷¹). Изучение кинетики электролюминесценции комплекса Erq₃ показало наличие двух различных времен: 0.23 мс и 2.2 мс, что, как полагают авторы работы¹¹⁸, обусловлено различными внутриатомными переходами на ионе эрбия.

Было отмечено, что электролюминесценция устройств на основе гидроксихинолиновых производных лантанидов значительно слабее фотолюминесценции тех же комплексов. Дополнительные исследования методами фотолюминесценции с разрешением во времени¹¹⁹ показали существенное влияние на интенсивность свечения дезактивационных процессов, зависящих от природы растворителя и лигандов. По оценкам авторов, эффективность люминесценции 8-гидроксихинолината эрбия может изменяться в диапазоне 0.002–0.03%.

Следует отметить, что 8-гидроксихинолинаты редкоземельных металлов, использованные для приготовления указанных выше OLED-устройств, структурно не исследовались. Считалось, что все они имеют строение, подобное хорошо известному алюминиевому аналогу Alq₃. Такое предположение нашло косвенное подтверждение при исследовании тонких пленок 8-гидроксихинолинатов эрбия и итербия методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии.¹²⁰ Но, как показали недавние рентгеноструктурные исследования, в действительности молекулы редкоземельных 8-гидроксихинолинатов по своему строению многообразны и резко отличаются от соединения алюминия. Было установлено, что ни один из лантанидных комплексов не отвечает формуле Lnq₃.¹²¹ Наиболее близкое по составу вещество **A**, кроме атома металла и трех 8-гидроксихинолиновых лигандов, содержит катион аммония. В комплексе **B** ион металла координирован двумя молекулами воды.



Все другие известные в настоящее время хинолинаты лантанидов являются трехъядерными кластерами, содержащими катионы Ln³⁺, координированные 8-гидроксихинолиновыми анионами.



В комплексах **C** и **D** центральный атом в группировке Ln—Ln—Ln координирован ацетатным анионом, а в соединении **E** один из терминальных атомов эрбия, кроме хинолиновых лигандов, связан с гидроксильной группой. Особый интерес представляет соединение **F**,¹²² в молекуле которого, по данным РСА и спектроскопии ЯМР ¹H, один из 8-гидроксихинолиновых лигандов имеет необычную для подобных комплексов монодентатную координацию и содержит группу N—H.

Электролюминесценция приведенных выше комплексов, как и полученных недавно хинолинов, свободных от воды и кислотных остатков, не исследовалась,¹²² однако спектры их фотолуминесценции подтверждают уже отмечавшийся эффект тушения координированными молекулами воды, органического растворителя или кислотными остатками.

IV. Оптимизация лантанидсодержащих светоизлучающих диодов

При создании высокоэффективных OLED-устройств на базе лантанидных соединений кроме высокой интенсивности люминесценции этих комплексов огромное значение имеет оптимизация конструкции светоизлучающего элемента, т.е. подбор оптимальной комбинации материала электродов, электронно-транспортных, дырочно-транспортных слоев и слоев-эмиттеров. Так, соединение **13(Eu)** в однослойном OLED обладает максимальной яркостью только 0.3 кд·м^{−2}, при добавлении его в слой 1,3,4-оксадиазола

(PBD), обладающего высокими электронно-транспортными свойствами, полученное устройство²⁷ ITO/TPD/**13(Eu)**:PBD/Alq₃/Mg:Ag показало максимум яркости уже 460 кд·м^{−2}. Предполагается, что такое значительное увеличение обуславливается первичным возбуждением оксадиазола за счет рекомбинации зарядов. Далее энергия возбуждения передается на лиганд и затем на лантанид. Ли с соавт.¹²³ при создании OLED-устройства отметили, что в том случае, когда PVK использовался в качестве дырочно-транспортного слоя, а комплекс **8(Tb)** в качестве эмиссионного слоя, устройство обладало яркой люминесценцией с максимумом яркости 210 кд·м^{−2}, когда же в качестве дырочно-транспортного слоя использовался TPD, чистая зеленая эмиссия катиона Tb³⁺ при 545 нм не наблюдалась.

В то же время при допировании комплексом **14(Eu)** слоя TPD авторы наблюдали увеличение яркости двухслойного устройства ITO/TPD/**14(Eu)**/Mg:Ag с 150 до 820 кд·м^{−2} при внешней квантовой эффективности 1%.³¹ При этом наблюдалось также увеличение продолжительности свечения с 18 до 200 ч и значительное улучшение чистоты цвета. Авторы считают, что соединение **14(Eu)** обладает прекрасными электронно-транспортными свойствами.

При исследовании электролюминесцентных свойств другого комплекса европия **13(Eu)** (см.²⁹) было установлено, что двухслойное устройство на его основе ITO/TPD/**13(Eu)**/Mg:Ag/Ag обладает узким пиком эмиссии при 613 нм, однако максимум яркости составляет всего 3.7 кд·м^{−2} при 17 В. Такие слабые характеристики авторы объясняют низкими электронно-проводящими свойствами комплекса. Введя в качестве дополнительного электронно-транспортного слоя Alq₃, авторы получили устройство с желтым свечением из-за одновременной эмиссии Alq₃ и **13(Eu)**. С целью дальнейшего улучшения электролюминесцентного устройства был введен слой BCP в качестве дырочно-блокирующего слоя. Полученный диод ITO/TPD/**13(Eu)**/BCP/Alq₃/Mg:Ag/Ag дал чистую красную эмиссию (615 нм) с максимумом яркости 42 кд·м^{−2} при 16 В. Было установлено, что в этом устройстве Alq₃ не люминесцировал благодаря наличию BCP-слоя, блокирующего инжекцию дырок, в результате чего рекомбинация электронов и дырок протекала только внутри слоя соединения европия.

Форрест с соавт.³⁷ изучал электролюминесценцию комплекса **18(Eu)**, допированного в слой CBP, который обладает широким энергетическим интервалом, что обуславливает перенос биполярных зарядов. Для полученной системы типа «гость—хозяин» авторам удалось достичь максимальной внешней квантовой эффективности 1.4% при низкой плотности тока. Увеличение плотности с 1 до 100 мА·см^{−2} приводило к значительному уменьшению эффективности в результате триплет-триплетной аннигиляции. OLED-Устройство состава ITO/TPD/**18(Eu)**:CBP/BCP/Alq₃/MgAg, различающиеся концентрациями **18(Eu)** (1, 2 и 100%), обладали различными характеристиками: устройство, содержащее 100% комплекса европия в качестве эмиттера, имело самые низкие показатели — максимум яркости 32 кд·м^{−2}, в то время как наилучшими характеристиками (максимумом яркости более 500 кд·м^{−2} при 100 мА·см^{−2}) обладало устройство, содержащее 1% европиевого комплекса.

Светоизлучающий диод на основе соединения **26(Eu)** ITO/TPD/**26(Eu)**:BCP/Alq₃(Mg:Ag или Al:Li) показал чистую красную эмиссию с максимумом яркости 320 кд·м^{−2} при 14.5 В, в то время как OLED-устройство ITO/TPD/**26(Eu)**/Alq₃/Mg:Ag, не содержащее BCP-слоя, который является блокиратором дырок, обнаружило только желтую эмиссию с яркостью 420 кд·м^{−2} (см.^{42, 124}).

Введение комплекса **13(Eu)** (20%) в матрицу, обладающую дырочно-транспортными свойствами, привело к увели-

чению яркости OLED ITO/CuPc/**13(Eu)**:NPD/BCP/Alq₃/LiF/Al до 200 кд·м⁻² (см.¹²⁵).

Авторы работы¹²⁶ показали, что допирование комплекса **13(Eu)** в фосфоресцентные слои диметоксифенона или трифенилацетофенона тоже приводит к некоторому увеличению электролюминесценции.

По данным исследования³², соединение **14(Eu)**, в отличие от фенантролинового комплекса **13(Eu)**, обладает прекрасными электронно-инжекционными, транспортными и люминесцентными свойствами. Это соединение в комбинации с PVK в составе диода ITO/PVK/**14(Eu)**/Mg:Ag излучает чистый монохроматический красный свет с яркостью 400 кд·м⁻² при 15 В. При замене PVK на NPB (ITO/NPB/**14(Eu)**/Mg:Ag) цвет эмиссии значительно меняется: в добавление к узкой эмиссионной полосе Eu³⁺ при 615 нм появляется широкая полоса при 483 нм, в результате цвет устройства становится белым с максимумом яркости 550 кд·м⁻² при 9 В. Авторы работы³² считают, что наличие электролюминесценции при низком рабочем напряжении (~2 В) доказывает прекрасные электронно-инжекционные и -транспортные свойства комплекса **14(Eu)**. Поскольку широкую полосу при 483 нм нельзя отнести к соединению NPB, имеющему собственную полосу люминесценции при 440 нм, предполагается, что она является результатом эмиссии комплекса, возникающего между слоями NPB и соединения **14(Eu)**.

Введение комплекса **18(Eu)** в PVK, являющийся дырочно-транспортным материалом, дает максимум яркости OLED-устройства 30 кд·м⁻²; добавление того же комплекса в электронно-транспортный PBD приводит к увеличению яркости до 417 кд·м⁻² (см.¹²⁷). Установлено,¹²⁸ что максимальная интенсивность люминесценции однослойного OLED ITO/**18(Eu)**:PVK/Mg:In наблюдалась при концентрации 0.12 мол.% **18(Eu)** в PVK. Использование другого электронно-транспортного материала (PBD) в качестве матрицы для соединения **18(Eu)** позволило создать OLED ITO/TPD/**18(Eu)**:PBD/PBD/Mg с максимумом яркости 320 кд·м⁻² и внешней квантовой эффективностью 1%.³⁸ Используя комплекс **18(Eu)** в качестве допанта (5%) к азометиновому комплексу цинка в слое эмиттера, авторы работы¹²⁹ наблюдали максимум яркости 137 кд·м⁻².

Вонг с соавт.^{130, 131} исследовал электролюминесценцию комплексов европия и самария **36(Eu)** и **36(Sm)**. Наблюдаемая люминесценция самария по сравнению с комплексами европия была слишком мала, поэтому одно-, двух-, и трех-слойные OLED были сделаны на основе комплексов европия: однослойное устройство показало очень низкую квантовую эффективность, двухслойное, благодаря наличию TPD в качестве HTL-слоя, — значительно большую эффективность, а введение третьего ETL-слоя (Alq₃) к значительным изменениям не привело. Другим авторам⁵¹ при создании аналогичного OLED, состоящего из соединения **36(Eu)**, TPD и Alq₃, удалось получить максимум яркости 10 кд·м⁻² при рабочем напряжении 18 В.

Оранжевый OLED с максимумом яркости 135 кд·м⁻² удалось недавно создать греческим исследователям²⁶ при использовании комплекса **12(Sm)** в комбинации с PVK и PBD.

В результате диспергирования соединения **8(Er)** в полимерную матрицу PVK OLED-устройство со структурой ITO/PVK: **8(Er)**/Al:Li/Ag показало инфракрасную электролюминесценцию при 1.54 мкм.²² Ли с соавт.,¹³² изучая взаимодействие между PVK и различными комплексами Tb и Eu, установил, что между PVK и комплексами лантанидов происходят эффективные процессы переноса энергии.

Приведенные данные показывают, что при использовании соединений редкоземельных металлов в качестве допантов необходимо учитывать процессы переноса энергии от матрицы к соединению. Принято считать,¹⁴ что в OLED-

устройствах, содержащих β-дикетонаты лантанидов в качестве допантов, генерируемая энергия при рекомбинации зарядов передается с материала матрицы на синглетное возбужденное состояние лиганда, с которого в результате интеркомбинационной конверсии переходит на триплетный уровень лиганда и в конечном итоге передается на ион металла. В связи с этим возникают две основные проблемы, которые необходимо учитывать при создании устройств: 1) эффективность переноса энергии с матрицы на β-дикетонаты лантанида; 2) эффективность переноса энергии с триплетного уровня лиганда на ион металла.

В работе¹²⁵ предложены три основных механизма возбуждения молекул лантанидных комплексов в матрице.

1. Комплекс возбуждается в результате переноса энергии с матрицы на молекулу комплекса. В этом случае френкелевский экситон должен образоваться внутри слоя эмиттера, в котором энергия электронного возбуждения резонансно передается на молекулу комплекса. Если энергия передается по механизму Форстера (дипольный механизм), необходимо спектральное перекрытие между полосами эмиссии матрицы и полосами поглощения комплекса. Если перенос энергии основан на обменном взаимодействии по механизму Декстера (обменный механизм), важно соответствие энергетических уровней и взаимодействие вовлеченных орбиталей.

2. Комплекс становится возбужденным в результате переноса заряда с матрицы, т.е. электроны и дырки, раздельно транспортированные на молекулу комплекса, рекомбинируют, а генерируемая при этом энергия передается на ион металла, являющийся центром эмиссии. Это требует определенных свойств комплекса, обеспечивающих одновременный захват и электронов, и дырок.

3. Если эмиссионный слой состоит только из комплекса, то последний, как и в предыдущем случае, возбуждается в результате рекомбинации разноименных зарядов на молекуле комплекса. Возбуждение комплекса наиболее эффективно, если инжекция зарядов (электронов и дырок) в слой сбалансирована, и при этом они имеют высокую концентрацию и подвижность. Введением дополнительного зарядоблокирующего слоя можно регулировать баланс зарядов.

Базан с соавт.²⁵ показал, что при создании системы «гость – хозяин» важную роль играет соответствие спектров поглощения матрицы и допанта. Так, эффективность электролюминесценции в матрице полицианофенилена (CN-PPP) уменьшалась в ряду **19(Eu)** (1.1%) > **13(Eu)** (0.7%) > **11(Eu)** (0.1%) > **8(Eu)** (0.03%), что соответствует спектрам поглощения комплексов европия и эмиссии CN-PPP (рис. 8).

Было высказано предположение,¹³³ что для создания устройства на основе соединений европия, дающего чистое

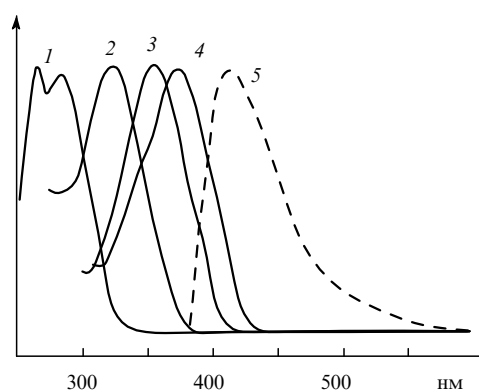


Рис. 8. Спектры поглощения β-дикетонатных комплексов европия EuR₃(phen) (**1**–**4**) и спектр эмиссии полицианофенилена (**5**).²⁵
R = acac (**1**), mppd (**2**), dbm (**3**), dnm (**4**).

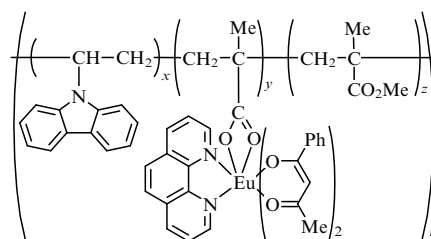
красное излучение, в качестве матрицы следует выбирать комплексы, обладающие более высокой энергией эмиссии по сравнению с энергией поглощения допанта. В соответствии с этим найдено, что наиболее удачным допантом при использовании TPD в качестве матрицы является соединение **19(Eu)**.¹³³

Ли с соавт.,¹³⁴ обнаружив, что инжекция дырок в слой, сформированный из комплекса лантанида, приводит к тушению люминесценции и является причиной разрушения самого соединения, предложил другой подход к решению этой проблемы, основанный на взаимодействии слоев.³¹ Ими были изготовлены несколько типов OLED-устройств с различными слоями, между которыми помещали комплекс европия **14(Eu)**. Первое устройство (ITO/TPD/**14(Eu)**/TPD/Alq₃/Ag:Mg) отличалось от второго (ITO/**14(Gd)**/**14(Eu)**/**14(Gd)**/Ag:Mg) тем, что в первом комплекс заключен между слоями материала с дырочной проводимостью (TPD), а во втором — с электронной проводимостью (**14(Gd)**). Для третьего устройства (ITO/**14(Eu)**/Ag:Mg), не содержащего разделительного слоя, электролюминесценция вообще не наблюдалась, что, по-видимому, объясняется затрудненностью инжектирования дырок в комплекс европия с ITO-анода. В четвертом устройстве (ITO/TPD/**14(Eu)**/Ag:Mg) дырки инжектировались с TPD-слоя, в результате чего наблюдали эмиссию красного цвета, однако это устройство имело небольшую по сравнению с предыдущим продолжительность свечения. Наилучшие результаты показал второй светоизлучающий диод с внешней квантовой эффективностью 4.6% при плотности тока 0.01 мА·см⁻² и максимумом яркости ~100 кд·м⁻². На основании полученных результатов авторы делают вывод, что первое устройство содержит избыток дырок, третье — избыток электронов, а во втором концентрации дырок и электронов сбалансированы.

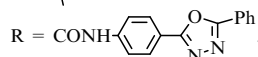
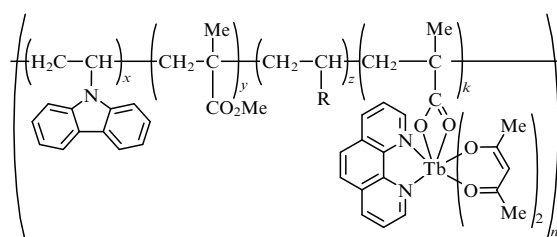
Эти же авторы²⁸ на примере комплексов **8(Ln)** изучили электронно-транспортные свойства β-дикетонатов иттрия, лантана и гадолиния, ионы которых не обладают эмиссией. Исследуемые хелаты использовали в качестве дополнительного слоя в OLED-устройствах. Было установлено, что эти комплексы обладают хорошими электронно-транспортными свойствами. Введение соединения **8(Gd)** в качестве дополнительного слоя в электролюминесцентные устройства ITO/**13(Eu)**/Alq₃/**8(Gd)**/Alq₃/Al и ITO/TPD/**13(Eu)**/Alq₃/**8(Gd)**/Alq₃/Al увеличивает квантовую эффективность в обоих случаях (для второго устройства почти вдвое: с 0.6 до 1.0%) и изменяет цвет эмиссии с красного, характерного для Eu, на желтый.¹³⁵

Как было продемонстрировано на многих примерах, низкомолекулярные комплексы лантанидов широко используются в изготовлении OLED. Однако такие комплексы часто оказываются не технологичными, так как при нанесении пленок нередко происходит нежелательная кристаллизация или агрегация вещества. Для решения этой проблемы были предприняты попытки синтеза высокомолекулярных комплексов лантанидов. Но, по-видимому, самым простым методом является введение низкомолекулярных соединений европия, тербия и тулия в полимерные матрицы, т.е. создание упоминавшихся выше систем типа «гость — хозяин» со всеми их недостатками и преимуществами.^{1, 136–142}

Другое решение той же проблемы заключается в приготвлении полимеров, содержащих химически связанные ионы лантанидов. К такому классу соединений относится карбоцепной полимер, содержащий в боковых фрагментах β-дикетонат европия.¹⁴³



Эффективность люминесценции созданного на его основе OLED-устройства составила $2.87 \cdot 10^{-4}$ лм·Вт⁻¹, яркость — 0.228 кд·м⁻² при 29 В. Позднее с целью усиления люминесцентных свойств и для создания однослойного OLED авторы работы¹⁴⁴ ввели дополнительно в сополимер оксидиазольные фрагменты, добившись того, что в одном слое и, более того, в одной полимерной матрице находились эмиссионный, электронно- и дырочно-транспортные слои.



Созданный однослойный OLED излучает монохроматический зеленый свет при 545 нм, но, как отмечают авторы, обладает неудовлетворительной яркостью. Устройство на основе полимерной матрицы, содержащей одновременно европий и тербий, излучает белый свет.¹⁴⁵

Одним из основных способов приготовления OLED-устройств является нанесение на слой ITO соответствующих слоев рабочих материалов. Этот технологический этап оказывает большое влияние на характеристики светодиодов. Для нанесения слоев используются два основных метода: возгонка или напыление материала и получение пленок из растворов путем испарения растворителя в центробежном поле (spin-coating) или в обычных условиях. Применительно к соединениям редкоземельных металлов это обуславливает дополнительные требования — достаточно высокую термическую устойчивость и хорошую растворимость вещества в пригодном для такой операции органическом растворителе. В работе¹⁴⁶ было исследовано качество поверхности тонких пленок карбоксилатных комплексов тербия, полученных из различных растворителей, методами сканирующей атомно-силовой и оптической ближнепольной микроскопии. Установлено, что наилучшими характеристиками обладало устройство, полученное из ТГФ.

Для β-дикетонатных комплексов лантанидов требование растворимости нередко становится значительным препятствием. Комплексы **6(NaEu)**, **6(LiEu)** и **6(KEu)** хорошо растворимы в хлороформе, этаноле, ацетонитриле и ацетоне,¹⁷ их фотолуминесцентные спектры аналогичны спектрам иона Eu³⁺, однако интенсивности флуоресценции сильно зависят от растворителя. Авторы объясняют это тем, что высокие диэлектрические константы и способность к координации приводит к лучшей сольватации иона щелочного металла, препятствующей нежелательной агрегации европиевых частиц. На основе этих веществ были получены одно-, двух- и трехслойные OLED с максимальной яркостью 36.7 кд·м⁻² при 26 В, что значительно выше, чем для приведенных выше устройств на основе соединения **5(Eu)**.

V. Заключение

Рассмотренный в обзоре материал демонстрирует реальные перспективы использования комплексов лантанидов в органических светоизлучающих устройствах. Наиболее существенные результаты достигнуты при создании OLED-устройств на основе пиразолонатных комплексов (рис. 9).

Как уже отмечалось, рекордный показатель яркости в настоящее время сохраняет OLED на основе чисто органического соединения рубрена — выше $200\,000\text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$ (см.⁷³); несколько уступает диод, созданный с использованием трис-(2-фенилпиридин)иридия, — $100\,000\text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$ (см.⁷⁴). Показатели OLED-устройств на основе лантанидных соединений пока заметно ниже, но уже сейчас они имеют неоспоримые преимущества: генерирование излучения «чистого» цвета и существенно более низкую стоимость по сравнению с иридиевым устройством. Кроме того, имеются все основания ожидать, что при подборе оптимального лигандного окружения яркость свечения диодов с органическими комплексами лантанидов, их эффективность, квантовый выход и другие характеристики удастся резко повысить.

Анализ литературных данных показывает, что имеющиеся композиции лантанидсодержащих OLED нельзя считать полностью оптимизированными. Одной из наиболее важных проблем остается выяснение факторов взаимодействия органической матрицы и лантанидных соединений. Дальнейшие исследования требуют также более полного теоретического описания механизмов внутримолекулярного переноса энергии. Весьма актуальным представляется расширение круга используемых лигандов, что позволит добиться успеха в поиске новых высоколюминесцентных комплексов. Одна из важных задач этого направления состоит в дальнейшем исследовании зависимости люминесцентных свойств вещества от природы химической связи ионов металла с лигандами, строения последних и организации комплексов. Очевидно, что сочетание фундаментальных и прикладных исследований будет способствовать получению новых интересных результатов и созданию высокоэффективных OLED.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 03-02-16734 и 04-03-32093), а также Программы «Ведущие научные школы РФ» (гранты НШ-58.2003.3 и НШ-1345.2003.02).

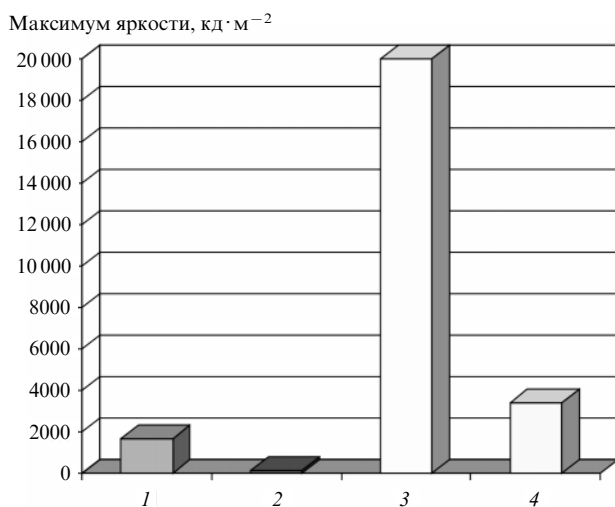


Рис. 9. Относительная яркость наиболее эффективных OLED на основе β-дикетонатов (1),⁴⁸ карбоксилатов (2),⁵⁹ пиразолонатов (3)⁶⁶ лантанидов и Alq₃ (4).¹⁴⁷

Литература

1. B.H.Bakker, M.Goes, N.Hoebe, H.J.van Ramesdonk, J.W.Verhoeven, M.H.V.Werts, J.W.Hofstraet. *Coord. Chem. Rev.*, **208**, 3 (2000)
2. C.H.Chen, J.Shi. *Coord. Chem. Rev.*, **171**, 161 (1998)
3. R.J.Curry, W.P.Gillin. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **5**, 481 (2001)
4. J.Kido, Y.Okamoto. *Chem. Rev.*, **102**, 2357 (2002)
5. И.К.Верещагин, Б.А.Ковалев, Л.А.Косаченко, С.М.Кокин. *Электролюминесцентные источники света*. Энергоатомиздат, Москва, 1990
6. M.Pope, H.P.Kallmann, P.Magnante. *J. Chem. Phys.*, **38**, 2042 (1963)
7. C.W.Tang, S.A.van Slyke. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987)
8. J.H.Burroughes, D.D.C.Bradley, A.R.Brown, R.N.Marks, K.Mackay, R.H.Friend, P.L.Burns, A.B.Holmes. *Nature (London)*, **347**, 539 (1990)
9. А.В.Ванников, А.Д.Гришина, С.В.Новиков. *Успехи химии*, **63**, 107 (1994)
10. N.S.Novikov, A.V.Vannikov. *Synth. Met.*, **121**, 1387 (2001)
11. A.P.Tyutnev, V.S.Saenko, E.D.Pozhidaev, V.A.Kolesnikov. *High Perf. Polymers*, **17**, 175 (2005)
12. J.Kido, K.Nagai, Y.Ohashi. *Chem. Lett.*, 657 (1990)
13. Y.X.Zheng, J.L.Liang, Q.Lin, Y.N.Yu, Q.G.Meng, Y.H.Zhou, S.B.Wang, H.A.Wang, H.J.Zhang. *J. Mater. Chem.*, **11**, 2615 (2001)
14. M.Uekawa, Y.Miyamoto, H.Ikeda, K.Kaifu, T.Nakaya. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2253 (1998)
15. J.Wang, R.Wang, J.Yang, Z.Zheng, M.D.Carducci, T.Cayou, N.Peyghambarian, G.E.Jabbour. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6179 (2001)
16. J.Kido, K.Nagai, Y.Okamoto, T.Skothin. *Chem. Lett.*, 1267 (1991)
17. G.Yu, Y.Liu, X.Wu, D.Zhu, H.Li, L.Jin, M.Wang. *Chem. Mater.*, **12**, 2537 (2000)
18. R.Wang, D.Song, C.Seward, Y.Tao, S.Wang. *Inorg. Chem.*, **41**, 5187 (2002)
19. D.Zhao, Z.Hong, C.Liang, D.Zhao, X.Liu, W.Li, C.S.Lee, S.T.Lee. *Thin Solid Films*, **363**, 208 (2000)
20. Z.Hong, W.Li, D.Zhao, C.Liang, X.Liu, J.Peng, D.Zhao. *Synth. Met.*, **104**, 165 (1999)
21. Z.Hong, W.Li, D.Zhao, C.Liang, X.Liu, J.Peng, D.Zhao. *Synth. Met.*, **111**–**112**, 43 (2000)
22. R.G.Sun, Y.Z.Wang, Q.B.Zheng, H.J.Zhang, A.J.Epstein. *J. Appl. Phys.*, **87**, 7589 (2000)
23. S.W.Pyo, S.P.Lee, H.S.Lee, O.K.Kwon, H.S.Hoe, S.H.Lee, Y.Ha, Y.K.Kim, J.S.Kim. *Thin Solid Films*, **363**, 232 (2000)
24. Y.K.Kim, S.W.Pyo, D.S.Choi, H.S.Hue, S.H.Lee, Y.-K.Ha, H.S.Lee, J.S.Kim, W.Y.Kim. *Synth. Met.*, **111**–**112**, 113 (2000)
25. M.D.McGehee, T.Bergstedt, C.Zhang, A.P.Saab, M.B.O'Regan, G.C.Bazan, V.I.Srdanov, A.J.Heeger. *Adv. Mater.*, **11**, 1349 (1999)
26. E.Stathatos, P.Lianos, E.Evgeniou, A.D.Keramidas. *Synth. Met.*, **139**, 433 (2003)
27. J.Kido, H.Hayase, K.Hongawa, K.Nagai, K.Okuyama. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2124 (1994)
28. Z.Hong, W.Li, C.Liang, J.Yu, G.Sun, X.Liu, Y.Liu, J.Peng, S.T.Lee. *Synth. Met.*, **91**, 271 (1997)
29. D.Gao, Z.Bian, K.Wang, L.Jin, C.-H.Huang. *J. Alloys Compd.*, **358**, 188 (2003)
30. F.X.Zang, Z.R.Hong, W.L.Li, M.T.Li, X.Y.Sun. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2679 (2004)
31. C.J.Liang, D.Zhao, Z.R.Hong, D.X.Zhao, X.Y.Liu, W.L.Li, J.B.Peng, J.Q.Yu, C.S.Lee, S.T.Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 67 (2000)
32. C.J.Liang, Z.R.Hong, X.Y.Liu, D.X.Zhao, D.Zhao, W.L.Li, J.B.Peng, J.Q.Yu, C.S.Lee, S.T.Lee. *Thin Solid Films*, **359**, 14 (2000)
33. F.X.Zang, W.L.Li, Z.R.Hong, H.Z.Wei, M.T.Li, X.Y.Sun. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 5115 (2004)
34. K.Okada, M.Uekawa, Y.-F.Wang, T.-M.Chen, T.Nakaya. *Chem. Lett.*, 801 (1998)
35. K.Okada, Y.-F.Wang, T.Nakaya. *Synth. Met.*, **97**, 113 (1998)
36. K.Okada, Y.-F.Wang, T.-M.Chen, M.Kitamura, T.Nakaya, H.Inoue. *J. Mater. Chem.*, **9**, 3023 (1999)

37. C.Adachi, M.A.Baldo, S.R.Forrest. *J. Appl. Phys.*, **87**, 8049 (2000)
38. G.E.Jabbour, J.-F.Wang, B.Kippelen, N.Peyghambarian. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L1553 (1999)
39. W.Zhu, Q.Jiang, Z.Lu, X.Wei, M.Xie, D.Zou, T.Tsutsui. *Thin Solid Films*, **363**, 167 (2000)
40. J.Yu, L.Zhou, H.Zhang, Y.Zheng, H.Li, R.Deng, Z.Peng, Z.Li. *Inorg. Chem.*, **44**, 1611 (2005)
41. M.Noto, K.Irie, M.Era. *Chem. Lett.*, 320 (2001)
42. W.Hu, M.Matsumura, M.Wang, L.Jin. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 6445 (2000)
43. L.Huang, K.-Z.Wang, C.-H.Huang, F.-Y.Li, Y.-Y.Huang. *J. Mater. Chem.*, **11**, 790 (2001)
44. F.Liang, Q.Zhou, Y.Cheng, L.Wang, D.Ma, X.Jing, F.Wang. *Chem. Mater.*, **15**, 1935 (2003)
45. M.Sun, H.Xin, K.-Z.Wang, Y.-A.Zhang, L.-P.Jin, C.-H.Huang. *Chem. Commun.*, 702 (2003)
46. M.Guan, Z.Q.Bian, F.Y.Li, H.Xin, C.H.Huang. *New J. Chem.*, **27**, 1731 (2003)
47. L.Huang, K.-Z.Wang, C.-H.Huang, D.-Q.Gao, L.-P.Jin. *Synth. Met.*, **128**, 241 (2002)
48. P.Sun, J.Duan, H.Shih, C.Cheng. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 792 (2002)
49. W.Zhu, Q.Jiang, Z.Lu, X.Wei, M.Xie, D.Zou, T.Tsutsui. *Synth. Met.*, **111–112**, 445 (2000)
50. R.Reyes, E.N.Hering, M.Cremona, C.F.B.da Silva, H.F.Brito, C.A.Achete. *Thin Solid Films*, **420–421**, 23 (2002)
51. H.Cao, X.Gao, C.-H.Huang. *Appl. Surf. Sci.*, **161**, 443 (2000)
52. A.I.Voloshin, N.M.Shavaleev, V.P.Kazakov. *J. Lumin.*, **93**, 115 (2001)
53. Q.Lin, H.J.Zhang, Y.J.Liang, Y.X.Zheng, Q.G.Meng, S.B.Wang, Ch.Gou. *Thin Solid Films*, **396**, 191 (2001)
54. A.Edwards, T.Y.Chu, C.Claude, I.Sokolik, Y.Okamoto, R.Dorsinville. *Synth. Met.*, **84**, 433 (1997)
55. S.Eliseeva, O.Kotova, O.Mirzov, K.Anikin, L.Lepnev, E.Perevedentseva, A.Vitukhnovsky, N.Kuzmina. *Synth. Met.*, **141**, 225 (2004)
56. D.L.Tao, Y.Z.Xu, F.S.Zhou, B.G.Huang, N.Duan, T.Zhang, H.Shen, Z.H.Xu, Z.Xu, J.J.Wang, X.Q.Zhang, F.X.Guo, X.X.Liu, D.F.Xu, J.G.Wu, S.R.Xu. *Thin Solid Films*, **436**, 281 (2003)
57. Q.Lin, C.Y.Shi, Y.J.Liang, Y.X.Zheng, S.B.Wang, H.J.Zhang. *Synth. Met.*, **114**, 373 (2000)
58. B.Li, D.G.Ma, H.J.Zhang, X.J.Zhao, J.Z.Ni. *Thin Solid Films*, **325**, 259 (1998)
59. D.Ma, D.Wang, B.Li, Z.Hong, S.Lu, L.Wang, X.Zhao, N.Minami, N.Takada, Y.Ichino, K.Yase, H.Zhang, X.Jing, F.Wang. *Synth. Met.*, **102**, 1136 (1999)
60. Y.Zheng, C.Shi, Y.Liang, Q.Lin, C.Guo, H.Zhang. *Synth. Met.*, **114**, 321 (2000)
61. X.C.Gao, H.Cao, C.H.Huang, B.G.Li, S.Umitani. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2217 (1998)
62. H.Xin, M.Shi, F.Y.Li, M.Guan, D.Q.Gao, C.H.Huang, K.Ibrahim, F.Q.Liu. *New J. Chem.*, **27**, 1485 (2003)
63. S.Capecci, O.Renault, D.-G.Moon, M.Halim, M.Etchells, P.J.Dobson, O.V.Salata, V.Christou. *Adv. Mater.*, **12**, 1591 (2000)
64. D.G.Moon, O.V.Salata, M.Etchells, P.J.Dobson, V.Christou. *Synth. Met.*, **123**, 355 (2001)
65. D.-Q.Gao, C.-H.Huang, K.Ibrahim, F.-Q.Liu. *Solid State Comm.*, **121**, 145 (2002)
66. H.Xin, F.Y.Li, M.Shi, Z.Q.Bian, C.H.Huang. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7166 (2003)
67. V.Christou, O.V.Salata, T.Q.Ly, S.Capecci, N.J.Bailey, A.Cowley, A.M.Chippindale. *Synth. Met.*, **111–112**, 7 (2000)
68. R.J.Curry, W.P.Gilllin. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1380 (1999)
69. W.P.Gilllin, R.J.Curry. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 798 (1999)
70. O.M.Khreis, R.J.Curry, M.Somerton, W.P.Gilllin. *J. Appl. Phys.*, **88**, 777 (2000)
71. O.M.Khreis, W.P.Gilllin, M.Somerton, R.J.Curry. *Org. Electronics*, **2**, 45 (2001)
72. А.Берг, П.Дин. *Светодиоды*. Мир, Москва, 1979
73. U.Mitschke, P.Bauerle. *J. Mater. Chem.*, **10**, 1471 (2000)
74. A.Tsuboyama, H.Iwawaki, M.Furugori, T.Mukaide, J.Kamatani, S.Igawa, T.Moriyama, S.Miura, T.Takiguchi, S.Okada, M.Hoshino, K.Uen. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12971 (2003)
75. М.И.Гайдук, В.Ф.Золн, Л.С.Гайгерова. *Спектры люминесценции европия*. Наука, Москва, 1974
76. G.Stein, E.Würzberg. *J. Chem. Phys.*, **62**, 208 (1975)
77. G.F.de Sa, O.L.Malta, C.de Mello Donega, A.M.Simas, R.L.Longo, P.A.Santa-Cruz, E.F.da Silva Jr. *Coord. Chem. Rev.*, **196**, 165 (2000)
78. J.M.Lehn. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 1304 (1990)
79. R.A.Campos, I.P.Kovalev, Y.Guo, N.Wakili, T.Skotheim. *J. Appl. Phys.*, **80**, 7144 (1996)
80. F.R.G.de Silva, O.L.Malta. *J. Alloys Compd.*, **250**, 427 (1997)
81. W.M.Faustino, G.B.Rocha, F.R.G.de Silva, O.L.Malta, G.F.de Sa, A.M.Simas. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **527**, 245 (2000)
82. A.V.M.de Andrade, N.B.da Costa Jr., O.L.Malta, R.L.Longo, A.M.Simas, G.F.de Sa. *Mol. Eng.*, **7**, 293 (1997)
83. O.L.Malta. *J. Lumin.*, **71**, 229 (1997)
84. N.Takada, J.Peng, N.Minami. *Synth. Met.*, **121**, 1745 (2001)
85. S.B.Meshkova, Z.M.Topilova, D.V.Bolshoi, N.A.Nazarenko. *J. Appl. Spectrosc.*, **67**, 893 (2000)
86. M.P.O.Wolbers, F.C.J.M.van Veggel, B.H.M.Snellink-Ruel, J.W.Hofstraat, F.A.J.Geurts, D.N.Reinhoudt. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2141 (1998)
87. V.Tsaryuk, V.Zolin, J.Legendziewicz. *J. Lumin.*, **102–103**, 744 (2003)
88. V.Tsaryuk, J.Legendziewicz, L.Puntus, V.Zolin, J.Sokolnicki. *J. Alloys Compd.*, **300–301**, 464 (2000)
89. M.Hasegawa, A.Nakao, M.Masui, T.Tamura, D.Suzuki, W.Linert, Y.Fukuda, T.Hoshi. *Chem. Phys.*, **269**, 323 (2001)
90. A.I.Voloshin, N.M.Shavaleev, V.P.Kazakov. *J. Lumin.*, **93**, 199 (2001)
91. M.Iwamuro, Y.Wada, T.Kitamura, N.Nakashima, S.Yanagida. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 2291 (2000)
92. M.Iwamuro, Y.Hasegawa, Y.Wada, K.Murakoshi, N.Nakashima, T.Yamanaka, S.Yanagida. *J. Lumin.*, **79**, 29 (1998)
93. A.I.Voloshin, N.M.Shavaleev, V.P.Kazakov. *J. Photochem. Photobiol. A*, **134**, 111 (2000)
94. A.I.Voloshin, N.M.Shavaleev, V.P.Kazakov. *J. Lumin.*, **93**, 191 (2001)
95. A.I.Voloshin, N.M.Shavaleev, V.P.Kazakov. *J. Photochem. Photobiol. A*, **136**, 203 (2000)
96. A.Beeby, I.M.Clarkson, R.S.Dickins, S.Faulkner, D.Parker, L.Royle, A.S.de Sousa, J.A.G.Williams, M.Woods. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 493 (1999)
97. В.Л.Ермолаев. *Успехи химии*, **70**, 539 (2001)
98. В.Л.Ермолаев, Е.Б.Свешникова. *Успехи химии*, **63**, 962 (1994)
99. В.Л.Ермолаев, Е.Б.Свешникова, Е.Н.Бодунов. *Успехи физ. наук*, **166**, 279 (1996)
100. A.P.Bassett, S.W.Magennis, P.B.Glover, D.J.Lewis, N.Spencer, S.Parsons, R.M.Williams, L.De Cola, Z.Pikramenou. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9413 (2004)
101. D.Zhao, W.Li, Z.Hong, X.Liu, C.Liang, D.Zhao. *J. Lumin.*, **82**, 105 (1999)
102. C.H.Chang, M.H.Yun, W.J.Choi. *Synth. Met.*, **145**, 1 (2004)
103. M.E.de Mesquita, G.F.de Sa, O.L.Malta. *J. Alloys Compd.*, **250**, 417 (1997)
104. G.Vicentini, L.B.Zinner, J.Zukerman-Schpector, K.Zinner. *Coord. Chem. Rev.*, **196**, 353 (2000)
105. M.Latva, H.Takalo, V.Mukkala, C.Matachescu, J.C.Rodriguez-Ubis, J.Kankare. *J. Lumin.*, **75**, 149 (1997)
106. S.Comby, D.Imbert, A.-S.Chauvin, J.-C.G.Bunzli, L.J.Charbonniere, R.F.Ziessel. *Inorg. Chem.*, **43**, 7369 (2004)
107. B.Yan, H.Zhang, S.Wang, J.Ni. *J. Photochem. Photobiol. A*, **116**, 209 (1998)
108. A.V.M.de Andrade, N.B.da Costa Jr., O.L.Malta, R.L.Longo, A.M.Simas, G.F.de Sa. *J. Alloys Compd.*, **250**, 412 (1997)
109. V.Tsaryuk, J.Legendziewicz, V.Zolin, J.Sokolnicki, L.Puntus. *J. Alloys Compd.*, **323–324**, 661 (2001)

110. J.G.Reifenberger, G.E.Snyder, G.Baym, P.R.Selvin. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 12862 (2003)
111. P.R.Selvin, J.Jancarik, M.Li, L.-W.Hung. *Inorg. Chem.*, **35**, 700 (1996)
112. J.Chen, P.R.Selvin. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 657 (2000)
113. M.Xiao, P.R.Selvin. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7067 (2001)
114. M.Li, P.R.Selvin. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 8132 (1995)
115. H.Xin, M.Shi, X.M.Zhang, F.Y.Li, Z.Q.Bian, K.Ibrahim, F.Q.Liu, C.H.Huang. *Chem. Mater.*, **15**, 3728 (2003)
116. L.Huang, H.Tian, F.-Y.Li, D.-Q.Gao, Y.-Y.Huang, C.-H.Huang. *J. Lumin.*, **97**, 55 (2002)
117. G.Wang, Y.Ding, Y.Wei. *Appl. Surf. Sci.*, **93**, 281 (1996)
118. R.J.Curry, W.P.Gilllin. *Synth. Met.*, **111–112**, 35 (2000)
119. S.W.Magennis, A.J.Ferguson, T.Bryden, T.S.Jones, A.Beeby, I.D.W.Samuel. *Synth. Met.*, **138**, 463 (2003)
120. R.I.R.Blyth, J.Thompson, Y.Zou, R.Fink, E.Umbach, G.Gigli, R.Cingolani. *Synth. Met.*, **139**, 207 (2003)
121. R.van Deun, P.Fias, P.Nockemann, A.Schepers, T.N.Parac-Vogt, K.van Hecke, L.van Meervelt, K.Binnemans. *Inorg. Chem.*, **43**, 8461 (2004)
122. M.A.Katkova, Y.A.Kurskii, G.K.Fukin, A.S.Averyushkin, A.N.Artamonov, A.G.Vitukhnovsky, M.N.Bochkarev. *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 3625 (2005)
123. W.Li, J.Yu, G.Sun, Z.Hong, Y.Yu, Y.Zhao, J.Peng, T.Tsutsui. *Synth. Met.*, **91**, 263 (1997)
124. W.Hu, M.Matsumura, M.Wang, L.Jin. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 4271 (2000)
125. H.Heil, J.Steiger, R.Schmechel, H.von Seggern. *J. Appl. Phys.*, **90**, 5357 (2001)
126. Y.Miyamoto, M.Uekawa, H.Ikeda, K.Kaifu. *J. Lumin.*, **81**, 159 (1999)
127. N.A.H.Male, O.V.Salata, V.Christou. *Synth. Met.*, **126**, 7 (2002)
128. Y.Ohmori, H.Kajii, T.Sawatani, H.Ueta, K.Yoshino. *Thin Solid Films*, **393**, 407 (2001)
129. T.Sano, M.Fujita, T.Fujii, Y.Hamada, K.Shibata, K.Kuroki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 1883 (1995)
130. Y.J.Fu, T.K.S.Wong, Y.K.Yan, X.Hu. *J. Alloys Compd.*, **358**, 235 (2003)
131. Y.J.Fu, T.K.S.Wong, Y.K.Yan, G.M.Wang, X.Hu. *Thin Solid Films*, **417**, 78 (2002)
132. C.Liang, W.Li, Z.Hong, X.Liu, J.Peng, L.Liu, Z.Liu, M.Xie, J.Yu, D.Zhao. *Synth. Met.*, **91**, 151 (1997)
133. M.Uekawa, Y.Miyamoto, H.Ikeda, K.Kaifu, T.Nakaya. *Synth. Met.*, **91**, 259 (1997)
134. Z.Hong, C.Liang, R.Li, W.Li, D.Zhao, D.Fan, D.Wang, B.Chu, F.Zang, L.-S.Hong, S.-T.Lee. *Adv. Mater.*, **13**, 1241 (2001)
135. C.Liang, W.Li, Z.Hong, X.Liu, J.Peng, L.Liu, Z.Liu, J.Yu, D.Zhao, S.-T.Lee. *Synth. Met.*, **91**, 275 (1997)
136. R.Moleski, E.Stathatos, V.Bekiari, P.Lianos. *Thin Solid Films*, **416**, 279 (2002)
137. L.D.Carlos, R.A.S.Ferreira, J.P.Rainho, V.de Zea Bermudez. *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 1 (2002)
138. J.Kido, K.Nagai, Y.Okamoto. *J. Alloys Compd.*, **192**, 30 (1993)
139. M.Koppe, C.J.Brabec, N.S.Sariciftci, Y.Eichen, G.Nakhmanovich, E.Ehrenfreund, O.Epstein, W.Heiss. *Synth. Met.*, **121**, 1511 (2001)
140. H.-G.Liu, S.Park, K.Jang, X.-S.Feng, C.Kim, H.-J.Seo, Y.-I.Lee. *J. Lumin.*, **106**, 47 (2004)
141. S.B.Meshkova. *J. Fluorescence*, **10**, 333 (2000)
142. M.J.Cazeca, K.G.Chittibabu, J.Kim, J.Kumar, A.Jain, W.Kim, S.K.Tripathy. *Synth. Met.*, **98**, 45 (1998)
143. Q.Ling, M.Yang, W.Zhang, H.Lin, G.Yu, F.Bai. *Thin Solid Films*, **417**, 127 (2002)
144. L.Zeng, M.Yang, P.Wu, H.Ye, X.Liu. *Synth. Met.*, **144**, 259 (2004)
145. M.J.Yang, L.C.Zeng, Q.H.Zhang, P.Wu, H.Ye, X.Liu. *J. Mater. Sci.*, **39**, 1407 (2004)
146. O.V.Kotova, S.V.Eliseeva, E.V.Perevedentseva, T.F.Limonova, R.A.Baigeldieva, A.G.Vitukhnovsky, N.P.Kuzmina. *Mendeleev Commun.*, **4**, 155 (2004)
147. H.Jang, L.-M.Do, Y.Kim, T.Zyung, Y.Do. *Synth. Met.*, **121**, 1667 (2001)

COORDINATION COMPOUNDS OF RARE EARTH METALS FOR ELECTROLUMINESCENT DIODES

M.A.Katkova, A.G.Vitukhnovsky, M.N.Bochkarev

*G.A.Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences
49, Ul. Tropinina, 603950 Nizhny Novgorod, Russian Federation, Fax +7(8312)12–7497
P.N.Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences
53, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)135–7860*

Data on lanthanide coordination compounds with organic ligands used in the design of electroluminescent diodes are surveyed and described systematically. Features of their molecular and electronic structure and spectroscopic characteristics are considered. Comparative analysis of the properties of organic electroluminescent diodes with different compositions of the emitting and conductive layers is given.

Bibliography — 147 references.

Received 22nd June 2005