

Лекция №6. Фосфоресцентные координационные соединения d-металлов.

Лекция включает в себя рассмотрение преимуществ использования комплексов переходных (d-металлов) в структуре ОЭЛУ (раздел 1), особенностей их координационных возможностей и фотофизических характеристик (раздел 2), а также примеры их применения в структуре ОЭЛУ (раздел 3).

1. Особенности применения фосфоресцентных комплексов в структуре ОЭЛУ.

1.1. Фосфоресцентные и флуоресцентные люминофоры.

Первые ОЭЛУ устройства были созданы с использованием в качестве ЭЛ материалов флуоресцентных соединений. Однако в дальнейшем гораздо большее внимание было уделено поиску и применению фосфоресцентных соединений, поскольку их использование может повысить эффективность люминесценции ОЭЛУ (см. раздел II).

Как отмечалось в разделе II (лекция № 3) электровозбуждение согласно спиновой статистике приводит к заселению 25% синглетных и 75% триплетных уровней. В случае флуоресцентных молекул излучение может происходить только с возбужденных синглетных уровней, а энергия триплетных состояний преобразуется в тепло (рис. 3-29). С другой стороны, комплексы тяжелых переходных металлов практически не проявляют флуоресценцию, в них за счет интеркомбинационной конверсии (ISC) энергия переходит в низшее триплетное состояние.

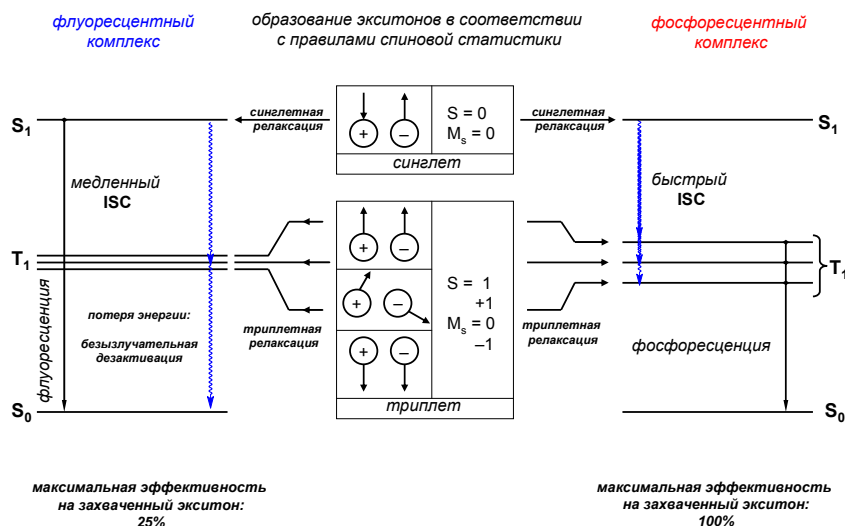


Рис. 3-29. Диаграмма, иллюстрирующая эффективность перехода в триплетное состояние. Процесс ISC становится возможным, поскольку в этих соединениях электроны тяжелого центрального атома участвуют в спин-орбитальном перекрывании с уровнями лиганда, что приводит к "смешиванию" синглетных и триплетных состояний (рис. 3-30).

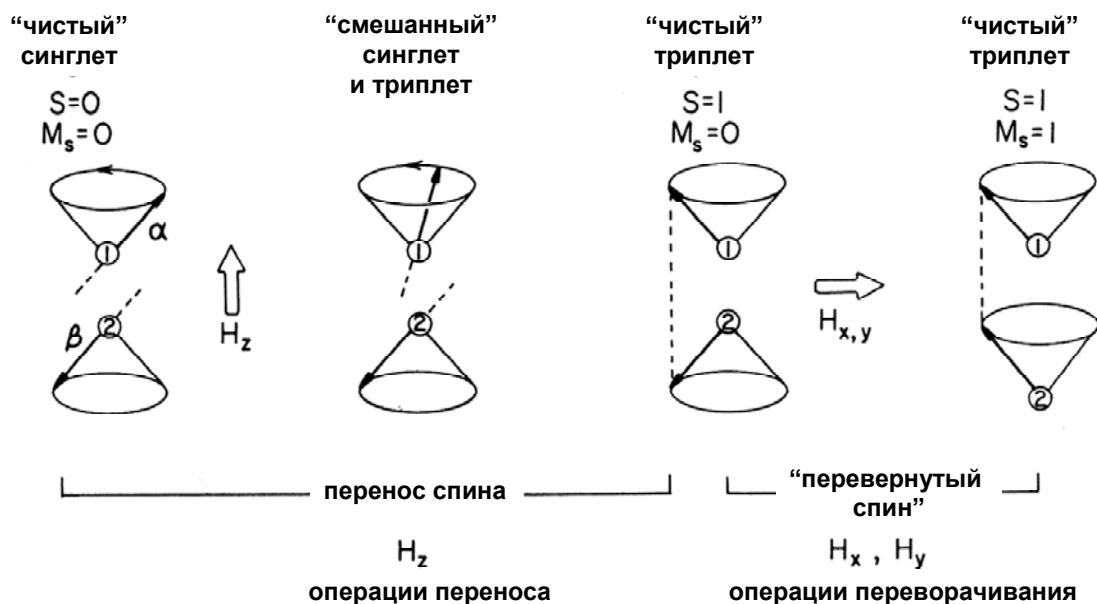


Рис. 3-30. Спин-орбитальное перекрывание.

На рис. 3-30 приведена упрощенная схема, иллюстрирующая образование “смешанного” синглет-триплетного состояния. Сила спин-орбитального перекрывания пропорциональна Z^4 (где Z – заряд атома металла). В результате этого становится возможным процесс, при котором триплет “собирает” энергию с синглета и затем именно с него происходит излучение (фосфоресценция). В общем случае, фосфоресцентный комплекс может обладать в четыре раза более эффективной эффективностью электролюминесценции, чем флуоресцентный комплекс, то есть эффективность люминесценции может достигать 100%.

1.2. Перенос энергии от молекулы “хозяина” к молекуле “гостя”

В большинстве случаев фосфоресцентные комплексы в структуре ОЭЛУ находятся в виде добавок (молекулы “гостя”) в слое материала с электронной проводимостью (слой “хозяина”, чаще всего это AlQ_3). При приложении разности потенциалов к такому устройству образование экситонов происходит в слое “хозяина”. Для того, чтобы инициировать электролюминесценцию фосфоресцентных молекул “гостя” необходимо, чтобы произошел перенос энергии экситонов на их возбужденные уровни. Существует три основных механизма переноса энергии с молекул “хозяина” на молекулы добавки: *Ферстера*, *Декстера* и обменно-резонансные взаимодействия (см. лекцию № 2, раздел I).

Доминирование того или иного механизма переноса энергии в ОЭЛУ зависит от времени жизни экситона, его подвижности в материале пленки и толщины излучающего слоя. В случае синглет-синглетного переноса все три механизма переноса энергии возможны, однако, доминирует перенос энергии по механизму *Ферстера*, тогда как в

случае переноса экситона на триплетные уровни основными являются перенос энергии по механизму *Декстера* и обменно-резонансные взаимодействия.

1.3. Требования, предъявляемые к фосфоресцентным комплексам – материалам ОЭЛУ

Прежде чем начинать поиск новых ЭЛ материалов для создания ОЭЛУ необходимо четко определить границы изменения их основных фотофизических характеристик: длина волны излучения ($\lambda_{\text{макс.}}$), время жизни возбужденного состояния (τ) и квантовый выход люминесценции (Φ_p).

Для создания полноцветных экранов мониторов требуются эффективные и стабильные ОЭЛУ, излучающие в голубой (~450–470 нм), зеленой (~500–550 нм) и красной (~650–700 нм) областях видимой части электромагнитного спектра. Высокоэффективные ЭЛ материалы, излучающие красным и зеленым светом, были найдены достаточно легко. В то время как поиск аналогичных по эффективности источников синего излучения требует больших усилий, поскольку в этом случае необходимо обеспечить большее значение величины энергетической щели между возбужденным триплетным и основным состояниями для получения необходимой длины волны излучения.

Использование в структуре ОЭЛУ ЭЛ материала, обладающего достаточно долгим временем жизни возбужденного состояния приводит к сильному уменьшению времени отклика устройства. Если молекула остается в возбужденном триплетном состоянии в течение длительного периода, то это приводит к уменьшению скорости превращения электрической энергии в световую за счет задержки при перезаселении возбужденных состояний. Поэтому при использовании в структуре ОЭЛУ комплексов “гостя”, обладающих фосфоресценцией, необходимо, чтобы они обладали временем жизни возбужденного состояния в интервале ~5–50 мкс при комнатной температуре.

Эффективность ОЭЛУ находится в прямой зависимости от квантового выхода фосфоресценции (Φ_p) молекулы добавки, для фосфоресцентных комплексов он должен составлять не менее 25% (298 К), что было показано на примере огромного количества экспериментальных данных. Более подробно требования к ЭЛ материалам, входящим в структуру ОЭЛУ рассмотрены в разделе II.

2. Фосфоресцентные комплексы переходных металлов: координационные возможности и фотофизические характеристики

Переходные металлы (переходные элементы) – химические элементы побочных подгрупп I – VIII групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева (3 – 12 групп в длиннопериодном варианте таблицы). Переходные металлы выделяют на основании незавершённости внутренних электронных оболочек их атомов или ионов. Термин “переходные” связан с тем, что в периодах эти элементы располагаются между s- и p-элементами. Переходные металлы, в свою очередь, подразделяют на d-элементы, у которых происходит заполнение 3d-, 4d-, 5d- и 6d- подоболочек, и f-элементы, у которых заполняется 4f- (лантаниды) либо 5f-подоболочка (актиниды). Незавершённость внутренних электронных оболочек предопределяет наличие у переходных металлов ряда специфических свойств: способность к образованию координационных (комплексных) соединений, ферромагнетизм некоторых металлов, парамагнетизм многих соединений и т.д. Настоящая лекция включает в себя рассмотрение фотолюминесцентных свойств и применение в структуре ОЭЛУ комплексов с переходными металлами – d- элементами. Комплексы цинка, кадмия и ртути, обычно причисляемые к переходным металлам, строго говоря, таковыми не являются, поскольку их катионы имеют завершённый d-подуровень, поэтому обычно их комплексы обладают флуоресценцией (см. лекцию № 5, раздел III), однако, и для них известны примеры фосфоресцентных комплексов.

Существует 4 основных типа электронных состояний (переходов), известных для комплексов переходных металлов:

1. dd состояния (metal-centered (MC) transition). Образование комплексных соединений приводит к расщеплению d- орбиталей центрального атома металла. Переход электронов с глубоколежащих энергетических уровней на вышележащие уровни приводит к возникновению возбужденных dd состояний, таким образом, переходы энергии оказываются замкнутыми внутри атома металлического центра;
2. $d\pi^*$ состояния (перенос заряда металл-лиганд; metal-to-ligand charge transfer (MLCT)). Такой переход включает в себя перенос электронов с металлического центра на π^* разрыхляющие орбитали лиганда;
3. π, π^* или n, π^* состояния (перенос энергии внутри лиганда; intraligand (IL) transition). Перенос электрона с π -связывающей или не-связывающей орбитали на анти-связывающую орбиталь, имеющую высокую энергию;

4. πd состояния (перенос заряда лиганд-металл; ligand-to-metal-charge-transfer (LMCT)). Такие состояния возникают при переносе электрона с π системы лиганда на орбитали центрального атома металла.

Преимущество одного из этих четырех состояний (переходов) может варьироваться при замене центрального атома металла, использовании различных лигандов, введении различных заместителей в структуру лиганда или при изменении геометрии комплекса. Использование комплексов переходных металлов – d-элементов делает возможным варьировать их фотофизические характеристики в достаточно широких пределах и позволяет создавать новые комплексы с заранее определенными свойствами.

2.1. Координационные соединения переходных металлов первого ряда

Для комплексов переходных металлов первого ряда не характерно проявление фосфоресценции при комнатной температуре из-за слабого спин-орбитального взаимодействия. Фосфоресценция при низких температурах известна для твердых стекол, содержащих комплексы Mn(I) и Mn(II), также слабая фосфоресценция была обнаружена для комплексов Ni(0) в растворе. Наибольшее количество фосфоресцентных комплексов среди переходных металлов первого ряда известно для Cr(III) и Cu(I), но они не удовлетворяют требованиям к ЭЛ материалам, и в данном курсе рассматриваться не будут.

2.2. Координационные соединения переходных металлов второго и третьего ряда

Фосфоресценция при комнатной температуре наиболее часто наблюдается для комплексов второго и третьего ряда переходных металлов, как в растворе, так и в твердой фазе. Сильное спин-орбитальное взаимодействие между уровнями металла и органического лиганда обусловлено присутствием тяжелого центрального атома. Это приводит к возникновению эффективного переноса энергии между возбужденным синглетным и триплетным уровнями (ISC, см. пункт 1.1.). Более того, смешивание синглетного и триплетного состояний за счет спин-орбитального взаимодействия снимает запрет на переход между уровнями различной мультиплетности, то есть переход $T_1 \rightarrow S_0$ становится разрешенным, что приводит к возможности получения высокого квантового выхода в случае фосфоресцентных комплексов.

Известно, что комплексы большинства ионов переходных металлов второго и третьего ряда с электронной конфигурацией d^6 , d^8 и d^{10} обладают люминесцентными свойствами.

2.2.1. Комплексы ионов переходных металлов с электронной конфигурацией d^6

Рений(I) ($5d^6$). Большинство комплексов трикарбонилрения(I) с α, α' -дииминами, типа $[\text{Re}(\text{N}^-\text{N})(\text{CO})_3(\text{L})]^n+$ (N^-N = дииминный лиганд, L = монодентатный лиганд, $n = 0, 1$), излучает в оранжево-желтой области видимой части электромагнитного спектра, а время жизни возбужденного состояния для них составляет $\sim 10^2$ – 10^{-1} мс. Фосфоресценция в этих комплексах обусловлена переносом заряда металл-лиганд ($^3\text{MLCT}$). Карбонильные лиганды претерпевают сильное обратное π связывание с центральным атомом металла и, как следствие, происходит уменьшение энергетической щели между d орбиталями металла и π^* орбиталями лиганда, которые вовлечены в MLCT, что приводит к фосфоресценции этих соединений в области низких энергий. Квантовый выход фотолюминесценции достаточно мал ($\sim 10^{-3}$) по сравнению с квантовыми выходами более тяжелых переходных металлов. Однако, и среди этих комплексов были найдены соединения, обладающие очень высокими значениями квантовых выходов люминесценции при комнатной температуре ($\Phi_p = 0.39$ – 0.77) (рис. 3-31, **1a-l**). В этом случае возбужденные уровни лиганда расположены ниже по энергии, чем уровни $^3\text{MLCT}$ и излучение происходит с возбужденных $3\pi-\pi^*$ уровней диимина. Квантовые выходы люминесценции комплексов гораздо выше, чем для свободных лигандов, что связано с эффектом тяжелого атома рения.

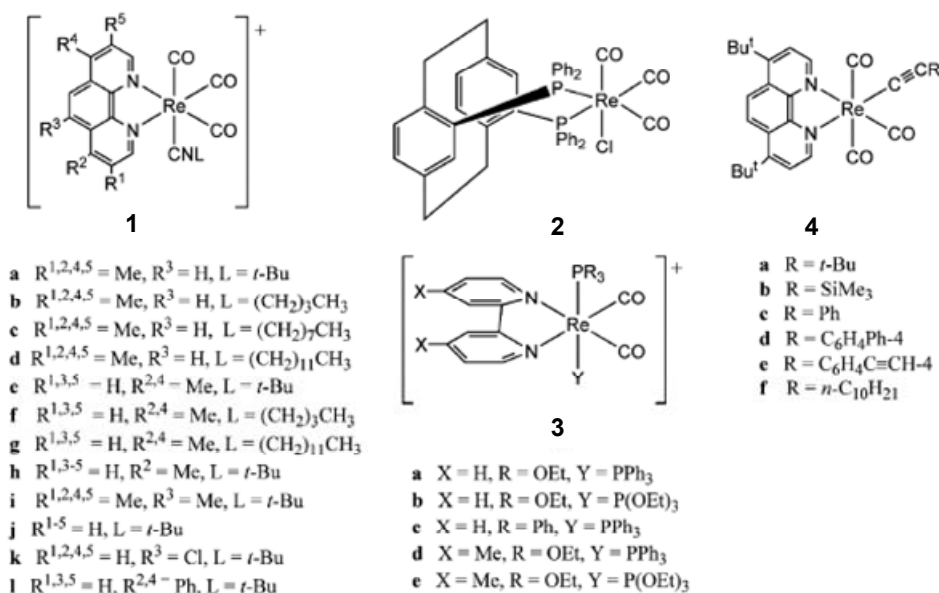


Рис. 3-31. Примеры комплексов рения, обладающих фосфоресценцией.

Кроме того, комплексы рения **1a-l** (рис. 3-31) являются интересными объектами исследования, поскольку излучают в области длин волн от 450 до 500 нм, характерной для излучения диимина и представляют собой потенциальные ЭЛ материалы – источники

синей люминесценции. На примере комплексов типа **2** (рис. 3-31) впервые была зафиксирована фосфоресценция в ближней голубой части видимого диапазона.

Фотофизические свойства трикарбонил рений(I) α,α' -дииминовых комплексов содержащих фрагменты ацетиленида (рис. 3-31, **4**) также были исследованы. Оказалось, что они обладают фосфоресценцией в красно-оранжевой области спектра при комнатной температуре, широкая полоса излучения в спектрах фосфоресценции соответствует переносу заряда металл-лиганд: $^3\text{MLCT } [d\pi(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(t\text{-Bu}_2\text{bpy})]$. Гипсохромный сдвиг максимума излучения в данном случае возможен при введении в качестве заместителей электрон-дефицитных ацетиленидов. Биядерные комплексы рения(I) с аналогами α,α' -дииминов (рис. 3-31, **4e**), содержащие лиганды ацетиленида соединяют два атома Re(I), что приводит к батохромному сдвигу максимума излучения по сравнению с мооядерным комплексом. Комплексы типа **4** (рис. 3-31) обладают высоким временем жизни возбужденного состояния и приемлемыми значениями квантовых выходов фосфоресценции.

Рутений(II) ($4d^6$) и осмий(II) ($5d^6$). Люминесцентные свойства комплексов рутения(II), содержащих в своем составе простые полипиридиновые лиганды, такие как 2,2'-бипиридин или 1,10-фенантролин были изучены уже более 50 лет назад. Фосфоресценция таких комплексов обнаружена при комнатной температуре, и широкая полоса излучения в спектрах их люминесценции соответствует переходу между глубоколежащими возбужденными состояниями – $^3\text{MLCT}$. Квантовый выход фосфоресценции комплексов рутения(II) находится в интервале 10^{-1} – 10^{-3} , время жизни возбужденного состояния – ~ 1 мкс при комнатной температуре. Изменение заместителей в структуре органического лиганда не приводит к значительному изменению положения максимума излучения в спектрах их люминесценции и обычно находится в оранжево-красной области видимой части электромагнитного спектра.

Комплексы осмия(II) с полипиридином также были достаточно хорошо изучены. Они обладают меньшим временем жизни возбужденного состояния ($\sim 10^{-2}$ мкс), чем аналогичные им комплексы рутения, благодаря сильному обратному связыванию от осмиевого центра к лигандам. Однако, было показано, что введение сильных π -кислотных лигандов, таких как фосфин или арсин, в сочетании с полипиридиновыми лигандами могут увеличить время жизни возбужденного состояния вплоть до десятков микросекунд. В таких комплексах возбужденное $^3\text{MLCT}$ состояние является низкоэнергетическим и совпадает с положением $\pi\pi^*$ уровней органического лиганда; равновесие между этими двумя состояниями приводит к увеличению времени жизни возбужденного состояния. Простейшие комплексы – трис- α,α' -дииминаты осмия(II), такие как $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ или

$[\text{Os}(\text{phen})_3]^{2+}$ излучают в далекой красной или ближней инфракрасной областях электромагнитного спектра. Однако, разумный выбор лиганда в данном случае позволяет сдвинуть максимум излучения фосфоресценции в синюю область спектра. Например, для серии комплексов типа $[\text{OsCl}(\text{N}^*\text{N})(\text{c})]^+$ (N^*N = производное 1,10-фенантролина, L^*L = производное фосфина) (рис. 3-32, **1a-c**), показано смещение максимума излучения фосфоресценции при увеличении σ -донорных свойств лиганда из желтой в желто-зеленую, а затем в зеленую область видимого спектра.

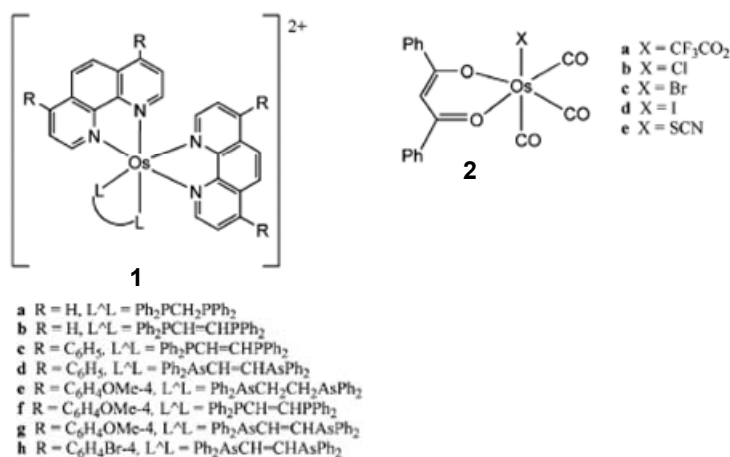


Рис. 3-32. Структурные формулы комплексов осмия.

Такие комплексы обладают рекордными значениями квантовых выходов фосфоресценции (0.63–0.75) по сравнению с аналогичными комплексами осмия, люминесцирующих красным и оранжевым светом. Некоторые комплексы осмия(II), содержащие 2-пиридилпиразолатные лиганды и люминесцирующие синим светом уже получены (рис. 3-32, **2**), квантовый выход фосфоресценции таких соединений составляет 0.42, что связано с комбинацией эффекта тяжелого атома, относительной ориентацией 2-пиридилпиразолатного лиганда и присутствием π -акцепторных лигандов CO. Ориентация лиганда в данном случае важна, поскольку в зависимости от типа взаимодействия металл-лиганд может происходить быстрая безызлучательная дезактивация возбужденных состояний.

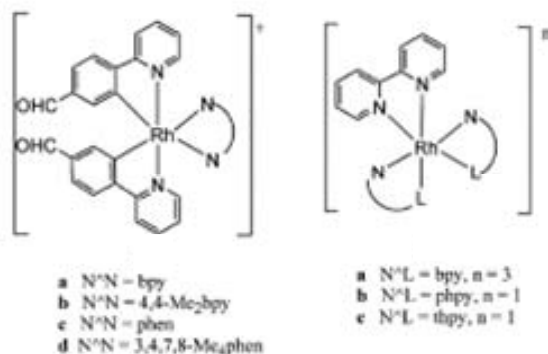


Рис. 3-33. Структурные формулы фосфоресцентных комплексов родия.

Родий(III) ($4d^6$) и иридий(III) ($5d^6$).

Фосфоресценция комплексов иридия при комнатной температуре хорошо известна, тогда как для комплексов родия она известна гораздо меньше и в большей степени для стекол, содержащих эти соединения и находящихся при низкой температуре. Существует всего несколько примеров

комплексов родия(III), обладающих фосфоресценцией при комнатной температуре, структурные формулы которых приведены на рис. 3-33.

Возможность получения разнообразных комплексов иридия, обладающих фосфоресценцией, является следствием сильного спин-орбитального взаимодействия между орбиталями лигандов и спинами электронов тяжелого центрального атома иридия. Это приводит к более эффективному “смешиванию” синглетных и триплетных состояний. Максимум длины волны излучения в комплексах иридия имеют гипсохромный сдвиг по сравнению с изоэлектронными им комплексами металлов 8 группы – рутением(II) и осмием(II). Наибольшее количество исследований фотофизических свойств посвящено комплексам иридия с лигандами, производными 2-фенилпиридина. Использование этих лигандов позволяет получать нейтральные комплексы Ir(III), пригодные для использования в структуре ОЭЛУ. Происхождение фосфоресценции в комплексах иридия(III) приписывают состоянию $^3\text{MLCT}$, кроме того, при введении электрон-акцепторных заместителей в структуру органического лиганда происходит уменьшение энергии $^3\pi\pi^*$ состояний, поэтому излучение может быть отнесено к $^3\text{MLCT}$ и ^3IL типам. Комплексы Ir(III) обычно обладают высоким квантовым выходом фосфоресценции ($\Phi_p = 0.1\text{--}0.9$), а время жизни возбужденного состояния для них находится в микросекундном интервале. Возможность излучения фосфоресценции с обоих $^3\text{MLCT}$ и ^3IL возбужденных состояний означает, что положением максимума излучения можно управлять при введении различных заместителей в структуру органических лигандов комплексов иридия(III) (см. лекцию № 5, раздел III).

На рис. 3-34 приведены структурные формулы фосфоресцентных комплексов иридия(III).

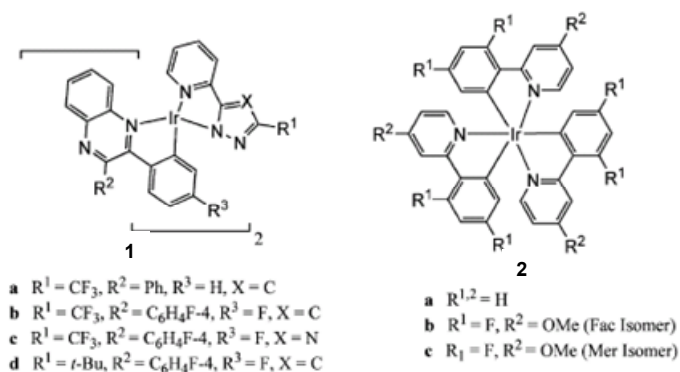


Рис. 3-34. Структурные формулы фосфоресцентных комплексов иридия.

Так, комплексы типа **1a-d** (рис. 3-34) на основе двузамещенных хинолинатных лигандов обладают фосфоресценцией в красной области видимого спектра. Введение различных заместителей позволяет уменьшать энергетическую щель между основным $\pi\pi^*$ и возбужденным MLCT состояниями при замене атома азота на менее

электроотрицательный углерод (**1a,b-1c**) или при увеличении делокализации электрона в ароматическом хромофоре.

На рис. 3-35 приведены структурные формулы и спектры флуоресценции комплексов иридия. В них, также как и в случае флуоресцентных комплексов, замена атома кислорода на более донорный атом серы, а также увеличение сопряжения приводит к батохромному сдвигу максимума излучения флуоресценции.

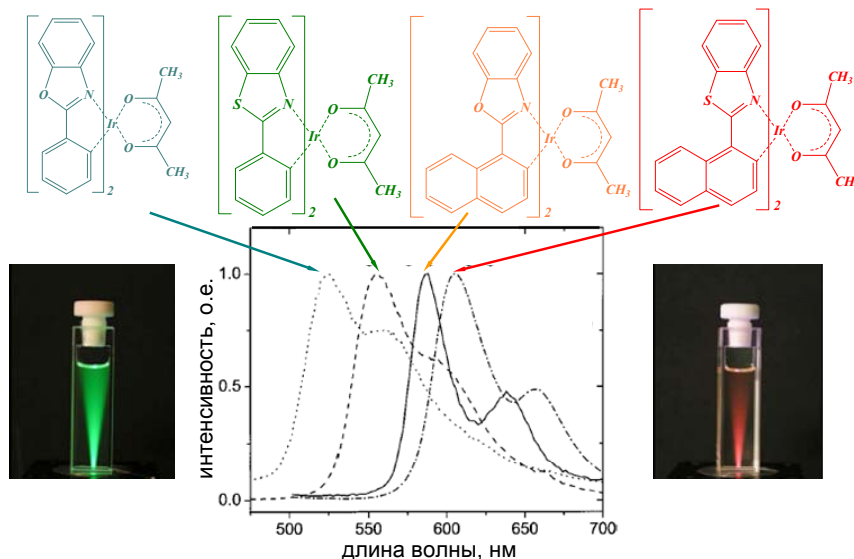


Рис. 3-35. Структурные формулы и спектры флуоресценции разнолигандных комплексов иридия.

Разнолигандные комплексы иридия(III) с фенилпиридином и производными триазилилпиридила обладают синей флуоресценцией, а также рекордными к настоящему моменту фотофизическими характеристиками среди комплексов – источников синей люминесценции (рис. 3-34, **2**). Введение электрон-донорных заместителей в структуру органического лиганда приводит к увеличению энергии низшего возбужденного состояния и, как следствие происходит увеличение $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$ – гипсохромный сдвиг максимума излучения флуоресценции. Кроме того, высоким квантовым выходом флуоресценции (~ 0.90) и излучением в синей области видимого диапазона электромагнитного спектра обладают разнолигандные комплексы с электрон-донорными лигандами, содержащими в своем составе CN, NCS, NCO (рис. 3-35).

2.2.2. Комплексы ионов переходных металлов с электронной конфигурацией d^8

Паладий(II) ($4d^8$) и платина(II) ($5d^8$). Гораздо меньше известно комплексов переходных металлов с электронной конфигурацией d^8 , которые обладают эффективной флуоресценцией в растворе и твердой фазе при комнатной температуре по сравнению с комплексами d^6 металлов. За счет тяжелого иона Pt(II) в этих комплексах осуществляется очень сильное спин-орбитальное взаимодействие, что приводит к увеличению интенсивности флуоресценции. Эффект тяжелого атома, вызванный ионом Pd(II),

гораздо слабее и, следовательно, известно гораздо меньшее число фосфоресцентных комплексов палладия, чем платины. Большинство комплексов Pd(II) обладают фосфоресценцией только при низких температурах, при комнатной температуре широкая полоса излучения в спектрах их люминесценции относится к флуоресценции. Однако, относительно недавно был получен комплекс палладия(II) с α, α' -диимином (рис. 3-36, 1), максимум излучения фосфоресценции для него соответствует 650 нм ($\tau = 1$ мкс).

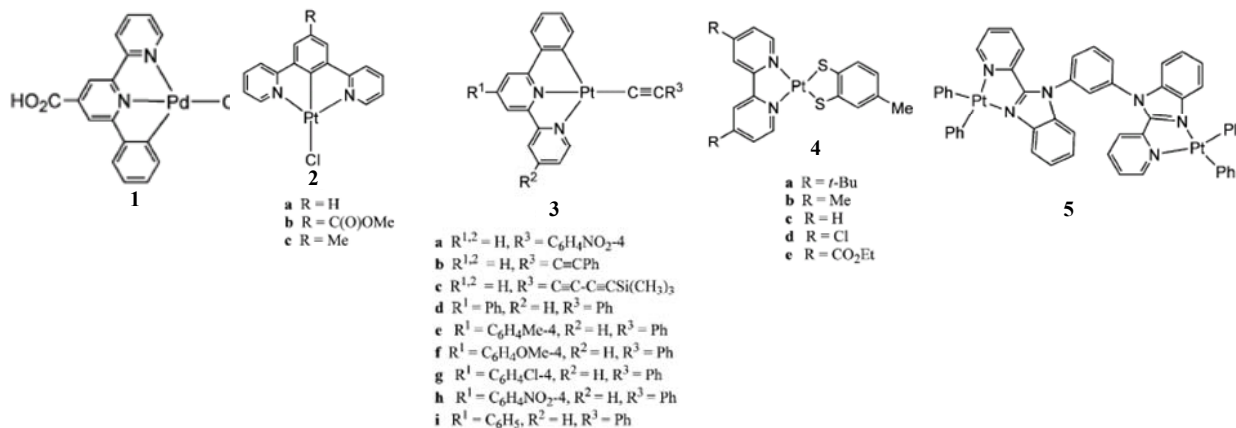


Рис. 3-36. Структурные формулы фосфоресцентных комплексов платины и палладия.

Комплексы легких переходных металлов с порфиринами не обладают фосфоресценцией, тогда как в случае аналогичных соединений Pt(II) и Pd(II) наблюдается интенсивная фосфоресценция в красной области видимого диапазона электромагнитного спектра, что связано с проявлением более сильного эффекта тяжелого атома. Удивительно высокие квантовые выходы фосфоресценции были получены для комплексов Pt(II) с порфиринами – 0.90 для незамещенного порфирина платины(II) (PtTPP) (77 К) и 0.45 для 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-21Н,23Н-порфирина платины (PtOEP) (298 К). Квантовые выходы фосфоресценции порфиринов палладия существенно ниже: 0.08 для PdTPP и 0.43 для PdOEP, соответственно, при 77 К. Время жизни для порфиринов платины и палладия находится в интервале 10 – 100 мкс.

Излучение мооядерных комплексов Pt(II) с би- или терпиридином наблюдается очень редко, поскольку присутствие низко лежащих возбужденных уровней металла приводит к достаточно легкому осуществлению процессов безызлучательной дезактивации. Таким образом, для того чтобы получить эффективный источник фосфоресценции при комнатной температуре необходимо использовать лиганды с низкой энергией возбужденных уровней и/или с высокой донорной способностью. Сильное поле лиганда, которое способны создавать такие лиганды, повышает энергию d–d уровней лиганда, нивелируя эффект тушения фосфоресценции. Такие лиганды как 2-фенилпиридин и его аналоги обладают указанными выше свойствами, их структурные

формулы приведены на рис. 3-36 (2, 3, 4). Известно, что фосфоресценция таких соединений при комнатной температуре происходит как с возбужденных $\pi\text{-}\pi^*$ уровней, так и с уровней MLCT, поэтому положением максимума излучения также можно управлять, аналогично комплексам иридия. Тип перехода в большей степени зависит от заместителей, входящих в состав органического лиганда, а также от расположения лиганда в структуре комплекса, то есть, координируется ли он $\text{N}^-\text{N}^+\text{C}$, $\text{C}^-\text{N}^+\text{C}$ или $\text{N}^+\text{C}^-\text{N}$ способом.

Фосфоресценция мооядерных комплексов платины(II) в основном наблюдается в красной области видимого спектра. Для комплексов $[\text{Pt}(\text{C}^-\text{N}^+\text{N})(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{R}]$, где $\text{C}^-\text{N}^+\text{N}$ – это арил-2,2'-бипиридин (рис. 3-36, **3a-i**). Введение заместителей в *пара*-положение ($\text{C}^-\text{N}^+\text{N}$) лиганда приводит к гипсохромному сдвигу максимума излучения фосфоресценции при введении электрон-донорных заместителей, тогда как при введении электрон-акцепторных групп наблюдается батохромный сдвиг за счет того, что в данном случае излучение происходит в основном с состояний $^3\text{MLCT}$. Комплексы платины с бипиридилбензольными заместителями ($\text{N}^+\text{C}^-\text{N}$) обладают интенсивной зеленой фосфоресценцией ($\lambda_{\text{макс.}} = 480\text{--}580$ нм) в растворе, излучение в таких соединениях происходит с $^3\pi\text{-}\pi^*$ возбужденных состояний ($\Phi_{\text{P}} = 0.58\text{--}0.68$).

Исследование фотолуминесцентных свойств биядерных комплексов платины началось после того, как была обнаружена интенсивная зеленая фосфоресценция комплекса $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$, широкая полоса излучения в спектре фосфоресценции относится к излучению с уровня MLCT ($\lambda_{\text{макс.}} = 514$ нм, $\tau \sim 9$ мкс). Исследование биядерных комплексов платины(II) с ацетилидом типа $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-C}\equiv\text{C-R})(\text{C}\equiv\text{C-R})]^+$ (рис. 3-36, **5a-f**) показало возможность получения фосфоресцентных комплексов при комнатной температуре в растворе и твердой фазе. Введение электрон-акцепторных заместителей приводит к батохромному сдвигу максимума излучения фосфоресценции, тип излучения в данном случае MMLCT, поскольку максимум излучения димерного комплекса $[\text{Pt}(\text{dppm})_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2]_2$ имеет батохромный сдвиг по сравнению с его мономерным аналогом.

2.2.2. Комплексы ионов переходных металлов с электронной конфигурацией d^{10}

Серебро(I) ($4d^{10}$) и золото(I) ($5d^{10}$). Несмотря на огромное количество комплексов Ag(I), описанных в литературе, их фотофизические свойства до сих пор не исследованы. Это в основном связано с фоточувствительностью, которой обладают большинство комплексов серебра. Фосфоресценцией при комнатной температуре обладают лишь некоторые комплексы Ag(I). Для комплексов Cu(I) известны гексаядерные комплексы, обладающие фосфоресценцией при комнатной температуре. Поскольку координационные

способности ионов Cu(I) и Ag(I) схожи, аналогичный гексаядерный комплекс серебра был получен, его структурная формула представлена на рис. 3-37 (1).

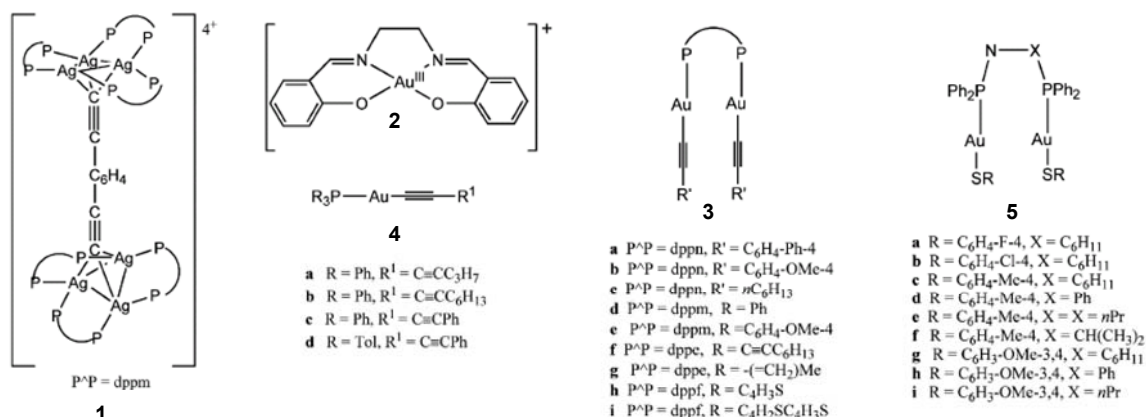


Рис. 3-37. Структурные формулы фосфоресцентных комплексов серебра и золота.

Это соединение обладает фосфоресценцией при комнатной температуре, как в растворе, так и в твердой фазе ($\lambda_{\text{макс.}} = 514$ нм, $\tau = 420$ мкс). Однако применение комплексов серебра в структуре ОЭЛУ ограничено из-за их низкой фотостабильности.

В отличие от серебра(I) фотофизические свойства моно-, ди- и полиядерных комплексов золота были детально изучены. Для золота(I) наиболее характерны КЧ = 2 (линейные комплексы) и КЧ = 3 (плоский треугольник), что приводит к образованию разных типов структур по сравнению с комплексами серебра(I) и меди(I).

Большинство моноядерных комплексов Au(I), содержащих карбеновые, фосфиновые, тиолатные и ацетиленидные лиганды, обладают фосфоресценцией при комнатной температуре. В зависимости от природы лиганда, входящего в координационную сферу золота(I), наблюдается различное положение максимума излучения в их спектрах люминесценции. Электронная конфигурация d^{10} предотвращает стабилизацию возбужденных состояний за счет поля лигандов, поэтому для соединений Au(I) характерны переходы внутри лигандов и LMCT. Следовательно, при изменении структуры органического лиганда возможно направленное изменение положения максимума фосфоресценции этих комплексов. Например, карбеновые комплексы золота(I) обладают фосфоресценцией в синей области видимого спектра, а тиолатные – в красной (3LMCT). Следует отметить, что изоэлектронные комплексам платины(II), комплексы золота(III) не обладают люминесцентными свойствами при комнатной температуре. Однако, совершенно недавно был получен комплекс Au(III) с основанием Шиффа (H_2Salen) (рис. 3-37, 2), который обладает наряду с флуоресценцией, слабой фосфоресценцией при комнатной температуре.

Люминесценция d^{10} комплексов часто связана с присутствием слабого внутримолекулярного связывания соседних атомов металлических центров. Влияние такого связывания в большей мере проявляется в случае комплексов золота(I), где короткие контакты Au–Au наблюдаются в результате релятивистских эффектов. Было показано, что расстояние металл(I)–металл(I) оказывает значительное влияние на величину $\Delta(\text{HOMO}–\text{LUMO})$. Эти взаимодействия дестабилизируют заполненные d_{z^2} орбитали, что приводит к смешиванию с незаполненной p_z орбиталью металлического центра. Таким образом, происходит стабилизация уровня LUMO. Следствием этого является уменьшение энергетической щели между HOMO–LUMO и батохромный сдвиг максимума излучения фосфоресценции. Температура также влияет на положение максимума люминесценции этих соединений. Так, при ее повышении происходит увеличение расстояния между металлическими центрами, что приводит к батохромному сдвигу максимума излучения.

На примере биядерных комплексов золота с фосфиновыми и тиолатными лигандами показана возможность варьирования фотофизических свойств молекулы в зависимости от ее состава и строения (рис. 3-37, **3a-i**). В этих комплексах возбужденные состояния расположены на уровнях с достаточно близкой энергией. При введении различных заместителей оказывается возможным изменение природы уровня, с которого происходит излучение, например, переход с возбужденных уровней фосфинового на уровни тиолатного лиганда и наоборот.

Широкая полоса излучения в случае моноядерных комплексов золота типа **4** (рис. 3-37) может быть объяснена металл-промотированным переносом энергии между $^3\text{IL } \pi \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}\equiv\text{C}$) с присутствием некоторого переноса энергии между металлом и алкинилом (MLCT). Соответствующие биядерные комплексы **5f-i** (рис. 3-37) обладают сходным характером излучения в растворе, что говорит об отсутствии взаимодействия между металлическими центрами золота. Однако в твердом состоянии максимум в спектре люминесценции **3g** имеет батохромный сдвиг по сравнению с другими биядерными комплексами (рис. 3-37), что говорит о присутствии слабых контактов Au–Au. Для триядерного комплекса Au(I) в спектре люминесценции наблюдаются высокоэнергетическая (400–480 нм) и низкоэнергетическая (500–622 нм) составляющие. Высокоэнергетическая составляющая соответствует излучению аниона подобному $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]^-$. Низкоэнергетическая составляющая в спектре фосфоресценции обусловлена металл-индуцированными переходами $^3\text{IL } \pi \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}\equiv\text{C}$) и переносом энергии между металлом и алкиниловым лигандом, имеющим характер MLCT. Образование триядерного комплекса приводит к батохромному сдвигу максимума излучения

фосфоресценции по сравнению с соответствующими моно- и биядерными комплексами (составляющими триядерного комплекса) за счет присутствия в нем контактов между металлическими центрами золота.

3. Примеры применения фосфоресцентных комплексов в структуре ОЭЛУ.

Первый пример высокоэффективного ОЭЛУ на основе фосфоресцентного комплекса

Впервые высокоэффективный ОЭЛУ на основе фосфоресцентного комплекса был создан в 1998 году в группе проф. Форреста (Университет Принстона, США). Известно, что эффективность излучения фосфоресцентных комплексов (“гость”) может быть повышена при введении их в матрицу слоя с электронной проводимостью (“хозяин”). Однако, для обеспечения эффективного переноса энергии между молекулами хозяина и гостя необходимо, чтобы спектр поглощения гостя перекрывался со спектром испускания (люминесценции) хозяина.

При рассмотрении фосфоресцентных комплексов платины(II) мы уже приводили пример комплекса PtOEP, который обладает высокоэффективной люминесценцией. При комнатной температуре квантовый выход фосфоресценции этого соединения составляет 45%. Поскольку спектр поглощения PtOEP перекрывается со спектром люминесценции AlQ₃, то для создания ОЭЛУ на основе PtOEP может быть использована комбинация AlQ₃ – “хозяин”, PtOEP – “гость”. Структура такого устройства изображена на рис. 3-38.

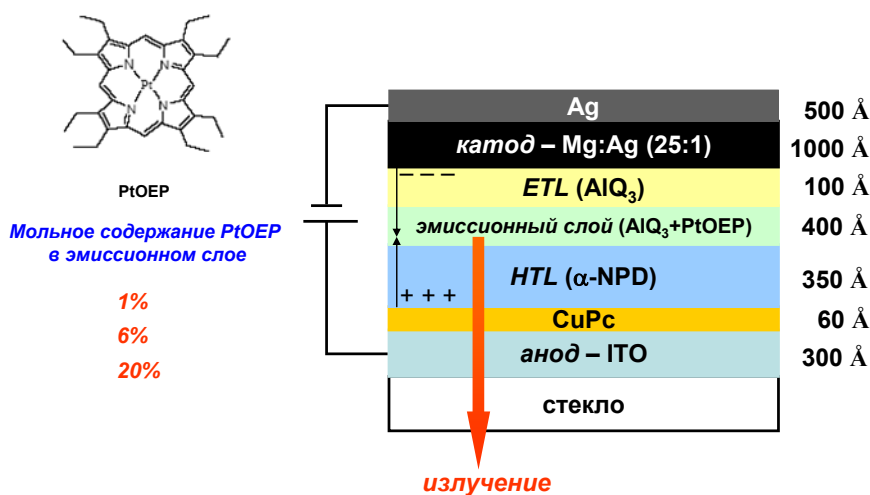


Рис. 3-38. Структурная формула PtOEP и ОЭЛУ на его основе.

Введение слоя фталоцианина меди (CuPc) способствует инжекции дырок из слоя ITO (анод), нанесение дополнительного слоя AlQ₃ на поверхность эмиссионного слоя (AlQ₃+PtOEP) предотвращает тушение экситонов, необходимых для излучения PtOEP. На рис. 3-39 представлены спектры электролюминесценции ОЭЛУ с различной мольной концентрацией комплекса PtOEP в эмиссионном слое при плотности тока 25 и 250 мА·см⁻²

². Максимум в спектре электролюминесценции находится при 650 нм, то есть устройство излучает в красной области спектра.

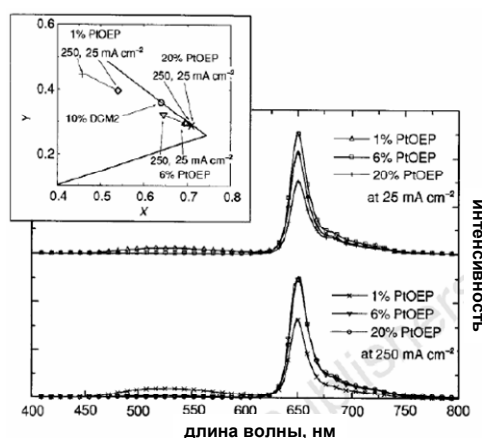


Рис. 3-39. Спектры электролюминесценции ОЭЛУ с различным молярным содержанием PtOEP в эмиссионном слое. Вставка: координаты *CIE* исследуемых устройств.

Видно, что при молярной концентрации PtOEP, равной 1%, в спектре электролюминесценции ОЭЛУ наблюдается излучение AlQ_3 ($\lambda = 530$ нм), при увеличении концентрации фосфоресцентного комплекса излучение “хозяина” (молекул AlQ_3) исчезает, поскольку его излучение полностью поглощается молекулами гостя. На рис. 3-40 приведена зависимость квантового выхода электролюминесценции ОЭЛУ как функция концентрации PtOEP в эмиссионном слое и плотности тока. Верхняя шкала отображает яркость устройства, содержащего 6 мол. % PtOEP.

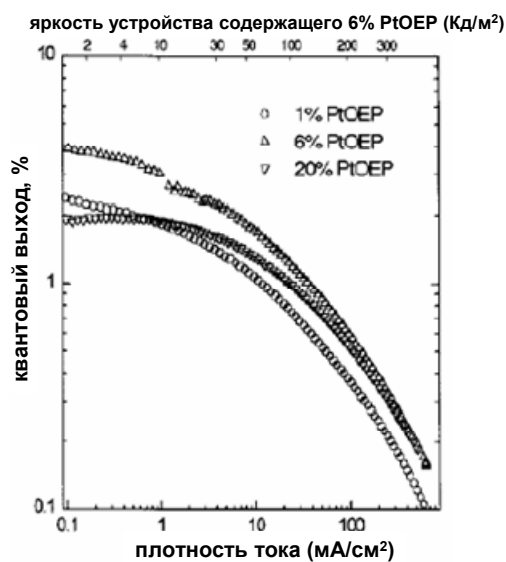


Рис. 3-40. Квантовый выход излучения и яркость ОЭЛУ на основе PtOEP как функция концентрации этого материала в эмиссионном слое и плотности тока.

Внутренний квантовый выход устройства (рис. 3-38) составляет 4%, внешний – 23%, а выход по энергии равен 8.9 ± 0.9 Лм·Вт⁻¹.

Источник красного излучения – ОЭЛУ на основе комплекса иридия с наиболее высоким соотношением эффективность/чистота света

С момента создания первого ОЭЛУ на основе фосфоресцентного комплекса PtOEP (излучающего в красной области видимого спектра), учеными были предприняты многочисленные попытки повышения эффективности и чистоты цвета таких устройств. Большинство ОЭЛУ на основе фосфоресцентных комплексов демонстрируют достаточно плохое соотношение между характеристиками устройства и чистотой излучения. В 2007 году группой ученых под руководством проф. Ванга (Университет Гонконга, Китай) были созданы ОЭЛУ устройства на основе фосфоресцентных комплексов иридия с дендримерами, производными трифениламина, которые обладают лучшим к настоящему моменту соотношением эффективность работы устройства/чистота излучения. На рис. 3-41 приведены структурные формулы этих комплексов (Ir-G1, Ir-G2), которые являются производными Ir-G0.

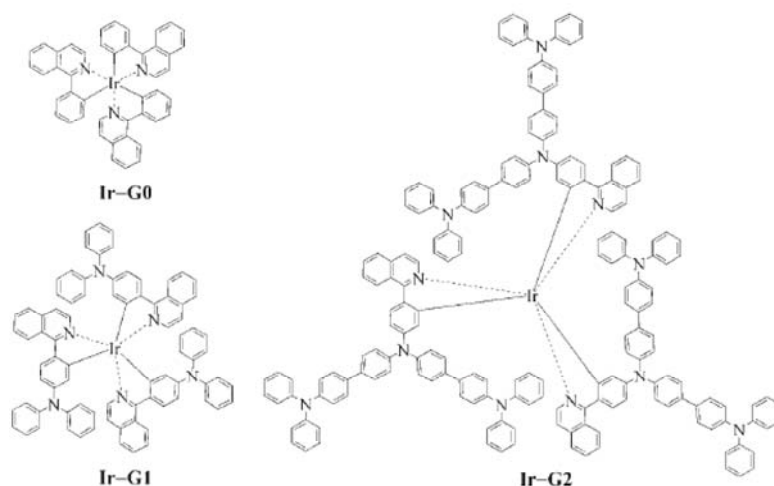


Рис. 3-41. Структурные формулы комплексов иридия с дендримерами, производными трифениламина.

Комплексы Ir-G1 и Ir-G2 за счет своего строения легко образуют аморфные пленки высокого качества ($T_c = 145\text{--}220^\circ\text{C}$) и термически стабильны (разложение начинается при $T > 417^\circ\text{C}$). Величина температуры стеклования (T_c) повышается с увеличением разветвленности дендримера (т.е. при переходе от Ir-G1 к Ir-G2).

На рис. 3-42 приведены спектры поглощения и фотолюминесценции растворов комплексов иридия. Максимум в спектре люминесценции Ir-G0 находится при 620 нм, Ir-G1 – 636 нм, Ir-G2 – 641 нм. Полоса излучения в спектрах фотолюминесценции соответствует $^1\text{MLCT}$ и $^3\text{MLCT}$ переносам энергии, за счет спин-орбитального взаимодействия, обусловленного центральным атомом иридия (см. раздел 2.2.1.).

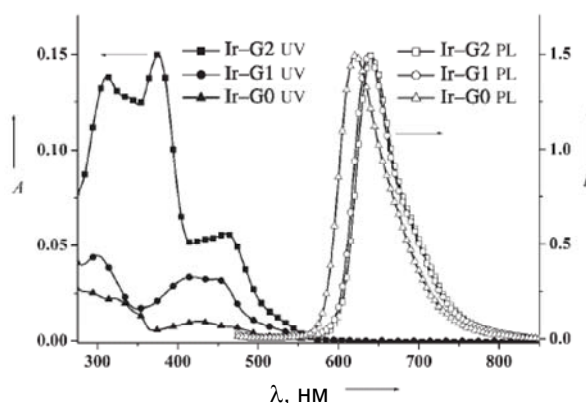


Рис. 3-42. Спектры поглощения и фотолуминесценции растворов комплексов иридия (CH_2Cl_2 , $C = 10^{-5} \text{ M}$).

На основе комплексов Ir-G1 и Ir-G2 были созданы ОЭЛУ со структурой ITO/PEDOT:PSS/x%Ir:CBP/BCP/AlQ₃/LiF/Al. Излучающий слой, комплекс иридия:CBP, был получен методом центрифугирования раствора, содержащего смесь этих соединений. Следует отметить, что нанесение пленок CBP методом центрифугирования без примеси дендримеров обычно приводит к образованию кристаллических пленок, тогда как их присутствие уже в количестве 5 масс. % приводит к образованию аморфных пленок CBP. Таким образом, дендримеры иридия выполняют не только функцию излучающего центра, но и способны изменять пленкообразующие свойства материала, находящегося с ним в смеси (в данном случае препятствуют кристаллизации и способствуют образованию тонких, аморфных пленок высокого качества). Все полученные устройства А – F (табл. 3-1) излучают в красной области видимого диапазона электромагнитного спектра.

Таблица 3-1.

Устройство	Комплекс	$V_{\text{вкл}}$ [В]	Яркость (L), [Кд·м ⁻²]	$\Phi_{\text{внутр.}}$ [%]	$\lambda_{\text{макс.}}$ [нм]
A	Ir-G1 (8%)	4.4	7451 (17)	11.65 (5)	640 (0.70, 0.30)
B	Ir-G1 (10%)	4.3	6239 (18)	10.25 (5)	640 (0.70, 0.30)
C	Ir-G1 (12%)	4.0	5890 (17)	5.43 (6)	640 (0.70, 0.30)
D	Ir-G2 (8%)	4.7	6162 (16)	4.58 (9)	640 (0.70, 0.30)
E	Ir-G2 (10%)	4.7	6143 (16)	7.36 (6)	640 (0.70, 0.30)
F	Ir-G2 (12%)	4.7	6205 (17)	6.42 (7)	640 (0.70, 0.30)

Максимум излучения находится в области 640 нм (рис. 3-43, вставка), координаты CIE (0.70, 0.30).

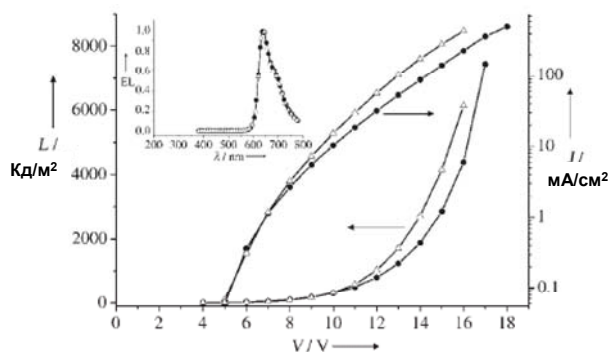


Рис. 3-43. Зависимость яркость-напряжение-плотность тока для устройства со структурами А (●) и Е (Δ) и их спектры электролюминесценции (вставка).

Спектры электролюминесценции сопоставимы со спектрами фотолуминесценции, что свидетельствует о том, что излучение происходит с триплетных уровней комплексов иридия. В спектрах не наблюдается излучения СВР и AlQ_3 . Это свидетельствует об эффективном переносе экситона с молекул “хозяина” на молекулы “гостя”. ОЭЛУ со структурой А, содержащий 8 % Ir-G1 по массе, обладает лучшими характеристиками среди устройств А-С (табл. 3-1). На рис. 3-43 для него изображена зависимость яркость-напряжение-плотность тока, напряжение включения составляет всего 4.4 В, а наибольшая яркость равна $7451 \text{ Кд} \cdot \text{м}^{-2}$ при 17 В. Увеличение рабочего напряжения не приводит к существенному изменению спектров электролюминесценции устройств А-С, что свидетельствует об их стабильности в процессе работы. Среди устройств D-F на основе Ir-G2 лучшими характеристиками обладает ОЭЛУ, содержащее 10 масс. % Ir-G2 (Е, табл. 3-1, рис. 3-43).

Таким образом, использование фосфоресцентных комплексов переходных d-металлов в структуре ОЭЛУ позволяет повысить рабочие характеристики устройств и открывает новые перспективы их применения для усовершенствования источников излучения.

Рекомендуемая литература.

- [1] Дж. Хьюи “Неорганическая химия ” // **1987**, Химия, Москва. 696 с.
- [2] Н. Meng, Z.R. Li “Organic light-emitting materials and devices” // **2006**, RSC Press. 672 p.

Задания для самостоятельной работы.

1. Каковы особенности строения и свойств координационных соединений d-элементов?
2. Приведите примеры ОЭЛУ на основе фосфоресцентных комплексов d- металлов – источников излучения в синей и зеленой областях спектра.

3. Каковы особенности создания источников “белого света” на основе фосфоресцентных комплексов d- металлов? Приведите примеры.

Контрольные вопросы.

1. Какие металлы называют переходными и почему?
2. Опишите основные особенности координационной химии переходных d- металлов.
3. В чем состоит основное преимущество использования фосфоресцентных комплексов в структуре ОЭЛУ по сравнению с флуоресцентными комплексами?
4. Что такое спин-орбитальное взаимодействие? В чем состоит влияние спин-орбитального взаимодействия на излучающие способности комплексов d-металлов?
5. Опишите механизмы переноса энергии от молекулы “хозяина” к молекуле “гостя” в структуре ОЭЛУ. Как должны относиться между собой спектры поглощения и люминесценции молекул “хозяина” и “гостя”, используемые в качестве эмиссионного слоя в структуре ОЭЛУ?
6. Какими свойствами должен обладать фосфоресцентный комплекс, чтобы стать электролюминесцентным материалом ОЭЛУ?
7. Перечислите основные типы электронных переходов, характерных для комплексов переходных металлов.
8. Назовите основные классы фосфоресцентных комплексов d- металлов, являющихся наиболее эффективными источниками излучения в синей, зеленой и красной областях видимого диапазона.
9. Приведите примеры ОЭЛУ на основе фосфоресцентных комплексов – источников “белого” света. Перечислите их основные особенности.

10.