

УДК 541.49,544.032.65

НОВЫЕ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОГЕННЫХ БЕТА-ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III) ДЛЯ МНОГОРАЗОВЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ТЕРМОМЕТРОВ

© 2019 г. Д. В. Лапаев^{1, *}, В. Г. Никифоров¹, В. С. Лобков¹, А. А. Князев², Ю. Г. Галяметдинов^{1, 2}

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр
“Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский национальный исследовательский технологический университет”, Казань, Россия

*E-mail: d_lapaev@mail.ru

Поступила в редакцию 20.06.2019 г.

После доработки 20.07.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

Представлен новый подход к созданию фотостабильных высокочувствительных сенсорных элементов для многоразовых люминесцентных термометров на основе застеклованных пленок мезогенных бета-дикетонатных комплексов европия(III) и тербия(III), нечувствительных к кислороду, эффективно поглощающих свет в области 390–410 нм и обратимо изменяющих время затухания люминесценции в области 143–348 К.

DOI: 10.1134/S0367676519120123

ВВЕДЕНИЕ

Тенденцией последнего времени является растущий спрос на люминесцентные термометры [1–5], которые позволяют с нанометровым пространственным разрешением и высокой точностью бесконтактно измерять распределение температуры по поверхности объекта, обладают высокой скоростью отклика и являются устойчивыми к электромагнитным помехам. Их принцип работы основан на изменении люминесцентных параметров сенсорного элемента (СЭ) (например, времени затухания) в зависимости от температуры [2, 3].

Потенциальный СЭ должен обладать интенсивной монохроматической люминесценцией с большим стоксовым сдвигом и временем затухания более 1 мкс, высокой температурной чувствительностью, высокой фотостабильностью и яркой люминесценцией при возбуждении видимым светом, а также не зависеть от влияния кислорода [2, 3]. В целом данным требованиям соответствуют бета-дикетонатные комплексы тербия(III) и европия(III), обладающие яркой люминесценцией в видимом диапазоне со временем затухания от десятков до сотен микросекунд [5–8]. Простой синтез, хорошая растворимость и возможность допирования в полимерные матрицы [2–6, 8] открывают широкие перспективы для создания пленочных СЭ для молекулярной фотоники.

Основными проблемами, возникающими при создании пленочных СЭ на основе бета-дикетонатных комплексов лантаноидов(III), являются поглощение в УФ диапазоне [2, 8–14], и низкая устойчивость к УФ излучению, особенно в присутствии кислорода [8, 10, 12, 14]. Известные стратегии решения данных проблем, основанные на допировании комплексов в различные полимерные матрицы [2–6, 8–14], сопряжены с рядом трудностей. Например, проблемы возникают из-за высокой склонности комплексов к кристаллизации [6, 8] или необходимости поиска фотостойкой полимерной матрицы, способной блокировать доступ кислорода к комплексу и обеспечивать высокую чувствительность люминесценции к температуре [10, 11]. При этом даже в матрице скорость деградации люминесценции под действием УФ излучения часто превышает 15% в час [8, 10, 14].

В практических задачах возбуждение люминесценции УФ светом нецелесообразно из-за низкой яркости и высокой стоимости УФ-источников. Поэтому актуальным является поиск бета-дикетонатных комплексов лантаноидов(III) и фотостойких пленочных СЭ на их основе с высокой температурной чувствительностью и яркой люминесценцией при возбуждении видимым светом.

В литературе известны высокочувствительные пленочные СЭ на основе бета-дикетонатных ком-

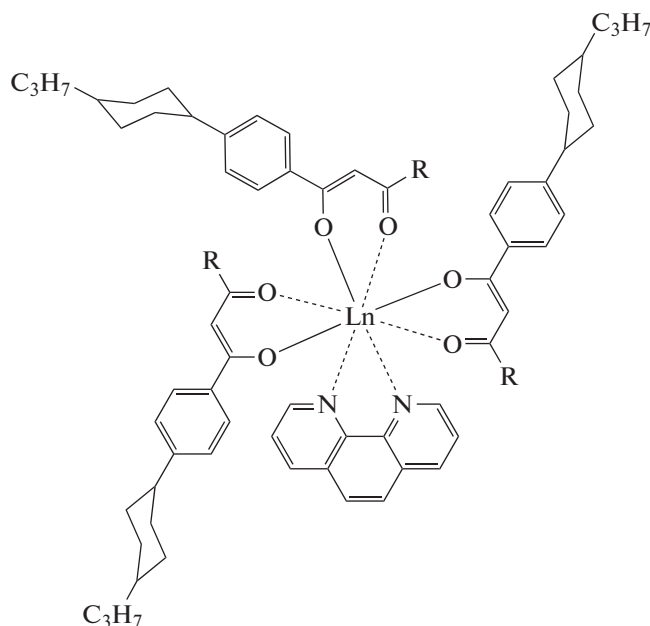


Рис. 1. Структурные формулы мезогенных бета-дикетонатных комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-n})\text{Phen}$, где R – алкильные заместители $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 5, 7$), $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$.

плексов европия(III) с полосой поглощения, захватывающей сине-фиолетовую область видимого спектра, и работающие при температурах 273–370 К [2, 3, 8, 10, 12, 15–19]. Способность комплексов поглощать в видимой области была достигнута путем синтетической модификации бета-дикетонатных лигандов [10, 15], использования акридиновой антенны, присоединенной к основной цепи сополимера (состоящего из стирола и 4-хлорметилстирола) [12], и координации к трис(бета-дикетонатам) европия(III) сложных хромофоров (эффективно поглощающих фиолетовый свет) [16–18]. Однако данные подходы сложны в коммерческой реализации [2, 8, 10, 17, 18] и не решают проблемы фотостабильности [17–19]. Важно также отметить, что согласно обзорам [1–5], пленочные СЭ на основе бета-дикетонатных комплексов тербия(III) с ароматическими лигандами, обладающие высокой температурной чувствительностью ниже 273 К [5, 20–22] и эффективно поглощающие видимый свет, до сих пор не созданы.

Нами предложен не требующий использования полимерных матриц подход по созданию из мезогенных бета-дикетонатных комплексов европия(III) и тербия(III) [23–27] фотостойких застеклованных пленок с высокой прозрачностью в видимой области [25–30]. В работе обсуждаются вопросы манипулирования шириной полосы возбуждения люминесценции застеклованных пленок путем изменения их локальной структуры, управления люминесцентными свойствами (ин-

тенсивностью и временем затухания) с помощью температурного воздействия, а также стратегии их прикладного использования в качестве много-разовых пленочных СЭ люминесцентных термометров.

МЕТОДИКА СОЗДАНИЯ ТЕРМОСЕНСОРНЫХ ЗАСТЕКЛОВАННЫХ ПЛЕНОК С ШИРОКОЙ ПОЛОСОЙ ПОГЛОЩЕНИЯ

Характерной особенностью предлагаемых нами мезогенных бета-дикетонатных комплексов лантаноидов(III) является анизометричная молекулярная структура с циклогексановыми и длинными углеводородными заместителями (рис. 1) [23–27]. Она препятствует кристаллизации, позволяет существенно понизить температуру плавления и избежать процессов разложения при плавлении, свойственных немезогенным аналогам. Наряду с этим, данные соединения обладают способностью к стеклованию, доказанной с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) [23, 25–27, 31], что позволяет создавать из порошков комплексов застеклованные пленки (ЗП), выступающие в роли СЭ [25–30].

Для создания ЗП небольшое количество порошка комплекса помещается между двумя кварцевыми пластинами, находящимися на поверхности нагревательного столика поляризационного микроскопа Olympus VX-51. Нагревание переводит порошок в состояние изотропного расплава. При последующем охлаждении расплав стеклует, образуя ЗП с высокой однородностью и прозрачностью (около 90%) в области длин волн 450–470 нм [25, 26, 29, 30]. В данном образце ЗП выступает в качестве СЭ, а кварцевые пластины препятствуют контакту с атмосферным кислородом.

Длительные эксперименты показали, что при комнатной температуре ЗП стабильны и остаются прозрачными в течение месяцев. Данные ПОМ подтверждают оптическую изотропность, однородность и отсутствие кристаллических включений в ЗП [25, 29, 30].

Яркая особенность ЗП заключается в том, что, изменяя их локальную структуру путем организации разных типов межмолекулярных взаимодействий между соседними комплексами в образце, можно манипулировать шириной полосы поглощения ЗП [28–30]. Это осуществляется на стадии приготовления пленок путем варьирования толщины и скорости охлаждения расплавов порошков комплексов, что позволяет создавать ЗП с яркой люминесценцией, возбуждаемой дешевыми светодиодами [29].

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАБОЧИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОСЕНСОРНЫХ ЗАСТЕКЛОВАННЫХ ПЛЕНОК

С помощью описанного выше подхода нами были созданы из порошков мезогенных бета-дикетонатных комплексов $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ и $\text{Tb}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{Phen}$ [CPDK₃₋₅ – 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дион, CPDK₃₋₇ – 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)декан-1,3-дион Phen – 1,10-фенантролин] (рис. 1) СЭ в виде ЗП (толщиной около 20 мкм), эффективно поглощающих свет в области 280–410 нм [29, 30].

При облучении ЗП $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ импульсным азотным лазером при 298 К образец демонстрирует монохроматическую люминесценцию, соответствующую $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (579 нм), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (592 нм), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 нм), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (652 нм) и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (701 нм) переходам иона Eu^{3+} с максимумом на 612 нм, высоким внутренним квантовым выходом 0.42 и временем затухания 537 мкс (рис. 2 и 3) [29]. Охлаждение ЗП ниже комнатной температуры не изменяет времени затухания люминесценции ионов Eu^{3+} из-за большой величины энергетического зазора между состоянием T_1 лиганда и эмиссионным уровнем $^5\text{D}_0$ иона Eu^{3+} (~3700 см^{-1}), препятствующего обратному переносу энергии от металла к лиганду (рис. 3). Нагревание ЗП до температуры 348 К приводит к обратимому уменьшению интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} на 612 нм в 8 раз и сокращению времени затухания до 210 мкс. Моделирование [29] и литературные данные [6, 7, 13, 32–36] показали, что температурное тушение люминесценции ионов Eu^{3+} в области 298–348 К обусловлено релаксацией уровня $^5\text{D}_0$ через низлежащее состояние с переносом заряда ЛМСТ, в котором электрон с лиганда переносится на ион Eu^{3+} (рис. 3). Энергию активации (5870 см^{-1}), обусловленную зазором между $^5\text{D}_0$ -уровнем и ЛМСТ-состоянием, обеспечивают внутримолекулярные колебания, чем и обуславливается температурная зависимость люминесценции [29].

Спектр люминесценции ЗП $\text{Tb}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{Phen}$ при возбуждении импульсным азотным лазером при 284 К состоит из узких полос, соответствующих $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (490 нм), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545 нм), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (582 нм) и $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (620 нм) переходам иона Tb^{3+} с максимумом на 545 нм (рис. 2). В диапазоне 253–284 К люминесценция ионов Tb^{3+} в ЗП сильно тушится. Температурная чувствительность времени затухания люминесценции в данном температурном интервале слабая (32 мкс при 253 К и 23 мкс при 284 К). Основным каналом тушения люминесценции является обратный перенос энергии (ВЕТ) из эмиссионного $^5\text{D}_4$ -уровня иона Tb^{3+} в состояние T_1 лиганда благодаря маленькой ве-

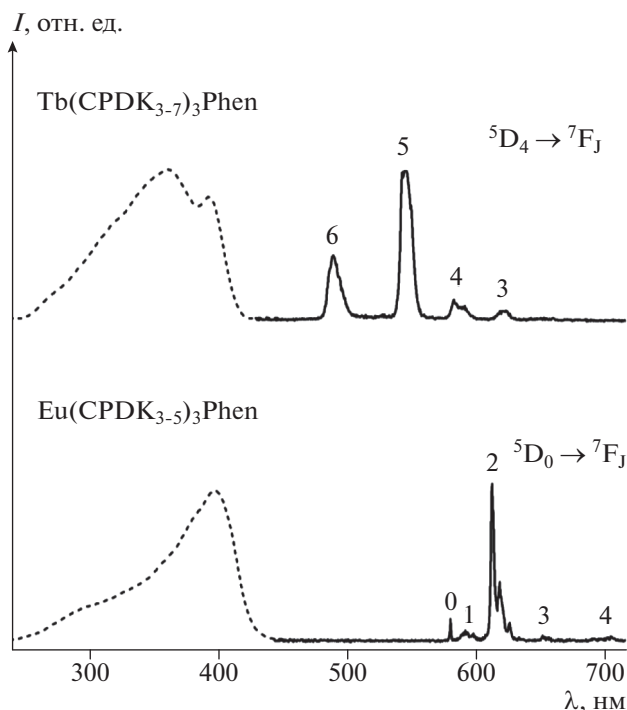


Рис. 2. Спектры возбуждения (пунктирная линия) и люминесценции (сплошная линия) пленок бета-дикетонатных комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$

личине энергетического зазора (~1300 см^{-1}) между состоянием T_1 и $^5\text{D}_4$ -уровнем (рис. 3) [30]. Охлаждение ЗП ниже 253 К приводит к резкому увеличению интенсивности и времени затухания люминесценции ионов Tb^{3+} на 545 нм. Среднее время затухания люминесценции обратимо изменяется с температурой от 373 мкс при 143 К до 33 мкс при 253 К (данные приведены в табл. 1) [30].

Рабочие характеристики СЭ на основе ЗП мезогенных бета-дикетонатных комплексов $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ и $\text{Tb}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{Phen}$, а также лучших пленочных СЭ на основе немезогенных аналогов, эффективно поглощающих фиолетовый свет, приведены в таблице [2, 3, 8, 12, 15–19]. Видно, что среднее значение относительной температурной чувствительности времени затухания люминесценции (–1.2%/К) для СЭ на основе ЗП $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$ сопоставимо с лучшими аналогами пленочных СЭ, а ее абсолютное значение (–6.5 мкс/К) оказывается самым большим. При этом рабочий интервал температур 298–348 К для ЗП шире, чем у аналогов [17–19].

Созданная нами ЗП $\text{Tb}(\text{CPDK}_{3-7})_3\text{Phen}$ также эффективно поглощает свет в области 405 нм, характеризуется высоким средним значением абсолютной температурной чувствительности времени затухания люминесценции –3.3 мкс/К в диапазоне 143–253 К [30]. Несмотря на то, что люминесцентные свойства некоторых ближайших по молекулярной структуре немезогенных бета-дикето-

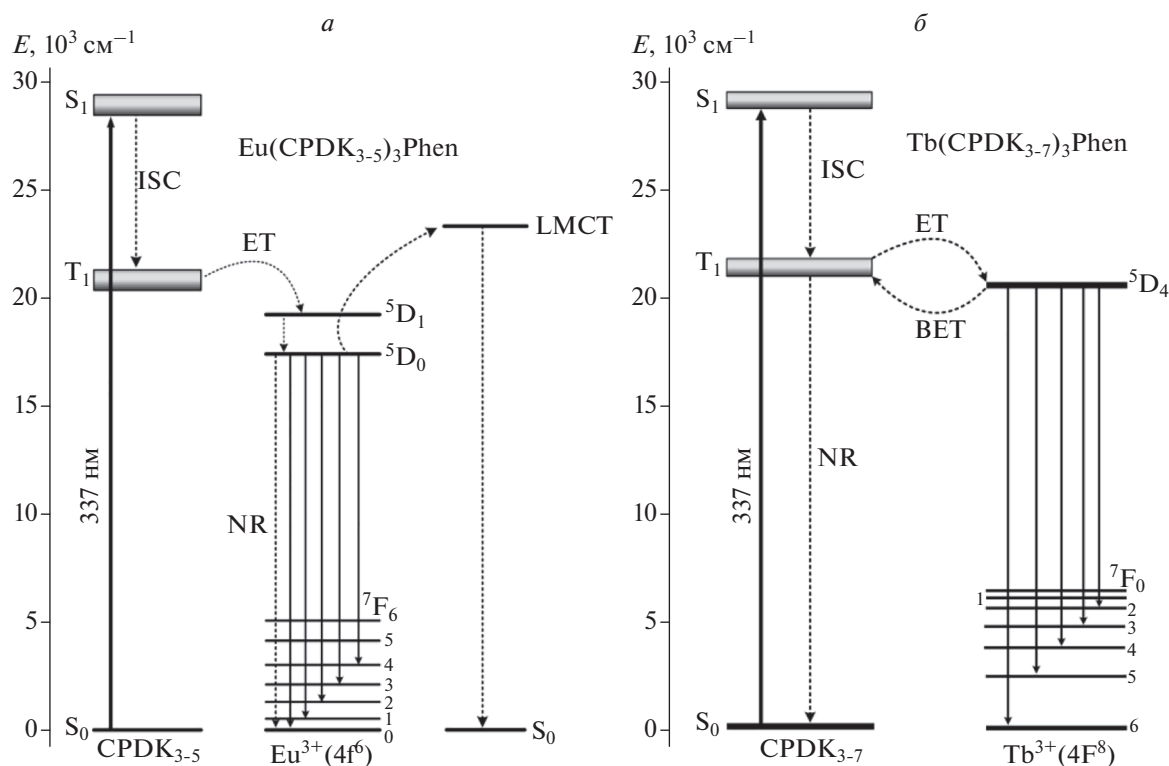


Рис. 3. Диаграммы энергетических уровней для пленок бета-дикетонатных комплексов Eu(III) и Tb(III). Сплошными стрелками показаны излучательные переходы, штриховыми – безызлучательные переходы. Аббревиатуры: ISC – интеркомбинационная конверсия; ET – перенос энергии; LMCT – состояние с переносом заряда; NR – безызлучательная релаксация; BET – обратный перенос энергии.

натных комплексов Tb(III) очень чувствительны к температуре в данном диапазоне [5, 20–22], согласно обзорам [1–5] аналогичные пленочные СЭ с полосой поглощения, захватывающей видимый диапазон, до сих пор не созданы.

Как правило, технология приготовления пленочных СЭ на основе немезогенных бета-дикетонатных комплексов лантаноидов(III) основана на их допировании в полимерные матрицы для защиты от фотодеградации и контакта с кислоро-

Таблица 1. Рабочие характеристики застеклованных пленок Eu(CPDK₃₋₅)₃Phen и Tb(CPDK₃₋₇)₃Phen и лучших ближайших аналогов на основе бета-дикетонатных комплексов Eu(III) и Tb(III), эффективно поглощающих фиолетовый свет

Сенсорная пленка	Матрица	λ_{\max} , нм ^а	Рабочий интервал температур, К	Диапазон времен затухания, мкс ^б	τ_{ref} , мкс	$S_{\tau}^{(a)}$, мкс/К ^в	$S_{\tau}^{(r)}$, %/К ^г	^д Фотодеградация, %/час ^д	Ссылка
Eu(CPDK ₃₋₅) ₃ Phen	Нет	398	298–348	537–210	537 (298 К)	–6.5	–1.2	Нет	[29]
Eu(tta) ₃ (dpbt)	PVMK	411	274–339	517–200	517 (274 К)	–4.9	–0.94	7	[17]
Eu(tta) ₃ DEADIT	PMAN	416	274–323	360–130	360 (274 К)	–4.7	–1.3	20	[18]
Eu(DTP) ₃	3С-PU	412	283–323	380–200	380 (283 К)	–4.5	–1.2	17	[19]
Eu(tta) ₃	PS-A	395	273–363	350–128	350 (273 К)	–2.5	–0.7	–	[12]
Tb(CPDK ₃₋₇) ₃ Phen	Нет	393	143–253	373–33	373 (143 К)	–3.3	–0.9	Нет	[30]

^а Длина волны, соответствующая максимуму в спектре возбуждения люминесценции. ^б Диапазон времен затухания люминесценции, соответствующий рабочему интервалу температур. ^в Средняя величина абсолютной температурной чувствительности $S_{\tau}^{(a)} = \Delta\tau/\Delta T$, где $\Delta\tau$ – изменение времени затухания люминесценции с изменением температуры. ^г Средняя величина относительной температурной чувствительности $S_{\tau}^{(r)} = \Delta\tau/(\tau_{\text{ref}}\Delta T)$, где τ_{ref} – время затухания люминесценции при заданной температуре. ^д Уменьшение интенсивности люминесценции в час.

дом. При таком подходе возникает ряд химических и технологических трудностей. При этом даже СЭ с полимерными матрицами за час облучения теряют до 20% в интенсивности люминесценции [2, 8, 10, 12, 17, 18], что сильно ограничивает время мониторинга температуры. Следует также отметить, что из немезогенных бета-дикетонатных комплексов лантаноидов(III) трудно сделать пленку высокого оптического качества с однородным распределением комплексов в матрице из-за высокой склонности комплексов к кристаллизации [6, 8]. Приготовленные нами ЗП Eu(CPDK₃₋₅)₃Phen и Tb(CPDK₃₋₇)₃Phen лишены отмеченных недостатков (они фотостабильны и обладают яркой люминесценцией при возбуждении фиолетовым светом), что делает их перспективными для создания люминесцентных СЭ с обратимым временем затухания люминесценции в диапазонах 298–348 и 143–253 К соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный нами подход основан на синтезе мезогенных бета-дикетонатных комплексов лантаноидов(III), выгодно отличающихся от своих немезогенных аналогов высокими фото- и термостабильностью, отсутствием кристаллизации и низкими температурами размягчения [23–27]. Такие свойства обеспечивают простой процесс приготовления из порошков данных соединений не имеющих аналогов многоазовых высокочувствительных СЭ в виде ЗП с интенсивной монохроматической люминесценцией, нечувствительностью к кислороду, высоким оптическим качеством и полной устойчивостью к УФ излучению [25–30]. Нами показано, что, воздействуя на локальную структуру пленок в процессе их приготовления, можно создавать образцы, эффективно поглощающие свет в области 390–410 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-03-00635-а и № 19-02-00569-а. Синтез комплексов лантаноидов и материалов на их основе выполнен при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-13-00112.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brites C.D.S., Lima P.P., Silva N.J.O. et al.* // *Nanoscale*. 2012. V. 4. P. 4799.
2. *Wang Xu-dong, Wolbeis O.S., Meier R.J.* // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 7834.
3. *Brites C.D.S., Millán A., Carlos L.D.* Handbook on the physics and chemistry of rare earth. V. 49. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 339.
4. *Brites C.D.S., Balabhadra S., Carlos L.D.* // *Adv. Optical Mater.* 2018. Art. № 1801239.
5. *Hasegawa Y., Kitagawa Y.* // *J. Mater. Chem. C*. 2019. V. 7. P. 7494.
6. *Binnemans K.* Handbook on the physics and chemistry of rare earth. V. 35. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 107.
7. *Brito H.F., Malta O.L., Felinto M.C.F.C., Teotonio E.E.S.* The chemistry of metal enolates. V. 1. Chap. 3. England; John Wiley & Sons Ltd., 2009. P. 131.
8. *Binnemans K.* // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. P. 4283.
9. *Mitsuishi M., Kikuchi S., Miyashita T., Amao Y.* // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13. P. 2875.
10. *Khalil G.E., Lau K., Phelan G.D. et al.* // *Rev. Sci. Instr.* 2004. V. 75. P. 192.
11. *Basu B.B.J., Vasantharajan N.* // *J. Lumin.* 2008. V. 128. P. 1701.
12. *Borisov S.M., Klimant I.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2012. V. 404. P. 2797.
13. *Kozak M., Kalota B., Tkaczyk S., Tsvirko M.* // *J. Appl. Spectrosc.* 2014. V. 81. P. 678.
14. *Mironov L.Yu., Evstropiev S.K.* // *Opt. Eng.* 2019. V. 58. Art. № 027113.
15. *Zelevelow B., Khalil G.E., Phelan G. et al.* // *Sens. Actuators B*. 2003. V. 96. P. 304.
16. *Yu J., Sun L., Peng H., Stich M.I.J.* // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 6975.
17. *Borisov S.M., Wolfbeis O.S.* // *Anal. Chem.* 2006. V. 78. P. 5094.
18. *Borisov S.M., Klimant I.* // *J. Fluoresc.* 2008. V. 18. P. 581.
19. *Ondrus V., Meier R.J., Klein C. et al.* // *Sens. Actuators A*. 2015. V. 233. P. 434.
20. *Dawson W.R., Kropp J.L., Windsor M.W.* // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 45. P. 2410.
21. *Kleinerman M.* // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 51. P. 2370.
22. *Katagiri S., Tsukahara Y., Hasegawa Y., Wada Y.* // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 2007. V. 80. P. 1492.
23. *Galyametdinov Yu.G., Knyazev A.A., Dzhaharov V.I. et al.* // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 252.
24. *Knyazev A.A., Molostova E.Yu., Krupin A.S. et al.* // *Liq. Cryst.* 2013. V. 40. P. 857.
25. *Knyazev A.A., Krupin A.S., Molostova E.Yu. et al.* // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 8987.
26. *Knyazev A.A., Karyakin M.E., Romanova K.A. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. P. 639.
27. *Knyazev A.A., Krupin A.S., Heinrich B. et al.* // *Dyes Pigm.* 2018. V. 148. P. 492.
28. *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Safiullin G.M. et al.* // *J. Lumin.* 2016. V. 175. P. 106.
29. *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al.* // *Opt. Mater.* 2018. V. 75. P. 787.
30. *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al.* // *J. Mater. Chem. C* 2018. V. 6. P. 9475.
31. *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Safiullin G.M. et al.* // *J. Lumin.* 2018. V. 194. P. 407.
32. *Berry M.T., May P.S., Xu H.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 9216.
33. *Binnemans K.* // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 295. P. 1.
34. *Faustino W.M., Malta O.L., de Sá G.F.* // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. Art. № 054109.
35. *Villata L.S., Wolcan E., Féliz M.R., Capparelli A.L.* // *J. Phys. Chem. A*. 1999. V. 103. P. 5661.
36. *Лапаев Д.В., Никифоров В.Г., Князев А.А. и др.* // *Опт. и спектроск.* 2008. Т. 104. № 6. С. 939; *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Knyazev A.A. et al.* // *Opt. Spectrosc.* 2008. V. 104. № 6. P. 851.