23

Белое излучение полимерных люминесцентных композиций, допированных хелатами бора

© Е.Ю. Иштокина[1], А.А. Хребтов[1,2], Е.В. Федоренко[2], З.Н. Пузырьков[1,2], Л.А. Лим[1], А.Г. Мирочник[2]

[1] Дальневосточный федеральный университет,
690091 Владивосток, Россия
[2] Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
690022 Владивосток, Россия

e-mail: ishtokina.eiu@students.dvfu.ru

Поступила в редакцию 25.03.2022 г.
В окончательной редакции 25.03.2022 г.
Принята к публикации 28.05.2022 г.

Получены многокомпонентные полимерные люминесцентные композиции, допированные β-дикетонатами дифторида бора, которые могут быть использованы для получения белого света за счет каскадного излучательного переноса энергии. Белый свет получен с использования модели RGB. Композиции, содержащие четыре люминофора, продемонстрировали высокие значения показателей цветопередачи (индекс цветопередачи > 80, 2776 K). В полученных композициях для красного красителя (R) реализовывались два люминесцентных перехода: $S_1 \rightarrow S_0$, связанный с каскадным излучательным переносом энергии по цепочке люминофоров, и $S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$, возбуждаемый непосредственно УФ излучением. Световые характеристики полученных композиций указывают на возможность использования полимерных люминесцентных композиций, допированных β-дикетонатами дифторида бора, в устройствах аварийного и внутреннего освещения.

Ключевые слова: β-дикетонаты дифторида бора, люминесценция, полимерные композиции, перенос энергии, белый свет, освещение.

DOI: 10.21883/OS.2022.08.52917.3382-22

Введение

С развитием науки и техники наблюдается рост потребности человечества в использовании искусственного освещения. При этом световые приборы должны обладать рядом характеристик: энергоэффективностью, высокой цветопередачей, определённой коррелированной цветовой температурой (ТСТ), стойкостью к внешним воздействиям, низкой стоимостью, длительным сроком службы, определенным спектральным составом [1]. Последнее наиболее важно в системах внутреннего освещения. Для глаза человека наиболее подходящим является солнечный свет, следовательно, наиболее благоприятным для человека будет источник света со спектральным распределением, близким к солнечному излучению.

Для систем искусственного освещения могут применяться лампы накаливания, люминесцентные лампы, белые светодиоды. Из коммерчески доступных источников освещения лампы накаливания имеют наиболее приближенный к солнечному свету спектр излучения, однако низкий коэффициент полезного действия (КПД) данных источников света ограничивает их использование. Люминесцентные лампы имеют неравномерный, линейчатый спектр, а также характеризуются наличием пульсаций [2], что оказывает негативное влияние на здоровье человека. Белые светодиоды отличаются высоким КПД, быстродействием, точной направленностью света, низким рабочим напряжением, ударостойкостью и низкими эксплуатационными расходами. Существует ряд способов получения белого света с помощью светодиодов [3]: совмещение синего, зеленого и красного светодиодов, совмещение синего и желтого светодиодов, смешение синего излучения светодиода с желтым излучением люминофора, смешение УФ излучения светодиода с синим, зеленым и красным светом люминофоров, смешение УФ излучения светодиода с синим и желтым светом люминофоров. Для получения белого излучения светодиодов необходимо подобрать значения тока, соответствующее максимальному квантовому выходу излучения для каждого кристалла. Нанесение слоя люминофоров на УФ или синие кристаллы светодиода на данный момент является более простым и экономически выгодным способом получения белого света [3].

Основным недостатком светодиодных источников освещения является высокая первоначальная стоимость относительно ламп накаливания и люминесцентных ламп, что связано, в том числе, с использованием большого количества светодиодных кристаллов из-за фундаментального ограничения величины внешней квантовой эффективности. Решением данной проблемы может быть использование лазерных диодов [4].

Другая проблема связана с тем, что в спектре излучения традиционных белых светоизлучающих диодов ярко выражена синяя составляющая (440–460 nm), излучаемая самим кристаллом (в синих светодиодах) или люминофором (в УФ светодиодах), по которой человеческий глаз фокусируется на объектах хуже, чем по зелёному цвету (примерно 555 nm). Это приводит

к достаточно низкому индексу цветопередачи (CRI). При этом в соответствии с нормативными требованиями для общего и местного освещения помещений следует использовать источники света с ТСТ от 2400 до 6800 K. CRI светодиодных источников света для освещения помещений должен быть не менее 80, для аварийного освещения — не менее 40 [5], для светильников, применяемых в целях наружного утилитарного освещения и освещения производственных помещений для работ с отсутствием требований к цветопередаче, не менее 70 [6]. В результате спектр эмиссии таких белых светодиодов способствует формированию размытого изображения на сетчатке человеческого глаза, что приводит к снижению работоспособности и повышению утомляемости, а также может приводить к фотохимическому повреждению сетчатки глаза [7].

В качестве эмиссионного слоя, нанесённого на светодиодный кристалл, обычно используются полимерные люминесцентные композиции (ПЛК), допированные соединениями на основе иттрий-алюминиевого граната [4]. Данные соединения позволяют получить удовлетворительные спектральные характеристики, однако характеризуются наличием в составе редкоземельных элементов, что негативно сказывается на стоимости как самой ПЛК, так и светодиодного источника освещения.

Использование новых эмиссионных материалов в конструкции белых светодиодов потенциально может уменьшить синюю составляющую в результирующем спектре и в большей степени приблизить его к естественному освещению без увеличения стоимости итогового изделия. Для этих целей предлагаются новые вещества как неорганической [8,9], так и органической [10,11] природы.

Одной из альтернатив могут быть ПЛК, допированные β-дикетонатами дифторида бора. Отличительными особенностями представителей данного класса соединений является образование J-агрегатов в насыщенных растворах и высококонцентрированных ПЛК, что приводит к увеличению фотостабильности [12]. Кроме того, β-дикетонаты дифторида бора отличаются простотой получения [13], высоким квантовым выходом люминесценции растворов и кристаллов во всем видимом и ближнем инфракрасном диапазоне. Отмечено, что эксимерная люминесценция в насыщенных растворах и кристаллах β-дикетонатов дифторида бора позволяет получать различные цветовые комбинации при использовании одного люминофора. В частности, использование насыщенного раствора дибензоилметаната дифторида бора способствует получению белого излучения вследствие наличия широких полос мономерной и эксимерной люминесценции [14].

Ранее нами было показано, что дибензоилметанат дифторида бора в ПЛК на основе полистирола (ПС) формирует эксиплексы с фенильными кольцами полимера [15]. Введение в данную композицию антраценоилацетоната дифторида бора приводит к реализации

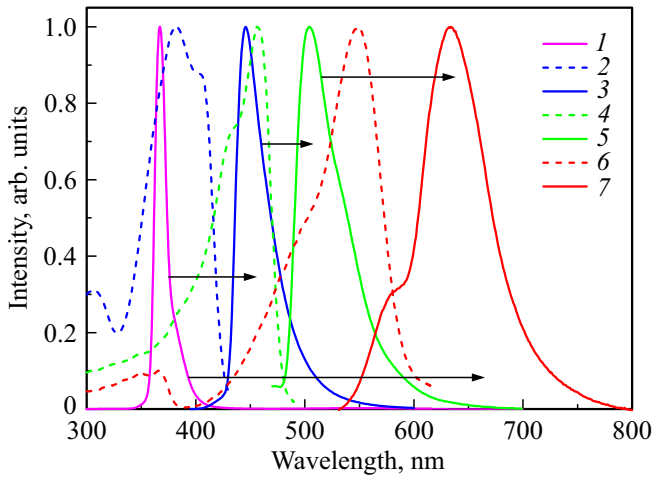


Рис. 1. Спектр источника УФ излучения (*1*) и нормализованные спектры возбуждения люминесценции (штриховые линии) и люминесценции (сплошные линии) ПС-пленок с 0.2% **1** (*2, 3*), **3** (*4, 5*) и 4 (*6, 7*).

эффективного излучательного переноса энергии с формированием результирующего белого излучения [16]. Однако в качестве акцептора был использован краситель (антраценоилацетонат дифторида бора) с низким квантовым выходом флуоресценции.

В данной работе были получены и исследованы многокомпонентные светотрансформирующие ПЛК на основе ПС, допированного β-дикетонатами дифторида бора, излучающие белый свет в результате одновременной реализации разных путей излучательного переноса энергии. Белый свет получен с использования модели RGB. В качестве люминофоров были выбраны соединения **1**, **2**, **3**,4 и **5** (схема) с высоким квантовым выходом люминесценции. Полосы люминесценции данного ряда соединений перекрывают всю область видимого диапазона длин волн. Люминофоры **4** и **5** использовались для получения красного (R) излучения, **3** — зеленого (G), **1** и **2** — синего (B).

Материалы и методы

Исходные β-дикетонаты дифторида бора были получены и очищены согласно работам: **1** [17], **2** [18], **3** [19], **4** и **5** [20]. Гексан, дихлорметан, 1,2-дихлорэтан (ЭКОС-1) использовались без дополнительной очистки. В качестве полимерных матриц использовался ПС марки ПСМ-115 (НеваРеактив), очищенный переосаждением гексаном из раствора в дихлорметане.

Спектры люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu RF5301 с использованием программного обеспечения „Panorama 3.4“. В качестве возбуждающего излучения были выбраны полосы 365 и 380 nm, соответствующие излучению коммерчески доступных УФ светодиодов. Расчет координат цветности

Таблица 1. Спектральные характеристики ПЛК на основе ПС, допированных 0.2% 1, 2, 3, 4 и 5

Краситель	λ_{abs}, nm	λ_{lum}, nm	FWHM**, nm	Цвет
1	398	446	33	B
2	410	479	41	B
3	342	504	49	G
4	370, 524	580, 604*	70	R
5	588	631, 656*	103	R

Примечание. * Полосы люминесценции агрегатов красителя. ** Ширина на уровне половины высоты (FWHM).

(CIE 1931) и коэффициентов цветопередачи осуществлялся с помощью программы ColorCalculator 6.75.

Растворы для получения ПЛК изготавливались растворением ПС и точных навесок люминофоров от 0.01 до 0.15% от массы полимера в 1,2-дихлорэтане. Формование пленок производилось методом полива из раствора. На очищенную стеклянную поверхность по каплям наносили раствор и высушивали в вытяжном шкафу в течение 24 h при комнатной температуре. Полученные пленки отделяли от подложки под слоем дистиллированной воды.

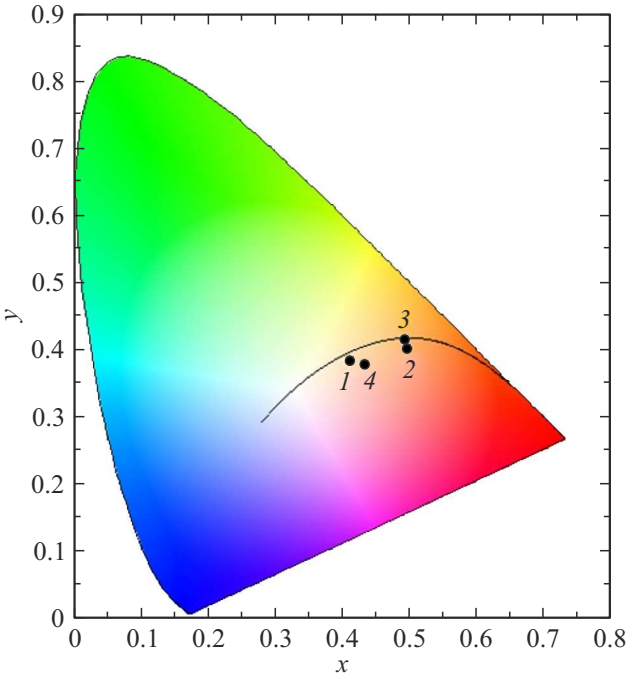


Рис. 2. Цветовое пространство CIE 1931 с координатами цветности ПЛК I (*1*), II (*2*), III (*3*) и IV (*4*) при длине волны возбуждающего излучения 365 nm.

Результаты и обсуждение

Максимумы возбуждения люминесценции и люминесценции **1, 2** и **3** в ПС соответствуют полосам красителей в растворах [18,19,21] (табл. 1). В спектре люминесценции красителя **4** в ПС-матрице наблюдается коротковолновое плечо (580 nm), соответствующее мономерной люминесценции, и длинноволновый максимум (604 nm), соответствующий люминесценции агрегатов, формирование которых характерно при высоких концентрациях люминофора в полимере [22]. Кроме того, для красителя **4** в матрице ПС, как и в растворах, характерно наличие двух люминесцентных переходов: интенсивной полосы в красно-оранжевой области (переход $S_1 \rightarrow S_0$) и коротковолновой люминесценции в синей области (переход $S_2 \rightarrow S_0$) [20]. Таким образом, в ПЛК на основе 4 реализуются два пути возбуждения люминофора (рис. 1): возбуждение через каскадный перенос энергии через цепочку люминофоров **1-3-4** (переход $S_0 \rightarrow S_1$ — 524 nm) и возбуждение непосредственно УФ излучением (переход $S_0 \rightarrow S_2$ — 370 nm). Для красителя **5** в ПС-матрице помимо мономерной флуоресценции (631 nm) также наблюдается наличие ярко люминесцирующих агрегатов (656 nm) [22].

Краситель **1** характеризуется наиболее коротковолновой люминесценцией 446 nm (рис. 1, табл. 1), полоса которой близка к максимуму эмиссии коммерчески доступных синих светоизлучающих диодов (450 nm). При этом для **1** полная ширина на уровне половины высоты (FWHM) имеет наименьшее значение (33 nm) среди исследованных в данной работе β-дикетонатов дифторида бора (табл. 1). Спектр люминесценции красителя **2** по сравнению с **1** характеризуется более широкой полосой (FWHM = 41 nm, табл. 1), захватывающей синюю и зеленую области видимого спектра, что дает возможность получать композиции, излучающие белый свет на основе системы из двух красителей **2-4** (ПЛК I). Для получения результирующего белого излучения в настоящей работе также были изготовлены ПЛК с сочетанием трех люминофоров **1-3-4** (ПЛК II и ПЛК III, отличающиеся соотношением красителей). Композиции были подобраны таким образом, чтобы осуществлялось перекрывание полос люминесценции доноров и полос возбуждения люминесценции акцепторов для реализации каскадного излучательного переноса энергии (рис. 1).

На основе спектров люминесценции полученных ПЛК при длинах волн возбуждающего излучения 365 или 380 nm, соответствующих коммерчески доступным УФ светодиодам, были рассчитаны координаты цветности цветового пространства Международной комиссии по освещению (CIE) 1931 г., T_{CT}, CRI, общий индекс цветопередачи по шкале качества цвета (Qa) (табл. 2). Полученные ПЛК характеризуются белым свечением, координаты цветности на цветовом пространстве CIE 1931 расположены вблизи линии излучения абсолютно черного тела (рис. 2). Однако для ПЛК I-III наблюдаются неудовлетворительные показатели цветопередачи, что связано с отсутствием в спектре длинноволновой оставляющей 700–780 nm (рис. 3). Кроме того, для данных ПЛК наблюдается высокоинтенсивная люминесцентная полоса красителя **4** в красной области (604 nm),

Таблица 2. Цветовые характеристики, полученных ПЛК

ПЛК	Состав композиции	Мольное соотношение	Λ_{UF*}, nm	Координаты цветности CIE 1931		T_{CT}, K	CRI	Qa
				x	*y*			
I	**2-4**	3 : 1	365 380	0.41 0.37	0.38 0.35	3287 3963	58 63	56 57
II	**1-3-4**	2 : 2 : 1	365 380	0.50 0.48	0.40 0.40	2203 2312	58 60	60 60
III	**1-3-4**	3 : 2 : 1	365 380	0.49 0.48	0.41 0.41	2314 2457	60 61	64 65
IV	**1-3-4-5**	1:3:0.6:0.4	365 380	0.44 0.42	0.38 0.37	2776 027	90 85	96 95

* Полоса эмиссии возбуждающего источника УФ излучения.

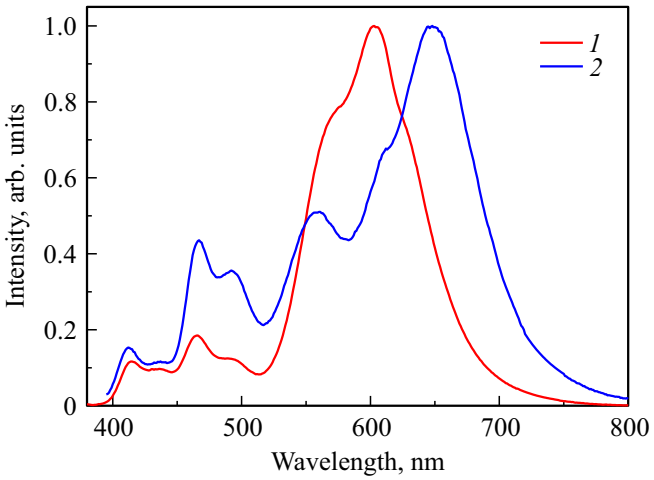


Рис. 3. Спектры люминесценции ПЛК III ($\lambda_{exc} = 365$ nm) (*1*) и IV ($\lambda_{exc} = 365$ nm) (*2*).

что обусловливается одновременной реализацией двух путей возбуждения (рис. 1), связанных с каскадным излучательным переносом энергии в ряду **1-3-4** (переход $S_0 \rightarrow S_1$ — 524 nm, излучательный переход $S_1 \rightarrow S_0$ — 580 и 604 nm) и возбуждением непосредственно УФ излучением (переход $S_0 \rightarrow S_2$ — 370 nm, излучательный переход $S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ — 580 и 604 nm). Это обусловливает низкую ТСТ и смещение координат цветности CIE в красно-оранжевую область (рис. 2, табл. 2).

С целью расширения спектра эмиссии была изготовлена ПЛК на основе четырёх красителей **1-3-4-5** (ПЛК IV), в которую был добавлен симметричный диметиламиностирил β-дикетонат дифторида бора **5** с длинноволновой люминесценцией в красной области (табл. 1). Это позволило расширить спектр эмиссии ПЛК IV в красную область в диапазоне 700-780 nm (рис. 3, *b*) по сравнению с ПЛК III и достичь высоких значений CRI и Qa (табл. 2) как при возбуждении излучением 365 nm, так и 380 nm. Это потенциально позволяет использовать ПЛК IV для целей светотехники, в частности для освещения жилых помещений.

Выводы

В двух-, трех- и четырехкомпонентных полимерных люминесцентных композициях, допированных β-дикетонатами дифторида бора, в которых красители подобраны так, что полоса люминесценции донора перекрывается с полосой возбуждения люминесценции акцептора, при облучении УФ излучением реализуется каскадный излучательный перенос энергии, способствующий получению результирующего белого света. Сочетание двух и трех люминофоров в одной композиции с УФ излучением способствовало получению излучения с цветовыми характеристиками, пригодными для аварийного освещения (CRI> 40). Для четырехкомпонентной композиции было получено белое излучение с цветовыми характеристиками, удовлетворяющими значениям, необходимым для источников внутреннего освещения (CRI > 80, 2776 K). Низкая коррелированная цветовая температура обусловлена наличием интенсивной полосы люминесценции в длинноволновой области вследствие реализации сразу двух люминесцентных переходов красного красителя ($S_1 \rightarrow S_0$ и $S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$), связанных с каскадным излучательным переносом энергии и возбуждением люминесценции непосредственно УФ излучением. Перспективно дальнейшее изучение представителей этого класса веществ в качестве светотрансформирующих материалов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] ГОСТ Р 55702-2020. Источники света электрические. Методы измерений электрических и световых параметров [Электронный ресурс].
URL: https://docs.cntd.ru/document/1200177515

[2] Л. Аркесис, С. Китсинелис, Ж. Циссис. Светотехника, **20** (3), 58 (2012) [S. Kitsinelis, G. Zissis, L. Arexis. Light and Engineering, **20** (3), 25 (2012)].

[3] Ю. Давиденко. Современная электроника, **10**, 36 (2005).

[4] О.Р. Абдуллаев, А.В. Алуев, Ю.Л. Ахмеров, Н.В. Коурова, М.В. Меженный, А.А. Чельный. Квант. электрон., **47** (10), 927 (2017) [O.R. Abdullaev, A.V. Aluev, Yu.L. Akhmerov, N.V. Kourova, M.V. Mezhennyi, A.A. Chelny. Quantum Electron., **47** (10), 927 (2017).
DOI: 10.1070/QEL16396].

[5] СП 52.13330.2016. Естественное и искусственное освещение [Электронный ресурс].
URL: https://docs.cntd.ru/document/456054197

[6] Постановление правительства Российской Федерации от 24 декабря 2020 года 2255 Об утверждении требований к осветительным устройствам и электрическим лампам, используемым в цепях переменного тока в целях освещения [Электронный ресурс].
URL: https://docs.cntd.ru/document/573230500

[7] В.Н. Дейнего, В.А. Капцов. Гигиена и санитария, **92** (6), 81 (2013).

[8] G. Zeng, Q. Dong, W. Bao. Журн. прикл. спектр., **83** (3), 469 (2016) [G. Zeng, Q. Dong, W. Bao. J. Appl. Spectrosc., **83** (3), 460 (2016). DOI: 10.1007/s10812-016-0311-4].

[9] Н. М. Хайдуков, М. Н. Бреховских, Н. Ю. Кирикова, В. А. Кондратюк, В. Н. Махов. Журн. неорг. химии, **65** (8), 1027 (2020). DOI: 10.31857/S0044457X20080061 [N.M. Khaidukov, M.N. Brekhovskikh, N.Y. Kirikova, V.A. Kondratyuk, V.N. Makhov. Rus. J. Inorg. Chem., **65** (8), 1135 (2020). DOI: 10.1134/S0036023620080069].

[10] S. Mukherjee, P. Thilagar. Dyes Pigm., **110**, 2 (2014).
DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.05.031

[11] И.Р. Мардалейшвили, Г.В. Любимова, Л.С. Кольцова, А.И. Шиенок, П.П. Левин, А.С. Татиколов, Н.Л. Зайченко. Хим. выс. энергий, **52** (3), 219 (2018).
DOI: 10.7868/S0023119718030080 [I.R. Mardaleishvili, G.V. Lyubimova, L.S. Kol'tsova, A.I. Shienok, P.P. Levin, A.S. Tatikolov, N.L. Zaichenko. High Energy Chem., **52** (3), 240 (2018). DOI: 10.1134/S0018143918030098].

[12] А.Г. Мирочник, Е.В. Федоренко, Д.Х. Шлык. Изв. АН. Сер. химическая, **65** (3), 806 (2016) [A. G. Mirochnik, E. V. Fedorenko, D. Kh. Shlyk. Russ. Chem. Bull., **65** (3), 806 (2016). DOI: 10.1007/s11172-016-1378-z].

[13] N. Gelfand, A. Freidzon, E. Fedorenko. J. Mol. Struct., **1151**, 177 (2018). DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.09.045

[14] A. Sakai, M. Tanaka, E. Ohta , Y. Yoshimoto, K. Mizuno, H. Ikeda. Tetrahedron Lett., **53**, 4138 (2012).
DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.05.122

[15] Е.В. Федоренко, А.А. Хребтов, А.Г. Мирочник, П.С. Нефедов, Л.А. Лим, В.А. Реутов, И.С. Павлов, А.А. Сергеев. Опт. и спектр., **127** (9), 425 (2019).
DOI: 10.21883/OS.2022.08.52917.3382-22
[E.V. Fedorenko, A.A. Khrebtov, A.G. Mirochnik, P.S. Nefedov, L.A. Lim, V.A. Reutov, I.S. Pavlov, A.A. Sergeev. Opt. Spectrosc., **127** (3), 459 (2019).
DOI: 10.1134/S0030400X19090091].

[16] А.А. Хребтов, Е.В. Федоренко, Л.А. Лим, В.А. Реутов. Опт. и спектр., **124** (1), 71 (2018).
DOI: 10.21883/OS.2022.08.52917.3382-22
[A.A. Khrebtov, E.V. Fedorenko, L.A. Lim, V.A. Reutov. Opt. Spectrosc., **124** (1), 71 (2018).
DOI: 10.1134/S0030400X18010095].

[17] В.А. Реутов, Е.В. Гухман. Журн. общ. химии, **69** (10), 1678 (1999) [E.V. Gukhman, V.A. Reutov, Russ. J. Gen. Chem., **69** (10), 1608 (1999)].

[18] S.A. Tikhonov, V.I. Vovna, I.S. Osmushko, E.V. Fedorenko, A.G. Mirochnik. Spectrochim. Acta A, **189**, 563 (2018).
DOI: 10.1016/j.saa.2017.08.059

[19] G. Bai, C. Yu, C. Cheng, E. Hao, Y. Wei, X. Mu, L. Jiao. Org. Biomol. Chem., **12** (10), 1618 (2014).
DOI: 10.1039/C3OB42201A

[20] E.V. Fedorenko, A.G. Mirochnik, A.Yu. Beloliptsev, V.V. Isakov. Dyes Pigm., **109**, 181 (2014).
DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.04.016

[21] А.Г. Мирочник, Б.В. Буквецкий, Е.В. Федоренко, В.Е. Карасев. Изв. АН. Сер. химическая, **53** (2), 279 (2004) [A.G. Mirochnik, B.V. Bukvetskii, E.V. Fedorenko, V.E. Karasev. Russ. Chem. Bull., **53** (2), 291 (2004)].

[22] E.V. Fedorenko, A.A. Khrebtov, A.G. Mirochnik, E.Yu. Ishtokina, V.A. Reutov, L.A. Lim. J. Lumin., **235**, 118043 (2021).
DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118043