Лекция № 8. Использование координационных соединений лантанидов(III) как эмиссионных материалов для ЭЛУ.

В предыдущей лекции было показано, что люминесценция координационных соединений лантанидов(III) является характеристической, то есть, меняя природу центрального иона лантанида(III) можно менять цвет люминесценции во всем диапазоне электромагнитного спектра, от УФ до ИК. Количественные же характеристики люминесценции КС лантанидов(III) зависят от окружения центрального иона. В данной лекции предпринята попытка проследить на примере КС лантанидов(III), обладающих люминесценцией в видимом диапазоне спектра, влияние природы органических лигандов (как нейтральных, так и анионных) и приема разнолигандного комплексообразования на характеристики ЭЛУ на их основе (раздел 1); приведены примеры КС лантанидов(III), обладающих люминесценцией в ИК области, использующихся в ЭЛУ (раздел 2).

1. Координационные соединения лантанидов(III), обладающие люминесценцией в видимом диапазоне спектра.

В настоящее время поиск новых электролюминесцентных материалов ведется среди трех основных классов координационных соединений лантанидов(III): 1) β-дикетонаты; 2) пиразолонаты; 3) карбоксилаты.

Как упоминалось в разделе II, первое ЭЛУ с использованием комплексов лантанидов(III) было создано *Кидо с сотр.* в 1990 году на основе β-дикетоната тербия(III), **1** (рис. 3-54). Устройство имело структуру ITO/TPD/**1**/Al и обладало яркостью 7 Кд·м$^{-2}$ при плотности тока 0.4 мА·см$^{-2}$. В следующем году *Кидо с сотр.* и *Окамото* продемонстрировали возможность получения красного свечения в ЭЛУ на основе теноилтрифторацетилацетоната европия, **2** (рис. 3-54). Устройство со структурой ITO/PMPS:**2** (20%)/PBD/Mg/Al проявляло максимальную интенсивность 0.3 Кд·м$^{-2}$ при напряжении 18 В. Эффективность использования пиразолонатов тербия(III), **3** (рис. 3-54), в качестве электролюминесцентных материалов была показана в 1998 году *Умитани с сотр.*, которые также показали эффективность введения буферного слоя LiF между электрон-проводящим слоем и катодом. При переходе от устройства со структурой ITO/TPD/**3**/AlQ_3/Al к ITO/TPD/**3**/AlQ_3/LiF/Al яркость увеличилась с 920 до 2500 Кд·м$^{-2}$.

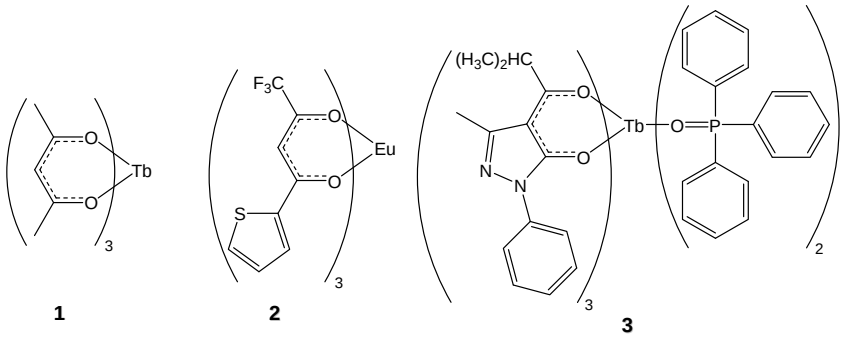


Рис. 3-54. Структурные формулы β-дикетонатов Tb^{III} (**1**), Eu^{III} (**2**), и пиразолоната Tb^{III} (**3**), впервые использованных в качестве эмиссионных слоев ЭЛУ.

В целом, установление однозначных корреляций между составом, фото- и электролюминесценцией КС лантанидов(III) является практически невыполнимой задачей. Причина этого в том, что эффективность работы электролюминесцентного устройства, как отмечалось в разделе II, зависит не только от оптических характеристик материала эмиссионного слоя, но и от таких факторов, как правильный подбор материалов с электронной и дырочной проводимостью, материала катода, качества покрытий и толщины слоев, технологических особенностей изготовления, каждый из которых в значительной степени влияет на характеристики ЭЛУ.

Рассмотрим некоторые примеры влияния природы анионного лиганда в координационных соединениях лантанидов(III) на характеристики ЭЛУ созданных на их основе.

Серия β-дикетонатов Eu^{III} с фенантролином (рис. 3-55) была изучена *Базаном с сотр*. ЭЛУ со структурой ITO/PVK/CN-PPP:комплекс **4–6** (5 вес.%)/катод проявляли характеристическую красную электролюминесценцию при напряжениях выше 20 В, эффективность ЭЛУ увеличивалась в ряду: 0.1 (**4**) < 0.7 (**5**) < 1.1 (**6**) %, то есть при увеличении сопряжения заместителей в β-дикетонатном лиганде. Введение разветвленных *трет*-бутильных заместителей в дополнительный лиганд при переходе от **5** к **7** снижает вероятность процессов самотушения и фазового разделения, что приводит к уменьшению начального напряжения с 14 до 8 В (для 0.56 мол.% допирования), повышению стабильности и квантовой эффективности ЭЛУ. Введение карбазол-содержащего заместителя в **8** снижает способность к кристаллизации и увеличивает растворимость в органических растворителях. ЭЛУ со структурой ITO/PVK/**8**/Ca/Al проявляли характеристическую люминесценцию при напряжениях выше 8.7 В с внешней квантовой эффективностью 0.3% при яркости в 50 Кд·м$^{-2}$ и плотности тока 15 мА·см$^{-2}$.

Серия ЭЛУ на основе **9** – нового β-дикетоната европия(III) с фенантролином, (рис. 3-55), в котором β-дикетонатный лиганд сочетает в себе фторированный и сопряженный нафтильный заместители, была создана *Ли с сотр.* В работе варьировались толщина слоев,

природа слоя с дырочной проводимостью (TPD или NPB), а также степень допирования (8–11 вес.%). Наилучшими характеристиками обладало устройство со структурой ITO/TPD(50нм)/CBP:**9**(10 вес.%, 40нм)/BCP(25нм)/AlQ_3(30нм)/LiF/Al; оно проявляло люминесценцию при напряжениях выше 6.3 В и имело яркость, равную 1132 Кд·м$^{-2}$.

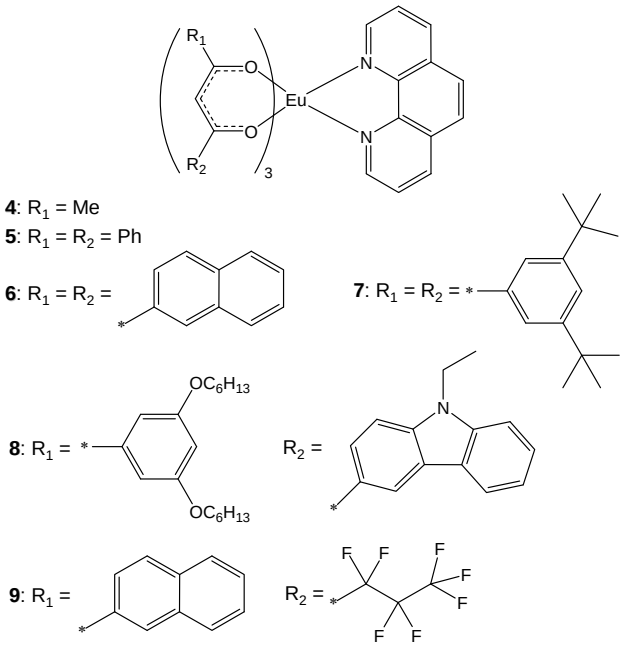


Рис. 3-55. Структурные формулы β-дикетонатов Eu^{III} с фенантролином.

С целью выявления влияния фторирования органических лигандов *Зенгом с сотр.* было проведено сравнение характеристик ЭЛУ на основе комплексов тербия(III) с ацетилацетоном (**10**, **12**; рис. 3-56), и трифторацетилацетоном (**11**, **13**; рис. 3-56).

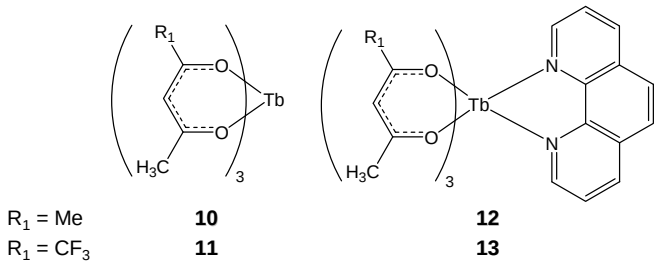
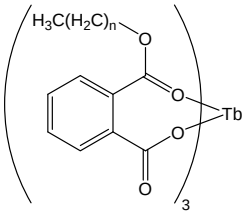


Рис. 3-56. Структурные формулы нефторированных и фторированных комплексов Tb^{III}.

ЭЛУ имели структуру ITO/PVK/PVK:PBD:комплекс/PBD/Al. Величины начальных напряжений увеличиваются в ряду: **13** (8 В) > **11** (10 В) > **12** (11 В) > **10** (13 В), при этом яркость уменьшается в этом же ряду: 58 > 36 > 25 > 17 Кд·м$^{-2}$, соответственно. Таким образом, фторирование и введение дополнительного лиганда, фенантролина, приводит к увеличению эффективности электролюминесценции. Полученные данные электролюминесцентных характеристик находятся в соответствии с фотофизическими характеристиками. Фторирование приводит к понижению энергии триплетного уровня лиганда с 25 310 (ацетилацетон), до 22 720 см$^{-1}$ (трифторацетилацетон). При этом

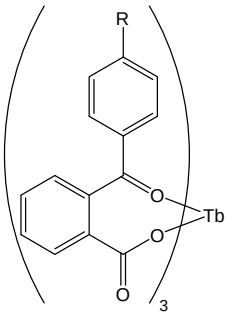
улучшается соответствие между энергиями триплетного уровня лиганда и резонансного уровня Tb^{III} (20 500 см$^{-1}$), что увеличивает эффективность процесса внутримолекулярной конверсии. Кроме того, C–F колебания имеют меньшую энергию по сравнению с C–H, что уменьшает вероятность колебательной безызлучательной дезактивации (см. лекцию № 7).

Влияние увеличения длины алкильного заместителя в анионном лиганде на электролюминесцентные характеристики можно продемонстрировать на примере ароматических карбоксилатов тербия(III) (рис. 3-57). Так, при переходе от устройства со структурой ITO/PVK:PBD:**14**/AlQ_3/Al к ITO/PPV/PVK:PBD:**15**/AlQ_3/Al, яркость увеличивается с 16 до 74 Кд·м$^{-2}$.



14: n = 11, **15**: n = 15

Рис. 3-57. Структурные формулы комплексов Tb^{III} с фталевыми кислотами.



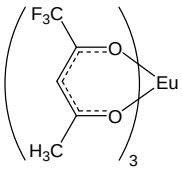
16: R = CH_3, **17**: R = OCH_3

Рис. 3-58. Структурные формулы комплексов Tb^{III} с производными бензоилбензойной кислоты.

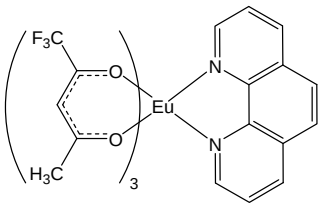
Еще одним примером комплексов Tb^{III} с метил- (**16**, рис. 3-58) и метокси- (**17**, рис. 3-58) замещенными производными бензоилбензойной кислоты можно продемонстрировать влияние природы заместителя на эффективность электролюминесценции. Яркость ЭЛУ со структурой ITO/PVK:PBD:комплекс/Ca:Al увеличивается при переходе от **16** к **17** в 10 раз с 0.7 до 7 Кд·м$^{-2}$, соответственно.

Теперь рассмотрим примеры влияния разнолигандного комплексообразования и природы нейтральных лигандов в координационных соединениях лантанидов(III) на характеристики ЭЛУ на их основе.

Влияние разнолигандного комплексообразования можно рассмотреть на следующем примере (рис. 3-59).



18



19

Рис. 3-59. Структурные формулы трифторацетилацетоната Eu^{III} (**18**) и его производного с фенантролином (**19**).

При введении в координационную сферу трифторацетилацетоната Eu^{III} (**18**, рис. 3-59) дополнительного лиганда, фенантролина (**19**, рис. 3-59), яркость ЭЛУ со структурой ITO/PVK/PVK:PBD:комплекс/PBD/Al увеличивается с 20 до 68 Кд·м$^{-2}$.

Примером влияния природы нейтрального лиганда является увеличение яркости ЭЛУ со структурой ITO/TPD/комплекс/OXD7/Al при переходе от дибензоилметаната Eu^{III} с фенантролином (**20**) к комплексу с замещенным фенантролином (**21**; рис. 3-60). Введение фенильных заместителей в 4,7-положения фенантролина приводит к увеличению яркости ЭЛУ более чем в 100 раз (с 0.4 до 460 Кд·м$^{-2}$) и снижению начального напряжения с 18 до 10 В.

Дальнейшие попытки модифицирования лигандов были направлены на устранение основного недостатка молекулярных соединений: низкой проводимости и дисбаланса носителей зарядов, электронов и дырок. Так, соединения **22** и **23** (рис. 3-60) сочетают в себе электрон-проводящие группы: фенантролин и замещенный бензимидазол, и таковые, ответственные за дырочную проводимость: трифениламин и замещенный оксадиазол.

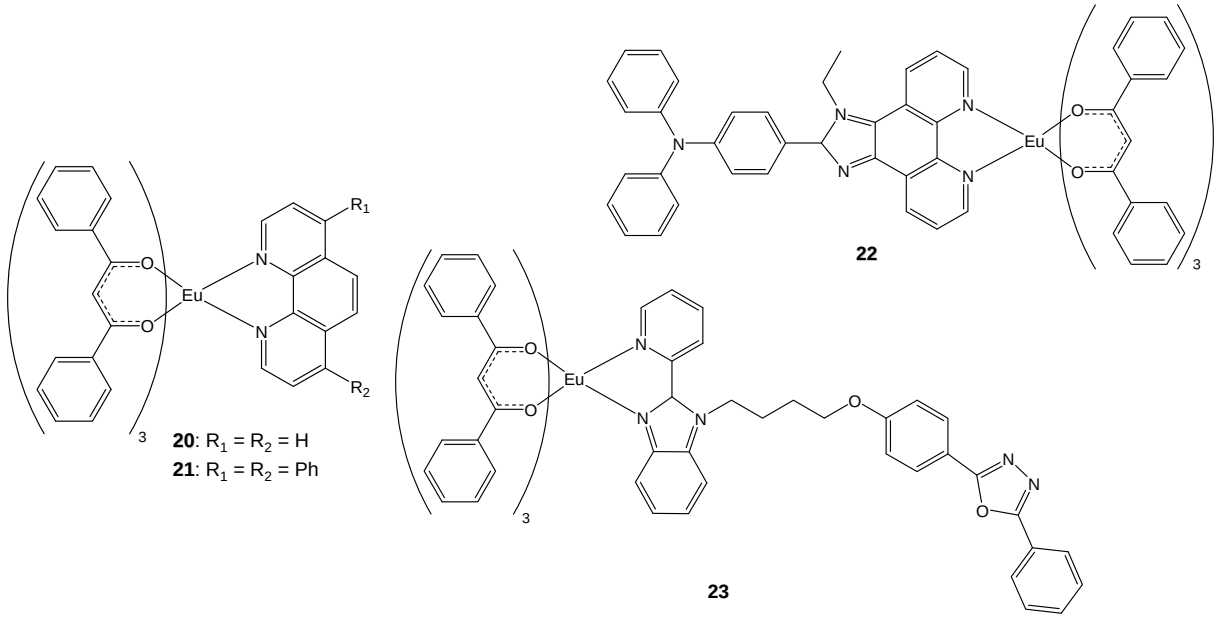


Рис. 3-60. Структурные формулы разнолигандных комплексов на основе дибензоилметаната Eu^{III}.

ЭЛУ со структурой ITO/TPD/**22**/BCP/AlQ_3/$Mg_{0.9}$:$Ag_{0.1}$/Ag обладало внешней квантовой эффективностью ~0.85% при плотности тока 1.44 мА·см$^{-2}$, его яркость достигала 1305 Кд·м$^{-2}$ при напряжении в 16 В. Комплекс **23** был использован для создания ЭЛУ со структурой ITO/TPD/**23**/LiF/Al, в котором зафиксирована характеристическая люминесценция Eu^{III} при напряжениях выше 7.8 В, квантовая эффективность достигала 1.7%, а максимальная яркость была равна 322 Кд·м$^{-2}$ при напряжении в 21 В.

Ченгом с сотр. была получена серия разнолигандных комплексов на основе теноилтрифторацетилацетоната Eu^{III} с производными фенантролина (рис. 3-61) и созданы

ЭЛУ со структурой ITO/TPD или NPB/CBP:комплекс/BCP/AlQ_3/$Mg_{0.9}$:$Ag_{0.1}$. В данном исследовании варьировалась концентрация допанта (комплекса) в слое CBP. Показано, что ее увеличение, как правило, приводит к снижению эффективности и яркости устройства. Оптимальной выбрана концентрация ~2–5 %, при повышении концентрации > 7 % в спектре электролюминесценции наблюдается дополнительное излучение от AlQ_3, снижение же концентрации < 2 % приводит к возникновению излучения от CBP. Поэтому, чтобы проследить влияние природы дополнительного лиганда сравним характеристики ЭЛУ со сходной степенью допирования (1.7 – 2.6 %). Так, введение метильного заместителя в дополнительный лиганда (при переходе от ЭЛУ на основе **24** к ЭЛУ на основе **25**, и от ЭЛУ на основе **26** к ЭЛУ на основе **27**) приводит к снижению яркости, внешней квантовой эффективности и повышению начального напряжения, противоположное влияние обнаружено при увеличении ароматичности, то есть при переходе от **24** к **26** и от **25** к **27** (рис. 3-61). Наилучшими характеристиками среди изученной серии комплексов обладало ЭЛУ на основе **26** (рис. 3-61): оно проявляло электролюминесценцию при напряжении выше 5.5 В, яркость ~2046 Кд·м$^{-2}$ (при 14.4 В), внешнюю квантовую эффективность ~1.8 % (при 8.6 В).

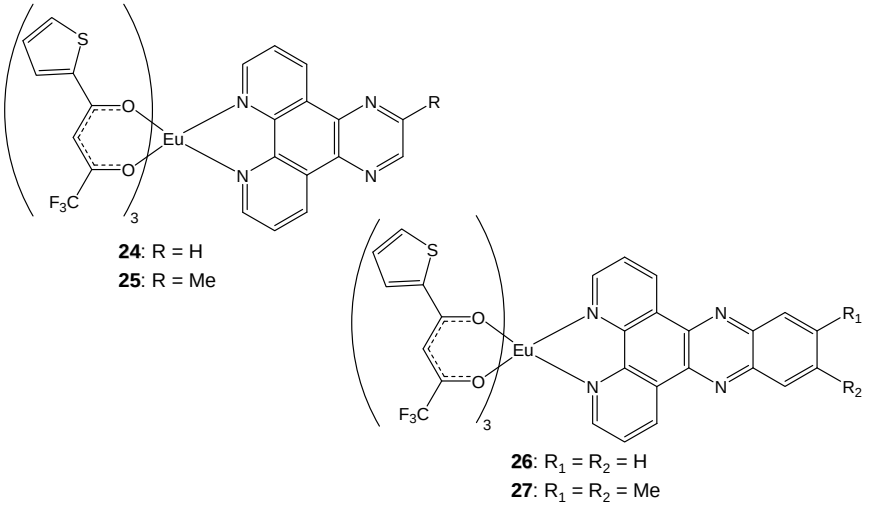


Рис. 3-61. Структурные формулы разнолигандных комплексов на основе теноилтрифторацетилацетоната Eu^{III}.

Наибольшее количество исследований, направленных на получение электролюминесцентных материалов, посвящено изучению комплексов европия(III) и тербия(III) (для них характерны наибольшие квантовые выходы из-за меньшей вероятности безызлучательной дезактивации, см. лекцию № 7). Тем не менее, известны работы, в которых созданы ЭЛУ на основе координационных соединений других лантанидов(III), проявляющих люминесценцию в видимой области спектра.

На основе комплекса самария(III), аналог **9** (рис. 3-55), было создано ЭЛУ со структурой ITO/TPD/комплекс/BCP/LiF/Al, которое проявляло характеристическую оранжевую люминесценцию Sm^{III} с тремя максимумами при 563, 604 и 646 нм, обусловленными переходами $^5G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, $^5G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$, $^5G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$, соответственно. Максимальная яркость устройства достигала 43 Кд·м$^{-2}$ (при 14 В), а эффективность по току 0.18 Кд·А$^{-1}$ при плотности тока 1.1 мА·см$^{-2}$. При введении дополнительного электронопроводящего слоя AlQ_3, то есть при переходе к ЭЛУ со структурой ITO/TPD/комплекс/BCP/AlQ_3/LiF/Al, было обнаружено увеличение яркости до 82 Кд·м$^{-2}$ (при 19.4 В) и эффективности по току до 0.29 Кд·А$^{-1}$.

ЭЛУ со структурой ITO/TPD/TPD:комплекс/комплекс/$Mg_{0.9}$:$Ag_{0.1}$ на основе комплекса самария(III), аналога **21** (рис. 3-60), проявляло характеристическую оранжевую люминесценцию уже при напряжениях выше 5 В, яркость устройства достигала 490 Кд·м$^{-2}$ (при 19.4 В), внешняя квантовая эффективность – 0.6 % при плотности тока 0.17 мА·см$^{-2}$.

Характеристическая желтая люминесценция диспрозия(III), обусловленная, в основном, двумя переходами $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ и $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ при 572 и 480 нм, соответственно, была зафиксирована в ЭЛУ со структурой ITO/CuPc/комплекс /BCP/AlQ_3/LiF/Al. В качестве эмиссионного слоя был использован комплекс Dy^{III}, аналог **3** (рис. 3-54). ЭЛУ проявляло яркость в 524 Кд·м$^{-2}$ (при 19 В) и эффективность по току 0.73 Кд·А$^{-1}$.

Характеристическая синяя электролюминесценция тулия(III) с максимумом при 480 нм ($^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$) при напряжении выше 10 В была зафиксирована в ЭЛУ со структурой ITO/PVK/комплекс/Al на основе аналога комплекса **12** (рис. 3-56). Однако яркость устройства достигала лишь 6 Кд·м$^{-2}$ (при 16 В).

2. Координационные соединения лантанидов, проявляющих люминесценцию в ИК области спектра.

Как обсуждалось в лекции № 7 (раздел 2) небольшая величина разницы между резонансным уровнем и первым уровнем основного мультиплета для ионов, проявляющих люминесценцию в ИК области, приводит к высокой вероятности безызлучательной дезактивации, в частности, через колебания групп, окружающих центральный ион. Если для комплексов Eu^{III} и Tb^{III} заметное влияние на уменьшение эффективности электролюминесценции оказывают O–H колебания, то для Nd^{III}, Yb^{III}, Er^{III}, Ho^{III}, Pr^{III} существенный вклад в процессы дезактивации вносят уже C–H колебаний, поэтому очень важным является создание таких органических лигандов, которые минимизировали бы дезактивацию через колебания и обеспечили высокую “жесткость” образующегося комплекса лантанида(III).

Среди множества исследований, направленных на получение ЭЛУ, обладающих люминесценцией в ИК области, на основе комплексов лантанидов(III), можно выделить три основные группы материалов эмиссионных слоев:

1) 8-оксихинолинаты Ln^{III} (рис. 3-62);

2) дибензоилметанаты Ln^{III} с батофенантролином (рис. 3-60, аналоги **21**);

3) комплексы Ln^{III} с тетрафенилпорфирином (рис. 3-63).

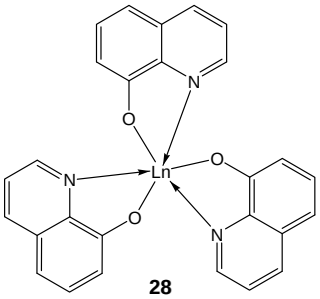


Рис. 3-62. Структурная формула 8-оксихинолината Ln^{III}.

На основе 8-оксихинолинатов Nd^{III}, Yb^{III} и Er^{III} (рис. 3-62) были созданы ЭЛУ со структурой ITO/TPD/комплекс/Al, которые проявляли электролюминесценцию при напряжениях выше 13, 17 и 12 В, соответственно. Следует отметить, что в случае комплексов Yb^{III} и Er^{III} наряду с характеристической люминесценцией при 977 нм и 1.54 мкм, наблюдается также широкая полоса в видимой области спектра.

На основе дибензоилметанатов Nd^{III}, Yb^{III} и Er^{III} с батофенантролином (рис. 3-60, аналоги **21**) были созданы ЭЛУ со структурой ITO/TPD/комплекс/BCP/Al. Электролюминесценция в ИК области спектра была зафиксирована выше 11, 9 и 18 В, соответственно. Эффективность этих ЭЛУ была оценена по сравнению с эффективностью сходного устройства на основе комплекса Eu^{III}, **21** (рис. 3-60) по формуле:

$$Q_{\mathrm{EL}}(\mathrm{Ln}) = Q_{\mathrm{EL}}(\mathrm{Eu})\frac{Q_{\mathrm{PL}}(\mathrm{Ln})}{Q_{\mathrm{PL}}(\mathrm{Eu})}\ , \qquad (3\text{-}4)$$

где Q_{EL} – внешняя эффективность электролюминесценции, Q_{PL} – квантовый выход фотолюминесценции. Оцененная таким образом эффективность равна: $7\cdot10^{-3}$ % для Nd^{III}, $3\cdot10^{-2}$ % для Yb^{III} и $1\cdot10^{-4}$ % для Er^{III}.

Созданы также ЭЛУ на основе дибензоилметанатов Pr^{III} и Ho^{III} с батофенантролином со структурой ITO/TPD/TPD:комплекс (66 вес. %)/$Mg_{0.9}$:$Ag_{0.1}$. Характеристическая люминесценция иона Pr^{III} как в видимой (608 нм, $^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$), так и в ИК области (890 нм, $^1D_2 \rightarrow {}^3F_2$; 1.015 мкм, $^1D_2 \rightarrow {}^3F_3$; 1.065 мкм, $^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$; 1.55 мкм, $^1D_2 \rightarrow {}^1G_4$) наблюдалась при напряжениях 8–12 В наряду с широкой полосой в области 450–700 нм, обусловленной, вероятно, образованием эксиплексов. Для ЭЛУ на основе комплекса Ho^{III} также зафиксирована люминесценция эксиплексов в видимой области наряду с характеристическим излучением при 980 нм ($^5F_5 \rightarrow {}^5I_7$), 1.20 мкм ($^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$) и 1.50 мкм ($^5I_5 \rightarrow {}^5I_6$) при напряжении выше 10 В.

Улучшения эффективности ЭЛУ удалось достичь при оптимальном подборе органических лигандов в комплексах лантанидов(III) и материалов матрицы. Так, хорошее перекрывание между спектрами испускания MEH-PPV и Q-полосы тетрафенилпорфирина в комплексах **29–31** (рис. 3-63), или между спектрами испускания PPP-OR11 и полосой поглощения Соре* в тех же соединениях, приводит к высокой эффективности передачи энергии по механизму Ферстера от полимеров к молекулам комплекса лантанида(III). Были созданы ЭЛУ со структурой ITO/PEDOT:PSS/полимер:29/Ca/Al. При использовании MEH-PPV с 5 % добавкой **29** ЭЛУ проявляло характеристическую люминесценцию в ИК области спектра уже при 4 В, а эффективность составила $1.5 \cdot 10^{-2}$ % при 7 В. ЭЛУ на основе PPP-OR11 с 20 % добавкой **29** показало еще большую эффективность электролюминесценции (~0.1 %).

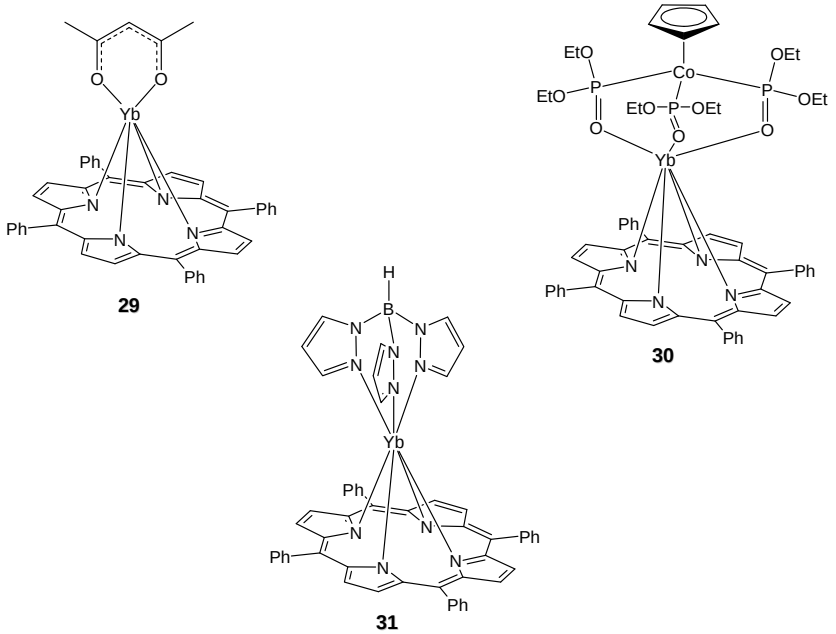


Рис. 3-63. Структурные формулы координационных соединений иттербия(III), использованных при создании ЭЛУ.

Кангом с сотр. было предложено заменить ацетилацетонатный лиганд в **29** на комплекс переходного металла, кобальта, **30** (рис. 3-63). ЭЛУ со структурой ITO/PEDOT:PSS/PS:**30** (2:1 по массе)/Ca/Al проявляло характеристическую люминесценцию при напряжении 4 В, а мощность его излучения составляла ~0.2–0.6 мкВт·см$^{-2}$ при 10–15 В. Замена полистирола (PS) на поли(винилкарбозол) (PVK) не повлияла на характеристики ЭЛУ, что свидетельствует о том, что транспорт носителей зарядов определяется, главным образом, свойствами комплекса Yb^{III}. При введении **30** в PPP-OR11 обнаружена зависимость мощности излучения ЭЛУ от степени допирования: в интервале 1.6 (5 мол. %) – 10.0 (15 мол.

* В спектрах поглощения порфиринов и комплексов на их основе обычно выделяют две полосы: длинноволновую, в области 500–600 нм, или *Q-полосу*, и коротковолновую, в области 300–400 нм, или *полосу Соре*.

%) мкВт·см$^{-2}$ при плотности тока 100 и 315 мА·см$^{-2}$, соответственно. Аналогичное ЭЛУ (ITO/PEDOT:PSS/PPP-OR11:комплекс/Ca/Al) было создано и на основе комплекса гольмия(III) (аналог **30**, рис. 3-63). Предпринята попытка заменить комплекс кобальта на пиразолилборатный лиганд, **31** (рис. 3-63). Характеристическая электролюминесценция Yb^{III} при 970 нм наблюдалась при напряжении 4–5 В в ЭЛУ со структурой ITO/PEDOT:PSS/PPP-OR11/**31**/Ca/Al. Устройство демонстрировало мощность 10.0 мкВт·см$^{-2}$ при плотности тока 315 мА·см$^{-2}$ и 9 В, и внешнюю квантовую эффективность $1.3 \cdot 10^{-2}$ % при плотности тока 30 мА·см$^{-2}$.

Задания для самостоятельной работы.

Введение комплексов лантанидов(III) в проводящие полимеры. Каковы преимущества и недостатки этого подхода? Опишите возможные механизмы переноса энергии. Каковы критерии выбора пары комплекс лантанида(III)-полимер?

Рекомендуемая литература.

[1] J. Kido, Y. Okamoto "*Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials*" // Chem. Rev. **102** (2002) 2357 – 2368

[2] A. de Bettencourt-Dias "*Lanthanide-based emitting materials in light-emitting diodes*" // Dalton Trans. **22** (2007) 2229 – 2241

[3] P.-P. Sun, J.-P. Duan, J.-J. Lih, C.-H. Cheng "*Synthesis of new europium complexes and their application in electroluminescent devices*" // Adv. Funct. Mater. **13** (2003) 683 – 691

[4] Z.-F. Li, L. Zhou, J.-B. Yu, H.-J. Zhang, R.-P. Deng, Z.-P. Peng, Z.-Y. Guo "*Synthesis, structure, photoluminescence, and electroluminescence properties of a new dysprosium complex*" // J. Phys. Chem. C **111** (2007) 2295 – 2300

Контрольные вопросы.

1. Какие основные классы координационных соединений лантанидов(III) используются как материалы эмиссионных слоев при создании ЭЛУ, проявляющих люминесценцию в видимой области спектра? В ИК области спектра? Приведите примеры.

2. На чем основано модифицирование анионных лигандов в координационных соединениях лантанидов(III)? Приведите примеры, демонстрирующие влияние анионных лигандов на характеристики ЭЛУ. Какой эффект оказывает фторирование органических лигандов на вероятности процессов переноса энергии?

3. Какое влияние оказывает разнолигандное комплексообразование на характеристики ЭЛУ на основе координационных соединений лантанидов(III)? Приведите примеры.

4. Почему наибольшую эффективность электролюминесценции демонстрируют координационные соединения европия(III) и тербия(III)? Какие еще ионы лантанидов(III) способны проявлять люминесценцию в видимой области спектра? Приведите примеры ЭЛУ.

5. В чем сложность создания ЭЛУ и дизайна координационных соединений лантанидов(III), обладающих люминесценцией в ИК области спектра?

6. За счет чего удалось увеличить эффективность ЭЛУ, проявляющих люминесценцию в ИК области спектра, на основе комплексов лантанидов(III) с тетрафенилпорфирином?