

УДК 541.49:544.032.65

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ЭФФЕКТ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ПАМЯТИ В ЗАСТЕКЛОВАННОЙ ПЛЕНКЕ БЕТА-ДИКЕТОНАТНОГО КОМПЛЕКСА ЕВРОПИЯ(III)

© 2024 г. Д. В. Лапаев^{1, *}, В. Г. Никифоров¹, Д. К. Жарков¹, 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 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Представлены данные конфокальной оптической микроскопии с разрешением 1 мкм о пространственной неоднородности застеклованной пленки, приготовленной из расплава порошка анизометричного бета-дикетонатного комплекса европия(III). Показано, что неоднородность, связанная с кристаллическими включениями в аморфную структуру пленки, приводит к эффекту температурной памяти, когда пленка может находиться в разных состояниях при одной и той же температуре.

Ключевые слова: анизометричные бета-дикетонатные комплексы европия(III), фотостабильные люминесцентные материалы, застеклованные пленки, внутримолекулярный перенос энергии, люминесценция ионов Eu^{3+} , локальная структура пленки

DOI: 10.31857/S0367676524120218, EDN: EUZWIQ

ВВЕДЕНИЕ

Исследовательский интерес к бета-дикетонатным комплексам лантаноидов(III), особенно к комплексам E(III) и Tb(III) , существенно возрос после того, как Вейсман в 1942 году обнаружил интересную фотофизическую особенность данных соединений [1]. Энергия УФ-облучения поглощается хромофорными группами лигандного окружения, после чего возникает яркая люминесценция иона лантаноида. Возбуждение иона лантаноида происходит через внутримолекулярную передачу энергии от координированных лигандов. Благодаря сочетанию узкополосной оранжево-красной и зеленой люминесценции (характеризующейся высоким квантовым выходом и продолжительным временем затухания от десятков до сотен микросекунд) с относительно простым синтезом, хорошей растворимостью в базовых органических растворителях и возможностью синтетической модификации [2, 3] бета-дикетонатные комплексы Eu(III) и Tb(III) стали основой для создания люминесцентных материалов и устройств молекулярной фотоники: термометров [4–6], светотрансформирующих материалов [7], сенсоров кислорода [7–9] и т. д.

Главным недостатком, препятствующим широкому коммерческому распространению люминесцентных материалов на основе бета-дикетонатных комплексов лантаноидов(III), является довольно быстрая деградация под действием УФ-излучения из-за фотофрагментации бета-дикетонатных лигандов [10–15]. Традиционные подходы повышения фотостабильности путем допирования классических бета-дикетонатных комплексов лантаноидов(III) в различные твердые матрицы (например, полимеры) [12, 16–19] лишь частично решают проблему, и при этом часто приводят к значительному ухудшению оптического качества из-за неоднородного распределения комплексов в матрицах, связанного с их высокой склонностью к кристаллизации [2, 7].

Ранее нами было показано, что закрепление между кварцевыми пластинами застеклованных пленок (ЗП) [20–26], приготовленных из порошков анизометричных бета-дикетонатных комплексов лантаноидов(III) [27–29], полностью решает проблему фотостабильности и позволяет создавать новый тип люминесцентных материалов высокого оптического качества. Дополнительными преимуществами ЗП являются возможность тюнинга полосы поглощения и возбуждения на стадии изготовления, а также

возможность управления интенсивностью и временем затухания люминесценции непосредственно в процессе эксплуатации с помощью продолжительного лазерного УФ-облучения [20, 21, 30, 31] и температуры [20, 22–24, 26, 32].

В данной работе мы продолжаем серию исследований фотофизических свойств ЗП, приготовленной из расплава порошка анизометричного бета-дикетонатного комплекса $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ [DK_{12-14} — 1-(4-(додецилокси)фенил)-3-(4-(тетрадецилокси)фенил)пропан-1,3-дион, а phen — 1,10-фенантролин]. Структурная формула данного соединения приведена на рис. 1а. Предыдущие работы показали мультифункциональные возможности данной ЗП [26, 31–33]. Так в работе [26] была показана способность ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ эффективно трансформировать световую энергию из области 280–425 нм в узкополосную оранжево-красную люминесценцию ионов Eu^{3+} с внутренней квантовой эффективностью 42 % и одновременно менять время затухания люминесценции ионов Eu^{3+} в широком диапазоне температур 270–370 К с высокой средней абсолютной чувствительностью –5.4 мкс/К. Согласно работе [33], для закрепления ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ можно использовать не только кварцевые пластины, но и пластины из таких материалов, как латунь или кремний, что важно с точки зрения прикладного применения данной пленки в качестве рабочего элемента многоразовых люминесцентных термометров. В работе [31] нами был описан необычный для немезогенных бета-дикетонатных комплексов европия(III) эффект уменьшения интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} в ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ под действием продолжительного лазерного УФ-облучения и самопроизвольного восстановления исходной яркости люминесценции после нахождения образца в темноте в течение 19 ч. Отметим, что данное свойство может быть полезным для создания новых многоразовых люминесцентных датчиков и дозиметров УФ-излучения. Впервые в пленочных материалах на основе бета-дикетонатных комплексов лантаноидов(III) нами был обнаружен и описан эффект температурной памяти [32]. Он проявляется в ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ как способность пленки находиться при одной и той же температуре в разных состояниях со своими макроскопическими люминесцентными параметрами. Анализ люминесцентных характеристик, представленный в работе [32], показал, что наиболее вероятный механизм температурной памяти — термоиндуцированный переход между различными локальными состояниями пленки. В данной работе приводятся прямые экспериментальные измерения люминесцентных характеристик ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ с микрометровым пространственным разрешением, которые подтверждают наличие существенных неоднородностей в локальной структуре пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза порошка комплекса $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ описана в работах [26, 33]. Данные ЯМР-, масс-, ИК-спектров, элементного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а также температуры фазовых переходов приведены в работе [26]. ЗП толщиной 20 мкм была получена путем охлаждения расплава порошка комплекса $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ между двумя кварцевыми пластинами размером $7 \times 15 \times 0.5$ мм³ [26].

Спектр люминесценции при задержке 10 мкс относительно возбуждающего импульса, а также кинетика люминесценции на длине волны 610.5 нм были измерены на оптическом спектрометре [34]. В качестве источника возбуждения люминесценции использовали импульсный азотный лазер ЛГИ-21 с длиной волны 337 нм. Мощность лазерного пучка вблизи образца была уменьшена до 0.01 мВт для того, чтобы не приводить к изменению люминесцентных характеристик облучаемой поверхности пленки площадью 7 мм² за время, требуемое для регистрации спектра люминесценции.

Для анализа кинетики люминесценции $I(t)$ использовалась моноэкспоненциальная функция:

$$I(t) \propto e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (1)$$

где τ — время затухания люминесценции.

Микрофотография ЗП получена с помощью поляризационного оптического микроскопа Olympus BX51 в режиме скрещенных поляризаторов при 500-кратном увеличении. Исследования локальной неоднородности ЗП проводили на конфокальном микроскопе с регистрацией спектров люминесценции в диапазоне длин волн 350–1100 нм при лазерном возбуждении на длине волны 405 нм. Объектив 60× и соответствующий пинхол позволили достичь латерального разрешения 1 мкм. Для регистрации сигнала люминесценции применялись однофотонные детекторы. Сканирование поверхности образца выполняли гальвасканером, подстройка по глубине была реализована пьезодвигателем с закрепленным объективом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При комнатной температуре анизометричный бета-дикетонатный комплекс $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ (химическая структура соединения приведена на рис. 1а) представляет собой аморфный порошок. Нагревание небольшого количества порошка между двумя кварцевыми пластинами до температуры 426 К приводит к его плавлению с переходом в изотропное жидкое состояние. Важно отметить, что в процессе плавления не происходит термического разложения комплекса. Значение температуры плавления было дополнительно подтверждено методом ДСК [26].

При охлаждении из изотропной жидкой фазы при температуре 376 К начинается стеклование, в результате чего образуется прозрачная ЗП толщиной около 20 мкм (рис. 1б). Она стабильна при комнатной температуре и имеет оптическое пропускание более 92 % в видимой области для длин волн 450—700 нм (рис. 1в). Данные поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) на рис. 1г показывают наличие кристаллических включений размером около 3 мкм.

Согласно полученным нами ранее результатам [26, 31—33], ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ обладает следующими фотофизическими характеристиками. Люминесценция ионов Eu^{3+} возникает при облучении светом в области 280—425 нм. Возбуждение ионов Eu^{3+} , как и в случае известных пленочных материалов на основе бета-дикетонатных комплексов европия(III) с ароматическими заместителями [2, 3, 35, 36], происходит посредством передачи энергии от координированных лигандов, выступающих в качестве сенсбилизаторов (рис. 2а). При облучении пленки азотным лазером на длине волны 337 нм, световая энергия поглощается хромофорными группами бета-дикетонатных лигандов DK_{12-14} [26], что сопровождается переходом из основного состояния S_0 в возбужденное синглетное

состояние S_1 ($S_0 \rightarrow S_1$). Затем следует быстрый процесс интеркомбинационной конверсии из S_1 состояния в нижнее триплетное состояние T_1 ($S_1 \rightarrow T_1$). Из T_1 состояния энергия каскадным образом передается через $^5\text{D}_1$ уровень на $^5\text{D}_0$ уровень иона Eu^{3+} ($T_1 \rightarrow ^5\text{D}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$). И, наконец, энергия возбуждения с $^5\text{D}_0$ уровня высвечивается в виде узкополосной люминесценции в результате переходов на подуровни основного мультиплета $^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$ в наших экспериментах) [36]. Наиболее интенсивная полоса с максимумом на 610.5 нм соответствует $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ переходу (рис. 2б). Менее интенсивные полосы с максимумами около 579, 587.5, 651 и 704.5 нм соответствуют $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ переходам (рис. 2б).

Из литературы хорошо известно использование иона Eu^{3+} в качестве люминесцентного зонда локального окружения [36]. Из спектра люминесценции комплексов европия(III), вид которого существенно зависит от природы локального окружения, можно извлечь полезную информацию о симметрии внутренней координационной сферы иона Eu^{3+} , геометрии координационного полиэдра и числа различных центров эмиссии ионов Eu^{3+} [36—38]. Данная информация особенно важна в случае ЗП

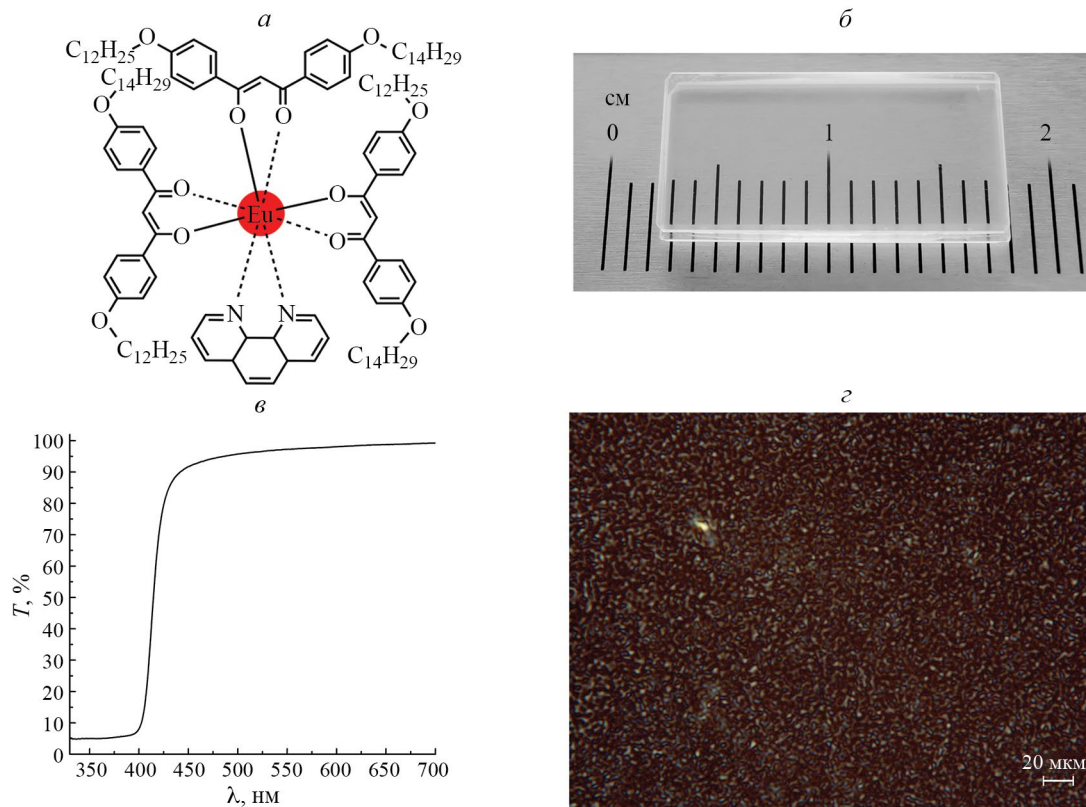


Рис. 1. Структурная формула мезогенного бета-дикетонатного комплекса $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ (а). Фотография 20 мкм застеклованной пленки $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ (закрепленной между двумя кварцевыми пластинами размером $7 \times 15 \times 0.5 \text{ мм}^3$) при дневном освещении (б). Спектр пропускания 20 мкм застеклованной пленки $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ (в). Микрофотография поверхности застеклованной пленки $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$, полученная в режиме скрещенных поляризаторов при 500-кратном увеличении (г).

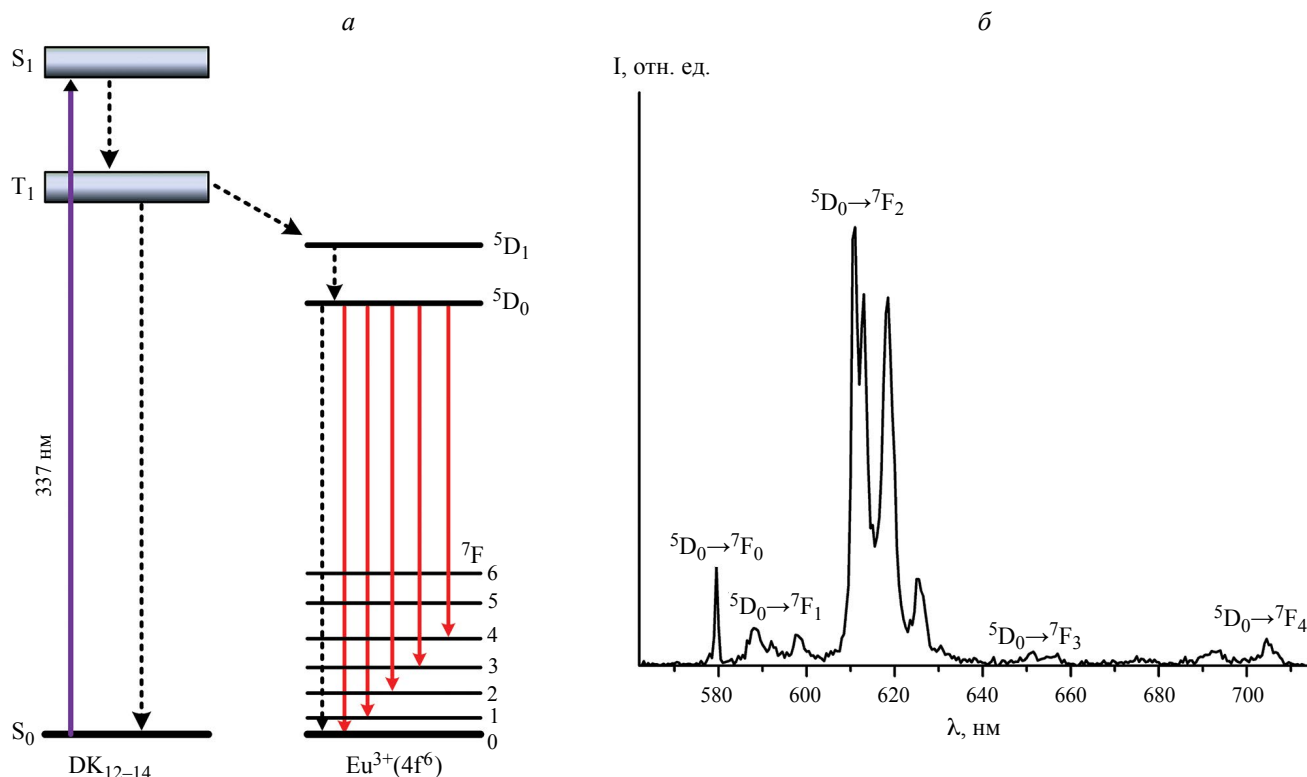


Рис. 2. Диаграмма энергетических уровней для застеклованной пленки $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ (а). Сплошными и штриховыми стрелками показаны излучательные и безызлучательные переходы, соответственно. Спектр люминесценции застеклованной пленки $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$, полученный при задержке 10 мкс относительно возбуждающего лазерного импульса с длиной волны 337 нм (б).

$\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$, поскольку наличие длинных углеводородных цепочек в структуре бета-дикетонатных лигандов DK_{12-14} препятствует росту монокристалла комплекса $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ и, следовательно, делает невозможным определение кристаллографической структуры данного соединения методом рентгеноструктурного анализа. Детальный анализ спектра люминесценции ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ в сравнении с люминесцентными характеристиками близкого по химической структуре бета-дикетонатного комплекса $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ в кристаллическом порошке [39, 40] и в полимерных матрицах [10, 41–43] выявил присутствие в ЗП только одного преобладающего центра эмиссии ионов Eu^{3+} [32]. На это также указывает моноэкспоненциальная кинетика люминесценции ионов Eu^{3+} в данном образце (рис. 3).

Анализ спектра люминесценции, показанного на рис. 2б, также позволил заключить, что локальное координационное окружение иона Eu^{3+} в ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ образует слегка искаженную квадратную антипризму, что согласуется с люминесцентными характеристиками и данными рентгеноструктурного анализа для структурно схожего немезогенного бета-дикетонатного комплекса $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ [39].

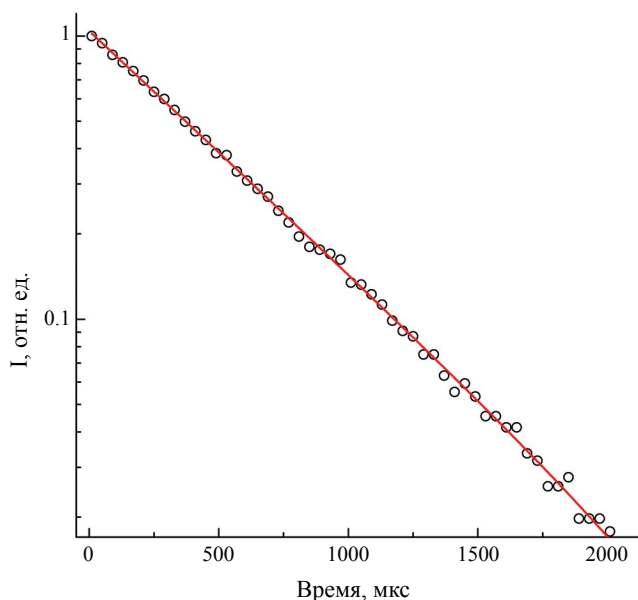


Рис. 3. Нормированная кинетика люминесценции ионов Eu^{3+} на длине волны 610.5 нм в застеклованной пленке $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$. Сплошная линия – одноэкспоненциальная аппроксимационная функция с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.99959$.

Известно, что комплексы $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ в кристаллических порошках или в полимерных матрицах имеют большой разброс времен затухания люминесценции ионов Eu^{3+} , который главным образом зависит от степени асимметрии внутренних координационных сфер ионов Eu^{3+} . Поэтому, для сравнительного анализа мы выбрали из литературы только те образцы комплексов $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$, спектры люминесценции которых достаточно близки к спектру люминесценции ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$. Согласно литературным данным, время затухания люминесценции в диапазоне 250—320 мкс, можно отнести к кристаллическому состоянию [39, 40], а 486—523 мкс — к аморфной фазе [10, 41—43]. В случае ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ время затухания люминесценции ионов Eu^{3+} составляет 509 мкс, что больше соответствует аморфной фазе.

Однако микрофотография поверхности ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ (рис. 1г) свидетельствует о неоднородной структуре пленки. Очевидно, что светлые пятна размером около 3 мкм, представляют собой кристаллические включения, а разбросанные темные участки — аморфную фазу [26]. Этот факт указывает на присутствие в ЗП комплексов $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ с двумя различными конфигурациями, связанными с кристаллической и аморфной структурами пленки. Важно отметить, что спектр люминесценции, представленный на рис. 2б, зарегистрирован с площади пленки размером 7 мм², в которую попадают как кристаллическая, так и аморфная фазы. Поэтому, в работе [32] нам не удалось экспериментально разделить вклады кристаллической и аморфной фаз в совокупный спектр люминесценции.

Конфокальная микроскопия с пространственным разрешением 1 мкм позволяет непосредственно измерить спектр люминесценции с аморфной области пленки и с кристаллических включений. На рис. 4а представлен скан конфокального микроскопа, где показана зависимость интегральной интенсивности люминесценции от координаты сканирования. Наиболее интенсивный сигнал обозначен синим цветом, наименее интенсивный — красным. Поскольку люминесцентные характеристики ионов Eu^{3+} сильно зависят от характера локального окружения, представленный на рис. 4а скан отражает пространственную неоднородность пленки. Следует заметить, что размеры неоднородных включений порядка 3 мкм, показанные светлыми тонами, согласуются с данными ПОМ на рис. 1г. Таким образом, из сравнительного анализа следует, что светлые области являются кристаллическими включениями в аморфной фазе. На это также указывают данные на рис. 4б, где видны разительные отличия спектров люминесценции в областях 1 и 2, которые мы и приписываем к кристаллической и аморфной фазам, соответственно. Отметим, что помимо скана конфокального микроскопа на рис. 4 были также исследованы другие наиболее выраженные светлые и темные области люминесцентных сигналов с поверхности пленок. Все они в деталях повторяют спектры светлой и темной областей на рис. 4, что говорит об установленном нами характере структуры пленки в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение конфокальной оптической микроскопии подтверждает наличие существенной

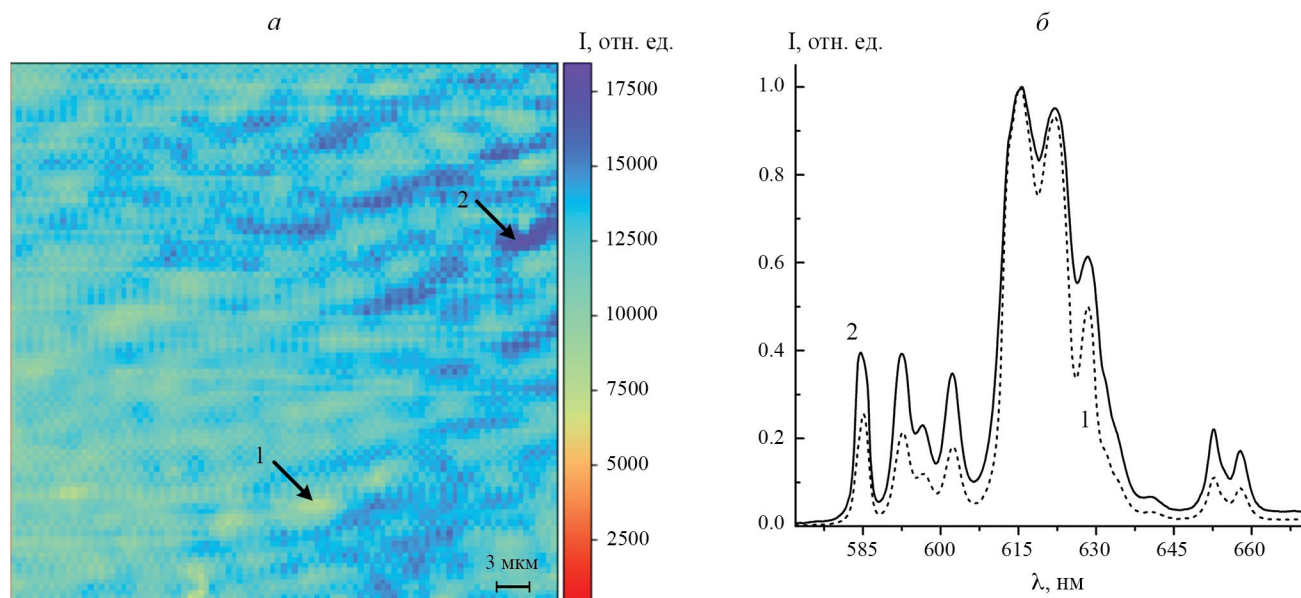


Рис. 4. Распределение интенсивности люминесценции на поверхности застеклованной пленки $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ при лазерном возбуждении на длине волны 405 нм, полученное на конфокальном оптическом микроскопе (а). Спектры люминесценции застеклованной пленки $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ (б), измеренные в положениях 1 и 2 на панели (а).

неоднородности пространственной структуры ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$, которая связана с кристаллическими включениями размерами порядка 3 мкм в аморфную фазу пленки. Прямое измерение показало существенную разницу в спектрах люминесценции кристаллической и аморфной областей ЗП, обусловленную разной организацией локального окружения ионов Eu^{3+} . Важно отметить, что данный экспериментальный факт полностью подтверждает предложенный нами в работе [32] механизм температурной памяти в ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$, который связывает изменения в макроскопических люминесцентных характеристиках с термоиндуцированными переходами между кристаллической и аморфной фазами в ЗП.

Исследования выполнены при финансовой поддержке по Соглашению с Министерством науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2024-624 от 12.07.2024.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weissman S.I. // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. P. 214.
2. Binnemans K. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. V. 35. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 107.
3. Brito H.F., Malta O.L., Felinto M.C.F.C., Teotonio E.E.S. The chemistry of metal enolates. V. 1. Chap. 3. John Wiley & Sons Ltd., 2009. P. 131.
4. Hasegawa Y., Kitagawa Y. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 7494.
5. Li R., Xu F.-F., Gong Z.-L., Zhong Y.-W. // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. P. 3258.
6. Bussche F.V., Kaczmarek A.M., Speybroeck V.V. et al. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 7214.
7. Binnemans K. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 4283.
8. Quaranta M., Borisov S.M., Klimant I. // Bioanalyt. Rev. 2012. V. 4. P. 115.
9. Borisov S.M., Fisher R., Saf R., Klimant I. // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24. P. 6548.
10. Liu H., Lee Y., Park S. et al. // J. Luminescence. 2004. V. 110. P. 11.
11. Wang Y., Qin W., Zhang J. et al. // Solid State Commun. 2007. V. 142. P. 689.
12. Kai J., Felinto M.C.F.C., Nunes L.A.O. et al. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 3796.
13. Ilmi R., Anjum S., Haque A., Khan M.S. // J. Photochem. Photobiol. A. 2019. V. 383. P. 111968.
14. Mironov L.Y., Evstropiev S.K. // Opt. Engin. 2019. V. 58. P. 027113.
15. Emelina T., Zadoroznaya A., Kalinovskaya I., Mirochnik A. // Spectrochim. Acta A. 2020. V. 225. P. 117481.
16. Kataoka H., Kitano T., Takizawa T. et al. // J. Alloys Compounds. 2014. V. 601. P. 293.
17. Ondrus V., Meier R.J., Klein C. et al. // Sens. Actuators A. 2015. V. 233. P. 434.
18. Dar W.A., Ganaie A.B., Iftikhar K. // J. Luminescence. 2018. V. 202. P. 438.
19. Francisco L.H.C., Felinto M.C.F.C., Brito H.F. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. V. 30. P. 16922.
20. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Safiullin G.M. et al. // Opt. Mater. 2014. V. 37. P. 593.
21. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Safiullin G.M. et al. // J. Luminescence. 2016. V. 175. P. 106.
22. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al. // Opt. Mater. 2018. V. 75. P. 787.
23. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al. // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 9475.
24. Ланаев Д.В., Никуфоров В.Г., Лобков В.С. и др. // Опт. и спектроск. 2019. Т. 126. № 1. С. 42; Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al. // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. No. 1. P. 34.
25. Ланаев Д.В., Никуфоров В.Г., Лобков В.С. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 12. С. 1635; Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 12. P. 1475.
26. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al. // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 6. P. 6273.
27. Galyametdinov Yu.G., Knyazev A.A., Dzhabarov V.I. et al. // Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 252.
28. Knyazev A.A., Krupin A.S., Molostova E.Yu. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 8987.
29. Knyazev A.A., Karyakin M.E., Romanova K.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 639.
30. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2019. V. 382. P. 111962.
31. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2022. V. 427. P. 113821.
32. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2023. V. 435. P. 114333.
33. Ланаев Д.В., Никуфоров В.Г., Лобков В.С. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1702; Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1444.
34. Ланаев Д.В., Никуфоров В.Г., Сафиуллин Г.М. и др. // Журн. структ. химии 2009. Т. 50. № 4. С. 809; Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Safiullin G.M. et al. // J. Struct. Chem. 2009. V. 50. No. 4. P. 775.
35. De Sá G.F., Malta O.L., de Mello Donegá C. et al. // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 196. P. 165.
36. Binnemans K. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 295. P. 1.
37. Frey S.T., Horrocks W.D.Jr. // Inorg. Chim. Acta 1995. V. 229. P. 383.
38. Marques L.F., Santos H.P., D'Oliveira K.A. et al. // Inorg. Chim. Acta 2017. V. 458. P. 28.
39. Kang J.-S., Jeong Y.-K., Shim Y.S. et al. // J. Luminescence. 2016. V. 178. P. 368.

40. *Seo S.-J., Zhao D., Suh K. et al. // J. Luminescence.* 2008. V. 128. P. 565.
41. *Liang H., Chen B., Guo F. et al. // Phys. Stat. Sol. B.* 2005. V. 242. P. 1087.
42. *Shahi P.K., Singh A.K., Rai S.B., Ullrich B. // Sens. Actuators A.* 2015. V. 222. P. 255.
43. *Zheng Y., Cardinali F., Armaroli N., Accorsi G. // Europ. J. Inorg. Chem.* 2008. P. 2075.

Structural features and the effect of temperature memory in a vitrified film of a europium(III) beta-diketonate complex

D. V. Lapaev^{1,*}, V. G. Nikiforov¹, D. K. Zharkov¹, A. A. Knyazev², Yu. G. Galyametdinov^{1,2}

¹Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences», Kazan, 420029 Russia

²Kazan National Research Technological University, 420015, Kazan, Russia

**e-mail: d_lapaev@mail.ru*

Confocal optical microscopy data with a resolution of 1 μm on the spatial heterogeneity of a vitrified film prepared from a melt powder of an anisometric europium(III) beta-diketonate complex are presented. It has been shown that the heterogeneity caused by crystalline inclusions in the amorphous structure of the film, leads to a temperature memory effect, when the film can be in different states at the same temperature.

Keywords: anisometric europium(III) beta-diketonate complexes, photostable luminescent materials, vitrified films, intramolecular ligand-to-metal energy transfer, Eu^{3+} ions emission, local film structure.