



На правах рукописи

Чередниченко Александр Генрихович

**Синтез, свойства и практическое
использование материалов для
органических светоизлучающих
устройств**

05.27.06 - Технология и оборудование для производства полупроводников,
материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2016 год

Работа выполнена на кафедре химии и технологии кристаллов Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Официальные

оппоненты: Доктор технических наук, профессор

Владимир Владимирович Слепцов

заведующий кафедрой «Радиоэлектроника, телекоммуникации и нанотехнологии» ФГБОУ ВПО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Доктор химических наук, профессор

Евгений Иванович Мальцев

главный научный сотрудник лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных материалах ФГБУН Института физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН

Доктор технических наук, профессор

Геннадий Николаевич Кожемякин

старший научный сотрудник филиала лаборатории космического материаловедения Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН

Ведущая организация: Акционерное общество «Научно-исследовательский институт «Платан» с заводом при НИИ»

Защита состоится «19» декабря 2016 года в 10.00 час. на заседании диссертационного совета Д 212.204.12 при РХТУ имени Д. И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале ауд. 443.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте <http://diss.muotr.ru>.

Автореферат диссертации разослан «___» ноября 2016 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.204.12

Н. А. Макаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Технология органических светоизлучающих диодов (ОСИД) и устройств отображения информации на их основе является перспективным направлением создания нового поколения высокоэффективных энергосберегающих индикаторов, мониторов, микродисплеев, телевизоров и осветительных приборов. Светотехнические показатели ОСИД-устройств характеризуются малым энергопотреблением, высокой яркостью, небольшой толщиной, высоким быстродействием, широкими углами обзора, незначительным весом, возможностью создания гибких экранов и т.д.

Современные успехи и перспективы ОСИД-технологии связаны с развитием прикладных и фундаментальных аспектов науки и техники в области современной электроники, с открытием новых синтетических методов в химии и химической технологии, а также с совершенствованием производственно-технологической базы соответствующих предприятий. В процессе развития этого направления был создан новый раздел материаловедения – материалы для органической электроники, который кроме синтеза новых химических соединений и отработки методов их получения, потребовал создания стандартов качества эмиссионных материалов для использования в ОСИД-производстве. В настоящее время известно много примеров использования в органической электронике химических соединений, синтезированных для применения в других областях. Однако разработанные для их синтеза технологии оказались непригодными для предприятий электронной промышленности. Традиционные понятия оценки чистоты материалов и методы ее контроля, принятые в органической химии и технологии, для производства органических полупроводников оказались недостаточными. В открытых источниках информации ведущие производители ОСИД-устройств (SAMSUNG, Kodak, SONY, Imagine) и материалов для них (UDC, Idemitsu Kosan, Novaled, Merck/EMD, BASF, DuPont Displays, Mitsubishi Chemical Corporation) не публикуют специфические требования, которые они предъявляют к органическим соединениям, используемым в технологическом процессе. Что касается отечественных производителей и российского рынка функциональных ОСИД-материалов, то они в настоящее время находятся на начальном этапе становления. Это связано с отсутствием нормативной базы и технологической документации, на основе которых отечественные производители могли бы внедрять в производство технологию

соответствующих материалов. Поэтому разработка новых подходов к синтезу и оценке качества органических препаратов, используемых в ОСИД-технологии, современных методов его контроля и создание отечественных стандартов люминофорной продукции для органической электроники является актуальной задачей.

Существующий прогресс в синтезе новых органических материалов для ОСИД-технологий является одной из основных причин высоких темпов развития этого направления электронной промышленности. Ежегодно в мире синтезируются более 500 тысяч новых органических соединений, многие из которых обладают уникальными свойствами и могут быть использованы для создания объектов электронной техники. При этом неорганические материалы вытесняются из традиционных областей их применения. На границе технологий активно создаются и изучаются новые гибридные органо-неорганические и легированные полимерные материалы, которые уже нашли свое практическое применение и являются научно-технологической основой дальнейших исследований в этой области. В нашей стране сформировались научно-производственные группы, активно занимающиеся разработкой ОСИД-устройств и нуждающиеся в развитии отечественной технологической базы соответствующих исходных материалов. Несмотря на имеющиеся достижения в этой области, из-за отсутствия отечественной технологии все работы по ОСИД-производству проводятся на импортных материалах.

Актуальность исследований в области синтеза и контроля высокочистых органических и координационных электролюминесцентных материалов, составляющих содержание диссертационной работы, подтверждается тем, что полученные результаты включены в отчетные материалы по контрактам:

- «Исследования в области создания конструкции полноцветных электролюминесцентных видеомодулей для средств отображения информации носимой и бортовой аппаратуры» (шифр «Пирос-Н»), финансируемой в рамках постановления Правительства Российской Федерации от 10.11.07 г. № 771-35 о Государственном оборонном заказе на 2008 год и на период до 2010 года.

- «Совершенствование технологии синтеза органических люминесцентных материалов (ОЛМ) для средств отображения информации» шифр «ОЛМ» в рамках Федеральной целевой программы «Разработка, восстановление и организация производства стратегических, дефицитных, импортозамещающих материалов и малотоннажной химии для вооружения, военной и специальной

техники на 2009-2011 годы и на период до 2015 года», утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации от 11 сентября 2008 года.

- «Разработка базовой технологии создания пленочных органических электролюминесцентных материалов для радиоэлектронной аппаратуры и высокоэффективных светодиодов», шифр «Цвет» в рамках Федеральной целевой программы «Развитие электронной компонентной базы и радиоэлектроники» на 2008-2015 годы, утвержденная постановлением Правительства Российской Федерации от 26 ноября 2007 г. № 809.

- «Синтез органических компонентов и исследование механизмов формирования наноразмерных гетероструктур для новых композитных светоизлучающих устройств» шифр «2013-1.3-14-513-0080-022», выполняемой в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».

- «Разработка технологии синтеза органических люминофоров красного, зеленого и синего цветов свечения на основе комплексов редких и редкоземельных металлов», Шифр «Светодиод-М» по государственному контракту № 13411.0924800.05.013 от 11 ноября 2013 г.

- Отдельные результаты диссертационного исследования были получены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части Госзадания, соглашение № 11.2056.2014/К.

Цель и задачи работы. Целью диссертационной работы является разработка научных и технологических основ органической электроники и создание отечественной технологии высокочистых электролюминесцентных материалов на базе органических веществ и координационных соединений металлов, включающей синтез, очистку и анализ их свойств, для промышленного производства органических светоизлучающих устройств (ОСИД).

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Разработать комплекс аналитических методик и определить критерии оценки чистоты для организации достоверного контроля качества порошков электролюминесцентных материалов с целью дальнейшего их использования в производстве органических светоизлучающих диодных структур (ОСИД).

- Разработать технологию синтеза эмиссионных материалов на основе 8-

оксихинолятов лития, цинка, алюминия, галлия, индия и других металлов с чистотой по неорганическим примесям не менее 99,95 % масс. для производства органических электролюминесцентных устройств.

- Изучить особенности и определить условия протекания полиморфных превращений в ходе синтеза и очистки три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия, а также их влияние на люминесцентные характеристики получаемых соединений.

- Разработать технологию получения электролюминесцентных материалов на основе координационных соединений редких (PM) и редкоземельных (PЗM) металлов с органическими лигандами. Исследовать влияние условий синтеза и очистки на технологический выход и чистоту полученных эмиссионных материалов.

- Провести необходимые технологические расчеты и подбор оборудования для создания опытно-промышленного производства и выпуска опытных партий электролюминофоров на основе PЗM с организацией аналитического контроля качества получаемой продукции.

- Изучить условия синтеза и провести исследование свойств эмиссионных и вспомогательных органических материалов для производства флуоресцентных ОСИД-устройств. Разработать необходимую конструкторскую и технологическую документацию (КД и ТД) для организации опытного производства и осуществить выпуск опытно-промышленных партий продукции.

- Провести климатические испытания синтезированных соединений для определения влияния факторов окружающей среды на устойчивость органических и координационных электролюминесцентных материалов и выдать рекомендации по их хранению и эксплуатации.

- Изготовить тестовые ОСИД-устройства с использованием синтезированных органических электролюминесцентных материалов, провести их испытания и определить светотехнические характеристики.

- Сделать заключение о возможности применения синтезированных по разработанной технологии электролюминесцентных материалов для изготовления отечественной микродисплейной техники в рамках программы импортозамещения.

Научная новизна. В ходе выполнения диссертационного исследования были получены следующие результаты, обладающие научной новизной:

1. Подробно изучены закономерности синтеза и свойства электролюминесцентных материалов различного назначения на основе координационных соединений металлов I-III группы для дальнейшего использования в промышленном производстве органических светоизлучающих диодов (ОСИД) и микродисплейной техники на их основе.

2. Исследован процесс распределения примесей в ходе получения координационных соединений на основе 8-оксихинолина и металлов III группы. Изучены и оптимизированы методы очистки органических электролюминесцентных материалов, удовлетворяющих требованиям электронной промышленности.

3. Установлены закономерности полиморфных переходов в интервале температур от комнатной до температуры плавления индивидуального соединения для высокочистых три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия. Определено влияние строения комплексного соединения на его люминесцентные характеристики.

4. Исследованы процессы синтеза и свойства координационных соединений редких (РМ) и редкоземельных (РЗМ) металлов с органическими лигандами для органической электроники. Установлено влияние условий синтеза и очистки на выход и качество координационных соединений на основе РМ и РЗМ, позволившие увеличить в 4,5 раза выход кондиционного электролюминесцентного материала. Разработан новый способ получения 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ) без использования дополнительного основания на стадии синтеза (патент РФ № 2584208 С1).

5. Впервые исследованы поверхностные свойства синтезированных комплексов европия и обнаружен эффект удерживания азота при его десорбции с поверхности 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия.

6. Проведены исследования влияния процесса микроволнового инициирования на реакцию образования промежуточных и конечных продуктов в синтезе координационных соединений иридия. Впервые показано, что при использовании безводного хлорида иридия могут быть получены конечные продукты, содержащие смесь фронтальных и меридианальных изомеров без выделения промежуточного интермедиата. Обнаружен экстремальный характер зависимости выхода промежуточных и конечных продуктов реакции от времени микроволнового инициирования.

7. В ходе исследований синтезировано 12 новых, ранее неизвестных, электролюминесцентных соединений различных классов и исследованы их свойства.

8. Методами рентгено-структурного анализа определены и занесены в международную базу параметры структуры синтезированных электролюминесцентных координационных соединений иридия.

9. Впервые исследовано влияние условий окружающей среды на деградиационную устойчивость синтезированных координационных и органических соединений с использованием климатической установки. Установлен характер негативного воздействия окислительной атмосферы и УФ-излучения на стабильность исследованных образцов люминофоров. Выданы рекомендации по хранению и условиям эксплуатации синтезированных материалов.

10. Проведены работы по изготовлению и тестированию электролюминесцентных структур (ОСИД). Методом вакуумного термического испарения (напыления) получены тонкопленочные многослойные электролюминесцентные структуры с использованием синтезированных органических и координационных соединений в качестве активных излучающих слоев и изучены их фото- и электролюминесцентные характеристики. Выявлена зависимость светотехнических характеристик ОСИД от скорости формирования эмиссионных и вспомогательных слоев.

11. Разработан комплекс оригинальных аналитических методик для контроля качества органических электролюминесцентных материалов в процессе их синтеза, хранения и практического использования (патенты РФ № 2544047 и № 154433).

12. Полученные результаты и материалы были использованы при разработке конструкции и производстве первых отечественных полноцветных и монохромных микродисплеев МДО 01ПЦ и МДО 01МБ с оригинальной топологией.

Практическая значимость работы. Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты были использованы для создания опытно-промышленных производств органических электролюминесцентных материалов различного строения и функционального назначения.

1. На основании полученных результатов разработана технология синтеза разнолигандных координационных соединений РЗМ с 1,10-фенантролином и

ароматическими β -дикетонами (патент РФ № 2584208 С1). Разработан комплект технологической документации и создано опытно-промышленное производство 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната)- и 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия мощностью 100 кг/год люминофорной продукции. Проведен выпуск опытной и опытно-промышленной партий материалов. По решению государственной комиссии опытная установка принята для дальнейшей промышленной эксплуатации.

2. В результате проведенных исследований разработана технология синтеза, конструкторская и технологическая (КД и ТД) документация с literой «О1» для выпуска комплекта материалов, обеспечивающих работу опытного производства ОСИД-устройств на базе флуоресцентных органических материалов. Разработаны и утверждены технические условия (ТУ266290-001-11473569-2014). Создан производственно-технологический участок в ОАО «ЦНИИ «Циклон» г. Москва для синтеза необходимых органических компонентов. Осуществлен выпуск опытной партии продукции (100 комплектов основных материалов), изготовление и испытание тестовых ОСИД-структур.

3. Разработана технология получения координационных соединений алюминия, галлия, индия, лития и цинка с 8-оксихинолином и другими органическими лигандами, отвечающая требованиям ОСИД-производства. Синтезированы образцы порошков три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия с чистотой по неорганическим примесям не менее 99,997 % масс. С использованием синтезированных координационных соединений изготовлены многослойные ОСИД-структуры и изучены их светотехнические характеристики.

4. На основании проведенных исследований разработана технология синтеза и очистки координационных соединений иридия с органическими лигандами синего, зеленого и красного цветов свечения, отвечающих требованиям производства полноцветных ОСИД-устройств. Для интенсификации процесса синтеза эмиссионных материалов предложено использование микроволнового инициирования. Разработана конструкторская (КД) и технологическая (ТД) документация с literой «О1» для изготовления соответствующих электролюминесцентных материалов, а также проект технических условий. В ОАО «ЦНИИ «Циклон» г. Москва создан

производственно-технологический участок для синтеза органических фосфоресцентных эмиттеров на основе РМ и РЗМ. Проведен выпуск экспериментальной, опытной и опытно-промышленной партий продукции. На оборудовании производства органических микродисплеев из синтезированных материалов изготовлены и прошли испытания тестовые ОСИД-структуры красного, зеленого и синего цветов свечения, показавшие высокие светотехнические характеристики. Синтезированные материалы использованы в производстве образцов отечественных полноцветных и монохромных органических микродисплеев МДО 01ПЦ и МДО 01МБ в рамках программы импортозамещения.

5. Разработан комплекс методик оценки чистоты порошков органических электролюминесцентных материалов методами оптической люминесцентной микроскопии (OLM) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) с нижним пределом определяемых значений содержания примесей 0,005 % и $1 \cdot 10^{-9}$ % масс. соответственно (Патент РФ № 2544047). Изготовлена конструкция кюветы и предложена методика оценки фотолюминесцентных характеристик порошков электролюминофоров, обеспечивающая возможность получения воспроизводимых результатов анализа и организацию процесса неразрушающего контроля их качества в технологическом процессе (Патент РФ № 154433). Разработанные методики анализа аттестованы и внедрены в производство органических электролюминесцентных материалов в АО «ВНИИХТ» и ОАО «ЦНИИ «ЦИКЛОН» г. Москва.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Разработка высокочувствительных методов анализа и критериев оценки качества порошков электролюминесцентных полупроводниковых материалов для производства органических светоизлучающих устройств.
- Результаты исследования процессов получения порошков высокочистых координационных соединений металлов I-III групп для технологии органических светоизлучающих устройств, включающих обобщенную картину полиморфных переходов для три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия.
- Особенности синтеза, свойства и технология электролюминесцентных материалов на основе координационных соединений европия, самария (РЗМ) и иридия (РМ) с органическими лигандами.
- Технология органических электролюминесцентных материалов различного функционального назначения для производства флуоресцентных

ОСИД-устройств.

– Результаты практического использования синтезированных электролюминесцентных полупроводниковых материалов в процессах разработки и серийного производства отечественных монохромных и полноцветных микродисплеев МДО 01МБ и МДО 01ПЦ.

Надежность и достоверность результатов исследования подтверждена статистически значимыми экспериментальными данными, полученными с помощью взаимодополняющих современных инструментальных методов химического и структурного анализа, такими как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, люминесцентная спектроскопия с определением кинетики затухания, спектроскопия комбинационного рассеяния света, атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, порошковая рентгеновская дифрактометрия, жидкостная хромато-масс-спектрометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография, ЯМР-спектроскопия, элементный термический анализ.

Личное участие автора. В диссертации изложены результаты работ, выполненных автором в течение 12 лет. Личный вклад в диссертационную работу заключается в постановке задач исследований, в проведении экспериментов и анализов, в обсуждении и обработке результатов, формулировании выводов и написании публикаций. Анализ и обобщение результатов по люминесцентной спектроскопии, оптической люминесцентной микроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, рентгеновской дифрактометрии, ИК- и ЯМР-спектроскопии, термическому анализу и атомно-силовой микроскопии выполнены в соавторстве.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности. Формула специальности (фс.) **05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники»** включает разделы материаловедения полупроводниковых материалов, разработки технологий их получения и применения, решение научных и технических проблем производства новых и совершенствования существующих материалов и приборов электронной техники, повышения их функциональных и эксплуатационных характеристик, а также эффективности применения. Проведенный в диссертационной работе анализ показал, что ее содержание и все полученные результаты полностью соответствуют паспорту вышеуказанной специальности (оис. п.1,3-5).

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены на IV Научно-технической конференции «Научно-инновационное сотрудничество» (МИФИ, 24-28 января 2005 г.); IX Международной студенческой конференции «Полярное сияние - 2006» (30 января–4 февраля 2006 г. Санкт-Петербург); XXIV и XXVI Международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2009» и «МКХТ-2011» (3-6 ноября 2009 г. и 8-11 ноября 2011 г., Москва); Конференции стран СНГ по росту кристаллов РК СНГ-2012 (1-5 октября 2012 г.), Харьков, Украина); 15-ой международной конференции «Оптика лазеров-2012» (25-29 июня 2012 г., Санкт-Петербург); Всероссийской молодежной конференции, посвященной 80-летию Московского Государственного Открытого Университета имени В.С. Черномырдина (1-2 октября 2012 г., Москва); VI Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии МКХТ-2010 (9-14 ноября 2010, Москва); III Всероссийской конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (ИМЕТ РАН, 29 мая-1 июня 2012 г.); Международной конференции «Редкоземельные элементы: Геология, химия, производство и применение» REE 2012 (29-31 октября 2012 г.); 11-ой Всероссийской с международным участием конференции-школы «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (2-5 октября 2012 г., Саранск); III Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии и наноматериалы» (1-3 ноября 2012 г. Москва); 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCG-17) (11-16 August 2013, Warsaw, Poland); V Международной конференции Российского химического общества имени Д. И. Менделеева (29-30 октября 2013, Москва); Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ-2015» (ГИНЦВЕТМЕТ, 25 июня 2015).

Публикации по теме диссертации. Материалы и результаты диссертационного исследования опубликованы в 63 работах: 42 статьях, включая 21 статью в отечественных и иностранных журналах списка ВАК, 15 тезисах и материалах различных конференций и конгрессов; в 3 учебных пособиях и 3 патентах РФ. Часть экспериментального материала по разделам 2 и 3 изложена в диссертационной работе Аветисова Р.И., выполненной под руководством автора.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи разделов основных результатов, итогов работы, списка литературы и Приложений. Общий объем диссертации – 485 страниц, включая 244 рисунка, 67 таблиц и 325 цитируемых источников литературы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проведенных исследований, сформулированы цель и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также их соответствие паспорту специальности, указаны положения, выносимые на защиту, обоснована надежность и достоверность экспериментальных результатов, приведены сведения об апробации работы и имеющихся публикациях.

В первом разделе рассмотрены вопросы электролюминесценции органических и координационных соединений. Проведен анализ имеющихся данных и определены особенности синтеза органических электролюминесцентных материалов различного химического строения и функционального назначения. Рассмотрены свойства возможных полиморфных модификаций три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия, а также влияние полиморфизма на люминесцентные характеристики этих веществ. Показаны преимущества электролюминесцентных материалов на основе координационных соединений редких (РМ) и редкоземельных (РЗМ) металлов с органическими лигандами в процессах формирования эмиссионных слоев ОСИД-устройств. Рассмотрены различные способы изготовления многослойных тонкопленочных органических светоизлучающих структур и перспективы развития ОСИД-технологии.

Во втором разделе представлены результаты исследований по разработке высокочувствительных методов анализа и определению критериев оценки качества порошков электролюминесцентных полупроводниковых материалов при производстве органических светоизлучающих устройств. Для определения неорганических примесей в порошках электролюминесцентных материалов был предложен метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), адаптированный для анализа органических и координационных соединений. Представленная методика позволила регистрировать количественный состав примесей с содержанием не менее 1×10^{-9} % масс.

Для определения содержания нелюминесцирующих примесей

органического и неорганического происхождения в порошках синтезированных электролюминесцентных материалов была разработана методика анализа при помощи оптической люминесцентной микроскопии (патент РФ № 2544047).

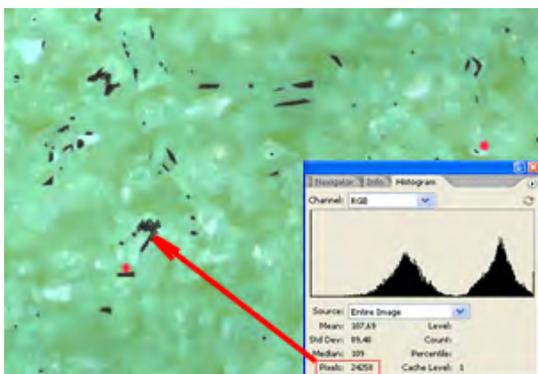


Рис.1. Количественное определение примесей в порошках люминофоров.

Суть метода заключается в анализе цифровых изображений слоя порошка исследуемого люминофора, полученных с помощью оптической микроскопии при обычном освещении и УФ-подсветке. Полученные изображения очищали от посторонних шумов, выделяя участки, отличающиеся по цвету и интенсивности люминесценции. Затем проводили их количественной подсчет с помощью специальной программы. В работе изображения объектов получали с помощью микроскопа Stereo Discovery V.12 (увеличение 350 \times), снабженного цифровой камерой Canon EOS 450D. Обработку изображений проводили в программе Adobe Photoshop CS2 (рисунок 1). Предел определения доли фазовых загрязнений составил 0,005 % масс.

Люминесцентная спектроскопия является одним из основных методов анализа люминофорной продукции, независимо от природы ее происхождения. В производстве органических электролюминесцентных материалов сложности получения воспроизводимых спектров фотолюминесценции связаны с необходимостью исследования порошкообразных образцов. В ходе проведенных исследований была разработана методика анализа люминесцентных характеристик порошков органических люминофоров с использованием специально изготовленной конструкции кюветы (рисунок 2) и требований ОСИД-технологии. Регистрацию спектров фотолюминесценции порошков органических и координационных соединений проводили на спектрофлуориметре Fluorolog FL3-22 Horiba Jobin Yvon. Использование методики позволило обеспечить высокую воспроизводимость результатов регистрации спектров фотолюминесценции порошков исследуемых материалов (рисунок 3). На конструкцию кюветы и метод измерения получен патент РФ № 154433. Комплект разработанных методик был внедрен в производственный

процесс на ОАО «ЦНИИ «Циклон» и АО «ВНИИХТ» для контроля качества порошков электролюминесцентных материалов для производства ОСИД-структур.

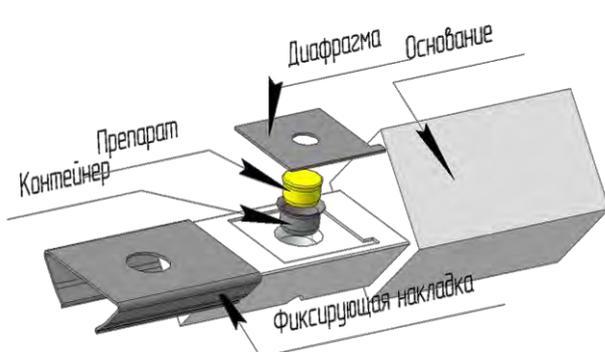


Рис.2. Кювета для измерения спектров люминесценции порошков материалов.

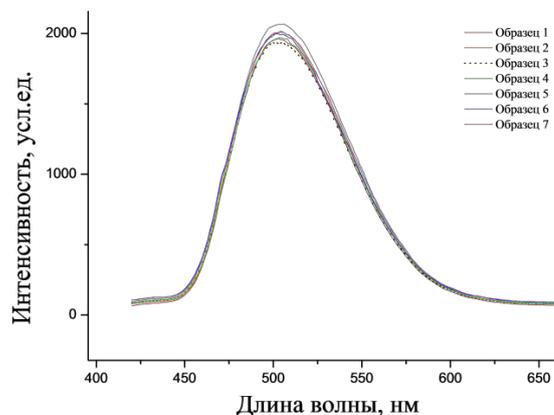
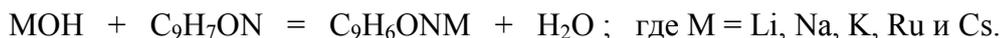


Рис.3. Спектры люминесценции разных образцов порошка Alq₃.

В третьем разделе были изучены условия синтеза и разработана технология получения электролюминесцентных материалов на основе координационных соединений металлов I-III группы с органическими лигандами.

Для получения высокочистых порошков 8-оксихинолятов щелочных металлов было предложено использовать реакцию их гидроксидов с различными производными 8-оксихинолина в спиртовой среде:



По разработанной методике кроме координационных соединений лития (таблица 1) были получены 8-оксихиноляты натрия, калия, рубидия, цезия и 8-меркаптохинолят натрия. В ходе изучения люминесцентных свойств порошков синтезированных материалов было отмечено, что по мере возрастания атомной массы металла цвет эмиссии сдвигается в зеленую область спектра, а замена атома кислорода на серу в 8-меркаптохиноляте натрия существенно уменьшает интенсивность люминесценции по сравнению с кислородным аналогом.

Тестовая структура состава: ITO/MoO₃/TPD/(8-оксихинолят лития)/CBP/LiF/Al показала на испытаниях высокие светотехнические характеристики. Яркость свечения составила 1600 кд/м² при напряжении питания 9,0 В и 8200 кд/м² при напряжении питания 12,0 В.

Таблица 1.

Результаты синтеза и свойства координационных соединений лития с различными производными 8-оксихинолина.

№ п/п	Наименование соединения	Выход, %	Спектр эмиссии λ_{\max} , нм	Чистота материала, % масс.	
				(OLM)	(ICP-MS)
1	8-оксихинолят лития	76,5	449	99,9805	99,9974
2	8-оксихинальдинат лития	71,7	450	99,9755	99,9985
3	5,7-дихлор-8-окси- хинолят лития	68,4	475	99,7801	99,8825

Примечание. OLM-оптическая люминесцентная микроскопия; ICP-MS –масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Проведенные сравнительные исследования различных способов синтеза и очистки бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята)- и бис-(2-(2-гидроксифенил)бензоксазолята) цинка для дальнейшего использования полученных электролюминесцентных материалов в производстве ОСИД-устройств показали, что по величине технологического выхода и качеству конечного продукта наиболее перспективным является использование реакции ацетата или хлорида цинка с лигандами в метиловом или этиловом спирте (рисунок 4).

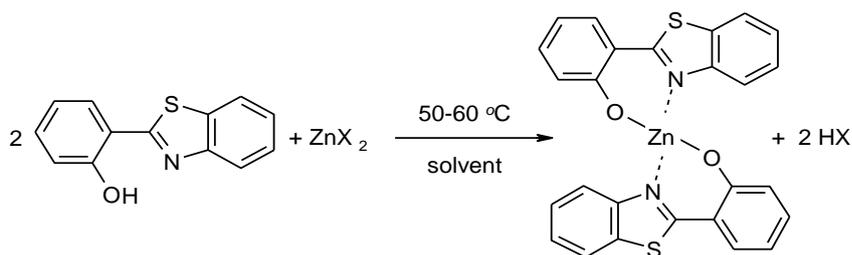


Рис.4. Схема синтеза бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята) цинка, где X = Cl⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻.

Очистка полученных технических образцов целевого продукта проводилась ступенчато и включала несколько технологических операций. Выделенное изреакционной массы соединение после фильтрования промывали на фильтре, перекристаллизовывали из метилового спирта и сушили.

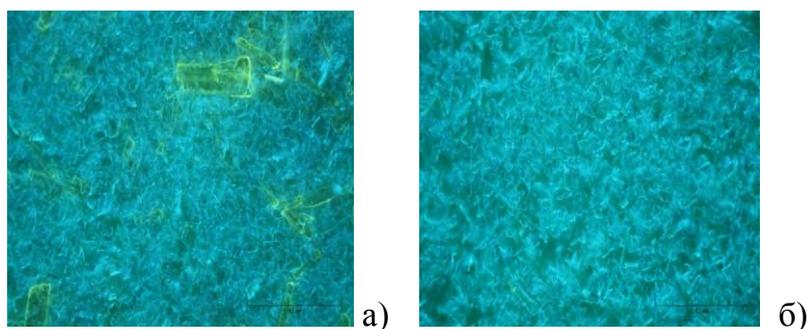


Рис.5. Микрофотографии (50х) порошка технического (а) и очищенного (б) бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята) цинка при облучении УФ-светом (365 нм).

В результате, с технологическим выходом 67,8-72,7 % без использования сублимационной очистки были получены электролюминесцентные материалы (рисунок 5) с содержанием примесей менее 0,05 % масс. Результаты испытаний тестовой ОСИД-структуры зеленого цвета свечения с использованием синтезированного бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята) цинка показали, что при напряжении питания 10,0 В наблюдается электролюминесценция с яркостью 3416,0 кд/м².

Координационные соединения металлов III группы с органическими лигандами нашли практическое применение в различных областях науки и техники. На примере получения три-(8-оксихинолята) алюминия (Alq_3) показано, что за счет свойств растворителя, изменения показателя рН-среды, температуры ведения реакции, условий перекристаллизации и использования сублимационной очистки возможно получение люминесцентных материалов, содержащих смесь различных полиморфных модификаций координационного соединения с максимальной чистотой 99,993 % масс. Детальное исследование процесса постадийного изменения содержания и состава примесей в синтезируемом продукте позволило оптимизировать процесс синтеза. Полученные по разработанной технологии электролюминесцентные материалы имели чистоту по неорганическим примесям не менее 99,998 % масс. Этот результат является рекордным для отечественных материалов такого состава.

Предметом отдельного изучения стали процессы полиморфных превращений в высокочистых порошковых препаратах три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия (Mq_3). Для изучения полиморфизма в структурах Mq_3 была разработана методика измерений, исключая взаимодействие порошковых препаратов с атмосферой. Предварительно очищенные материалы

(>99,995 % масс.) помещали в кварцевые ампулы с мембранным окном толщиной 0,3 мм и вакуумировали. Затем ампулы с материалами отжигали при фиксированной температуре и закаливали. Через мембрану проводили съемку спектров КРС и люминесценции в режиме обратного отражения, используя волоконную оптику (Ocean Optics Spectrometer QE65000). Измерения выполняли от комнатной температуры до температуры плавления Mq_3 . Часть закаленных образцов исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции (Bruker Advance, $CuK\alpha$ $\lambda=1.54184$ Å, 5-35° с шагом 0,02° (2 θ) в режиме накопления импульсов по 2,5 секунды на точку). Построение зависимости значений максимума длин волн люминесценции (λ_{PL}^{max}) в приведенных величинах, нормированных на длину волны низкотемпературной модификации для данного Mq_3 , от относительной температуры, нормированной по температуре плавления Mq_3 , позволило получить одну кривую для всех Mq_3 , изученных в работе (рисунок 6).

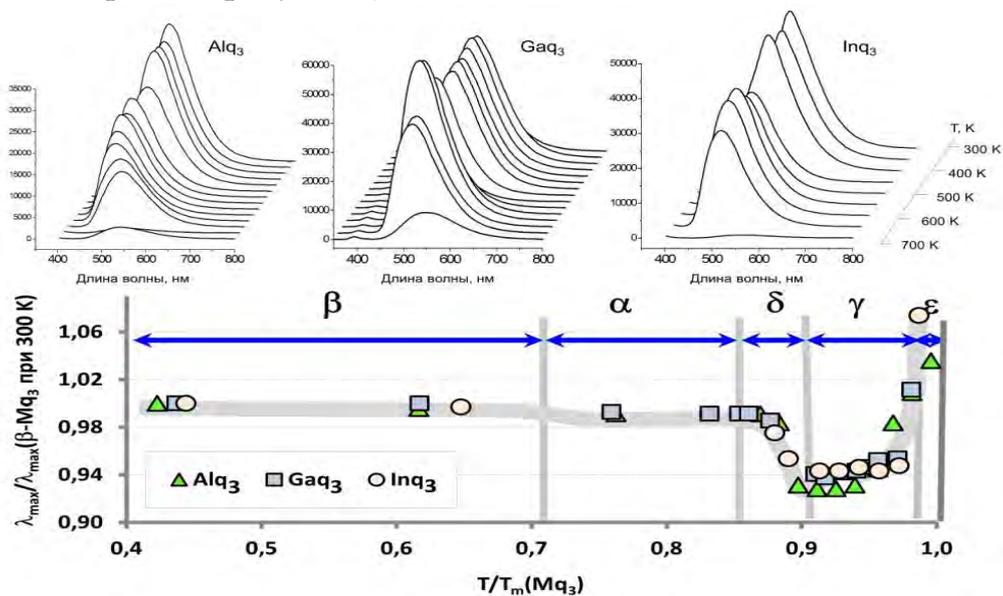


Рис. 6. Температурные зависимости спектров фотолюминесценции (верхний ряд) и зависимость относительной интенсивности максимума фотолюминесценции от относительной температуры для различных полиморфных модификаций Mq_3 (внизу).

Сопоставление отдельных характеристических участков с данными РФА и КРС показало, что последовательность полиморфных переходов для всех изученных соединений одинакова: $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$. Измеренные в вакууме температуры плавления высокочистых Mq_3 соответствуют максимальным значениям, приводимым в литературе, а относительные температуры полиморфных переходов оказались близки друг к другу (таблица 2).

Таблица 2.

Характеристические температуры полиморфных переходов в Mq_3 .

Химическое соединение	$\beta \rightarrow \alpha$		$\alpha \rightarrow \delta$		$\delta \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \varepsilon$		$T_{пл}$, К	
	Температура полиморфного перехода								
	К	$T_1/T_{пл}$	К	$T_2/T_{пл}$	К	$T_3/T_{пл}$	К	$T_4/T_{пл}$	К
Alq_3	460±5	0,646	619±5	0,869	649±5	0,912	699±5	0,982	712±1
Gaq_3	430±20	0,624	588±5	0,853	639±5	0,927	680±5	0,987	689±1
Inq_3	427±10	0,630	570±8	0,841	629±10	0,928	669±5	0,987	678±1
Mq_3		0,633		0,855		0,922		0,985	

Расчет параметров решетки для различных полиморфных модификаций Alq_3 , Gaq_3 и Inq_3 были проведены с помощью программы TOPAZ ver. 4.2. Bruker AXS.

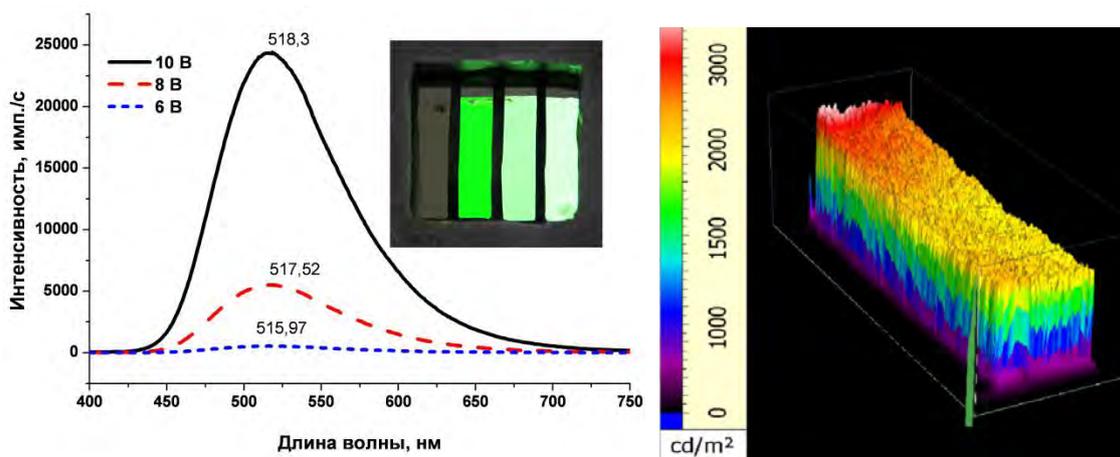


Рис.7. Зависимость электролюминесценции ОСИД-структуры ITO/MoO₃ (1 нм)/TPD (40 нм)/ δ -Alq₃ (45 нм)/BCP (5 нм)/ δ -Alq₃ (10 нм)/LiF (1,2 нм)/Al (100 нм) от напряжения питания (слева) и распределения яркости свечения по ее площади при напряжении питания 8,0 В (справа).

На основе синтезированных полиморфных модификаций Alq_3 методом вакуумного термического испарения были изготовлены многослойные ОСИД-структуры, обладающие электролюминесценцией в зеленой области спектра с однородным распределением яркости свечения по площади излучаемой структуры (рисунок 7). Показано, что использование порошка δ -Alq₃ в качестве исходного материала позволяет получить ОСИД-структуры с повышенной

(относительно $\beta\text{-Alq}_3$) однородностью и яркостью 2200 Кд/м^2 при напряжении питания $8,0 \text{ В}$. Тестовые структуры, изготовленные на основе синтезированного в диссертационной работе материала Alq_3 до пробоя демонстрировали яркость $28\,000 \text{ Кд/м}^2$.

В ходе проведенных экспериментов была показана возможность получения на основе координационных соединений металлов III группы с 8-оксихинолином новых перспективных гибридных материалов, обладающих люминесцентными свойствами.

В 4 разделе представлены исследования по разработке технологии координационных соединений европия, самария (РЗМ) и иридия (РМ) с органическими лигандами и примеры их использования для формирования эмиссионных слоев ОСИД-устройств. Для синтеза высокочистых координационных соединений европия и самария была использована реакция солей этих металлов с различными β -дикетонами и производными 1,10-фенантролина. Исследование влияния свойств реакционной среды, строения исходных реагентов, температуры и гидродинамического режима на ход реакции позволило существенно увеличить выход и качество синтезированных материалов. Так, замена вакуумной сублимации в финишной стадии очистки целевых продуктов на двойную перекристаллизацию из смеси этилового спирта и этилацетата с последующей термообработкой в вакууме привела к увеличению выхода кондиционной продукции в 4,5 раза при содержании основного вещества более 99,95 % масс. Выявленные закономерности позволили разработать новый способ получения координационных соединений европия без использования дополнительного неорганического основания (патент РФ № 2584208С1).

Представленные в 4 разделе результаты климатических испытаний показали негативное влияние окислительной атмосферы и УФ-излучения на деградационную устойчивость синтезированных материалов. Это позволило выдать необходимые рекомендации по условиям хранения и использования этих соединений. В ходе исследования поверхностных свойств порошков полученных координационных соединений европия был обнаружен эффект удерживания азота в момент его десорбции с поверхности ТТАЕ, существенно влияющий на скорость формирования эмиссионных слоев ОСИД.

На основании полученных экспериментальных результатов были проведены технологические расчеты, разработана конструкторская и

технологическая документация (КД и ТД), создана опытная установка синтеза (рисунок 8) и организован выпуск опытных партий материалов БФАЕ и ТТАЕ.

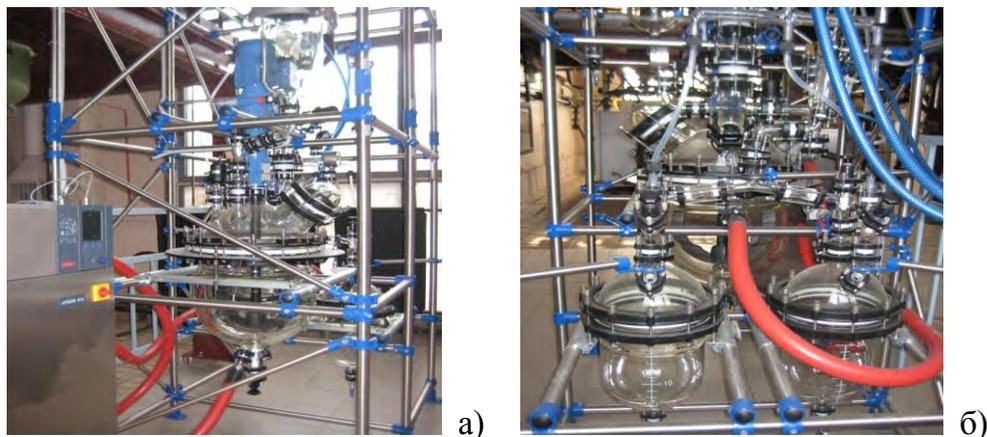


Рис. 8. Реакционный узел (а) и общий вид опытного производства (б) электролюминесцентных материалов на основе координационных соединений европия (III) и самария (III) в АО «ВНИИХТ» г.Москва.

Исследования условий синтеза координационных соединений иридия показали существенные отличия реакции от методов получения координационных соединений РЗМ. Реакция всегда протекает с образованием промежуточного димера, из которого затем образуется конечный продукт:



где $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N})$ – (2-фенилпиридин); $\text{Ir}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N})_3$ – три-(2-фенилпиридинат) иридия; $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – моногидрат хлорида иридия; $\text{Ir}_2(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N})_4\text{Cl}_2$ – промежуточный димер; $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}^+\text{H})\text{Cl}^-$ - хлоргидрат 2-фенилпиридина.

В случае разнолигандных координационных соединений иридия выделение промежуточного продукта является обязательной технологической операцией. В ходе проведенных исследований была выявлена зависимость скорости реакции образования промежуточного и целевого продукта от структуры органического лиганда. Для интенсификации процесса превращения промежуточного димера в конечное координационное соединение необходимо использовать дополнительные реагенты: трифлат серебра или тетрафторборат серебра. Синтез координационных соединений иридия, как правило, занимает несколько десятков часов даже в случае использования реакционноспособных органических лигандов. Применение процесса микроволнового иницирования позволяет существенно сократить время обеих стадий реакции. В ходе проведенных исследований был отмечен

экстремальный характер воздействия микроволнового излучения на выход промежуточного и конечного продуктов реакции (рисунок 9). Так в случае получения три-(2-фенилпиридината) иридия максимальный выход конечного продукта из димера (48,2%) достигается в течение 16 часов без микроволнового инициирования и через 3 часа с применением микроволнового излучения. Аналогичный эффект был зарегистрирован на стадии получения промежуточного продукта реакции.

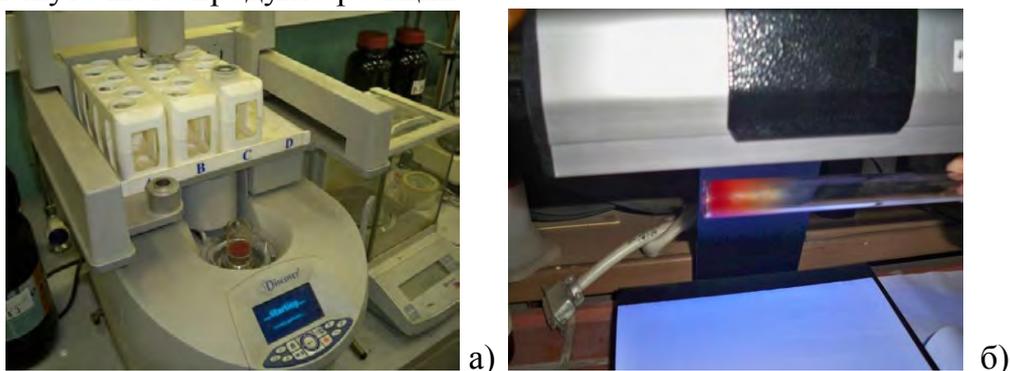


Рис. 9. Реактор микроволнового инициирования химических реакций в момент синтеза три-(1-фенилизохинолята) иридия (а); внутренняя трубка сублиматора с очищенным порошком люминофора под УФ-светом (365 нм).

При использовании безводного хлорида иридия в условиях микроволнового инициирования впервые была получена смесь *mer*- и *fac*-изомеров три-(2-фенилпиридината) иридия без выделения промежуточного продукта. Наличие пространственных изомеров было зарегистрировано в ходе анализа синтезированного продукта методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии.

В результате проведенных исследований была разработана технология получения электролюминесцентных материалов на основе координационных соединений иридия, составлена конструкторская и технологическая документация (КД и ТД) и осуществлен выпуск опытной и опытно-промышленной партии продукции, в состав которой вошли 5 электролюминесцентных материалов синего, зеленого и красного цветов свечения.

В пятом разделе диссертации представлены методики синтеза и результаты исследования свойств органических электролюминесцентных материалов различного функционального назначения, необходимых для производства полноцветных флуоресцентных ОСИД-устройств. Эффективная работа современного ОСИД-устройства невозможна без применения зарядово-

транспортных, эмиссионных и матричных материалов, из которых формируется многослойная тонкопленочная светоизлучающая структура.

Процессы получения дырочно-транспортных материалов были рассмотрены на примере синтеза N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина (ДНФБ) и N,N'-ди-(3-метилфенилил)-N,N'-дифенилбензидина (ДМФБ). Наиболее эффективным оказался метод, основанный на взаимодействии 4,4'-дидобифенила и соответствующего ароматического амина в присутствии активированного медного катализатора (реакция Ульмана). В результате целевые продукты были получены с выходом от 63,2 % до 71,2 % от теоретического. Финишная сублимационная очистка в вакууме позволила получить порошки ДНФБ и ДМФБ с содержанием основного вещества не менее 99,978 % масс.

В ходе проведенных исследований было показано, что наиболее эффективным методом синтеза матричных материалов на основе производных 9,10-дифенилантрацена (рисунок 10) является реакция 9,10-дибромантрацена с соответствующими арилбороновыми кислотами (реакция Судзуки).

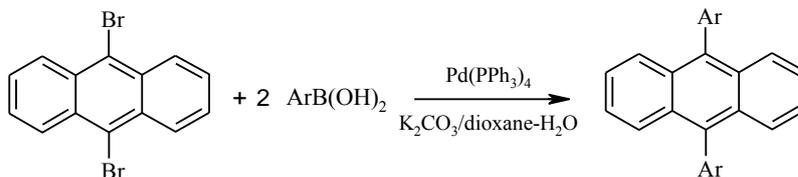


Рис.10. Схема реакции 9,10-дибромантрацена с арилбороновыми кислотами.

Этим методом с выходом от 47,2 до 93,3 % были синтезированы 8 различных производных 9,10-дифенилантрацена и изучены их люминесцентные свойства. Характерной особенностью полученных материалов является наличие сдвига полосы люминесценции в коротковолновую область на величину около 15 нм по сравнению с 9,10-дифенилантраценом, независимо от электронной природы заместителя. Финишную очистку синтезированных соединений проводили методом вакуумной сублимации. В результате проведенных исследований было показано, что наиболее эффективным материалом для формирования матричного слоя в разрабатываемой флуоресцентной ОСИД-структуре является 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацен (ФДНА).

В качестве материала для формирования эмиссионного слоя синего цвета свечения был использован 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил]

стильбен (ДТАСС), который был синтезирован по известной методике из 4-(N,N-ди-(4-толил)амино)бензальдегида и 1,4-бис-(диэтоксифосфинилметил)бензола в тетрагидрофуране. После сублимационной очистки в вакууме технологический выход целевого продукта составил 55,4 % от теоретического, а содержание основного вещества – более 99,99 % масс.

Получение цветного изображения невозможно без наличия эмиттеров красного цвета свечения, в качестве которого был предложен новый электролюминесцентный материал N,N,N',N'-тетракис-(4-метилфенил)-4,11-дифенилрubiцен-7,14-диамин (ТДРД).

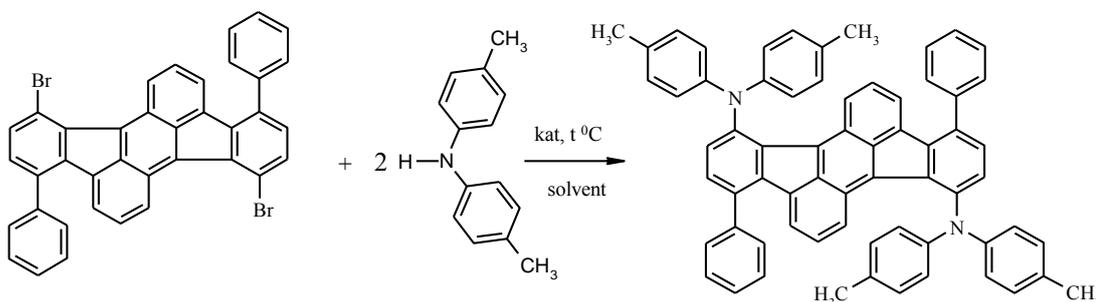


Рис. 11. Реакция получения N,N,N',N'-тетракис-(4-метилфенил)-4,11-дифенилрubiцен-7,14-диамина.

Синтез этого соединения был осуществлен по реакции Бухвальда-Хартвига из соответствующего бромпроизводного дифенилрubiцена и дитолиламина в присутствии трет.-бутилата натрия, три-трет.-бутилфосфина и ацетата палладия (II) в среде аргона (рисунок 11). Выход целевого продукта после очистки составил 51,2 % от теоретического.

В состав комплекта органических электролюминесцентных материалов для производства флуоресцентных ОСИД-устройств вошли четыре синтезированных соединения, различного функционального назначения (рисунок 12) с содержанием основного вещества менее 99,97 % масс.



а)



б)

Рис. 12. Фотолуминесценция растворов материалов, входящих в комплект органических электролюминофоров (а), общий вид комплекта в упаковке (б).

Для организации соответствующего производства была разработана конструкторская и технологическая документация (КД и ТД), соответствующие технические условия (ТУ266290-001-11473569-2014) и создан производственный участок (ОАО «ЦНИИ «Циклон» г. Москва). Из опытной партии материалов были изготовлены опытные образцы флуоресцентных ОСИД-устройств и проведены их испытания (рисунок 13).

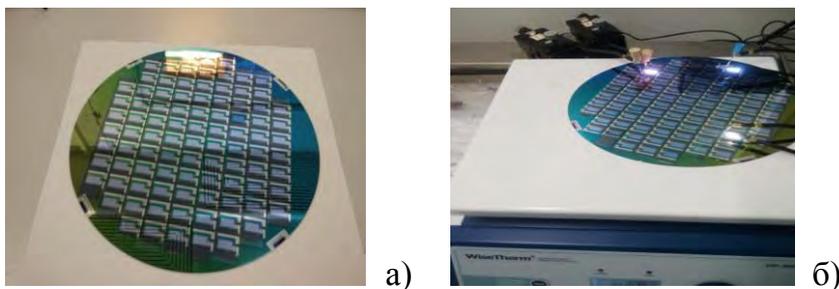


Рис.13. Кремниевая пластина с изготовленными из синтезированных материалов флуоресцентными ОСИД-устройствами (а) и их тестирование (б).

Строение и состав всех синтезированных в диссертационной работе материалов был подтвержден методами ЯМР-спектроскопии, термического элементного анализа, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и жидкостной хромато-масс-спектрометрии.

В шестом разделе диссертации рассмотрены вопросы использования синтезированных электролюминесцентных материалов в конструкции и производстве отечественных серийных органических активно-матричных микродисплеев серии МДО 01ПЦ и МДО 01МБ в рамках программы импортозамещения (рисунок 14).

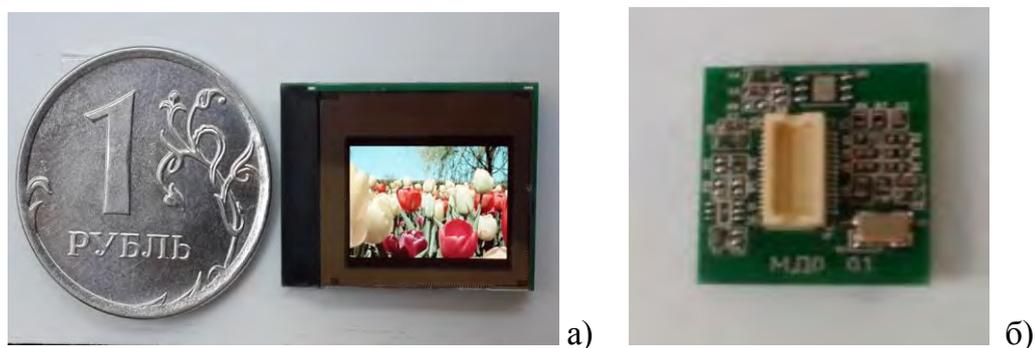


Рис. 14. Внешний вид полноцветного микродисплея МДО 01 ПЦ с лицевой (а) и оборотной (б) стороны.

В результате проведенных исследований синтезированные материалы были адаптированы к процессу формирования пиксельной области полноцветного

микродисплея МДО 01ПЦ. В ходе проведенных испытаний были получены зависимости спектра электролюминесценции и яркости свечения ОСИД от напряжения питания, которые показали, что изготовленные образцы микродисплеев полностью соответствуют техническим требованиям.

В седьмом разделе диссертации приведены сведения об использованных в работе материалах, а также методики синтеза, очистки и аналитических исследований.

В Приложении представлены акты о практическом использовании результатов диссертационной работы, первичные экспериментальные данные по технологическим и аналитическим исследованиям, а также список публикаций в научных изданиях с основными результатами диссертации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В ходе выполнения исследования определены количественные критерии для оценки содержания примесей в электролюминесцентных соединениях, используемых в производстве ОСИД. Разработан комплект оригинальных методик анализа определения неорганических и органических примесей методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) и оптической люминесцентной микроскопии (OLM). Изготовлена оригинальная конструкция кюветы, позволяющая регистрировать спектры люминесценции порошков органических электролюминесцентных материалов с высокой воспроизводимостью. На конструкцию кюветы и метод измерения получен патент РФ № 154433 от 28.10 2014 г. Комплект методик внедрен в производственный процесс в ОАО «ЦНИИ «Циклон» и АО «ВНИИХТ».
2. Изучены условия синтеза и разработана технология получения электролюминесцентных материалов для производства ОСИД на основе 8-оксихинолятов лития, алюминия, галлия и индия с чистотой по неорганическим примесям не менее 99,95 % масс. Показана принципиальная возможность использования синтезированных образцов координационных соединений металлов I-III групп для изготовления гибридных структур на основе боратных матриц, которые существенно расширяют возможности светоизлучающих материалов.
3. Установлены закономерности полиморфных переходов для высокочистых порошков комплексов 8-оксихинолина с алюминием, галлием и индием при изменении температуры от комнатной до температуры плавления каждого индивидуального соединения. По результатам комплексного анализа построена обобщенная картина, согласно которой наблюдается единая последовательность полиморфных переходов $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \varepsilon$ для всех

изученных соединений. Определены характеристические температуры переходов, люминесцентные и вибронные свойства изученных полиморфных модификаций.

4. Изучены закономерности синтеза и разработана технология получения координационных соединений европия и самария с ароматическими β -дикетонами и производными 1,10-фенантролина для использования в ОСИД-технологии. Проведены технологические расчеты, разработана конструкторская и технологическая документация (КД и ТД) и создана опытная установка синтеза и организован выпуск экспериментальной и опытной партий 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ) и 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ). Исследована динамика распределения примесей в целевых продуктах на отдельных стадиях и проведена оптимизация технологического процесса. Предложен метод очистки координационных соединений европия двойной перекристаллизацией из смеси этилового спирта и этилацетата с последующей термообработкой в вакууме, позволивший в 4,5 раза увеличить выход кондиционной продукции.

5. Исследована стабильность синтезированных 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ) и 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ) в условиях воздействия различных факторов окружающей среды. Отмечено негативное влияние окислительной атмосферы и УФ-излучения на деградиационную устойчивость синтезированных комплексов европия. По результатам исследования выданы рекомендации по условиям хранения и использования этих соединений.

6. Проведено исследование поверхностных свойств порошков полученных координационных соединений, определены параметры удельной поверхности и распределения пор по размерам. Обнаружено аномальное поведение образцов 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ), которые проявили эффект удерживания азота в момент его десорбции с поверхности порошка.

7. Проведены исследования условий синтеза координационных соединений иридия и выявлена их зависимость от структуры лиганда. Отмечен экстремальный характер воздействия микроволнового излучения на выход промежуточного и конечного продуктов реакции. При использовании безводного хлорида иридия в условиях микроволнового инициирования получена смесь *mer*- и *fac*-изомеров три-(2-фенилпиридината) иридия без выделения промежуточного продукта.

8. Разработаны методики, изучены свойства и осуществлен выпуск эмиссионных и вспомогательных соединений комплекта материалов для

производства флуоресцентных ОСИД-структур в количестве 100 комплектов. Проведены их успешные испытания.

9. По результатам исследований на все синтезированные материалы была разработана конструкторская и технологическая документация (КД и ТД) с литерой «О1» и организованы опытные производства в АО «ВНИИХТ» и ОАО «ЦНИИ «Циклон». Осуществлен выпуск экспериментальных и опытных партий органических эмиссионных материалов. Изготовлены и прошли испытания тестовые ОСИД-структуры, для которых определены светотехнические характеристики. Применение $\delta\text{-Alq}_3$ позволило получить структуры с улучшенными светотехническими характеристиками.

10. В ходе выполнения диссертационного исследования синтезировано 12 новых эмиссионных соединений и изучены их свойства, а также разработан новый способ получения координационных соединений европия (патент РФ № 2584208С1). Полученные результаты использованы для организации производства электролюминесцентных материалов различного назначения, а синтезированные органические электролюминофоры для изготовления отечественной микродисплейной техники МДО 01ПЦ и МДО 01МБ в рамках программы импортозамещения.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. Чередниченко А.Г., Зиновьев А.Ю., Дмитриев А.В., Аветисов И.Х. Электролюминесцентные структуры на органических люминофорах // Успехи в химии и химической технологии. 2007. Т. XVII, № 11. С. 43-47.
2. Чередниченко А.Г., Зиновьев А.Ю., Аветисов И.Х., Хомяков А.В. Синтез и свойства бис-(2-(2-гидроксифенил) бензотиазолята цинка (II) // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. XXIV, № 9. С. 97-100.
3. Чередниченко А.Г., Зиновьев А.Ю., Аветисов И.Х., Хомяков А.В. Синтез и очистка три-(8-оксихинолята) алюминия для органических электролюминесцентных структур // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. XXIV, № 9. С. 105-110.
4. Белозерова О.А., Аветисов Р.И., Аккузина А.А., Чередниченко А.Г. Синтез и исследование свойств 8-оксихинолятов циркония и металлов III подгруппы – материалов для органических электролюминесцентных структур // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. XXV, № 8. С. 80-83.
5. Аветисов Р.И., Чередниченко А.Г., Кривошапкина Я.В., Майоров И.С. Синтез и исследование свойств 8-оксихинолятов металлов I и II подгрупп – материалов для органических электролюминесцентных структур // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. XXV, № 8. С. 76-79.

6. Хомяков А.В., Чередниченко А.Г., Аветисов И.Х. Синтез и свойства (1,10-фенантролин)-три-(бензоилфенилацетоната) европия (III) // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. XXV, № 8. С. 87-89.
7. Смирнов Ю.В., Чередниченко А.Г., Тедорадзе М.Г., Ревина А.А. Физико-химические свойства гибридных композитов на основе наночастиц кремнезема и серебра в присутствии различных люминофоров // Нанотехнологии: Наука и производство. 2011. № 6. С. 7-9.
8. Аветисов Р.И., Мушкало О.А., Хомяков А.В., Петрова О.Б., Аветисов И.Х., Чередниченко А.Г. Гибридные материалы на основе органического люминофора в боратной стеклянной матрице // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. XXVI, №10. С. 128-131.
9. Аветисов Р.И., Гордеев Д.В., Аветисов И.Х., Чередниченко А.Г. Сублимационная очистка три-(8-оксихинолята) алюминия для технологии электролюминесцентных структур // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. XXVI, № 10. С. 123 – 127.
10. Аветисов Р.И., Белозерова О.А., Чередниченко А.Г. Органические люминофоры на основе фенантролиновых комплексов 8-оксихинолятов РЗМ // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. XXVI, № 10. С. 132 – 135.
11. Аветисов Р.И., Петрова О.Б., Аккузина А.А., Хомяков А.В., Сайфутяров Р.Р., Чередниченко А.Г., Сагалова Т.Б., Макаров Н.А., Аветисов И.Х. Новые гибридные материалы для органических светоизлучающих диодных устройств. // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. 2013. № 3. С. 20-23.
12. Белозерова О.А., Чередниченко А.Г. Синтез и люминесцентные свойства фенантролиновых комплексов самария (Sm^{3+}) с дибензоилметаном // Успехи в химии и химической технологии. 2013.Т. XXVII, № 7. С. 121 – 125.
13. Петрова О.Б., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х., Мушкало О.А., Хомяков А.В., Чередниченко А.Г. Гибридные материалы на основе органических люминофоров в неорганической стеклянной матрице // Оптика и спектроскопия. 2013. № 6. С. 973-976.
14. Старикова А.И., Белозерова О.А., Аветисов И.Х., Чередниченко А.Г. Синтез и люминесцентные свойства комплексов европия (III) с 1,10-фенантролином и замещенными алифатическими β -дикетонами // Успехи в химии и химической технологии. 2013.Т. XXVII, № 7. С. 125-128.
15. Avetisov R., Petrova O., Khomyakov A., Mushkalo O., Akkuzina A., Cherednichenko A., Avetisov I. Organic luminophor metal complex in inorganic glass matrix — A new hybrid material // Journal of Crystal Growth. 2014. V. 401. P. 449-452.

16. Avetisov R. I., Petrova O. B., Akkuzina A. A., Khomyakov A. V., Saifutyarov R. R., Cherednichenko A. G., Sagalova T. B., Makarov N. A., and Avetisov I. Kh. New Hybrid Materials for Organic LightEmitting Diode Devices // Russian Microelectronics. 2014. Vol. 43, № 8. P. 526–530.
17. Поленкова А.А., Чередниченко А.Г. Синтез и люминесцентные свойства комплексов лития с замещенными 8-оксихинолинами // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII, № 6. С. 22 – 24.
18. Аветисов Р.И., Аккузина А.А., Чередниченко А.Г., Хомяков А.В., Аветисов И.Х. Полиморфизм три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия // ДАН. 2014. Т.454, № 2. С.178-180.
19. Баюшева В.В., Белозерова О.А., Чередниченко А.Г. Синтез и люминесцентные свойства комплексов редкоземельных металлов (РЗМ) с замещенным 1,10-фенантролином и β -дикетонами. // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII, № 6. С. 16 – 18.
20. Petrova O. B., Avetisov R. I., Avetisov I. Kh., Mushkalo O.A., Khomyakov A. V., and Cherednichenko A. G. Hybrid Materials Based on Organic Luminophores in Inorganic Glass Matrix // Optics and Spectroscopy. 2014. V. 114, № 6. P. 886–889.
21. Avetisov R.I., Akkuzina A.A., Cherednichenko A.G., Khomyakov A.V., and Avetisov I. Ch. Polymorphism of tris-(8-hydroxyquinoline) Aluminium, Gallium, and Indium // Doklady Chemistry. 2014. V.454. P. 6-8.
22. Медведева А.Ю., Чередниченко А.Г., Усов Н.Н. Светодиодные структуры на основе флуоресцентных органических люминофоров зеленого цвета свечения // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. XXIX, № 3. С. 98 – 99.
23. Красильников С.В., Чередниченко А.Г. Исследование тепло-физических характеристик образцов N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина и N,N'-ди-(3-метилфенил)-N,N'-дифенилбензидина методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. XXIX, № 3. С. 102 – 103.
24. Баюшева В.В., Чередниченко А.Г. Синтез и свойства координационных соединений европия (III) с 4,7-дифенил-1,10-фенантролином и β -дикетонами // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. XXIX, № 3. С. 104 –106.
25. Хомяков А.В., Чередниченко А.Г.. Синтез и свойства три-(2-фенилпиридината) иридия (III) // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. XXIX, № 3. С. 107 – 109.
26. Дмитриев А.В., Чередниченко А.Г. Светоизлучающие структуры на основе органических координационных соединений самария (III) // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. XXIX, № 3. С. 110–111.

27. Белозерова О.А., Чередниченко А.Г. Изучение процесса деградации (1,10-фенантролин)-три-(8-оксихинолятов) европия (III) и самария (III) // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. XXIX, № 3. С. 100–102.
28. Аветисов Р.И., Чередниченко А.Г., Хомяков А.В., Аветисов И.Х. Применение оптической микроскопии для анализа качества порошков органических электролюминофоров в ОСИД-технологии // Вестник технол. универ. 2015. Т.18, № 10. С. 124-127.
29. Чередниченко А.Г. Синтез и свойства координационных соединений европия (III) для технологии органических светоизлучающих устройств // Вестник технол. универ. 2015. Т.18, № 10. С.15-17.
30. Р.И.Аветисов, А.Г.Чередниченко, А.В.Хомяков, И.Х.Аветисов. Методика измерения спектров фотолуминесценции порошков органических электролюминофоров // Вестник технол. универ. 2015. Т.18, № 10. С.47-49.
31. Чередниченко А.Г., Аветисов Р.И., Аккузина А.А., Аветисов И.Х. Исследование процессов синтеза и очистки три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия для технологии органических светоизлучающих устройств // Вестник технол. универ. 2015. Т.18, № 10. С.52-55.
32. Чередниченко А.Г. Методы очистки 8-оксихинолина для технологии органических электролюминофоров // Вестник технол. универ. 2015. Т.18, № 10. С.60-63.
33. Чередниченко А.Г. Способ очистки разнолигандных координационных соединений европия на основе 1,10-фенантролина для использования в ОСИД-технологии // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2015. Т.58, № 12. С.29-31.
34. Чередниченко А.Г., Аветисов Р.И., Аккузина А.А., Аветисов И.Х. Использование масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для анализа распределения неорганических примесей в процессе синтеза и очистки три-(8-оксихинолята) алюминия // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2015 Т.58, № 10. С.63-66.
35. Чередниченко А.Г. Исследование устойчивости (1,10-фенантролин)-три-(бензоилфенилацетоната) европия (III) и (1,10-фенантролин)-три-(теноилтрифторацетоната) европия (III) в различных условиях // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2015. Т.58, № 11. С.66-68.
36. Чередниченко А.Г. Синтез и свойства электролюминофоров на основе координационных соединений РЗМ с органическими лигандами // Сборник «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ-2015». М.: АО «ГИНЦВЕТМЕТ», 2015. С.179-184.

37. Чередниченко А.Г., Кочурихин В.Е., Аветисов И.Х. Исследование свойств порошков 1,10-фенантролин-три-(2-теноилтрифторацетоната) европия (III) // Вестник технол. универ. 2016. Т.19, № 5. С.25-28.
38. Чередниченко А.Г. Применение координационных соединений лития в ОСИД-технологии // Вестник технол. универ. 2016. Т.19, № 5. С.32-34.
39. Чередниченко А.Г. Синтез и практическое использование N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина в технологии органических светоизлучающих устройств // Вестник технол. универ. 2016. Т.19, № 5. С.78-81.
40. Чередниченко А.Г., Балановский Н.В. Разработка технологии синтеза координационных соединений европия с 1,10-фенантролином и ароматическими дикетонами // Вестник технол. универ. 2016. Т.19, № 5. С.86-89.
41. Чередниченко А.Г. Синтез и свойства материалов флуоресцентных матриц для органических светоизлучающих структур // Вестник технол. универ. 2016. Т.19, № 11. С.111-113.
42. Усов Н.Н., Грачёв О.А., Кондрацкий Б.А., Котовский О.А., Новичков А.А., Нуриев А.В., Чередниченко А.Г. Микродисплеи на основе органических светодиодов МД01 // Современная электроника. 2016. №1. С.34-37.
43. Зиновьев А.Ю., Чередниченко А.Г., Аветисов И.Х. Технология органических электролюминесцентных устройств. Теоретические основы и материалы: Учебное пособие. М.: РХТУ им.Д.И.Менделеева, 2010. 62 с.
44. Зиновьев А.Ю., Аветисов И.Х., Чередниченко А.Г. Технология органических электролюминесцентных устройств. Гетероструктуры: Учебное пособие. М.: РХТУ им.Д.И.Менделеева, 2011. 63 с.
45. Аветисов И.Х., Зиновьев А.Ю., Чередниченко А.Г., Аветисов Р.И. Технология органических электролюминесцентных устройств. Технологические процессы: Учебное пособие. М.: РХТУ им.Д.И.Менделеева, 2012. 63 с.
46. Пат. РФ № 2544047. Способ определения микровключений примесей в порошковых органических люминофорах. И.Х.Аветисов, А.В.Хомяков, Р.И.Аветисов, А.Г.Чередниченко. Подан: 07.10.2013 г. Опубликовано: 10.03.2015 г.
47. Пат. РФ № 154433. Кювета. И.Х.Аветисов, А.В.Хомяков, А.Ю. Зиновьев, А.Г.Чередниченко, Р.И.Аветисов. Подан: 28.10.2014 г. Опубликовано: 30.07.2015 г.
48. Пат. РФ № 2584208 С1. Способ получения электролюминесцентного материала 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия для использования в производстве органических светоизлучающих диодов (ОСИД)

и структур на их основе. А.Г.Чердниченко, Н.Н.Усов, И.Х.Аветисов, Б.А.Кондрацкий, О.А.Грачев, О.Г.Котовский. Подан: 17.11.2014 г. Опубликовано: 20.05.2016 г.

49. А.Г.Чердниченко, Е.А.Тюпина, В.А.Чердниченко, Г.В.Воробьев. Расчет оборудования и технических параметров синтеза дибром- и дийодзамещенных тетраметилквинквифенилов // IV Научно-техническая конференция «Научно-инновационное сотрудничество», Сб.науч.трудов, М., МИФИ, 2005, ч.2, С.54.

50. А.Г.Чердниченко, В.А.Чердниченко. Синтез 4,4-дийодтерфенила, полупродукта для производства пластмассовых сцинтилляторов // Международная студенческая научная конференция «Полярное сияние 2006». Сб. тезисов докладов, Санкт-Петербург, 30 января – 4 февраля 2006, С.260-261.

51. А.Г.Чердниченко, И.Х.Аветисов, В.А.Чердниченко, Р.И.Аветисов. Органические электролюминесцентные панели – элемент системы информационной безопасности на предприятиях атомной промышленности // Международная студенческая научная конференция «Полярное сияние 2006». Сб. тезисов докладов, Санкт-Петербург, 30 января – 4 февраля 2006, С.292.

52. Р.И.Аветисов, А.Г.Чердниченко, И.Х.Аветисов. Электролюминесцентные структуры для оценки эффективности органических люминофоров // III Международная конференция по нанотехнологии и наноматериалам. Тез докладов, М., 2012, С. 155.

53. О.А.Белозерова, И.Х.Аветисов, А.Г.Чердниченко. Синтез и свойства электролюминофоров на основе металлокомплексных органических соединений цинка (II) // III Всероссийская конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Сб.материалов. М., ИМЕТ РАН, 29 мая-1 июня 2012 г., С. 65-66.

54. О.Б. Петрова, Р.И. Аветисов, И.Х. Аветисов, О.А. Мушкало, А.В. Хомяков, А.Г. Чердниченко. Гибридный материал на основе боратного стекла, содержащего органический люминофор Alq_3 // Тезисы докладов Конференции стран СНГ по росту кристаллов (РК СНГ-2012), Харьков, 1-5 октября 2012 г., С. 193.

55. О.Б. Петрова, Р.И. Аветисов, И.Х. Аветисов, О.А. Мушкало, А.В. Хомяков, А.Г. Чердниченко. Гибридные материалы на основе органических люминофоров в неорганической стеклянной матрице // Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Сборник трудов 11-й Всероссийской с международным участием конференции-школы, 2-5 октября 2012 г. Саранск, С. 50.

56. Аветисов Р.И., Петрова О.Б., Чердниченко А.Г., Хомяков А.В., Мушкало О.А., Аветисов И.Х. Органические металлокомплексы в неорганической стеклянной матрице - перспективные гибридные люминофоры //

Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы. Материалы Всероссийской молодежной конференции, посвященной 80-летию Московского государственного открытого университета им. В.С.Черномырдина, М.: 2012, С. 8 – 9.

57. Гордеев Д.В., Чередниченко А.Г., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х. Сублимационная очистка три-(8-оксихинолята) алюминия для технологии электролюминесцентных структур // Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы. Материалы Всероссийской молодежной конференции, посвященной 80-летию Московского государственного открытого университета им. В.С.Черномырдина, М.: 2012, С. 29 – 31.

58. Чередниченко А.Г., Балановский В.Н., Аветисов И.Х., Ободовский А.С., Мятковская О.Н. Разработка технологии синтеза органических электролюминофоров на основе соединений европия (III) // Тезисы докладов Международной конференции «Редкоземельные элементы: Геология, химия, производство и применение» REE 2012. Москва, 29-31 октября 2012, С. 71.

59. Аветисов Р.И., Чередниченко А.Г., Аветисов И.Х. Электролюминесцентные структуры для оценки эффективности органических люминофоров // Нанотехнологии и наноматериалы. Материалы III Международной научно-технической конференции. Москва. 1-3 ноября 2012, С. 217 – 219.

60. O.V. Petrova, R.I. Avetisov, O.A. Mushkalo, A.G. Cherednichenko, A.V. Khomykov, I.C. Avetissov. Organic luminophor metal complex in inorganic glass matrix - a new hybrid material // Book of Abstracts 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy 11-17 August 2013, Warsaw, Poland. P.233-234.

61. Р.И. Аветисов, О.Б. Петрова, А.А. Аккузина, А.В. Хомяков, Р.Р. Сайфутяров, А.Г. Чередниченко, Т.Б. Сагалова, Н.А. Макаров, И.Х. Аветисов Новые гибридные материалы для органических светоизлучающих диодных устройств // «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности» Тезисы докладов V Международной конференции Российского химического общества имени Д. И. Менделеева. Москва, 29-30 октября 2013, С. 44-46.

62. В.Н.Балановский, А.С.Ободовский, А.Г.Чередниченко. Разработка технологии синтеза координационных соединений европия (III) с органическими лигандами // Сб.материалов Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ-2015» Москва, ОАО ГИНЦВЕТМЕТ, 25 июня 2015, С. 107-112.

63. Э.А.Ахметшин, А.Г.Чередниченко. Применение органических красителей и люминофоров для модификации окраски природного минерального сырья // XII Международная научно-практическая конференция «Новые идеи в науках о Земле» М., МГРИ-РГГРУ, 8-10 апреля 2015г., С. 326-328.

Заказ №

Объем 2,0 п.л.

Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева