



На правах рукописи

АККУЗИНА АЛИНА АЛЕКСАНДРОВНА

**ВЫСОКОЧИСТЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ 8-ОКСИХИНОЛИНА С МЕТАЛЛАМИ
S- И P-ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДНЫХ СТРУКТУР**

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019 год

Работа выполнена на кафедре химии и технологии кристаллов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Аветисов Игорь Христофорович,
заведующий кафедрой химии и технологии
кристаллов, РХТУ им. Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Зломанов Владимир Павлович,
профессор кафедры неорганической химии
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

доктор физико-математических наук
Белогорохов Иван Александрович,
ведущий научный сотрудник
лаборатории фталоцианинов и их аналогов
Института физиологически активных веществ
Российской академии наук

Ведущая организация **Акционерное общество
«Научно-исследовательский институт мате-
риаловедения им. А. Ю. Малнина»**

Защита состоится «01» апреля 2019 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева (<http://diss.muctr.ru/author/240/>). Автореферат диссертации размещен на официальном сайте РХТУ им. Д. И. Менделеева и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.12

Макаров Н. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Твердотельные полупроводники на основе неорганических материалов совершили настоящий прорыв в электронике в середине прошлого века. Были разработаны технологии высокочистых материалов с содержанием основного вещества вплоть до 99,99999 мас. % и на их основе созданы полупроводниковые приборы с рекордными характеристиками. Однако лимитированное количество неорганических полупроводников стало тормозящим фактором в развитии электроники. Начало нынешнего столетия ознаменовалось новой эрой в полупроводниковом материаловедении: конкуренцию неорганическим полупроводникам составили органические материалы, которые с самого начала несли в себе элементы молекулярной электроники и нанотехнологии.

Открытие эффективной электролюминесценции металлорганических координационных соединений (МКС) и изобретение структуры базового органического светоизлучающего диода (ОСИД – OLED – organic light emitting diode) в конце 1980-х годов привело к формированию одного из активно развивающихся направлений использования органических полупроводников – технологии органических светоизлучающих диодов (OLED-технологии).

В последние годы темп развития OLED-технологии замедлился: найдены эффективные эмиссионные материалы красного, зеленого, синего, белого цветов свечения; ограничен круг материалов для дырочного и электронного транспортных слоев; установлены наиболее эффективные матричные материалы для формирования легированных эмиссионных слоев. Однако существует ряд как технологических, так и фундаментальных проблем, решение которых должно привести к значительному повышению эффективности OLED-устройств. Прежде всего речь идет об увеличении стабильности как структур в целом, так и составляющих их материалов, и контроле над процессами переноса носителей зарядов, которые в свою очередь определяются природой материалов (химическим строением) и дефектной структурой на уровне отдельных атомов кристаллической решетки.

Согласно законам химической термодинамики для высокочистых кристаллических фаз сложного химического состава при температурах выше 0 К в результате колебаний атомов в узлах кристаллической решетки термодинамически неизбежно образование равновесных «точечных» дефектов на основе собственных компонентов – дефектов нестехиометрии. По мере повышения чистоты полупроводниковых материалов, начиная с веществ с суммарной концентрацией примесей менее 10^{-3} мас. %, структурно-чувствительные свойства материалов стали в большей мере зависеть от концентраций дефектов нестехиометрии, чем от концентраций легирующих примесей.

Именно такая ситуация к настоящему времени складывается в технологии органических полупроводников.

Создание научно обоснованных технологий высокочистых кристаллических МКС с заданной дефектной структурой на уровне дефектов нестехиометрии требует информации фундаментального характера в виде p_i-T-x диаграмм. Однако до момента постановки настоящей работы не было попыток построить такие диаграммы для МКС, так как считалось, что эти фазы являются молекулярными кристаллами строго фиксированного состава. Построение таких диаграмм следует начинать с исследования p_i-T фазовых диаграмм МКС, так как получение информации о составе сосуществующих фаз на p_i-T-x диаграммах сопряжено с дополнительными трудностями, для преодоления которых в первую очередь нужны надежные данные о p_i-T фазовых диаграммах. Именно поэтому получение информации о p_i-T фазовых диаграммах МКС явилось одной из основных задач настоящей работы.

Актуальность исследований в области получения информации фундаментального характера об условиях синтеза полупроводниковых металлокомплексных соединений, составляющих основную часть диссертационной работы, подтверждается тем, что исследования, выполненные в рамках диссертационной работы, были поддержаны: грантом РФФИ №16-32-00763 «Фундаментальные исследования кристаллов высокочистых координационных соединений 8-оксихинолина с металлами s -, p - и d -элементов в качестве функциональных материалов для органических полупроводниковых структур» (2016 – 2017 гг.); стипендией Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам «Фундаментальные исследования фаз металлорганических координационных соединений в виде непрерывного ряда составов с переменным соотношением «лиганд-координационный атом» в качестве перспективных органических полупроводниковых материалов», СП-2635.2018.1 (2018 – 2020 гг.); результаты исследований были включены в отчетные материалы по темам: «Фундаментальные исследования в области высокоэффективных светоизлучающих структур на основе органических металлокомплексов платиновой группы и гибридных органо-неорганических материалов», грант № 14-13-01074 РФФИ с продлением (2014 – 2018 гг.); «Исследование спектрально-люминесцентных и полупроводниковых свойств фаз металлорганических координационных соединений с контролируемой дефектностью на уровне кристаллической решетки», грант № 16-32-60035 РФФИ (2016 – 2018 гг.); «Разработка технологий высокочистых веществ для компонентной базы фотоники и СВЧ электроники: металлический галлий и оксид вольфрама (VI)», соглашение о предоставлении субсидий в форме гранта Министерством науки и высшего образования РФ № 075-02-2018-185 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57418X0186) (2018 – 2020 гг.).

Цель диссертационной работы состояла в получении фундаментальной информации об условиях синтеза полупроводниковых координационных соединений 8-оксихинолина и оценке перспектив использования их в качестве функциональных материалов в органических светоизлучающих устройствах – OLED.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**.

- Определены условия получения однофазных, с учетом полиморфных модификаций, высокочистых координационных соединений 8-оксихинолина с *s*- и *p*-элементами.
- Разработана методика анализа спектрально-люминесцентных характеристик порошковых препаратов в широком интервале температур при контролируемой парогазовой атмосфере.
- Исследованы фазовые диаграммы «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для высокочистого три-(8-оксихинолята) галлия.
- Изготовлены лабораторные образцы многослойных OLED-структур на основе различных препаратов три-(8-оксихинолята) алюминия и галлия с контролируемой дефектной структурой.

Научная новизна результатов, полученных в диссертационной работе.

- Установлены как минимум две полиморфные модификации высокочистого порошкового препарата 8-оксихинолята лития.
- Экспериментально построена фазовая диаграмма «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для высокочистого три-(8-оксихинолята) галлия. На диаграмме определены области существования (гомогенности) различных полиморфных модификаций.
- Экспериментально доказано, что в пределах области гомогенности определенной полиморфной модификации МКС возможно контролируемое управление структурно-чувствительными характеристиками кристаллической фазы путем изменения условий синтеза.

Практическая значимость работы

- Получены данные справочного характера о зависимости насыщенного давления пара 8-оксихинолина от температуры в интервале температур 386 – 482 К.
- Разработана методика анализа спектрально-люминесцентных характеристик координационных соединений на основе металлов и симметричных лигандов при температурах от комнатной до максимальной температуры плавления препарата при контролируемой парогазовой атмосфере, которая позволяет исследовать p_i - T диаграммы МКС с симметричными лигандами.
- Доказано, что управление дефектной структурой три-(8-оксихинолятов) алюминия

и галлия на уровне атомарных точечных дефектов позволяет варьировать химическую активность кристаллических препаратов и изменять функциональные характеристики изготавливаемых на их основе OLED-структур.

Надежность и достоверность результатов исследования основана на статистической значимости, внутренней согласованности, воспроизводимости экспериментальных данных, полученных с помощью взаимодополняющих современных инструментальных методов исследования: люминесцентная и оптическая спектроскопия, порошковая рентгеновская дифрактометрия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, сканирующая электронная и оптическая микроскопия, – а также применением при обработке и интерпретации полученных данных подходов, принятых в современной мировой научной практике.

Личный вклад автора

В диссертации изложены результаты работ, выполненных автором в течение 5 лет. Личный вклад в диссертационную работу заключается в участии в постановке задач исследований, в проведении всех стадий экспериментов, в обсуждении и обработке результатов и формулировании основных выводов. Анализ и обобщение результатов по рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии и примесному анализу методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой выполнены в соавторстве.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались на: 12-ой, 13-ой и 14-ой Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (1–4 октября 2013 г., 7–10 октября 2014 г. и 29 сентября – 2 октября 2015 г., Саранск); X, XI, XII и XIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ – 2014», «МКХТ – 2015», «МКХТ – 2016» и «МКХТ – 2017» (27–30 октября 2014 г., 24–27 ноября 2015 г., 17–20 октября 2016 г. и 16–20 октября 2017 г., Москва); Международной конференции Российского химического общества имени Д. И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов» (23 октября 2014 г., Москва); XV Всероссийской конференции и VIII Школы молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (26–29 мая 2015 г., Нижний Новгород); 16-й и 17-я международной конференции «Оптика лазеров – 2015» и «Оптика лазеров – 2016» (30 июня–4 июля 2014г. и 27 июня–1 июля 2016 г., Санкт-Петербург); XX и XXI всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (14–19 сентября 2014 г. и 18–24 сентября 2016 г., Краснодар); European Materials Research Society «2015 E-MRS Spring Meeting» (1-5 May, 2015, Lille, France), «2016 E-MRS Spring Meeting» (2- 6 May, 2016, Lille, France), «2017 E-MRS Spring Meeting» (22–26 May, 2017,

Strasbourg, France); 5th European Conference on Crystal Growth «ECCG5» (9-11 September, 2015, Bologna, Italy); Всероссийской молодежной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов» (26–27 ноября 2015 г., Москва); IX Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», (29 мая–3 июня 2017 г., Нальчик); XIV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», (24–30 сентября 2017 г., Туапсе).

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 21 работ, в том числе 8 работ – в изданиях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, состоящей из трех разделов, обсуждения результатов, итогов работы и списка литературы. Общий объем диссертации – 132 страницы, включая 80 рисунков, 18 таблиц и библиографию, содержащую 122 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность рассматриваемой проблемы, сформулированы цель и задачи работы, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, обоснованы надежность и достоверность результатов, обосновано соответствие содержания диссертации паспорту специальности 05.27.06, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе представлен обзор основных методов исследования p - T диаграмм. Изложены основные сведения об OLED-технологии: принципе работы органических светоизлучающих диодов, функциональных материалах, способах формирования многослойных наноразмерных OLED-структур. Рассмотрены металлорганические координационные соединения 8-оксихинолина с s - и p -элементами, которые в OLED-технологии используются в качестве эмиссионных, матричных и электронных транспортных функциональных материалов. В результате обзора литературных данных установлено, что сведения о температурах полиморфных переходов и их последовательности для три-(8-оксихинолята) алюминия (Alq_3) и три-(8-оксихинолята) галлия (Gaq_3) противоречивы. Целенаправленных исследований по формированию дефектов на уровне единичных атомов в кристаллических МКС в литературе не обнаружено.

Во второй главе дана характеристика используемых материалов и реактивов, описаны основные методы проведения анализов и исследований спектрально-люминесцентных характеристик порошковых препаратов и органических светоизлучающих структур.

В главе приведено детальное описание разработанной в рамках выполнения работы методики анализа $p_{8\text{-Hq}}-T$ диаграмм с помощью измерения спектрально-люминесцентных характеристик препарата на основе 8-оксихинолята металла 13-ой группы (Mq_3) в условиях контролируемой температуры и парогазовой атмосферы. Моно- и бивариантные равновесия изучали с использованием метода двух температур, где Mq_3 рассматривали как квазибинарное соединение, которое состоит из двух квазикомпонентов – координационного иона M^{3+} и 8-оксихинолят-иона (8-q^-). При градиентном нагреве системы 8-оксихинолин (8-Hq) испарялся из загруженной исходной смеси и конденсировал на конце системы с самой низкой температурой ($T_{8\text{-Hq}}$), которая определяла давление пара 8-оксихинолина ($p_{8\text{-Hq}}$) во всей системе (Рис. 1).

Методика основана на измерении фотолюминесценции (ФЛ) и спектров отражения порошковых препаратов Mq_3 при температурах в интервале от комнатной до максимальной температуры плавления Mq_3 . Отличительной особенностью методики является проведение измерений при контролируемом давлении пара 8-оксихинолина с использованием ампулы-ячейки оригинальной конструкции.

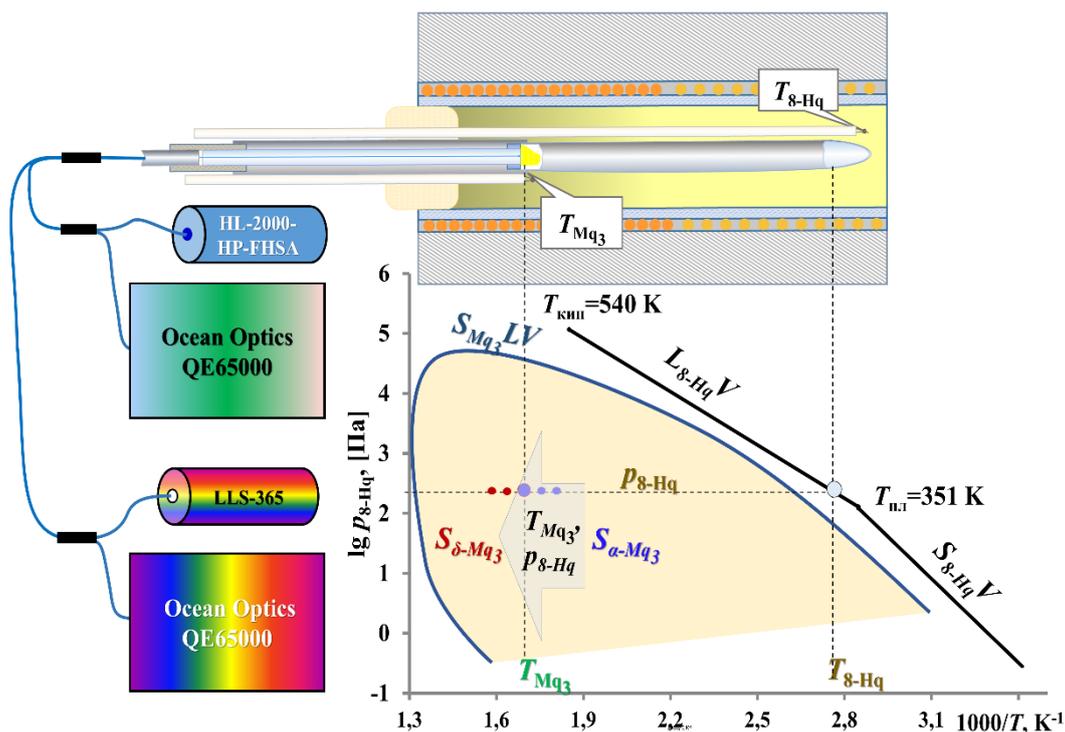


Рис. 1. Принципиальная схема методики анализа $p_{8\text{-Hq}}-T$ диаграмм с помощью измерения спектрально-люминесцентных характеристик Mq_3 в условиях контролируемой температуры (T_{Mq_3}) и парогазовой атмосферы – $p_{8\text{-Hq}}$ ($T_{8\text{-Hq}}$).

Методика позволяет исследовать спектрально-люминесцентные характеристики конденсированной фазы Mq_3 и определять точки фазовых переходов двух типов: 1) переход от i -ой полиморфной модификации к j -ой полиморфной модификации –

$S_{i-Mq3}S_{j-Mq3}V$; 2) плавление i -ой полиморфной модификации – $S_{i-Mq3}LV$. Блок-схема методики определения точки моновариантного равновесия на $p_{8-нq}-T$ диаграмме Mq_3 приведена на рис.2. Равновесие $S_{i-Mq3}S_{j-Mq3}V$ фиксировали по изменению максимума длины волны и полной ширины на полувысоте (FWHM) спектрального пика ФЛ (Рис. 3).

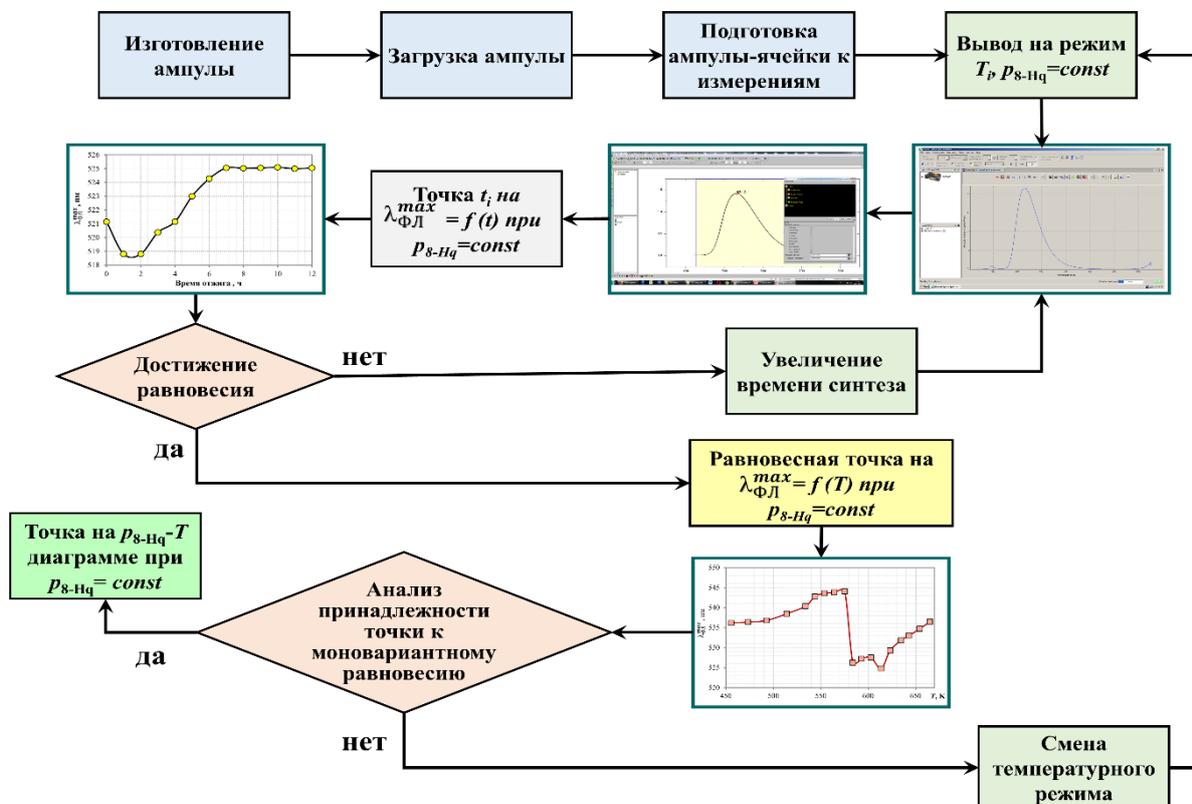


Рис. 2. Блок-схема методики определения точки моновариантного равновесия на $p_{8-нq}-T$ диаграмме Mq_3 .

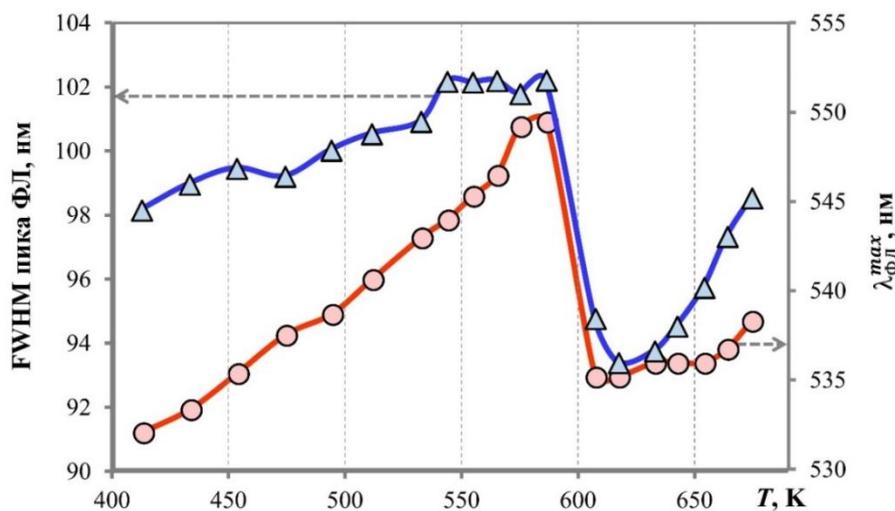


Рис. 3. Зависимость максимума длины волны ($\lambda_{ФЛ}^{max}$) и полной ширины на полувысоте (FWHM) спектрального пика ФЛ препаратов Gaq_3 от температуры отжига при фиксированном давлении пара 8-оксихинолина.

Равновесия $S_{i-Mq3}LV$ фиксировали по образованию первой капли жидкости как при повышении $p_{8-нq}$ и $T = const$, так и при повышении температуры при $p_{8-нq} = const$. Появление первых капель жидкости в гетерофазной смеси определяли по резкому излому,

наблюдаемому при максимальных температурах на кривых зависимостей ФЛ характеристик и коэффициента отражения от температуры отжига T_{Mq_3} .

Третья глава посвящена исследованию высокочистых координационных соединений на основе 8-оксихинолина и металлов s -элементов. Детально описана методика синтеза металлокомплексов 8-оксихинолина с s -элементами Mq (где $M = Li, Na, K, Rb, Cs$) и Mq_2 (где $M = Ca, Sr, Ba$) в виде порошковых кристаллических препаратов. Проведена оценка влияния различных технологических факторов на примесную и фазовую чистоту порошковых МКС. Установлено, что после стадии «мокрого» синтеза и очистки перекристаллизацией (МОС) фазовая чистота, измеренная методом люминесцентной оптической микроскопии (ЛОМ) была на 2-3 порядка хуже чистоты по неорганическим примесям, определенной методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Применение вакуумной сублимационной очистки (ВСО) позволило существенно повысить фазовую чистоту при незначительном снижении примесной чистоты (Таблица 1), в основном за счет примеси кремния. При этом фотолюминесцентные характеристики препаратов до и после ВСО оставались неизменными в пределах погрешности измерений.

Таблица 1

Характеристика кристаллических препаратов Mq и Mq_2 после стадий «мокрого» синтеза (МОС) и вакуумной сублимационной очистки (ВСО)

Mq_n	$\lambda_{ФЛ}^{max}$, нм	Координаты цветности (CIE)		Содержание основного вещества после МОС		Содержание основного вещества после ВСО	
		X	Y	мас. % (МС-ИСП)	об. % (ЛОМ)	мас. % (МС-ИСП)	об. % (ЛОМ)
Liq	446	0,1484	0,0569	99,9991	99,438	99,9983	99,995
Naq	474	0,1770	0,2842	99,9962	99,381	99,9970	99,994
Kq	469	0,1660	0,2426	99,9386	99,323	99,9599	99,988
Rbq	469	0,1767	0,2538	99,9663	98,105	99,9680	99,990
Csq	509	0,2463	0,5106	99,9974	99,257	99,9952	99,996
Caq ₂	465	0,1392	0,1071	99,9821	98,089	99,9875	99,991
Srq ₂	459	0,1413	0,0851	99,9979	99,413	99,9968	99,996
Baq ₂	459	0,1403	0,0907	99,9757	98,983	99,9812	99,992

При исследовании 8-оксихинолята лития (Liq), электролюминофора синего цвета свечения, установлено, что в интервале температур от комнатной до температуры плавления (650 К) происходит немонотонное изменение в спектрах ФЛ: при повышении температуры значение максимума длины волны ($\lambda_{ФЛ}^{max}$) сначала смещается в коротковолновую область до 477 нм, затем возрастает до величины 488 нм, далее опять смещается в коротковолновую

область до 482 нм и к точке плавления увеличивается до 493 нм (Рис. 4).

Анализ спектральных (Рис. 5) и структурных характеристик (РФА) закаленных от различной температуры препаратов Liq показал, что высокочистый кристаллический 8-оксихинолят лития в интервале температур 300 – 650 К может существовать в виде как минимум двух полиморфных модификаций.

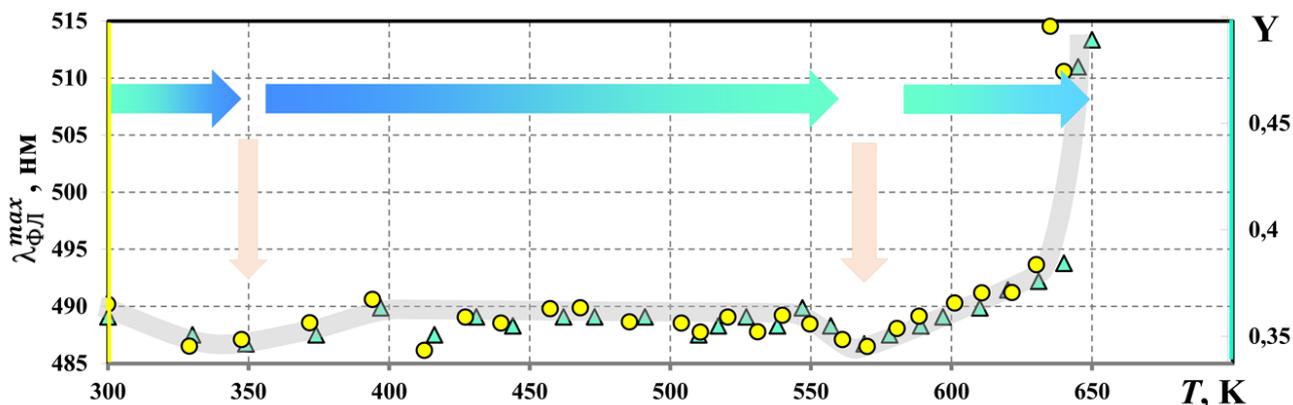


Рис. 4. Зависимость максимума длины волны фотолюминесценции $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$ (○) и изменение координаты цветности Y (▲) (по CIE), рассчитанной из спектров ФЛ, от температуры для Liq^{суб(2)} с предполагаемыми температурами полиморфных переходов.

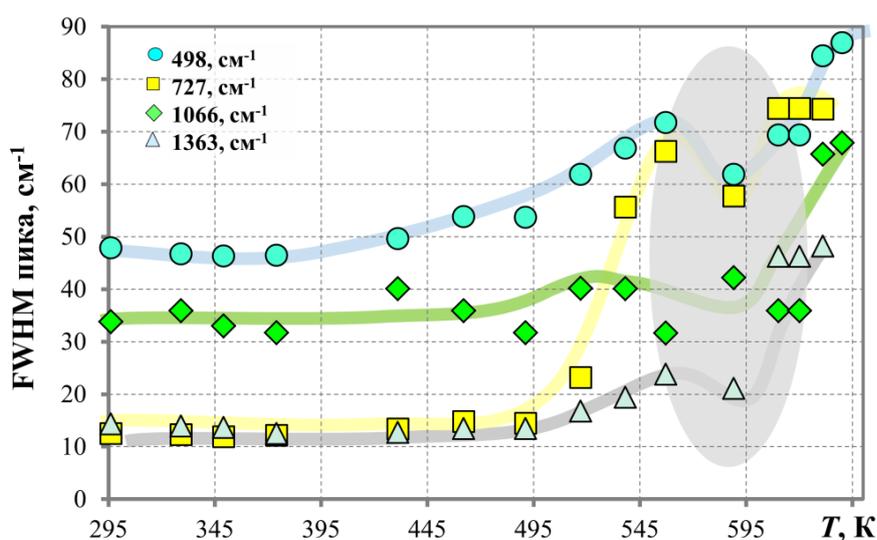


Рис. 5. Температурная зависимость полной ширины на полувысоте (FWHM) пиков спектра комбинационного рассеяния света препарата Liq^{суб(2)}, закаленного от различных температур.

Четвертая глава посвящена исследованию высокочистых координационных соединений на основе 8-оксихинолина и металлов *p*-элементов.

Экспериментально установлена зависимость давления насыщенного пара 8-оксихинолина от температуры в интервале 351 – 539 К

$$\lg p_{8\text{-Нq}}, [\text{Па}] = - (2963,5 \pm 43,1)/T + (11,3058 \pm 0,09797) \quad (1)$$

Из уравнения (1) и литературной зависимости $\lg p_{8\text{-Нq}} = f(1/T)$ о давлении пара 8-Нq в интервале 293,180 – 303,450 К были рассчитаны энтальпии испарения ($56,7 \pm 0,3$ кДж/моль), сублимации ($89,5 \pm 0,9$ кДж/моль) и плавления ($32,6 \pm 1,7$ кДж/моль) 8-оксихинолина.

Анализ изображений сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показал,

что фазовый контраст (поток электронов обратного рассеяния) для кристаллов Alq_3 , выращенных при более высоком давлении пара 8-Нq больше (яркость ниже), на что указывает более низкое среднее Z-число на поверхности кристалла или меньшая электропроводность поверхности (Рис. 6б). Это согласуется с гипотезой о наличии дефектов в виде вакансий в узлах алюминия, которые генерируют свободные носители заряда в кристалле. Таким образом, кристаллы с более высокой концентрацией вакансий будут иметь более высокую проводимость и меньшую яркость СЭМ-изображений.

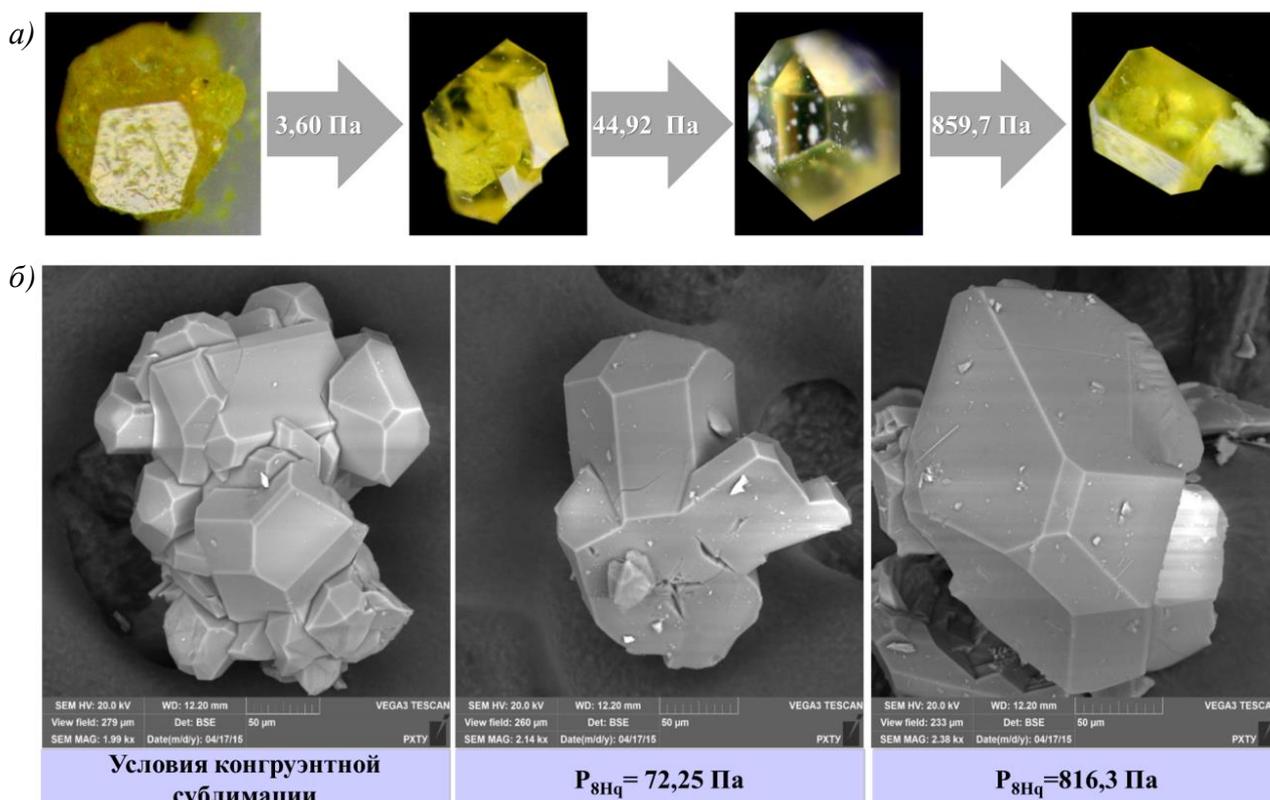


Рис. 6. Микрофотографии (а) и изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (б) кристаллов Alq_3 , выращенных при $T = 483 \pm 5$ К и различном давлении пара 8-оксихинолина.

Анализ кинетики затухания ФЛ (Рис. 7) показал, что зависимость от давления пара 8-Нq при фиксированной температуре носит немонотонный характер, который обусловлен изменениями симметрии кристаллического поля в кристаллах $\alpha-Alq_3$ с различным содержанием Al-вакансий. Установлено, что образец, синтезированный при $p_{8-Нq} = 816$ Па, оказался наиболее стабильным относительно деградации спектрально-люминесцентных характеристик под действием УФ-облучения.

Анализ характеристик спектров ФЛ препаратов $\alpha-Alq_3$ и $\alpha-Gaq_3$, синтезированных при фиксированной температуре и различных $p_{8-Нq}$ подтвердил наличие гипсохромного сдвига максимума полосы ФЛ (Рис. 8 и Рис. 9), обусловленного ослаблением взаимодействия молекулярных орбиталей при наличии вакансий в узлах металлов.

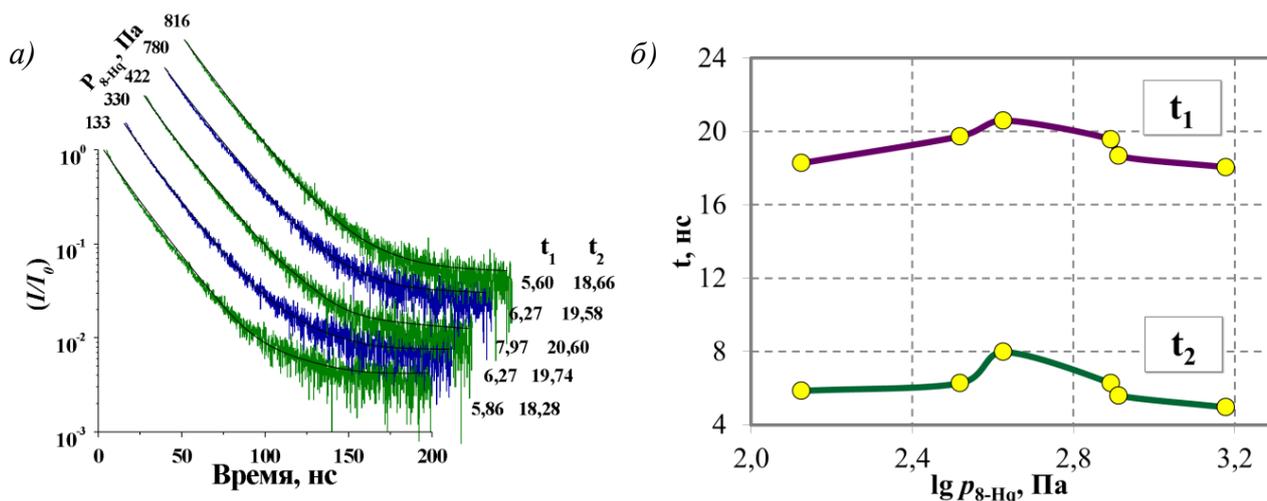


Рис. 7. Кинетики затухания ФЛ (а) и зависимость времен жизни различных компонент (б) в препаратах α -Alq₃ от давления пара 8-оксихинолина при синтезе ($T = 483 \pm 5$ К).

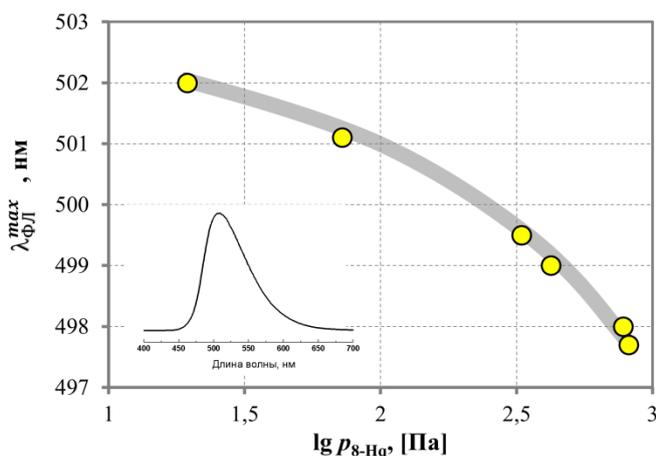


Рис. 8. Максимум полосы ФЛ порошковых препаратов α -Alq₃, полученных при $T = 483$ К и различных давлениях пара 8-оксихинолина. На врезке – типичный спектр ФЛ α -Alq₃.

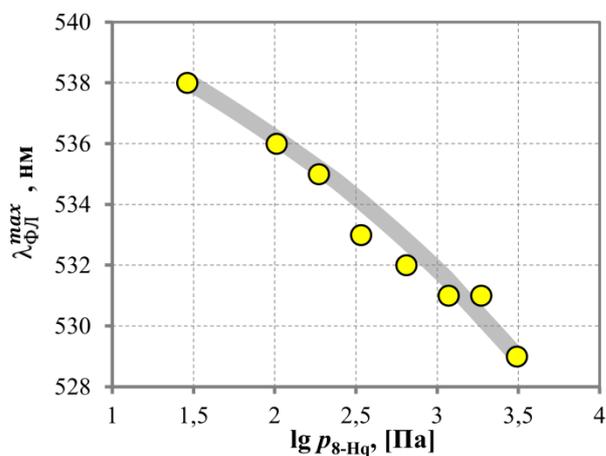


Рис. 9. Максимум полосы ФЛ порошковых препаратов α -GaQ₃, полученных при $T = 540$ К и различных давлениях пара 8-оксихинолина.

По разработанной методике была построена $p_{8-нq}$ - T диаграмма три-(8-оксихинолята) галлия (Рис. 10). Установлено, что рост давления пара 8-оксихинолина приводит к расширению областей существования α -, δ -, γ -GaQ₃ полиморфных модификаций, тогда как для β -GaQ₃ наблюдается заметное сужение области гомогенности.

Экспериментально показано, что скорость растворения в хлороформе (CHCl₃) препарата α -GaQ₃ с меньшим объемом кристаллической ячейки ($T = 540$ К, $p_{8-нq} = 3 \times 10^3$ Па) оказалась на порядок ниже скорости растворения препарата, полученного в условиях конгруэнтной сублимации ($T = 540$ К, $p_{8-нq} = 5 \times 10^{-3}$ Па). Предложено следующее объяснение процесса растворения GaQ₃. Когда кристаллический GaQ₃ с идеальной структурой растворяется в хлороформе, наблюдается последовательное отщепление молекул от кристаллической фазы, в результате чего образуется истинный раствор. Когда растворяется GaQ₃, содержащий вакансии в узлах Ga, силы кристаллического поля

препятствуют отщеплению целых молекул Gaq₃ и уменьшают скорость растворения. Так получается раствор молекул Gaq₃ и молекул 8-Hq (или ионов 8-q⁻) в среде CHCl₃.

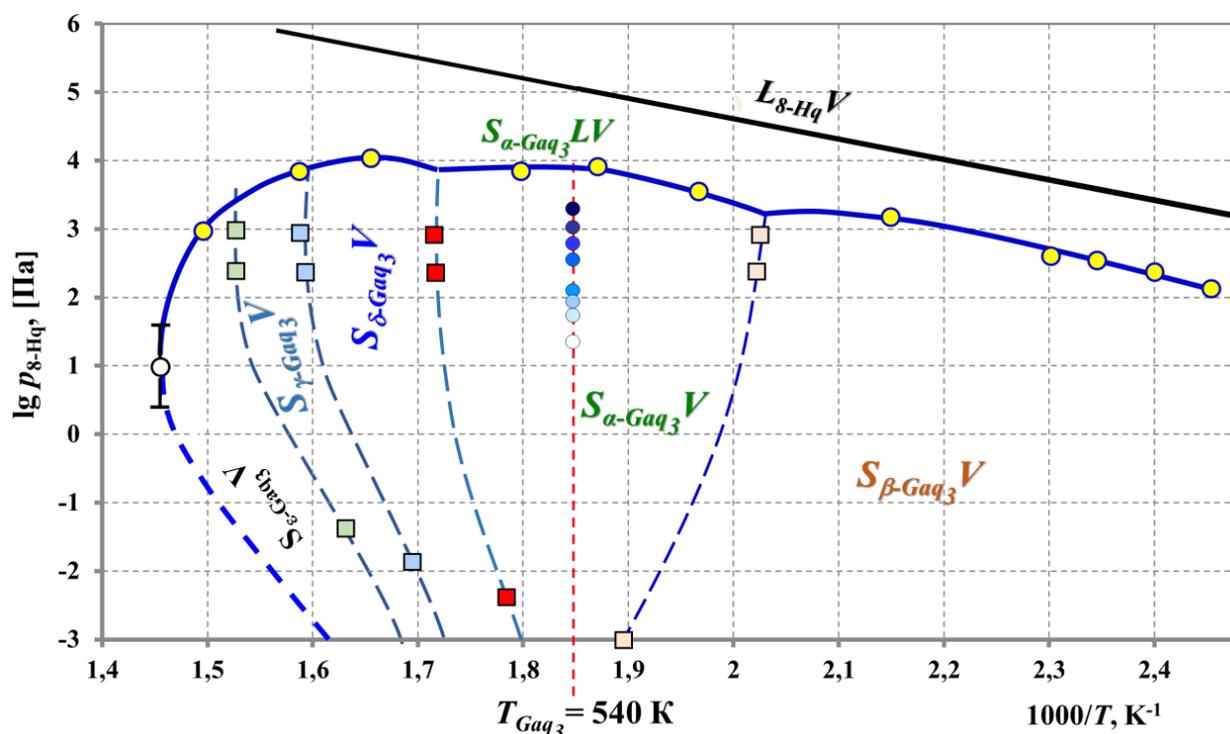


Рис. 10. $P_{8-Hq}-T$ диаграмма три-(8-оксихинолята) галлия: ● – трехфазное равновесие $S_{i-Gaq_3}LV$; ■ – трехфазное равновесие вида $S_{i-Gaq_3}S_{j-Gaq_3}V$; ○ – максимальная температура плавления по литературным данным. Синими точками при 540 К показаны условия синтез кристаллического α -Gaq₃.

На основе полученных металлокомплексов методом вакуумного термического напыления были изготовлены лабораторные образцы многослойных OLED-структур, и выполнен анализ их электролюминесцентных характеристик. Показано, что варьирование условий синтеза α -Alq₃ (Рис. 11 и Рис. 12) и α -Gaq₃ (Рис. 13), включая примесную чистоту и дефектную структуру, приводит к существенному изменению характеристик OLED-структур.

В пятой главе диссертации проведено обсуждение результатов исследования.

Сопоставление результатов исследований полиморфизма в Mq₃ с аналогичными исследованиями для Liq (Рис. 4) показали, что, как и в случае Mq₃, для Liq наблюдается сложная картина изменения положения максимума ФЛ с повышением температуры. Так как в случае Liq нет возможности образовывать конформационные изомеры, то, вероятно, количество полиморфных модификаций для Liq будет меньше, чем для Mq₃.

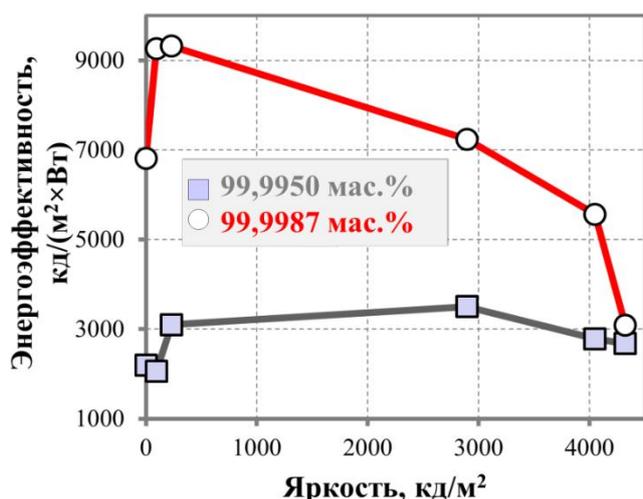


Рис. 11. Энергоэффективность OLED-структур при использовании в качестве эмиссионного материала порошкового Alq₃ разной чистоты.

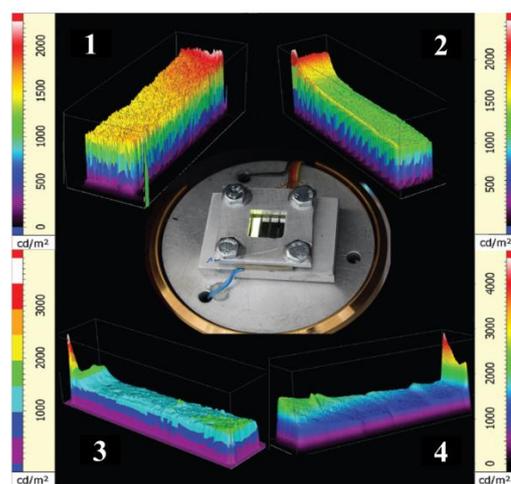


Рис. 12. 3D распределение интенсивности электролюминесценции OLED на основе различных α -Alq₃ при 4,5 В.

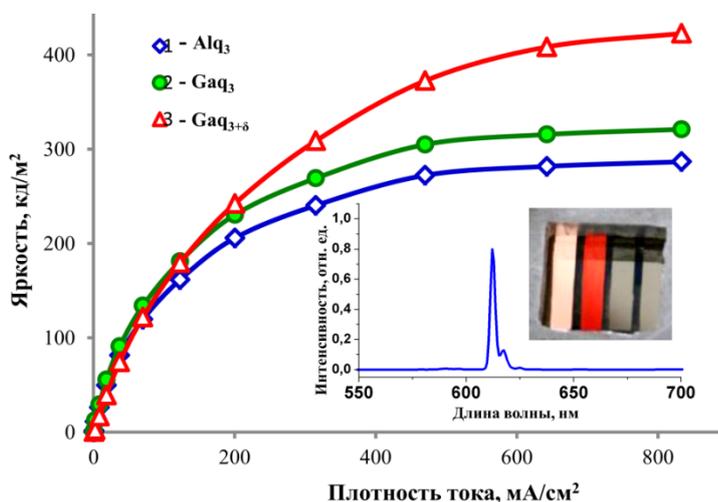


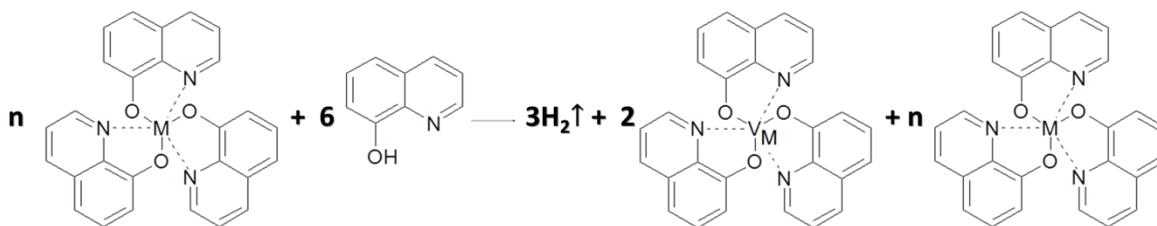
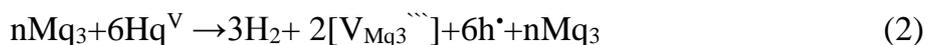
Рис. 13. Зависимость яркости OLED от плотности тока. В качестве материала электронного транспортного слоя был использован Mq₃: сублимированный Alq₃ (1) и Gaq₃ (2) и Gaq₃, отожженный при $p_{8-Nq} = 10^3$ Па (3). На вставке изображен спектр электролюминесценции и фотография OLED-структуры.

Зависимость структурно-чувствительных свойств, таких как объем кристаллической решетки и фотолуминесцентные характеристики (максимум длины волны ФЛ, полная ширина на полувысоте спектрального пика ФЛ, кинетика затухания ФЛ), от условий синтеза в пределах области существования α -полиморфной модификации можно объяснить в рамках химии кристаллов с дефектами.

В случае Gaq₃ было установлено, что воспроизводимые данные получались только тогда, когда общая концентрация примесей была меньше 3×10^{-3} мас. %. Это косвенно показало, что максимальная концентрация точечных дефектов в виде вакансий в подрешетке галлия сравнима со значением $(3-5) \times 10^{-3}$ мол. %.

Снижение объема кристаллической ячейки по мере отжига и роста кристаллов Mq₃ при более высоких давлениях пара 8-оксихинолина можно объяснить формированием большего числа вакансий в кристаллической решетке, которое приводит к соответствующему сжатию объема кристаллической ячейки Mq₃ (Рис. 14).

При этом наиболее вероятно, что при повышении парциального давления пара 8-оксихинолина, будут образовываться вакансии в подрешетке металла согласно квазихимической реакции дефектообразования (2).



Это отвечает термодинамическому условию стабильности фазы, когда изменение концентрации компонента симбатно изменению сопряженного интенсивного параметра, в данном случае парциального давления пара лигандообразующего компонента – 8-оксихинолина. Так концентрация лигандов возрастает при увеличении концентрации вакансий в подрешетке металла при симбатном росте давления пара 8-Нq. Это явление для неорганических кристаллов известно как нестехиометрия, тогда как для кристаллов МКС проблема нестехиометрии до сих пор не рассматривалась.

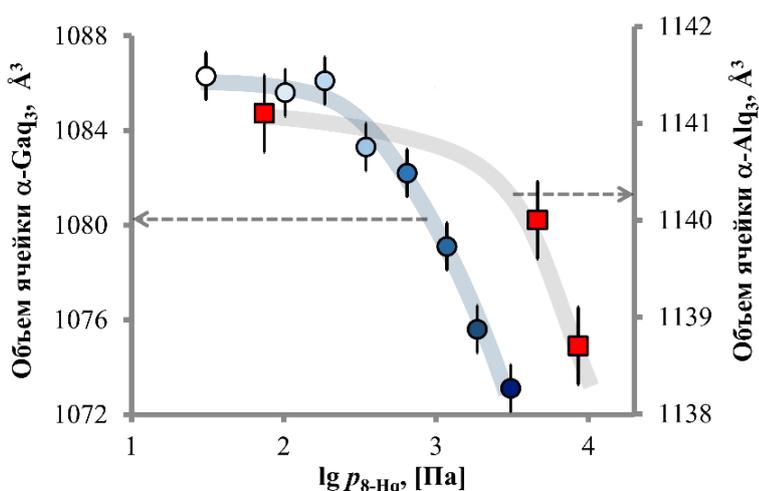


Рис. 14. Объемы кристаллических ячеек порошков α-GaQ₃, синтезированных при 540 ± 1 К (●) и α-AlQ₃, синтезированных при 483 ± 5 К (■) при разном давлении пара 8-оксихинолина.

ИТОГИ РАБОТЫ

1. Статическим методом с использованием мембранного нуль-манометра определена зависимость давления насыщенного пара 8-оксихинолина от температуры в интервале температур 386 – 482 К:

$$\lg p_{8-Hq}, [\text{Па}] = - (2963,5 \pm 43,1)/T + (11,3058 \pm 0,09797)$$

2. Разработана методика анализа спектрально-люминесцентных характеристик координационного соединения на основе металла и симметричного лиганда при контролируемом давлении пара лигандообразующего компонента в интервале температур от 300 К до максимальной температуры плавления координационного соединения.

3. Определены закономерности изменения фотолуминесцентных характеристик высокочистых комплексов Mq (M = Li, Na, K, Rb, Cs) и Mq₂ (M = Ca, Sr, Ba). Показано,

что кристаллический 8-оксихинолят лития в интервале температур 300 – 650 К может существовать в виде как минимум двух полиморфных модификаций.

4. Экспериментально исследована фазовая диаграмма «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для высокочистого три-(8-оксихинолята) галлия. На диаграмме определены положения линий равновесия «жидкость – твердое – пар» и «твердое 1– твердое 2– пар» для соответствующих полиморфных модификаций.

5. Экспериментально показано, что изменение условий синтеза (температуры и парциального давления пара 8-оксихинолина) в пределах одной полиморфной кристаллической модификации Mq_3 ($M = Al, Ga$) приводит к закономерному изменению структурно-чувствительных характеристик и к изменению химической активности кристаллической фазы. Предложена модель дефектообразования в кристаллическом Mq_3 , согласно которой дефицит металла связан с наличием вакансий в узлах координационного металла.

6. Изготовлены лабораторные образцы многослойных OLED-структур на основе полученных высокочистых металлокомплексов методом вакуумного термического испарения. Показано, что варьирование условий синтеза в пределах одной полиморфной модификации три-(8-оксихинолята) алюминия и галлия приводит к существенному изменению фото- и электролюминесцентных характеристик OLED-структур. Наилучшие характеристики продемонстрировали OLED-структуры, изготовленные на основе Mq_3 , синтезированных при более высоких $p_{8-Нq}$.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. Аветисов Р.И., **Аккузина А.А.**, Чередниченко А.Г., Хомяков А.В., Аветисов И.Х. Полиморфизм три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия, индия // Доклады Академии наук. 2014. Т. 454. № 2. С. 178–180. (*Web of Science, Scopus*)
2. Avetisov R. I., Petrova O., Khomyakov A., Mushkalo O., **Akkuzina A.**, Cherednichenko A., Avetissov I. Organic luminophor metal complex in inorganic glass matrix – A new hybrid material // Journal of Crystal Growth. 2014. V. 401. P. 449–452. (*Web of Science, Scopus*)
3. Petrova O.B., Avetisov R., Khomyakov A., Saifutyarov R., **Akkuzina A.**, Mozhevitina E., Zhukov A., Avetissov I. Prospective electroluminescent hybrid materials // European Journal of Inorganic Chemistry. 2015. V. 2015. No. 7. P. 1269–1274. (*Web of Science, Scopus*)
4. Avetissov I.Ch., **Akkuzina A.**, Avetisov R., Taydakov I., Khomyakov A., Mozhevitina E. Non-stoichiometry of tris (8-hydroxyquinoline) aluminium: is it possible? // CrystEngComm. 2016. V. 18. No. 12. P. 2182–2188. (*Web of Science, Scopus*)
5. Taydakov I.V., **Akkuzina A.**, Avetisov R., Khomyakov A., Saifutyarov R., Avetissov I. Effective electroluminescent materials for OLED applications based on lanthanide1.3-

diketonates bearing pyrazole moiety // *J. Lumin.* 2016. V. 177. P. 31–39. (*Web of Science, Scopus*)

6. **Аккузина А.А.**, Хомяков А.В., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х. Влияние условий синтеза на стабильность металлоорганического люминофора три-(8-оксихинолята) алюминия // *Оптика и спектроскопия.* 2017. Т. 122. № 4. С. 607–610. (*Web of Science, Scopus*)

7. Avetissov I.Ch, **Akkuzina A.**, Kozlova N., Avetisov R. To the homogeneity range of tris-(8-hydroxyquinoline) gallium // *CrystEngComm.* 2018. V. 20. No. 7. P. 930–936.

8. **Аккузина А.А.**, Козлова Н.Н., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х. Область гомогенности кристаллического три-(8-оксихинолята) галлия // *Доклады Академии наук.* 2018. Т. 480. № 2. С. 170–174. (*Web of Science, Scopus*)

9. Аветисов Р.И., **Аккузина А.А.**, Чередниченко А.Г., Аветисов И.Х. Полиморфные переходы в три-8-оксихинолятах алюминия, галлия и индия (Саранск, 1–4 октября 2013): сб. науч. тр. / *Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Сборник трудов 12-ой Международной научной конференции-школы.* Саранск: Мордовский гос. ун-т, 2013. С. 111.

10. **Аккузина А.А.**, Тайдаков И.В., Аветисов Р.И., Можевитина Е.Н., Хомяков А.В., Дворецкий А.Д., Аветисов И.Х. Высокочистые металлоорганические комплексы для органических светоизлучающих устройств (Нижний Новгород, 26 – 29 мая 2015 г.): сб. науч. тр. / *Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. Тезисы докладов XV конференции; под ред. акад. РАН М. Ф. Чурбанова.* Н. Новгород.: ИХВВ РАН им. Г. Г. Девярых, 2015. С. 188.

11. Avetissov I.Ch., **Akkuzina A.**, Avetisov R., Khomyakov A., Mozhevitina E. Nonstoichiometry and luminescent properties of tris(8-hydroxyquinoline)aluminum crystals (Bologna, Italy, 9-11 September 2015): *Abstracts Book / 5th European Conference on Crystal Growth.* 2015. P. S09-P12.

12. **Аккузина А.А.**, Сайфутяров Р.Р., Дворецкий А.Д., Хомяков А.В., Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х. Получение высокочистых металлоорганических полупроводниковых материалов для функциональных нанослоев OLED структур (Москва, 26-27 ноября 2015 года): сб. науч. тр. / *Химическая технология функциональных наноматериалов; под ред. чл.-корр. РАН Е. В. Юртова.* М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. С. 20.

13. **Аккузина А.А.**, Сайфутяров Р.Р., Хомяков А.В., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х. К вопросу о дефиците алюминия в кристаллическом три-(8-оксихиноляте) алюминия // *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр.* Т. XXIX. 2015. № 3 (162) С. 89–91.

14. Avetissov I.Ch, **Akkuzina A.**, Avetisov R., Khomyakov A., Saifutyarov R. Metal deficit

in tris (8-hydroxyquinoline) aluminum, gallium and indium crystalline samples (Lille, France, May 2nd - 6th): Abstracts Book / SYMPOSIUM E, Substitution of critical raw materials: synthesis, characterization and processing of new advanced materials in optoelectronic and magnetic devices of the E-MRS 2016 Spring Meeting E.P2.10.

15. **Аккузина А.А.**, Козлова Н.Н., Горнак А.А., Хомяков А.В., Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х. Спектральные и люминесцентные свойства высокочистого кристаллического 8-оксихинолята лития // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2016. Т. XXX. № 3. С. 118–120.

16. **Аккузина А.А.**, Долотова Е.П., Хомяков А.В., Жуков А.В., Аветисов И.Х. Структурные и спектральные свойства высокочистого кристаллического три-(8-оксихинолята) галлия // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2016. Т. XXX. №3. С. 121–122.

17. **Akkuzina A.A.**, Kozlova N., Saifutyarov R., Khomyakov A., Avetisov R., Avetissov I. Improved stability of OLED devices by application of nonstoichiometric metal-organic phosphors as emitting materials (Strasbourg, France, May 22-26): Abstracts Book / SYMPOSIUM L, New materials for organic electronics: from synthesis to processing, characterization and device physics of the E-MRS 2017 Spring Meeting. L.1.4.

18. **Аккузина А.А.**, Козлова Н.Н., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х. Люминесценция в нестехиометрическом три-(8-оксихиноляте) галлия // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы IX Международной научно-технической конференции. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2017. С.220-224.

19. **Аккузина А.А.**, Козлова Н.Н., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х. Высокотемпературные измерения спектров фотолюминесценции порошковых препаратов металлокомплексов 8-оксихинолина // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2017. Т. XXXI. № 6. С.52-54.

20. **Аккузина А.А.**, Козлова Н.Н., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х. Влияние условий синтеза на химическую активность кристаллического три-(8-оксихинолята) галлия // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2017 Т. XXXI. № 15. С. 13-15.

21. **Аккузина А.А.**, Козлова Н.Н., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х. Особенности люминесценции металлоорганических координационных соединений при высоких температурах // Спектроскопия координационных соединений: тез. докл. XIV Международной конференции. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2017. С. 40-41.

Заказ №

Объем 1,0 п.л.

Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева