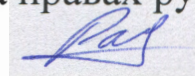


На правах рукописи



Сайфутяров Расим Рамилевич

**Высокочистые координационные соединения
металлов с органическими лигандами
для люминесцентных 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 физико-математических наук **Белогорохов Иван Александрович**, ведущий научный сотрудник лаборатории фталоцианинов и их аналогов Института физиологически активных веществ Российской академии наук

Кандидат химических наук **Кочурихин Владимир Владимирович**, заведующий лабораторией материалов электронной техники и оптики Института общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук

Ведущая организация **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ имени Г. Г. Девярых Российской академии наук**

Защита состоится «26» августа 2019 г. в 10-00 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/1111/>). 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

Н. А. Макаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В настоящее время технология электролюминесцентных диодных структур (ОСИД) на основе органических и металлоорганических полупроводниковых светоизлучающих материалов рассматривается как наиболее перспективная для создания энергосберегающих гибких дисплейных и осветительных устройств. ОСИД устройства выгодно отличаются своими светотехническими показателями: малым энергопотреблением), высокой яркостью, работой в широком интервале температур (-70 +60 °С), широкими углами обзора, малой толщиной и весом.

Успехи и перспективы ОСИД технологии связаны с развитием прикладных и фундаментальных аспектов, а также с совершенствованием методов изготовления ОСИД структур. К настоящему времени многие из этих вопросов хорошо изучены. Однако создание, по сути, нового раздела материаловедения «Органические полупроводниковые материалы» требует разработки как собственно новых материалов, так и стандартов качества, позволяющих реализовать перспективы ОСИД технологий.

Одной из актуальных проблем технологии ОСИД является получение высокочистых кристаллических органических и металлоорганических препаратов сложного состава, отвечающих полупроводниковым стандартам для неорганических материалов. Традиционные методы контроля чистоты, принятые в органической химии, применительно к технологии органических полупроводников и, в частности, к ОСИД технологиям, недостаточно эффективны. В открытых источниках информации ведущие производители ОСИД устройств (Samsung, Sony, Imagine, Kodak) и материалов для них (UDC, No-vald, BASF, DuPont Displays, Merck KGaA, Mitsubishi Chemical Corporation) не публикуют требования, предъявляемые к препаратам для ОСИД технологий. Российский рынок материалов ОСИД сформирован на основе исключительно импортных препаратов. Связано это прежде всего с отсутствием нормативной базы, на основе которой отечественные производители могли бы разрабатывать технологию соответствующих материалов. Поэтому разработка новых подходов к оценке качества органических препаратов, используемых в ОСИД технологии, и создание национальных стандартов на их основе является актуальной.

Актуальность исследований в области методов синтеза и контроля высокочистых кристаллических люминесцентных координационных соединений металлов с органическими лигандами, составляющих основную часть диссертационной работы, подтверждается тем, что исследования, проведенные в ходе данной диссертационной работы, были поддержаны:

- грантом РФФИ «Фундаментальные исследования в области высокоэффективных светоизлучающих структур на основе органических металлокомплексов платиновой группы и гибридных органо-неорганических материалов», грант 14-13-01074 РФФИ 2014-2016 гг. с продлением на 2017-2018 гг.

- грантом РФФИ «Фундаментальные исследования кристаллов высокочистых координационных соединений 8-оксихинолина с металлами *s*-, *p*- и *d*-элементов в качестве функциональных материалов для органических полупроводниковых структур», грант №16-32-00763 РФФИ на 2016 – 2017 годы.

Цель диссертационной работы состояла в разработке лабораторных технологий высокочистых координационных соединений металлов с органическими лигандами и исследование возможности их применения для создания тонкопленочных люминесцентных структур.

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие задачи.

- Разработаны лабораторные технологии высокочистых комплексных соединений 8-оксихинолятов и его производных с металлами *s*- и *p*- групп, а также соединений платины, пригодных для формирования OLED структур.
- Получены высокочистые симметричные комплексы Pt(II) с 8-оксихинолином и 2-метил-8-оксихинолином и асимметричный комплекс Pt(II) (2-(4-метилпиразол-1-ил)фенил) Pt (дибензоилметан) (Pt(mpp)(dbm)).
- Изготовлены электролюминесцентные тонкопленочные структуры на основе полученных высокочистых комплексных соединений платины и исследованы их характеристик.
- Изготовлены и исследованы характеристики тонкопленочных гибридных органо-неорганических структур на основе три(8-оксихинолята) алюминия и различных неорганических матриц.

Научная новизна результатов, полученных в диссертационной работе.

- Определена зависимость чистоты получаемого материала на примере комплексного соединения трис(8-оксихинолята)алюминия от условий проведения вакуумной сублимационной очистки.
- Впервые получена электролюминесценция комплексов Pt(II) с лигандами 8-оксихинолином и 2-метил-8-оксихинолином.
- Синтезирован и охарактеризован новый асимметричный комплекс (2-(4-метилпиразол-1-ил)фенил) Pt (дибензоилметан) обладающий фото- и электролюминесценцией в зеленой области спектра.
- Показана возможность проведения обменной реакции с помощью

непрерывного и фемтосекундного лазерного воздействия в ИК диапазоне в локальных областях тонкопленочных структур органо-неорганического гибридных материалов, изготовленных на основе неорганических бинарных фаз (B_2O_3 , PbO , PbF_2) и трис(8-оксихинолята)алюминия, обеспечивающие получение управляемых люминесцентных характеристик.

Практическая значимость работы

- Разработаны лабораторные технологии получения высокочистых кристаллических люминесцентных координационных комплексов 8 оксихинолина с Li, Mg, Zn, Ga, Al, Pt, а также комплекса Pt с 2-метил-8-оксихинолином с химической чистотой вплоть до 99,9998 мас.%, пригодных для изготовления светоизлучающих диодных структур.
- Получены справочные данные о кристаллической структуре нового асимметричного комплекса (2-(4-метилпиразол-1-ил)фенил) Pt (дибензоилметан) ($Pt(mpp)(dbm)$), данные внесены в базу данных The Cambridge Crystallographic Data Centre под номером CCDC 1511807.
- Показана возможность изготовления упорядоченных тонкопленочных структур на основе гибридных органо-неорганических материалов с контролируемыми фотолюминесцентными характеристиками, определяемыми площадью воздействия непрерывного и фемтосекундного лазерного излучения ИК диапазона.

Надежность и достоверность результатов исследования основана на статистической значимости, внутренней согласованности, воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с помощью взаимодополняющих современных инструментальных методов исследования: 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 диссертационной работе изложены результаты исследований, выполненные автором в течении 5 лет. Личный вклад автора в работе заключается в участие постановки задач, конструировании используемых вакуумных систем очистки, проведение всех стадий экспериментов, в обсуждении и обработке результатов и формулировании основных выводов. Анализ и обобщение результатов по примесному анализу методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, а также синтез и анализ продуктов комплексов платины выполнены в соавторстве.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались на XI и XIV

Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ – 2015» и «МКХТ – 2018» (24 – 27 ноября 2015 г. и 30 октября – 1 ноября 2018 г., Москва), 16-й и 19-ой международных конференциях «Оптика лазеров – 2014» и «Оптика лазеров – 2018» (30 июня – 4 июля 2014г. и 4 - 8 июня 2018 г., Санкт-Петербург), XVI Всероссийской конференции и IX Школы молодых ученых, посвященные 100-летию академика Г.Г. Девярых (28 - 31 мая 2018 г., Нижний Новгород), VI Международной конференции Российского химического общества имени Д.И. Менделеева (23 октября 2014 г. Москва), European Materials Research Society «2015 E-MRS» (May 1 to 5, 2015, Lille, France), «2017 E-MRS» (22 – 26 May, 2017, Strasbourg, France), «2018 E-MRS» (18 to 22 June, 2018, , Strasbourg, France).

Публикации по теме диссертации

Основные результаты работы изложены в 19 научных работах, в том числе в 6 статьях в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, и 9 докладах на конференциях.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, состоящей из четырех разделов, обсуждения результатов, итогов работы и списка литературы. Общий объем диссертации – 125 страницы, включая 70 рисунков, 13 таблиц и библиографию, содержащую 139 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 представлены общие свойства органических люминофоров и тонкопленочных светоизлучающих диодных структур (OLED) на их основе. Изложены основные методы формирования OLED структур с указанием их особенностей. Проведен обзор методов очистки материалов, используемых в технологии OLED. Представлен обзор для низкомолекулярных комплексных соединений платины (II). Рассмотрены наиболее перспективные направления поиска новых соединений платины, использующихся как материалы эмиссионного слоя в OLED структурах. Изложены основные сведения о гибридных материалах. Рассмотрены основные направления и методы создания люминесцентных

органо-неорганических гибридных материалов. В результате обзора литературы выявлено отсутствие литературных данных зависимости чистоты органических полупроводниковых материалов от условий проведения глубокой очистки методом вакуумной сублимации, создающая возможность накопления некорректных результатов исследования электролюминесцентных свойств низкомолекулярных комплексных соединений.

Во второй главе дана характеристика используемых материалов и реактивов, описаны основные методы проведения анализов химической чистоты исследуемых материалов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), а также исследования поверхностного состояния тонкопленочных структур. Указана методика изготовления тестовых OLED структур. Большое внимание уделено подготовке подложек, используемых для процесса вакуумного термического напыления. Важность подготовительных работ обоснована тем, что на поверхности подложки, предназначенной для формирования OLED структуры не должно быть объектов, формирующих шероховатость более 1-2 нм. Для удаления загрязнений с размерным фактором вплоть до 1 нм поверхность подложек очищали в несколько этапов.

1. Механическая очистка с использованием ПАВ.
2. Помывка в ацетоне ос.ч. с использованием ультразвукового воздействия.
3. Помывка в 1% азотной кислоте с использованием ультразвукового воздействия.
4. Помывка в деионизованной воде с сопротивлением не менее 15 МОм.
5. Обработка жестким УФ излучением.

При этом в ходе работы была обнаружена проблема подготовки деионизованной воды коммерческой установкой, заключающаяся в попадании частиц ионообменных смол в конечную очищенную воду. Подобные установки, с большей производительностью, широко распространены в промышленности. Рассмотренные проблемы потенциально могут приводить к снижению выхода годных изделий при промышленном производстве OLED устройств. Данная проблема была решена конструктивными изменениями системы водоподготовки путем добавления многоступенчатого керамического мембранного фильтра для ультратонкой очистки «Аквакон» (Россия).

Приведена методика вакуумного термического напыления многослойных OLED структур с использованием мобильного контейнера, обеспечивающего транспортировку в герметично закрытом объеме подготовленных подложек в вакуумную установку на базе УВН-71, вскрытие под вакуумом подложки для напыления и использование набора теневого масок, которые позиционируются

посредством шагового двигателя. Вакуумная установка имела 9 независимых термических испарителей оригинальной конструкции и систему плазменной очистки. Контроль толщины напыляемых слоев осуществляли с помощью системы кварцевых микровесов с точностью 0,07 нм. Управление процессом напыления проводили с помощью оригинального программного обеспечения.

После напыления структуры герметизировали в мобильный контейнер и переносили в перчаточный бокс с инертной атмосферой. Тестовые OLED структуры извлекали из мобильного контейнера и помещали в измерительную ячейку, которую герметично закрывали. Подготовленные таким образом структуры в герметичной ячейке перемещали на лабораторный измерительный стенд.

Измерение характеристик тестовых OLED структур проводили на лабораторном стенде, включающем фотометр-колориметр LumiCAM-1300, спектрофотометр Ocean Optics QE65000, источник постоянного тока GPD-73303D, универсальный цифровой вольтметр GDM-78261.

Третья глава посвящена проблеме получения высокочистых низкомолекулярных металлокомплексных соединений (МКС). В качестве объектов для очистки использовали кристаллические препараты низкомолекулярных металлокомплексов, полученные после синтеза и перекристаллизации в органических растворителях. Очистку проводили методом сублимации в высоком вакууме. При этом использовали две системы глубоковакуумной откачки: масляная система с диффузионным насосом (МС) и безмасляная система с сорбционным магниторазрядным (БС).

Основные технологические операции при вакуумной сублимационной очистке МКС приведены на Рис.1.

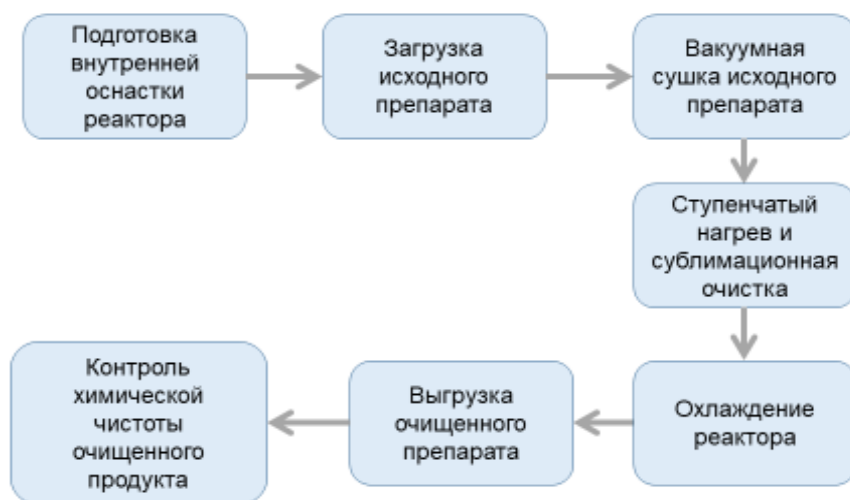


Рис. 1. Блок-схема технологических операций при проведении вакуумной сублимационной очистки

Процесс сублимационной очистки проводили в реакторе из кварцевого стекла (ос.ч.), снабженного сегментированным приемником из того же материала. Реактор с

загруженным препаратом нагревался резистивной печью с точностью поддержания температуры $0,1^{\circ}\text{C}$ в интервале от 25 до 300°C .

Оптимизация температурного режима сублимационной очистки каждого конкретного МКС была основана на контроле давления паров, формируемых исходным препаратом МКС. В качестве модельного объекта при разработке методики вакуумной сублимационной использовали трис(8-оксихинолята) алюминия (Alq_3). В результате сублимационной очистки был получен препарат с химической чистотой 99,9998 мас.% (Рис.2), который соответствует требованиям полупроводниковой промышленности и превосходит коммерчески доступные препараты почти порядок по суммарной концентрации примесей.

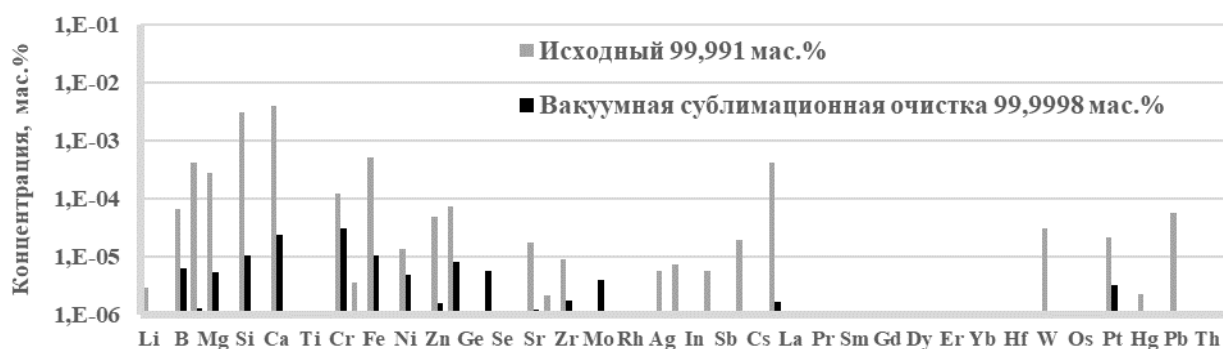


Рис. 2. Содержание примесных элементов в препаратах Alq_3 до и после вакуумной сублимационной очистки по данным МС-ИСП

По разработанной методике были очищены МКС, которые приведены в таблице 1. Исследования показали, что использование БС глубоковакуумной откачки позволяет получить препараты с содержанием примесных элементов на 0,5-1 порядок ниже, чем при использовании МС при незначительном снижении выхода конечного продукта.

Таблица 1 – Результаты вакуумной сублимационной очистки МКС

МКС	Сублимация с масляным вакуумом		Чистота сублимата при безмасляной системе	
	Чистота мас. %	Выход, %	Чистота мас. %	Выход, %
Liq	99,986	9	99,995	7,5
Mgq₂	99,99	54	99,998	48
Znq₂	99,98	63	99,998	61,5
Gaq₃	99,992	43	99,9992	40
Alq₃	99,9982	82	99,9998	54,6
Ptq₂	99,986	75	99,993	68
Pt(2-Meq)₂	-	-	99,98	42
Pt(mpp)(dbm)	-	-	99,9987	32

Установлено, что при использовании БС глубоковакуумной откочки существенно снижаются концентрации примесей тяжелых *d*- и *f*-элементов (Рис.3).

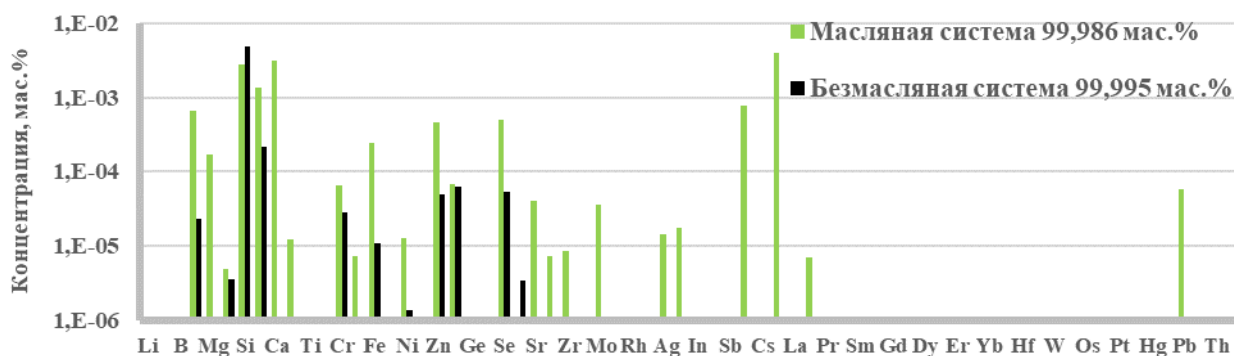


Рис. 3. Содержания примесных элементов в препаратах 8-оксихинолята лития (Liq) очищенных вакуумной сублимацией с использованием МС и БС по данным МС-ИСП

Четвертая глава посвящена исследованию высокочистых координационных соединений на основе симметричных комплексов Pt(II) с 8-гидроксихинолином и 2-метил-8-гидроксихинолином (Ptq_2 и $Pt(2-Meq)_2$) и асимметричного комплекса Pt(II) (2-(4-метилпиразол-1-ил) фенил) Pt (дибензоилметан) ($Pt(mpp)(dbm)$).

Схемы синтезов приведены на рис 4-6.

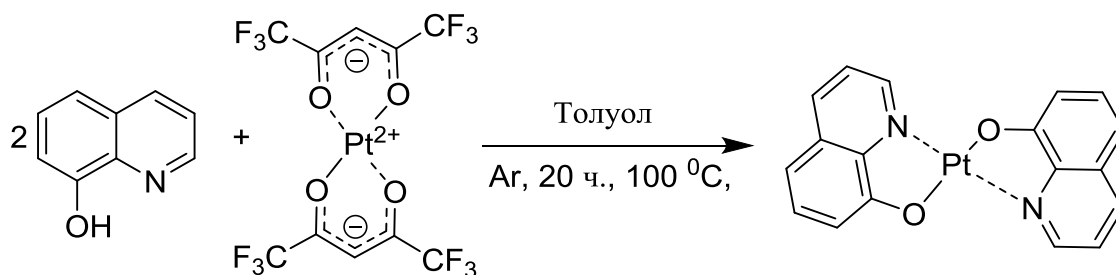


Рис. 4. Схема синтеза металлокомплекса Ptq_2

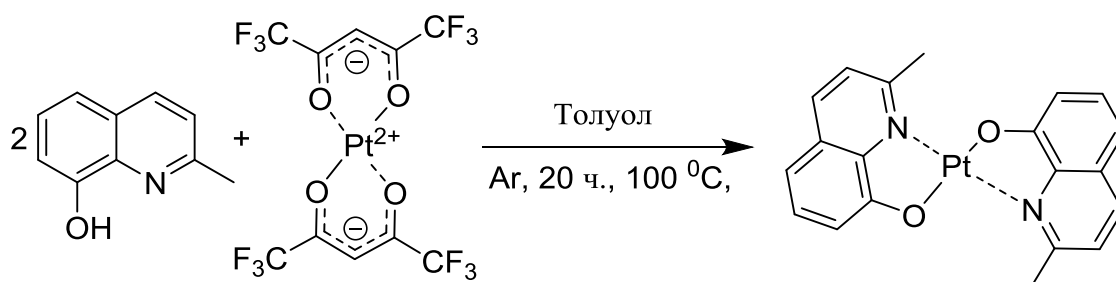


Рис. 5. Схема синтеза $Pt(2-Meq)_2$

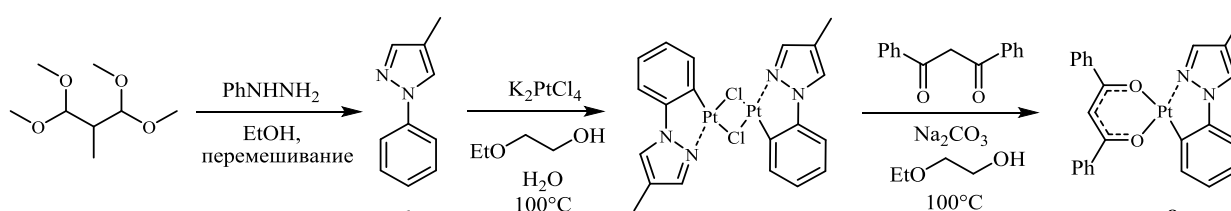


Рис. 6. Схема синтеза $Pt(mpp)(dbm)$

Структуры всех синтезированных соединений подтверждены методом ЯМР и рентгеноструктурными анализами, при этом соединение Pt(mpp)(dbm) был впервые синтезирован и охарактеризован. Измерены спектрально-люминесцентные свойства синтезированных препаратов (Рис. 7).

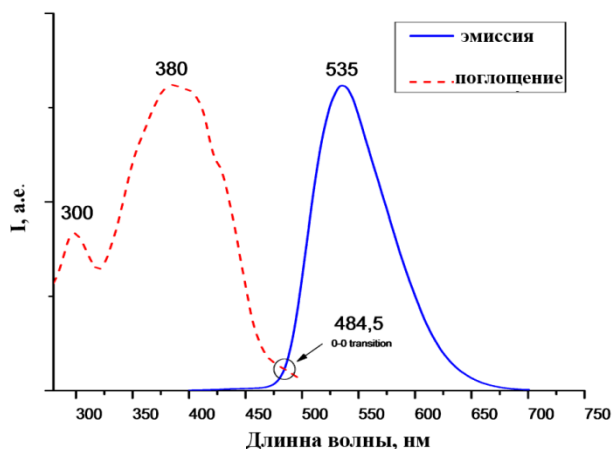


Рис. 7. Спектры поглощения и люминесценции синтезированного препарата Pt (mpp) (dbm) в растворе CH₂Cl₂

Все три комплексных соединения были очищены методом вакуумной сублимации (Таблица 1). Для известных ранее комплексов Ptq₂ и Pt(2-Me₆q)₂ за счет получения высокочистых препаратов впервые удалось получить электролюминесценцию (Таблица 1, Рис. 8).

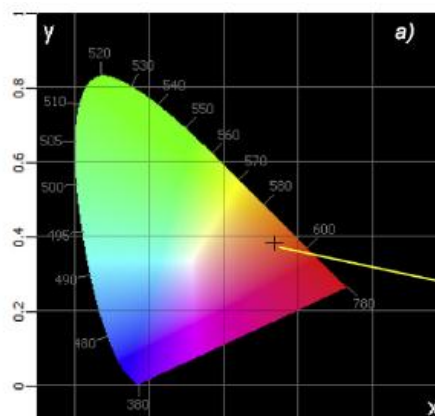
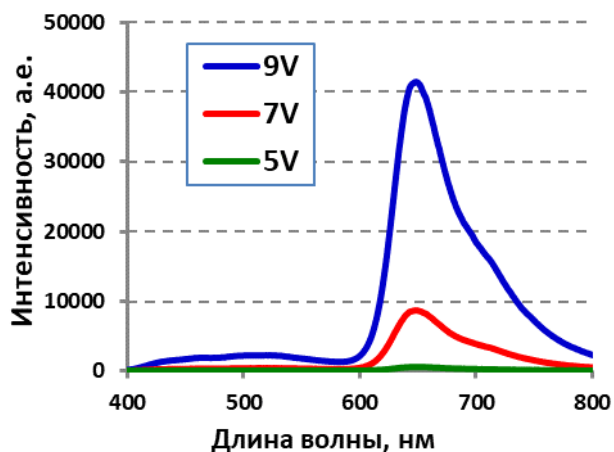
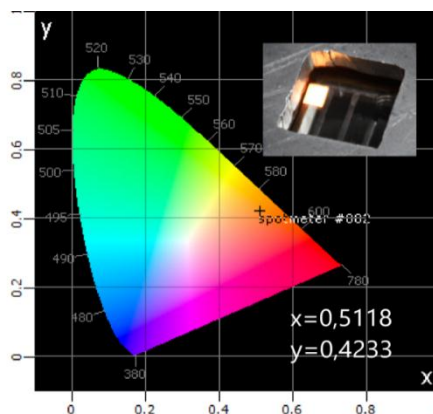
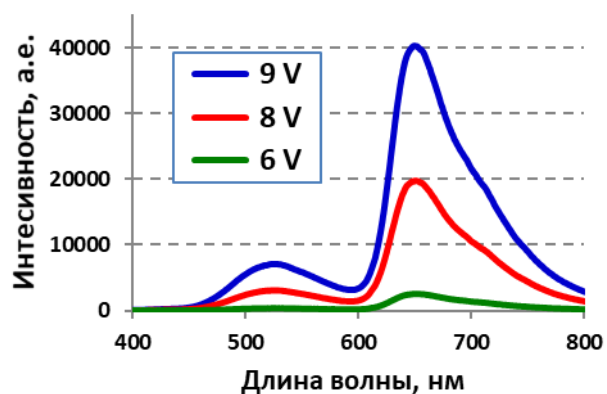


Рис. 8. Спектры электролюминесценции и координаты цветности структур с топологиями #5 (верхний ряд) и #8 (нижний ряд)

Таблица 2 – Характеристики тестовых OLED структур с эмиссионными материалами на основе высокочистых МКС

№	Топология структуры	Напряжение, В		Максимальная яркость, Кд/м ²	Координаты цветности при 10В	
		зажигание	пробой		X	Y
#2	ITO/ MoO ₃ 1 нм/ NPВ 40 нм/ Ptq ₂ (без очистки) 20 нм/ Alq ₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	8,1	18	23	0,6014	0,3122
#3	ITO/ MoO ₃ 1 нм/ NPВ 40 нм/ Ptq ₂ 20 нм/ Alq ₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	5,6	20	95	0,6023	0,3097
#4	ITO/ MoO ₃ 1 нм/ NPВ 40 нм/ Alq ₃ :Ptq ₂ 10% 20 нм/ Alq ₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	4,1	24	420	0,5508	0,3816
#5	ITO/ MoO ₃ 1 нм/ NPВ 40 нм/ CBP:Ptq ₂ 10% 20 нм/ Alq ₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	4,4	26	330	0,6330	0,2180
#6	ITO/ MoO ₃ 1 нм/ NPВ 40 нм/ CBP:Ptq ₂ 5% 20 нм/ Alq ₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	4,2	24	318	0,5952	0,2681
#7	ITO/ MoO ₃ 1 нм/ NPВ 40 нм/ Pt(2-Meq) ₂ (без очистки) 20 нм/ Alq ₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	8,3	16	-	-	-
#8	ITO/ MoO ₃ 1 нм/ NPВ 40 нм/ Pt(2-Meq) ₂ 20 нм/ Alq ₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	5,7	18	86	0,6021	0,3094
#9	ITO/ MoO ₃ 1 нм/ NPВ 40 нм/ Alq ₃ :Pt(2-Meq) ₂ 20 нм/ Alq ₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	4,1	24	270	0,5118	0,4233
#10	ITO/ MoO ₃ 1 нм/ NPВ 40 нм/ CBP:Pt(2-Meq) ₂ 10% 20 нм/ Alq ₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	4,5	26	220	0,4834	0,2723
#11	ITO/ MoO ₃ 1 нм/ NPВ 40 нм/ CBP:Pt(2-Meq) ₂ 3% 20 нм/ Alq ₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	4,3	23	190	0,5778	0,2788
#12	ITO / MoO ₃ 1 нм/ NPВ 35 нм/ CBP: Pt(mpp)(dbm) (8%) 30 нм/ BCP 15 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	5,8	19	400	0,1419	0,7444

Синтезированный впервые в работе МКС Pt(mpp)(dbm) был использован в качестве допанта в матрице CBP при изготовлении многослойной OLED структуры (образец #12, Таблица 2).

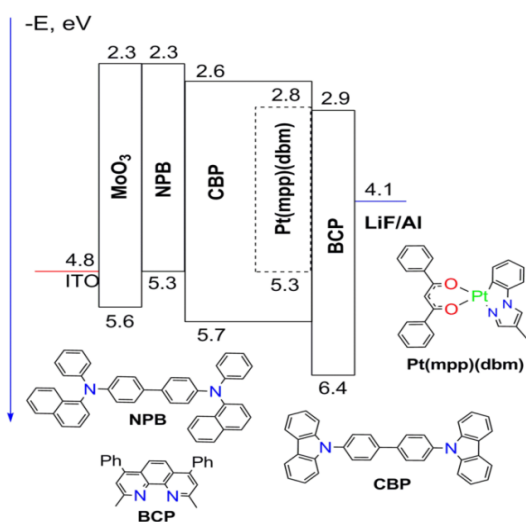


Рис. 9. Топология светоизлучающей структуры с Pt(mpp)(dbm) в качестве однозначно единственного эмиссионного материала, с указанием энергетических уровней напыленных слоев

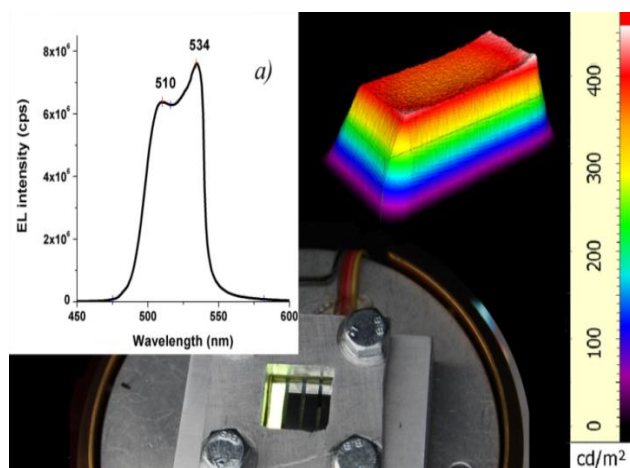


Рис. 10. Электролюминесценция OLED-структуры ITO / MoO₃ (1 нм) / NPB (35 нм) / CBP: Pt(mpp)(dbm) (8%) (30 нм) / BCP (15 нм) / LiF (1,2 нм) / Al (100 нм) при 8 В и трехмерная карта распределения яркости при 10 В

В результате оптимизации энергетических уровней структуры (Рис.9), выполненной на основании полученной экспериментальной информации об уровнях НСМО и ВЗМО комплекса Pt(mpp)(dbm), удалось изготовить электролюминесцентную структуру зеленого цвета свечения, координаты цветности которой лежали на локусе треугольника цветности в цветовом пространстве XYZ.

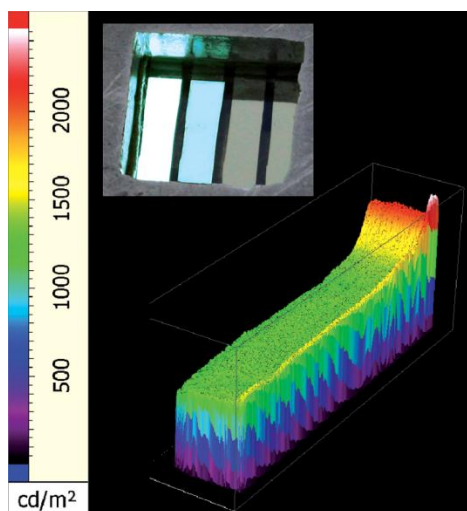


Рис. 11. Трехмерная карта распределения яркости структуры с топологией ITO/ MoO₃ 1 нм/ Alq₃ 35 нм/ V₂O₃ 35 нм/ LiF 1 нм/ Al 100 нм при 18 В, и наложение фотографий свечения структур при 12 В (правая, 118 Кд/м²) и 18 В (левая 1300 Кд/м²)

В пятой главе диссертации представлены результаты исследований люминесцентных тонкопленочных гибридных структур на основе Alq₃ и неорганических фаз V₂O₃, PbO, PbF₂. Тонкопленочные структуры были сформированы методом вакуумного термического испарения.

Электролюминесцентные структуры формировали со следующей топологией: ITO/ MoO₃ 1 нм/ Alq₃ 35 нм/ V₂O₃ 35 нм/ LiF 1 нм/ Al 100 нм и после чего их отжигали в динамическом вакууме при температуре 185°C в течении 1 часа. Структуры имела напряжение зажигания 7,8 В и обладали интенсивной электролюминесценцией в

голубой области спектра (Рис.11).

Гибридные фотолуминесцентные пленочные структуры получали как в результате последовательного напыления чередующихся слоев, так и при соосаждении Alq₃ и неорганического материала (Рис. 11).

Гибридная структура **Тип I** была сформирована из 20 последовательно осажденных слоев Alq₃ (7,5 нм) и PbO (2 нм). Гибридная структура **Тип II** была сформирована из 20 последовательно осажденных слоев Alq₃ (7 нм) и PbF₂ (2,1 нм). Гибридная структура **Тип III** была сформирована одновременным соосаждением Alq₃ и PbO, выполненный методом 2-х температур. Гибридная структура **Тип IV** была сформирована одновременным соосаждением Alq₃ и PbF₂. Расчетное содержание органического люминофора для всех сформированных структур составило 10 мас. %.

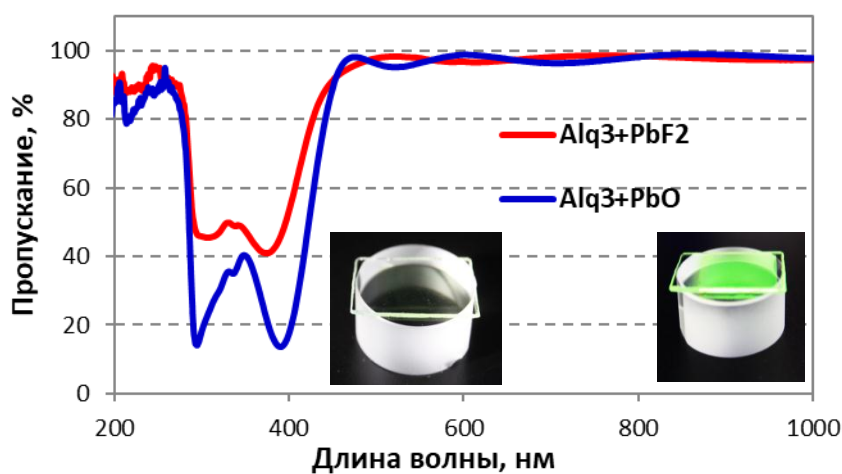


Рис. 12. Спектры оптического пропускания для структур типа I и II

Все полученные гибридные структуры обладали высоким пропусканием в спектральном диапазоне 400-1000 нм (Рис. 12) и при УФ облучении демонстрировали зеленую фотолуминесценцию, соответствующую фотолуминесценции Alq₃, с незначительным батохромным сдвигом максимума ФЛ за счет протекания реакций (1) или (2) (Рис.13, 14).

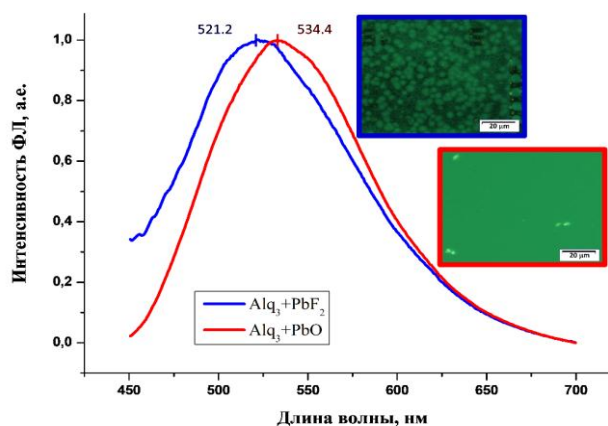


Рис. 13. Спектры и микрофотографии фотолуминесценции пленок I и II типов

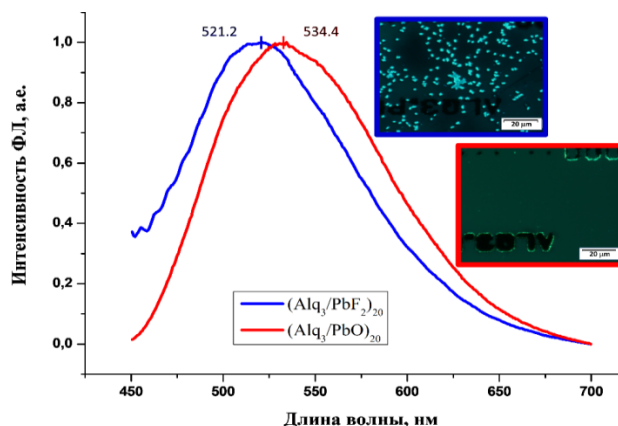
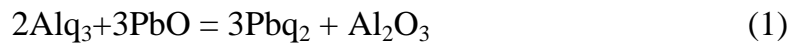


Рис. 14. Спектры и микрофотографии фотолуминесценции пленок III и IV типов



С целью селективного проведения обменных реакций внутри тонкопленочных гибридных структур в ограниченной области их подвергали локальному лазерному воздействию, как непрерывным лазером, так и импульсным фемтосекундным лазером.

Установлено, что при высоких энергиях лазерного излучения происходит разрушение сформированных пенек гибридного материала (Рис. 15а). Область разрушения нелинейно повышается с увеличением мощности лазера до некоторого предела, и, вероятнее всего, связана с высокой скоростью нагрева пленки под воздействием излучения. При этом вокруг «кратера» появляется область оплавления (Рис. 15 б,с), где может происходить изменения цвета люминесценции. Также изменение цвета люминесценции происходит в областях слабого воздействия лазерного излучения, иногда с незначительными разрушениями пленок (Рис. 16).

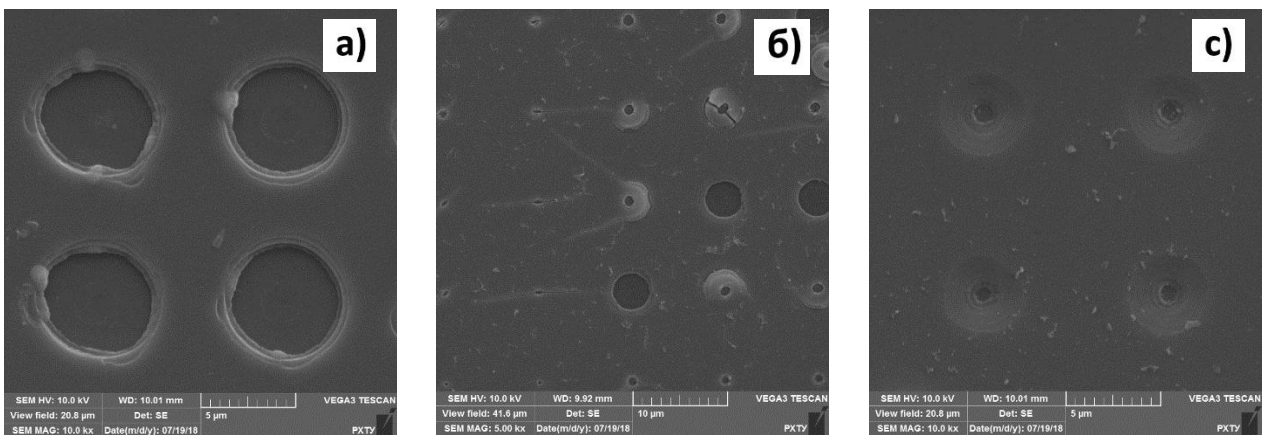


Рис. 15. Изображения СЭМ с областями: а – полного разрушения пленок в областях лазерного воздействия, б – полного и частичного разрушения, с – с областями частичного разрушения и плавления пленки в области лазерного воздействия

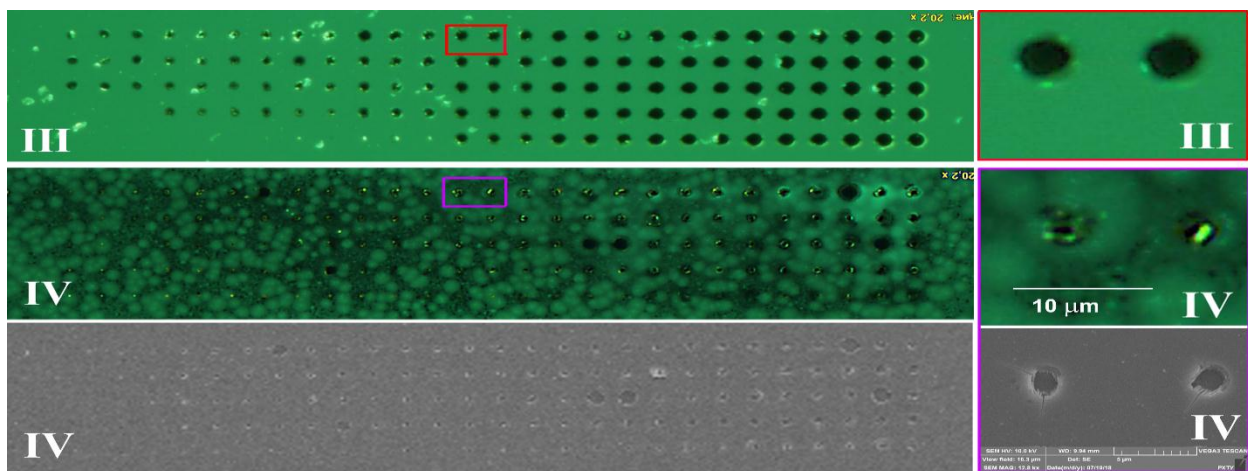


Рис. 16. Снимки оптического люминесцентного микроскопа структур типа III и IV с сопоставлением с СЭМ-изображением для структуры типа IV

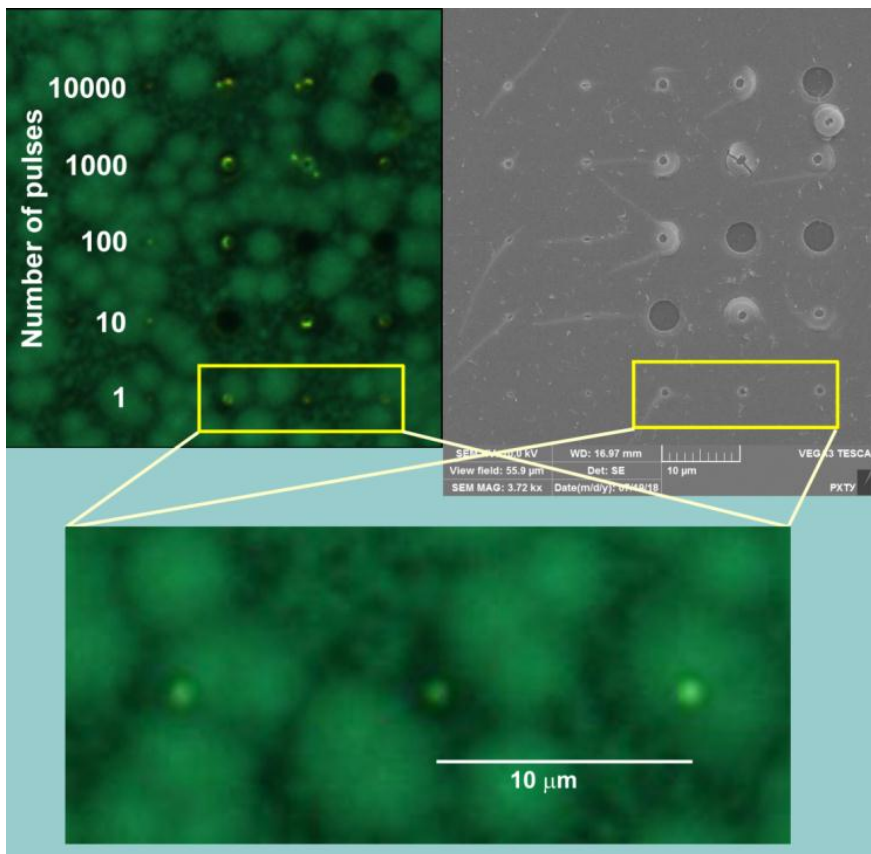


Рис. 17. Снимки с оптического люминесцентного микроскопа и СЭМ изображение структуры Тип IV с указанием участка с точками лазерного воздействия с малой энергией, вызвавшей изменение цвета свечения

Исследована кинетика затухания фотолюминесценции полученной гибридной пленки **Тип IV** в областях без лазерного воздействия и в области лазерного воздействия. В точках без лазерного воздействия кинетика затухания фотолюминесценции имеет биэкспоненциальную форму релаксации. В точке после лазерного воздействия кинетика люминесценции имеет трехэкспоненциальную форму (Рис. 18). Изменение кинетики фотолюминесценции является косвенным подтверждением образования нового соединения, вероятно Pbq_2 , с люминесценцией существенно отличной от Alq_3 .

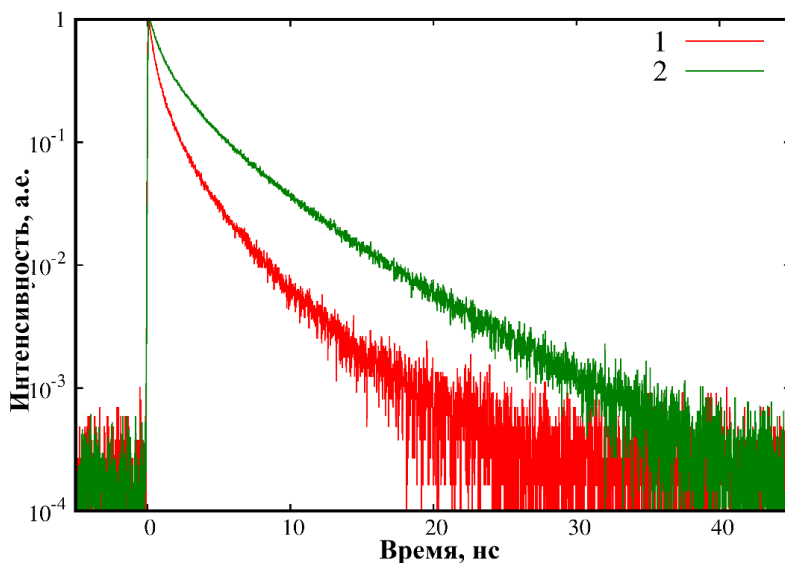


Рис. 18. Кинетика фотолюминесценции структур III типа в точках без лазерного воздействия (1) и после лазерного воздействия (2)

ИТОГИ РАБОТЫ

1. Проведен сравнительный анализ эффективности вакуумной сублимационной очистки в зависимости от используемой системы глубоковакуумной откачки. Установлено, что при одинаковой примесной чистоте материалов после сублимационной очистки характеристики изготовленных OLED структур зависят от условий проведения сублимационной очистки: типа откачной системы и температурных режимов.
2. Разработаны лабораторные технологии получения высокочистых кристаллических люминесцентных координационных комплексов 8-оксихинолина с Li, Mg, Zn, Ga, Al, Pt, а также комплекса Pt с 2-метил-8-оксихинолином с химической чистотой вплоть до 99,9998 мас.%, пригодных для изготовления светоизлучающих диодных структур.
3. Впервые получена электролюминесценция 8-оксихинолята Pt(II) и 2-метил-8-оксихинолята Pt(II), при использовании препаратов с содержанием основного вещества не менее 99,995 мас.%. Установлено, что снижение суммарного содержания примесей с 10^{-2} до 5×10^{-3} мас.% приводит к значительному повышению эффективности электролюминесценции изготовленных тестовых OLED структур: яркость структур повышается с 23 до 420 Кд/м² для Ptq₂ и с 0 до 270 Кд/м² для Pt(2-Me_q)₂.
4. Синтезирован и охарактеризован новый асимметричный комплекс (2-(4-метилпиразол-1-ил) фенил) Pt (дибензоилметан) (Pt(mpp)(dbm)), обладающий фото- и электролюминесценцией в зеленой области спектра.
5. Методом вакуумного термического испарения послойным и совместным напылением изготовлены тонкопленочные ГМ на основе высокочистого трис(8-оксихинолята) алюминия с использованием в качестве матричного материала неорганических соединений: В₂О₃, PbO и PbF₂. Показано отсутствие различий спектрально-люминесцентных характеристик между пленками, изготовленными совместным и послойным напылением.
6. Исследована возможность проведения обменной реакции между органическим и неорганическим компонентами гибридных тонкопленочных структур, путем локального воздействия лазерного излучения ИК диапазона. Установлено, что для проведения обменной реакции с помощью фемтосекундного лазера достаточно единичного импульса с энергией 5 нДж на площади 1,2 мкм.
7. Продемонстрирована возможность создания упорядоченных тонкопленочных структур на основе гибридных органо-неорганических материалов с контролируемыми фотолюминесцентными характеристиками, определяемыми

площадью воздействия непрерывного и фемтосекундного лазерного излучения ИК диапазона.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. **Saifutyarov R.**, Petrova O., Taydakov I, Akkuzina A., Barkanov A., Zykova M., Lipatiev A, Sigaev V., Avetisov R., Korshunov V., Avetissov I. Optical Properties Transformation under Laser Treatment of Hybrid Organic–Inorganic Thin Films // *Phys. Status Solidi A*. 2018, P. 1800647 (1 of 8). (*Web of Science, Scopus*)
2. Taidakov I., Ambrozevich S., **Saifutyarov R.**, Lyssenko K., Avetisov R., Mozhevitina E., Khomyakov A., Khrizanforov M., Budnikova Y., Avetissov I. New Pt(II) complex with extra pure green emission for OLED application: synthesis, crystal structure and spectral properties // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2018. V. 867. P. 253-260. (*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. Petrova O., Anurova M., Akkuzina A., **Saifutyarov R.**, Ermolaev E., Avetisov R., Khomyakov A., Taydakov I., Avetissov I. Luminescent hybrid materials based on (8-hydroxyquinoline)-substituted metal-organic complexes and lead-borate glasses // *Optical Materials*. 2017, V. 69. P. 141-147. (*Web of Science, Scopus*)
5. Taydakov I., Lyssenko K., **Saifutyarov R.**, Akkuzina A., Avetisov R, Mozhevitina E., Avetissov I. Efficient red organic light-emitting diode based on simple Pt(II) O⁻N- complex // *Dyes and Pigments*. 2016. V. 135. P. 80-85. (*Web of Science, Scopus*)
6. **Saifutyarov R. R.** Khomyakov A. V., Akkuzina A. A., Avetisov R. I., Petrova O. B., Avetisov I. K., Kravchenko S. V. Laser-induced luminescence in hybrid nanofilms // *Optics and Spectroscopy*. 2015. T. 119. №. 1. C. 84-88. (*Scopus*)
7. **Saifutyarov R.R.**; Taydakov I.V.; Dolotova E.P.; Barkanov A.D.; Khomyakov A.V; Datskevich N.P.; Avetissov I.CH. Pt (II)-based complexes with ligands of 8-hydroxyquinoline and its 2-methyl derivative for OLED // *IEEE Xplore: 2018 International Conference Laser Optics (ICLO)*, P.418 (*Scopus*).
8. **Saifutyarov R.**, Petrova O., Anurova M., Akkuzina A., Taydakov I., Avetisov R., Mozhevitina E., Khomyakov A., Avetissov I. Laser control of luminescence of hybrid nanofilms / 2016 Spring Meeting Lille, France – May 2nd - 6th SYMPOSIUM C, Laser-material interactions for tailoring future applications of the E-MRS 2016 Spring Meeting C.PI.44.

Кроме этого 3 работы опубликованы в изданиях индексируемых РИНЦ и 8 тезисов докладов - в сборниках тезисов конференций.

Заказ № _____ Объем 1,0 п.л. _____ Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева