



На правах рукописи

**Аветисов Роман Игоревич**

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОЧИСТЫХ  
НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ  
ДЛЯ ФОТОНИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ**

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов  
2.6.7 – Технология неорганических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

**Москва – 2025 год**

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

Официальные оппоненты:

**Зломанов Владимир Павлович,**  
доктор химических наук, профессор  
ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии химического факультета ФГБОУ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

**Слепцов Владимир Владимирович,**  
доктор технических наук, профессор,  
заведующий кафедрой 1204 «Радиоэлектроника, телекоммуникации и нанотехнологии» ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

**Гребенников Евгений Петрович,**  
доктор технических наук,  
директор инновационно-инжинирингового центра микросенсорики ФГБОУ ВО "МИРЭА - Российский технологический университет"

Ведущая организация

**ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»**

Защита состоится «28» августа 2025 г. в 16-00 часов на заседании Объединенного диссертационного совета 99.2.159.02 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» и Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова» по адресу: 125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, конференц-зал (ауд. 344).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», на официальном сайте организации <https://diss.muctr.ru/author/1152/> и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
99.2.159.02, д.х.н.



О. Б. Петрова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Технологии современных приборов фотоники и электроники с рекордными параметрами требуют использования материалов с соответствующими характеристиками. Это в полной мере относится к химической чистоте материалов, от которой напрямую зависит остаточное оптическое поглощение, предельная мощность излучения, подвижность свободных носителей заряда и т.д.

В последнее время люминесцентные координационные соединения металлов с органическими лигандами (металлокомплексные соединения – МКС), которые ошибочно относят к органическим полупроводникам, и устройства на их основе стремительно завоевывают рынок дисплейных устройств различного функционального назначения от медицины до космоса. При этом ассортимент полупроводниковых МКС уже существенно обогнал по количеству классические неорганические полупроводники, включая люминесцентные материалы. Самый большой прогресс наблюдается в области устройств отображения информации – органических светоизлучающих диодных (ОСИД-OLED) устройств – ОСИД дисплеев, ОСИД осветителей, умных ОСИД тканей.

Все это стало возможным только тогда, когда МКС приблизились по химической чистоте к 99,999 мас. % (5N), что на сегодняшний день является нижней планкой для неорганических полупроводников.

Анализ динамики развития высокочистых полупроводниковых материалов показал, что неорганическим полупроводникам потребовалось около 40 лет, чтобы заместить 5N-ые препараты на более высокочистые (Рис.1). По этому показателю полупроводниковые МКС находятся в начальной стадии своего развития.

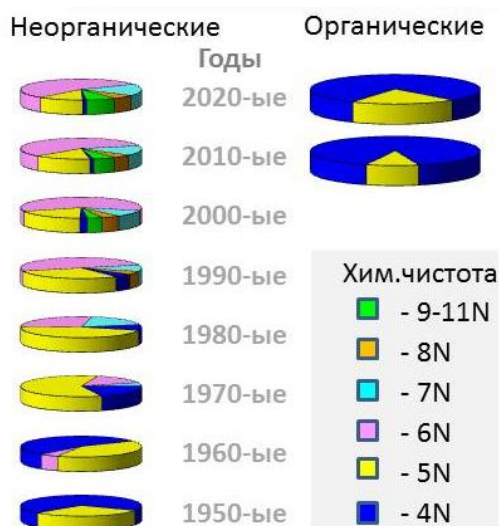


Рис. 1. Динамика развития высокочистых неорганических и органических полупроводниковых материалов.

Среди ОСИД материалов в настоящее время не более 10% коммерческих продуктов удовлетворяют требованиям полупроводниковой чистоты 5N. По инсайдерской информации ведущие производители ОСИД устройств всерьез занимаются глубокой очисткой МКС. Однако ни технологии, ни методики оценки, ни достигнутые уровни химической чистоты не разглашаются.

В связи с этим разработана научных основ технологии высокочистых люминесцентных МКС путем установления закономерностей между условиями синтеза, структурными и люминесцентными свойствами высокочистых материалов и электролюминесцентными характеристиками ОСИД структур на их основе является актуальной задачей, на решение которой была направлена основная часть исследований диссертационной работы.

Однако, кроме высокой химической чистоты современные материалы для фотоники и электроники должны иметь контролируемый состав на уровне собственных точечных дефектов – дефектов нестехиометрии. Этот вопрос на протяжении 60 лет с переменным успехом решался для неорганических сложных полупроводников, но в случае МКС бытовало мнение, что они являются молекулярными соединениями, у которых состав строго стехиометрический. Применительно к кристаллическим МКС данное представление противоречит законам термодинамики, согласно которым при  $T > 0$  К в результате колебаний атомов в кристаллической решетке возникают атомарные дефекты (вакансии, интерстициальные атомы, сложные ассоциаты). В случае химических соединений образование таких дефектов в различных подрешетках приводит к образованию дефектов нестехиометрии: валовый состав химического соединения отклоняется от стехиометрии.

Решение данной проблемы как для неорганических материалов, так и для МКС составило основное содержание диссертационной работы.

Актуальность исследований, посвященных разработке научных основ технологий высокочистых материалов на основе неорганических и МКС соединений с контролируемой дефектной структурой на уровне собственных дефектов кристаллической решетки, а также их применению для технологий устройств фотоники и электроники, составляющих основную часть диссертационной работы, подтверждается тем, что результаты исследований были включены в отчетные материалы по темам:

- «Создание фундаментальных основ технологий структур с различной степенью упорядочения на основе неорганических и органических соединений для устройств фотоники и электроники», проект по созданию молодежной научной лаборатории в рамках выполнения государственного задания № 075-00068-20-01 от 21.02.2020, шифр FSSM-2020-0005 (2020 – 2023 гг.);

- «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 № 075-15-2019-056, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57418X0186 (2018 – 2020 гг.);

- «Разработка технологии высокочистых прекурсоров для создания гибридных функциональных материалов: ультра-низкофоновые соединения гадолиния», соглашение о предоставлении субсидий в форме гранта Министерством науки и высшего образования РФ № 075-15-2019-1841, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60419X0238 (2019 – 2020 гг.);

- «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 (2016 – 2017 гг.).

- «Изучение фундаментальных закономерностей формирования лазерных сред и люминофоров среднего ИК-диапазона, на основе халькогенидов цинка, легированных d-элементами», грант РНФ 15-13-10028 (2015 – 2017 гг.).

- «Фундаментальные закономерности управления наноразмерной структурой монокристаллических, аморфных и тонкопленочных люминесцентных структур на основе органических металлокомплексов и гибридных органо-неорганических материалов», грант РНФ 19-79-10003 (2019 – 2022 гг.).

- «Разработка новой системы критериев оценки эффективности лигандов на основе 1,3-дикетонов для дизайна люминесцирующих координационных соединений редкоземельных элементов», грант РНФ 19-13-00272 (2018 – 2021 гг.).

- «Разработка технологии высокочистого оксида молибдена (VI) для фотоники и СВЧ электроники» уникальный идентификатор проекта RFMEFI57714X0146, соглашение о предоставлении субсидий в форме гранта Министерством науки и высшего образования РФ № 14.577.21.0146 (2014 – 2016 гг.).

- Программа научно-исследовательских и технологических работ Российско-Вьетнамского Тропического центра по теме «Исследование влияния климатических и биологических факторов на свойства химических составов, предназначенных для скрытой маркировки изделий различного назначения», в рамках Государственного задания по соглашению № 075-02-2020-1619 от 15.04.2020 г. (2020 – 2024 гг.).

**Цель диссертационной работы** состояла в разработке научных основ технологий высокочистых материалов на основе неорганических соединений с контролируемой дефектной структурой на уровне собственных дефектов кристаллической решетки путем установления закономерностей между условиями синтеза, структурными и люминесцентными свойствами высокочистых материалов и электролюминесцентными характеристиками светоизлучающих структур на их основе, а также в применении полученных закономерностей для разработки технологий устройств фотоники и электроники.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- Выполнить анализ фазообразования в тройных системах Zn-Se-Fe, Zn-Se-Cr, Zn-S-Fe, Pb-Eu-F, Pb-Er-F, Bi-Ge-O с учетом областей гомогенности фаз тройных и легированных бинарных химических соединений;
- Разработать методики получения люминесцентных металлоорганических комплексных порошковых препаратов с химической чистотой лучше 99,99 мас.%;
- Разработать методику исследования фазовых диаграмм «парциальное давление пара лигандообразующего компонента – температура» для высокочистых монолигандных люминесцентных координационных соединений металлов с органическими лигандами в интервале температур от комнатной до максимальной температуры плавления координационного соединения;
- Экспериментально исследовать фазовые диаграммы «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для высокочистых трис-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия, индия и сформулировать рекомендации по условиям получения препаратов с заданными фото- и электролюминесцентными свойствами;
- Изучить возможность создания гибридных органо-неорганических материалов с контролируемыми фотолюминесцентными характеристиками;
- Разработать методику изготовления ультранизкофонового гибридного материала на основе органической матрицы, однородно легированной гадолинием с концентрацией до 1 мас. % с содержанием урана и тория не выше  $10^{-10}$  г/г.

**Научная новизна результатов**, полученных в диссертационной работе:

- С использованием разработанной методологии выполнен анализ фазовых равновесий в трехкомпонентных системах Zn-Se-Fe, Zn-Se-Cr, Zn-S-Fe, Pb-Eu-F, Pb-Er-F, Bi-Ge-O и определены условия синтеза фаз тройных и легированных бинарных химических соединений с различным отклонением от стехиометрии;
- Определены условия получения однофазных, с учетом полиморфных модификаций, высокочистых координационных соединений 8-оксихинолина с s- и p-элементами;
- Исследованы фазовые диаграммы «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для высокочистых трис-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия;
- Экспериментально доказано, что в пределах области гомогенности определенной полиморфной модификации металлокомплексного соединения (МКС) возможно контролируемое управление структурно-чувствительными характеристиками кристаллической фазы путем изменения условий синтеза;
- Доказано, что управление дефектной структурой трис-(8-оксихинолятов) алюминия и галлия на уровне атомарных точечных дефектов позволяет варьировать химическую активность кристаллических препаратов и изменять функциональные характеристики изготавливаемых на их основе ОСИД структур;
- Впервые показана возможность получения люминесцентного гибридного материала путем внедрения на молекулярном уровне металлоорганического люминофора в структуру аэрогеля на основе диоксида кремния.
- Создан ультранизкофоновый гибридный материал на основе ацетилацетоната

гадолиния в органической матрице полиметилметакрилата (Gd-ПММА) с однородным распределением гадолиния по образцу толщиной 5 см; данный материал пригоден для снижения фона тепловых нейтронов в качестве конструкционного материала криогенных детекторов при проведении экспериментов по изучению редких физических процессов.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

– Разработана методология анализа фазовых равновесий трехкомпонентных систем на основе метода графической термодинамики при неоднородном масштабировании областей бивариантных и тривариантных равновесий, включая области гомогенности фаз химических соединений. Разработанная методология позволяет значительно сократить объем экспериментальных исследований и получить фундаментальные данные о диаграммах фазовых равновесий в трехкомпонентных системах.

– Уточнены условия получения тройных и легированных бинарных фаз химических соединений с контролируемым отклонением от стехиометрии в системах Zn-Se-Fe, Zn-Se-Cr, Zn-S-Fe, Pb-Eu-F, Pb-Er-F, Bi-Ge-O.

– Разработаны лабораторные методики получения органических низкомолекулярных люминесцентных металлокомплексов с химической чистотой вплоть до 99,9998 мас.%, которые пригодны для изготовления ОСИД структур, излучающих в видимой и ближней ИК области спектра.

– 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  $p$ – $T$  диаграммы люминесцентных координационных соединений металлов с симметричными лигандами.

– Установлено, что химическая и фазовая чистота кристаллических координационных соединений металлов с органическими лигандами, начиная с уровня 99,998 мас.% позволяет получать тонкопленочные ОСИД структуры, излучающие в видимой и ИК областях спектра, со стабильными характеристиками.

– Получены справочные данные о кристаллической структуре 8 новых электролюминесцентных асимметричных комплексов платины и РЗМ, данные внесены в базу данных The Cambridge Crystallographic Data Centre.

– Созданы новые люминесцентные материалы на основе SiO<sub>2</sub> аэрогелей с люминесцентными металлокомплексами алюминия (LightSil) и бора (BoronLightSil) с 8-оксихинолином.

– Разработан метод получения пленочных структур на основе гибридных люминесцентных материалов на сложнопрофильных поверхностях с различной шероховатостью при высокой эффективности переноса материала путем проведения химической обменной реакции с термической и СВЧ активацией.

– Разработана технология ультра-низкофонового гибридного материала на основе

матрицы полиметилметакрилата и безводного ацетилацетоната гадолиния (III) с содержанием урана и тория не выше  $1 \times 10^{-11}$  г/г и  $1 \times 10^{-11}$  г/г, соответственно; коллаборация DarkSide-20k приняла данную технологию и в настоящее время ее реализует Donchamp Acrylic Co., Ltd (Китай) в объеме 18 тонн.

### **Методология и методы исследования**

В основу исследований легли экспериментальные данные, полученные методами синтеза из водных и неводных растворов, вакуумного термического осаждения, сублимационного газового транспорта, реализованными в установках лабораторного производства. Значительная часть экспериментов проводилась в ампулах из кварцевого стекла при контролируемой парогазовой атмосфере. Комплексные исследования образцов включали в себя:

- Микроскопические исследования на оптическом микроскопе (Carl Zeiss), сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 LMU (TESCAN Ltd.); просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100F (JEOL Co. Ltd.).
- Оптические измерения: спектрофлуориметр Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon), спектрофотометр V-770 (Jasco), ИК-Фурье спектрометр TENSOR-27 (Varian Inc.); спектрофотометр VARIAN 5000 Cary UV-VIS-NIR, фотометр-колориметр LumiCAM 1300 (Instrument Systems Optische Messtechnik GmbH).
- Фазовый анализ: спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) с использование многофункционального волоконно-оптического спектрального комплекса Ocean Optics QE65000; рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре Equinox-2000, Inel Inc.; рентгеноструктурный анализ (РСА) на дифрактометрах Bruker Advance и Smart APEX II CCD.
- Химический анализ: масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) NexION 300D (Perkin Elmer), энергодисперсионный спектрометр INCA Energy 3-D MAX (Oxford Instruments).
- Морфологический анализ аэрогелей выполнялся на гелиевом пикнометре AccuPyc 1340 instrument (Micromeritics Instrument Corp.).

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Анализ фазовых равновесий в трехкомпонентных системах методом графической термодинамики при неоднородном увеличении масштаба вблизи областей гомогенности фаз химических соединений (тривариантные равновесия) и областей бивариантных равновесий позволяет значительно сократить объем экспериментальных исследований и получить фундаментальные данные о диаграммах фазовых равновесий в трехкомпонентных системах.
2. Лабораторные методики получения органических низкомолекулярных люминесцентных металлокомплексов с химической чистотой вплоть до 99,9998 мас. %.
3. Высокочистые органические полупроводниковые химические соединения могут быть получены в некотором диапазоне составов в пределах области существования конкретной полиморфной модификации.

4. Технологии органических полупроводниковых материалов для создания эффективных органических светоизлучающих структур должны обеспечивать уровень химической чистоты препаратов не ниже 99,998 мас. %.
5. Высокочистые аморфные и кристаллические органо-неорганические материалы в виде стеклянных, поликристаллических и тонкопленочных структур могут быть эффективно использованы в качестве композиций люминесцентных маркировок, прямых сцинтилляторов, ультранизкофоновых конструкционных материалов для защиты конструкций установок по исследованию редких физических процессов.
6. Путем создания истинного раствора безводного ацетилацетоната гадолиния (III) с содержанием урана и тория не выше  $1 \times 10^{-11}$  г/г и  $1 \times 10^{-11}$  г/г в метилметакрилате методом термической полимеризации возможно получение крупногабаритных блоков ультранизкофонового гибридного конструкционного материала, эффективно защищающего от тепловых нейтронов объем сцинтилляционной камеры, предназначенной для исследования редких физических процессов по поиску «темной» материи.

**Надежность и достоверность** результатов исследования основана на статистической значимости, внутренней согласованности, воспроизводимости экспериментальных данных, полученных с помощью взаимодополняющих методов исследования: МС-ИСП, СЭМ, ПЭМ, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, оптическая спектроскопия, порошковая рентгеновская дифрактометрия, монокристаллическая рентгеновская дифракция, гелиевая порометрия, оптическая фотометрия, выполненных с использованием современной инструментальной базы, а также применением при обработке и интерпретации полученных данных подходов, принятых в современной мировой научной практике.

Сформулированные научные положения и выводы основаны на фактических данных, опубликованных в рецензируемых статьях с соавторством соискателя.

#### **Личный вклад автора**

В диссертации изложены результаты работ, выполненных автором в течение одиннадцати лет. Личный вклад в диссертационную работу заключается в постановке задач исследований, проведении отдельных стадий синтеза, обсуждении и обработке результатов, формулировании основных выводов. Экспериментальные исследования, анализ и обобщение выполнены в соавторстве.

#### **Апробация работы**

Основные положения и результаты работы докладывались на: Международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ – 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2021, 2022, 2023, 2024» (Москва); XIV, XV, XVI, Всероссийской конференции и VII, VIII, IX Школе молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (2015, 2018, 2022 гг., Нижний Новгород); International Conference Laser Optics «Laser Optics 2014, 2016, 2018, 2020» (St. Petersburg, Russia); European Materials Research Society «2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023 E-MRS Spring Meeting» (France); European Conference on Crystal

Growth «ECCG5» (2015, Bologna, Italy) «ECCG6» (2018, Varna, Bulgaria); Всероссийская молодежная конференция «Химическая технология функциональных наноматериалов» (2015 г., Москва); Научно-практический семинар «Люминесценция и её применение в народном хозяйстве» (2018 г., Москва); Всероссийская научная конференция с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум» (2018 г., Республика Бурятия Улан-Удэ – оз. Байкал); International Conference on Advanced Material Technologies (ICAMT)-2016 (2016, Visakhapatnam, India); IX Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике» (2017 г., Нальчик); 3rd International Conference on Organic Light Emitting Diodes ANM 2021 (2021, Aveiro, Portugal); The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18) (2016, Nagoya, Japan); 5th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes (2018, Miskolc-Lillafüred, Hungary); 2<sup>nd</sup> European Conference on Silicon and Silica Based Materials and 6<sup>th</sup> International Conference on Competitive Materials and Technology Processes Miskolc-Lillafüred (2021, Miskolc-Lillafüred, Hungary); Микроэлектроника 2023 (2023, Федеральная территория «Сириус», Краснодарский край, Россия); Электронное машиностроение 2024 (2024, Минск, Беларусь); The 1st international conference on advanced and multifunctional materials (ICAMM'24) (2024, Ho Chi Minh City, Vietnam).

#### **Публикации по теме диссертации**

По материалам диссертации опубликовано 48 работ в изданиях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, а также получено 6 патентов РФ.

#### **Соответствие содержания диссертации паспорту специальности**

В соответствии с паспортом специальности 2.6.14 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов», в диссертационной работе:

– разработана методология анализа фазовых равновесий трехкомпонентных систем на основе метода графической термодинамики при неоднородном масштабировании областей бивариантных и тривариантных равновесий, включая области гомогенности фаз химических соединений (направление исследований, п. 3);

– разработана методика анализа характеристик МКС с симметричными лигандами, которая позволяет исследовать  $p$ – $T$  диаграммы МКС (направление исследований, п. 3).

В соответствии с паспортом специальности 2.6.7 «Технология неорганических веществ» в диссертационной работе:

–разработаны лабораторные методики получения органических высокочистых низкомолекулярных люминесцентных металлокомплексов, пригодных для изготовления ОСИД структур, излучающих в видимой и ближней ИК области спектра (направление исследований, п. 1);

– разработана технология ультра-низкофонового гибридного материала на основе

матрицы полиметилметакрилата и безводного ацетилацетоната гадолиния (III) с содержанием урана и тория не выше  $1 \times 10^{-11}$  г/г и  $1 \times 10^{-11}$  г/г, соответственно (направление исследований, п. 4).

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, семи разделов, заключения, списка цитируемых источников, основных публикаций по теме работы и трех приложений. Общий объем диссертации – 412 страниц, включая 208 рисунков, 50 таблиц, библиографию, содержащую 240 наименований, и трех приложений.

### **Благодарности**

Автор выражает огромную благодарность за неоценимую поддержку в работе над диссертацией д.х.н. Тайдакову И. В., д.х.н. Петровой О. Б., д.х.н. Гаврищуку Е. М., д.х.н. Аветисову И. Х.

Автор благодарит сотрудников кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ имени Д.И. Менделеева: доцента, к.х.н. Можевитину Е. Н., ассистента, к.х.н. Суханову Е.А., ассистента, к.х.н. Зыкову М.П., доцента, к.х.н. Степанову И.В., ведущего инженера, к.х.н. Хомякова А.В., ведущего инженера, к.х.н. Гришечкина М.Б., м.н.с., к.х.н. Рунину К.И. за плодотворное обсуждение результатов и помощь в технических вопросах.

Искреннюю благодарность автор выражает к.х.н. Садовскому А.П. и к.ф.-м.н. Чепурнову А.С. за плодотворное сотрудничество в области практического использования высокочистых веществ.

## **СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

Объектами экспериментального исследования явились высокочистые люминесцентные вещества с контролируемой дефектной структурой на уровне примесных и собственных точечных дефектов в виде монокристаллов, аморфных и поликристаллических гибридных материалов, аэрогелей и тонкопленочных структур.

### **1 Методология анализа фазовых равновесий в трехкомпонентных системах**

Кристаллические органические соединения при  $T > 0$  К, как и неорганические соединения существуют в некоторой области составов, которую принято называть «*область гомогенности*». При этом фундаментальные исследования сложных полупроводников начались тогда, когда концентрация примесей в высокочистых материалах стала на 2 порядка ниже концентрации собственных точечных дефектов – дефектов нестехиометрии. И лишь для ограниченного числа неорганических химических соединений установлены границы области гомогенности. Подобные фундаментальные исследования длятся десятилетиями в случае бинарных химических соединений.

При исследовании тройных и легированных бинарных соединений результаты исследования областей гомогенности гораздо скромнее. Это объясняется отсутствием надежных данных об условиях синтеза однофазных препаратов. Поэтому разработка

методологии построения диаграмм фазовых равновесий с учетом областей гомогенности фаз химических соединений является актуальной для создания научно-обоснованных технологий материалов на основе высокочистых химических соединений.

Основу разработанной методологии составил метод графической термодинамики построения Р-Т-Х-У диаграмм. Для детального анализа процессов фазообразования на изотермических сечениях Т-Х-У проекций области гомогенности фаз химических соединений показываются в неоднородном масштабе (Рис. 2). Анализ начинается от максимальной температуры, когда система полностью находится в расплавленном состоянии. Далее идет последовательный анализ изотермических сечений по мере снижения температуры и появления новых нон-, моно-, би- и тривариантных равновесий с учетом правила фаз Гиббса и условия термодинамической стабильности фаз.

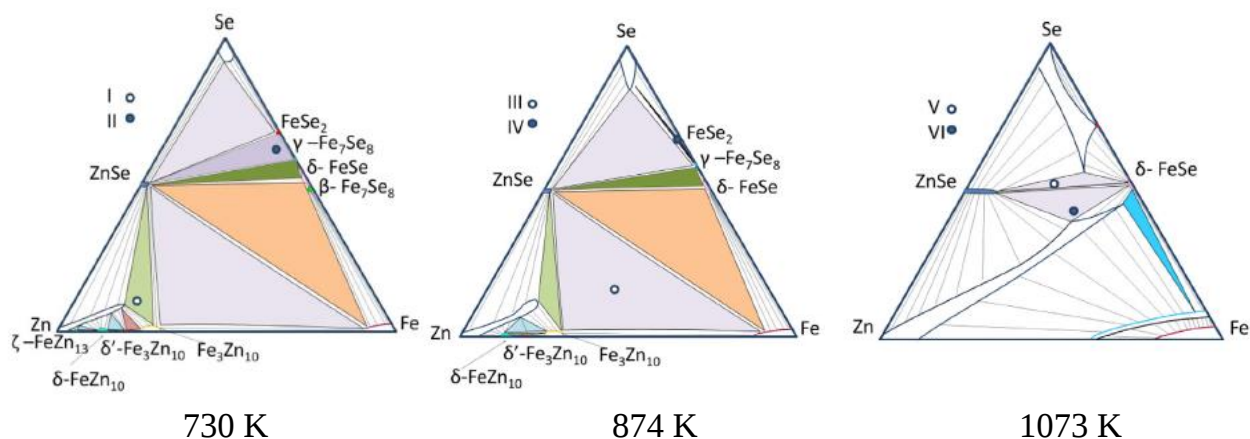


Рис. 2. Изотермические сечения Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы системы Zn-Se-Fe.

Особое внимание уделяется вопросам фазообразования, включая полиморфные трансформации бинарных фаз в присутствии третьего компонента, которые принято рассматривать как процесс легирования бинарного соединения.

Экспериментальную проверку корректности построенных изотермических сечений осуществляют путем проведения высокотемпературного отжига в условиях предполагаемых моновариантных равновесий, последующей закалкой высокотемпературного равновесия и фазового анализа гетерофазной смеси методом РФА.

С использованием разработанной методологии удалось решить ряд застарелых проблем по фазообразованию в квазибинарных системах, которые были рассмотрены как полноценные сечения в трехкомпонентных системах.

В частности, анализ «квазибинарного» сечения  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  в системе Bi-Ge-O позволил теоретически предсказать и экспериментально доказать, что практически важная фаза  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  смещена в область избытка металлов (Рис. 3).

Детальный анализ тройной системы Pb-F-Eu вблизи фазы  $\text{PbF}_2$ , легированной Eu (Рис. 4), позволил решить проблему стабилизации кубической фазы  $\beta\text{-PbF}_2$ , которая обеспечивает получение высокоэффективного люминесцентного материала.

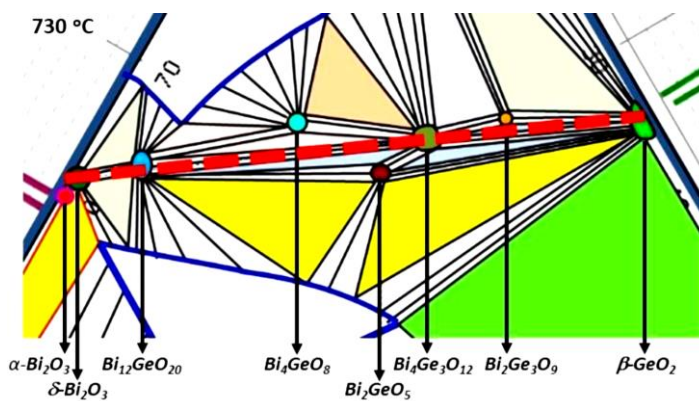


Рис. 3. Фрагмент изотермического сечения Т-Х-У проекции тройной системы Bi-Ge-O с увеличенными в масштабе областями гомогенности фаз химических соединений.

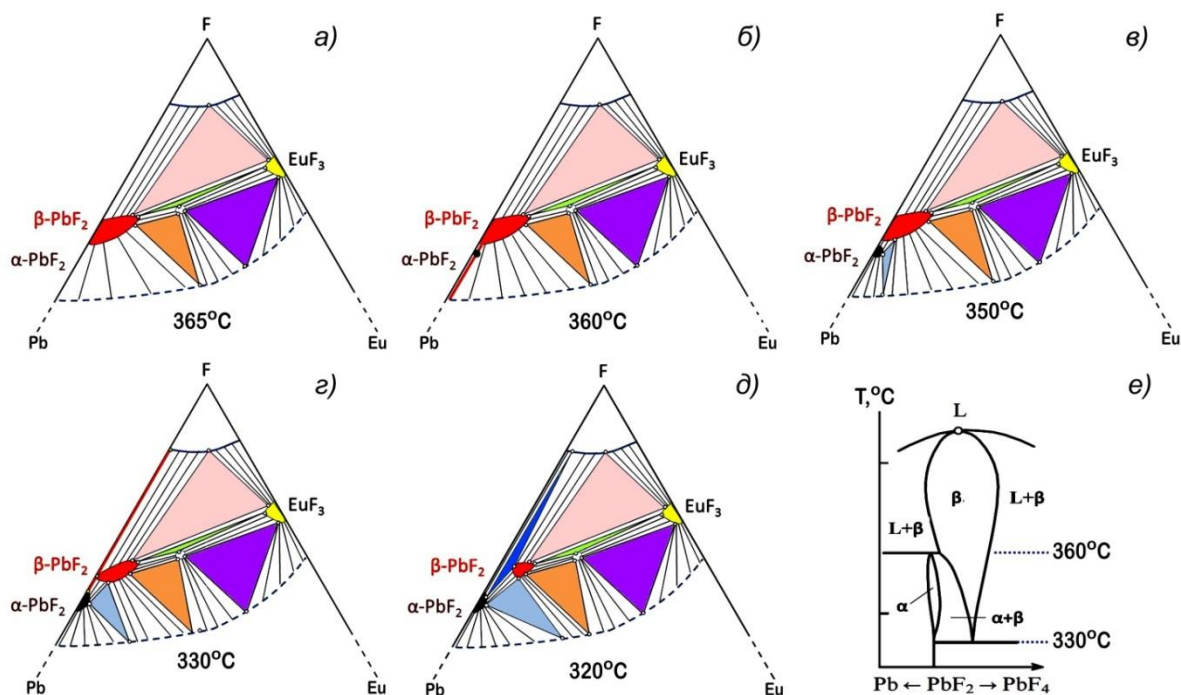


Рис. 4. Фрагменты изотермических сечений Т-Х-У проекции тройной системы Pb-Eu-F (а-д) и схема Т-Х диаграммы системы Pb-F (е).

## 2 Лабораторные методики получения высокочистых люминесцентных координационных соединений металлов с симметричными и асимметричными лигандами

С целью проведения исследований областей гомогенности помимо высокой химической чистоты необходима высокая фазовая чистота. Оценка фазовой чистоты люминесцентных МКС проводили методом люминесцентной оптической микроскопии (ЛОМ), разработанным ранее на кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева при непосредственном участии автора:

- по фазовой чистоте методом ЛОМ с нижним пределом определяемых содержаний примесей на уровне 0,005 об.%;
- по характеристикам спектров фотолюминесценции (ФЛ), измеряемых с интегральной погрешностью менее 10 отн. %.

Последовательный анализ причин загрязнений позволил сформировать требования к исходным веществам, растворителям, лабораторной посуде, фильтрам, которые

обеспечили стабильное получение МКС с химической чистотой не ниже 99,995 мас.% (Таблица 1).

ОСИД структуры в работе формировали методом вакуумного термического распыления МКС, поэтому большинство изученных МКС априори должны были обладать достаточной термической устойчивостью. Это позволило осуществить их глубокую очистку методом вакуумной сублимации по схеме, приведенной на Рис. 5.

Процесс проводили в динамическом вакууме при ступенчатом нагреве. На каждой температурной ступени процесса последовательно решались задачи удаления остатков растворителя, отгонки избыточного лиганда, и наконец, сублимации продукта с целью его очистки от побочных продуктов. Для каждого соединения был оптимизирован режим сублимационной очистки, который позволял получать препараты с примесной чистотой не хуже  $5 \times 10^{-3}$  мас.% (Таблица 1).

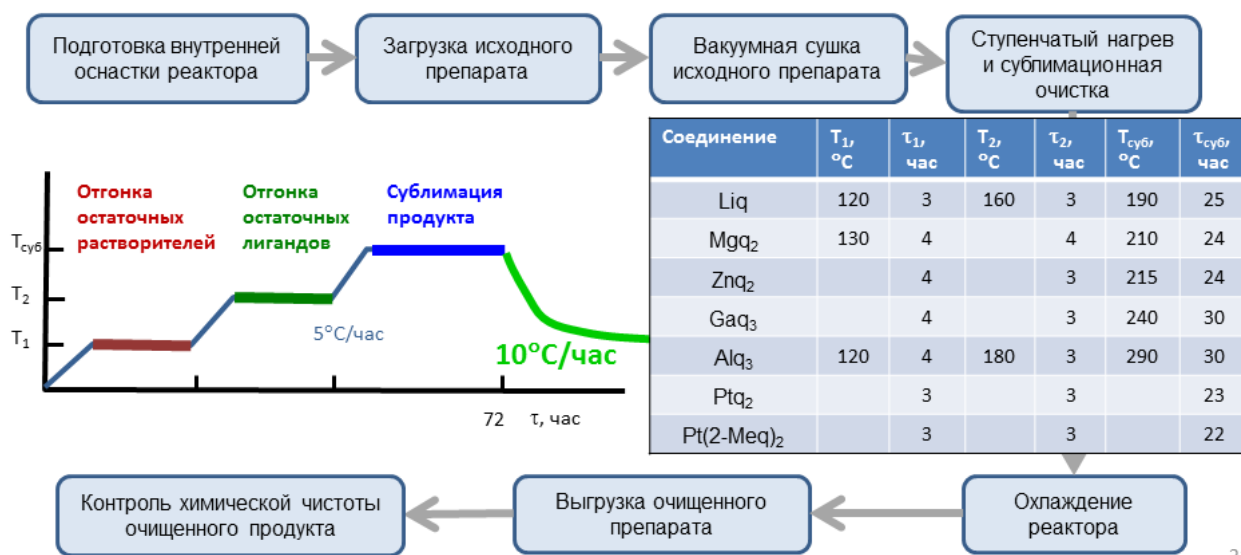


Рис. 5. Базовая схема сублимационной очистки люминесцентных МКС.

Наибольшее распространение в технологии ОСИД получили МКС с иридием. Синтез Ir(pq)<sub>2</sub>(acac) и Ir(pq)<sub>3</sub> проводили методом лигандного обмена. После стадии сублимационной очистки выход продуктов составил 38% при чистоте 99,995 мас.% (Таблица 1). Продукт был внедрен в технологическую цепочку производства ОСИД микродисплеев на АО «ЦНИИ «Циклон».

Синтез МКС с Pt проводили по новой схеме (Рис. 6), по которой были получены комплексы Pt(2-Meq)<sub>2</sub> и PtSB с выходом 76–81%. После сублимации чистота препаратов составила 99,998 мас.% при выходе 42–45%, и они впервые продемонстрировали интенсивную ФЛ в красной области спектра ( $\lambda_{ФЛ}^{max}$  = 640 нм) и моноэкспоненциальную кинетику затухания ФЛ ( $\tau$  = 280 нс).

Исследования по оптимизации ОСИД-структуры с эмиссионным материалом на основе Pt(mpp)(dbm) показали, что спектр возбуждения в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> характеризуется двумя полосами с максимумами 300 и 380 нм, соответственно, которые могут быть связаны с переходами  $^1\pi \rightarrow \pi^*$  в лигандах (Рис. 7).

Таблица 1 – Оптимизированные параметры процесса сублимационной очистки МКС, для которых были исследованы структурные, фотофизические и электролюминесцентные характеристики.

| Соединение                                                                                                                | Аббревиатура                                   | T <sub>1</sub> , °C | τ <sub>1</sub> , час | T <sub>2</sub> , °C | τ <sub>2</sub> , час | T <sub>суб</sub> , °C | τ <sub>суб</sub> , час | Выход, % | Чистота, мас. % | ΣC <sub>65</sub> , мас. % | PC A | ФЛ | ЭЛ |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|----------|-----------------|---------------------------|------|----|----|
| 8-оксихинолят Li                                                                                                          | Liq                                            | 120                 | 3                    | 150                 | 3                    | 193                   | 25                     | 42       | 99,9955         | 4,5×10 <sup>-3</sup>      | +    | BC | +  |
| бис-(8-оксихинолят) Mg(II)                                                                                                | Mgq <sub>2</sub>                               | 130                 | 4                    | 165                 | 4                    | 210                   | 24                     | 48       | 99,9985         | 1,5×10 <sup>-3</sup>      | +    | BC | +  |
| бис-(8-оксихинолят) Zn(II)                                                                                                | Znq <sub>2</sub>                               | 120                 | 4                    | 150                 | 3                    | 225                   | 24                     | 63       | 99,9982         | 1,8×10 <sup>-3</sup>      | +    | BC | +  |
| трис-(8-оксихинолят) Al(III)                                                                                              | Alq <sub>3</sub>                               | 120                 | 4                    | 180                 | 3                    | 290                   | 30                     | 55       | 99,9998         | 1,9×10 <sup>-4</sup>      | +    | BC | +  |
| трис-(8-оксихинолят) Ga(III)                                                                                              | Gaq <sub>3</sub>                               | 120                 | 4                    | 180                 | 3                    | 240                   | 30                     | 40       | 99,9992         | 7,8×10 <sup>-4</sup>      | +    | BC | +  |
| трис-(8-оксихинолят) In(III)                                                                                              | Inq <sub>3</sub>                               | 120                 | 4                    | 180                 | 3                    | 230                   | 30                     | 42       | 99,9987         | 1,3×10 <sup>-3</sup>      | +    | BC | +  |
| бис-(8-оксихинолят) Pt(II)                                                                                                | Ptq <sub>2</sub>                               | 120                 | 4                    | 180                 | 3                    | 290                   | 23                     | 68       | 99,9930         | 7,0×10 <sup>-3</sup>      | +    | BC | +  |
| бис-(2-метил-8-оксихинолят) Pt (II)                                                                                       | Pt(2-Meq) <sub>2</sub>                         | 120                 | 4                    | 180                 | 3                    | 290                   | 22                     | 42       | 99,9820         | 1,8×10 <sup>-2</sup>      | +    | BC | +  |
| (2-(4-метил-пиразол-1-ил)фенил)<br>(добензоилметан) Pt (II)                                                               | Pt(mpp)(dbm)                                   | 110                 | 5                    | 155                 | 3                    | 187                   | 20                     | 61       | 99,9987         | 1,3×10 <sup>-3</sup>      | +    | BC | +  |
| ((N <sup>1</sup> ,N <sup>2</sup> -бис[1Н-пиррол-2-илметилиден]-1,2-этандиамино)-N <sup>1</sup> , N <sup>2</sup> ) Pt (II) | PtSB                                           | 110                 | 5                    | 155                 | 3                    | 190                   | 30                     | 45       | 99,9980         | 2,0×10 <sup>-3</sup>      | +    | BC | +  |
| (2-фенил-4-метилпиразол-1,3-бис(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)пропан-1,3-дион) Pt (II)                                          | Pt(mpp)(dpk)                                   | 110                 | 5                    | 155                 | 3                    | 190                   | 24                     | 34       | 99,9978         | 2,2×10 <sup>-3</sup>      | +    | BC | +  |
| трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-пиразол-5-онато)(1,10-фенантролин) Gd (III)                                         | Gd(Q <sup>CF3</sup> ) <sub>3</sub> (Phen)      | 110                 | 5                    | 170                 | 3                    | 210                   | 30                     | 45       | 99,998          | 2,1×10 <sup>-3</sup>      |      |    |    |
| трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) Ho (III)                                        | Ho(2-NaphCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Phen) | 110                 | 5                    | 160                 | 3                    | 190                   | 20                     | 73       | 99,998          | 2,2×10 <sup>-3</sup>      | +    | BC |    |
| трис-(4,4,4-трифтор-2-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Ho (III)                            | Ho(2-NaphCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Bath) | 110                 | 5                    | 155                 | 4                    | 180                   | 20                     | 79       | 99,995          | 4,9×10 <sup>-3</sup>      |      | BC |    |

| Соединение                                                                                     | Аббревиатура                                              | T <sub>1</sub> , °C | τ <sub>1</sub> , час | T <sub>2</sub> , °C | τ <sub>2</sub> , час | T <sub>суб</sub> , °C | τ <sub>суб</sub> , час | Выход, % | Чистота, мас. % | ΣC <sub>65</sub> , мас. % | РС А | ФЛ     | ЭЛ |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|----------|-----------------|---------------------------|------|--------|----|
| трис-(4,4,4-трифтор-2-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Pr (III) | Pr(2-NaphCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Bath)            | 110                 | 5                    | 160                 | 3                    | 190                   | 30                     | 31       | 99,998          | 1,9×10 <sup>-3</sup>      | +    | ИК, ВС | +  |
| трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) Pr (III)             | Pr(2-NaphCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Phen)            | 110                 | 5                    | 155                 | 4                    | 180                   | 20                     | 66       | 99,999          | 1,1×10 <sup>-3</sup>      | +    |        |    |
| трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) Sm (III)             | Sm(2-NaphCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Phen)            | 110                 | 5                    | 155                 | 4                    | 180                   | 24                     | 51       | 99,997          | 3,2×10 <sup>-3</sup>      |      |        |    |
| трис-(4,4,4-трифтор-2-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Sm (III) | Sm(2-NaphCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Bath)            | 110                 | 5                    | 160                 | 3                    | 190                   | 24                     | 54       | 99,996          | 4,0×10 <sup>-3</sup>      |      |        |    |
| трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-пиразол-5-онато)(1,10-фенантролин) Er (III)              | Er(Q <sup>CF3</sup> ) <sub>3</sub> (Phen)                 | 110                 | 5                    | 155                 | 4                    | 180                   | 20                     | 69       | 99,996          | 4,2×10 <sup>-3</sup>      |      | ИК     |    |
| трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) Er (III)             | Er(2-NaphCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Phen)            | 110                 | 5                    | 155                 | 4                    | 180                   | 20                     | 69       | 99,996          | 4,1×10 <sup>-3</sup>      |      | ИК     |    |
| трис-(4,4,4-трифтор-2-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Er (III) | Er(2-NaphCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Bath)            | 110                 | 5                    | 165                 | 3                    | 190                   | 20                     | 74       | 99,995          | 5,0×10 <sup>-3</sup>      |      | ИК     |    |
| трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-пиразол-5-онато)(1,10-фенантролин) Yb (III)              | Yb(Q <sup>CF3</sup> ) <sub>3</sub> (Phen)                 | 110                 | 5                    | 155                 | 4                    | 180                   | 24                     | 53       | 99,998          | 2,2×10 <sup>-3</sup>      |      | ИК     | +  |
| трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-пиразол-5-онато)(2,2-бипиридил) Yb (III)                 | Yb(Q <sup>CF3</sup> ) <sub>3</sub> (bipy)                 | 110                 | 5                    | 170                 | 3                    | 210                   | 20                     | 67       | 99,998          | 2,0×10 <sup>-3</sup>      |      | ИК     | +  |
| трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-пиразол-5-онато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Yb (III)  | Yb(Q <sup>CF3</sup> ) <sub>3</sub> (Bath)                 | 110                 | 5                    | 165                 | 3                    | 190                   | 20                     | 71       | 99,998          | 2,1×10 <sup>-3</sup>      |      | ИК     | +  |
| 4,4,5,5,6,6-гексафтор-1-(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)гексан-1,3-дион(1,10-фенантролин) Eu (III)    | Eu(C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> Pyр) <sub>3</sub> (Phen) | 110                 | 5                    | 155                 | 4                    | 180                   | 20                     | 71       | 99,995          | 3,1×10 <sup>-3</sup>      | +    | ВС     | +  |

| Соединение                                                                                                 | Аббревиатура                                               | T <sub>1</sub> , °C | τ <sub>1</sub> , час | T <sub>2</sub> , °C | τ <sub>2</sub> , час | T <sub>суб</sub> , °C | τ <sub>суб</sub> , час | Выход, % | Чистота, мас. % | ΣC <sub>65</sub> , мас. % | РС А | ФЛ | ЭЛ |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|----------|-----------------|---------------------------|------|----|----|
| 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-тридекафтор-1-(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)нонан-1,3-дион(1,10-фенантролин) Eu (III) | Eu(C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> Pyr) <sub>3</sub> (Phen) | 110                 | 5                    | 155                 | 4                    | 180                   | 20                     | 71       | 99,996          | 3,2×10 <sup>-3</sup>      | +    | BC | +  |
| трис-(4,4,4-трифтор-1-(2-нафталин)бутан-1,3-дионато)(4,7-дифенил--1,10-фенантролин) Eu (III)               | Eu(2-NaphCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Bath)             | 110                 | 5                    | 160                 | 3                    | 190                   | 20                     | 67       | 99,997          | 5,0×10 <sup>-3</sup>      | +    | BC | +  |
| трис-(4,4,4-трифтор-1-(2-нафталин)бутан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) Eu (III)                            | Eu(2-NaphCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Phen)             | 110                 | 5                    | 155                 | 4                    | 180                   | 24                     | 59       | 99,997          | 4,1×10 <sup>-3</sup>      | +    | BC | +  |
| трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-1-ил)бутан-1,3-дионато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Nd (III)             | Nd(1-NaphCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Bath)             | 110                 | 5                    | 160                 | 3                    | 190                   | 30                     | 48       | 99,995          | 4,9×10 <sup>-3</sup>      |      | ИК |    |
| трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Nd (III)             | Nd(2-NaphCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Bath)             | 110                 | 5                    | 160                 | 3                    | 190                   | 20                     | 74       | 99,995          | 5,0×10 <sup>-3</sup>      |      | ИК |    |
| бис(фенил-хинолин)-пентандион-2,4 Ir (III)                                                                 | Ir(pq) <sub>2</sub> (acac)                                 | 120                 | 4                    | 165                 | 4                    | 230                   | 24                     | 38       | 99,995          | 4,9×10 <sup>-3</sup>      | +    | BC | +  |
| трис(фенил-хинолин) Ir (III)                                                                               | Ir(pq) <sub>3</sub>                                        | 120                 | 4                    | 165                 | 4                    | 230                   | 24                     | 58       | 99,995          | 4,8×10 <sup>-3</sup>      | +    | BC | +  |

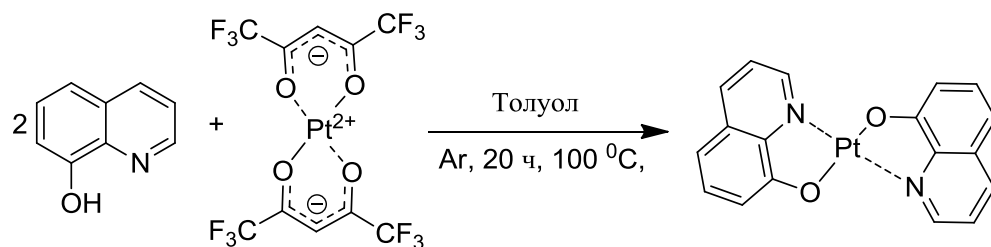


Рис. 6. Схема синтеза бис-(8-оксихинолята) платины.

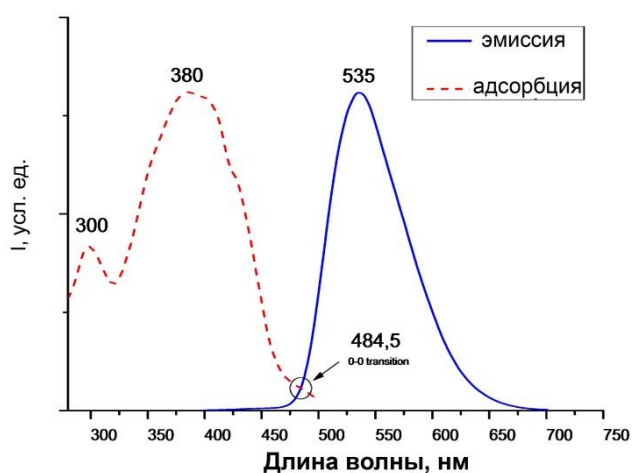


Рис. 7. Спектры абсорбции (пунктир) и эмиссии (синяя линия)  $\text{Pt(mpp)(dbm)}$  в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при возбуждении 380 нм.

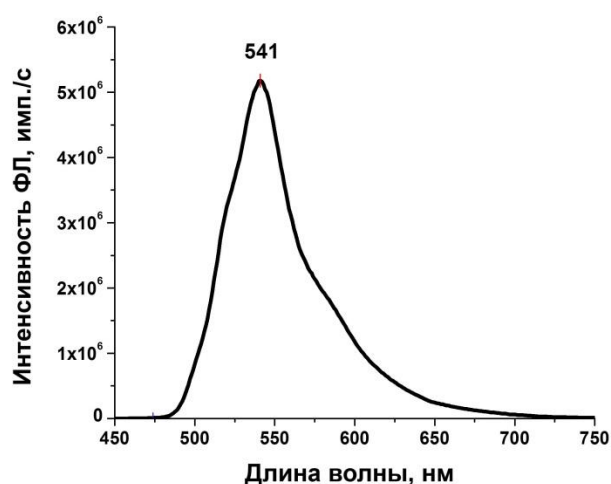


Рис. 8. Спектр фотолуминесценции сублимированного порошкового препарата  $\text{Pt(mpp)(dbm)}$  при возбуждении 370 нм.

Спектр ФЛ комплекса  $\text{Pt(mpp)(dbm)}$  в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  имеет одну полосу  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = 535$  нм, который соответствует желто-зеленой ФЛ: координаты цветности  $X=0,3581$ ,  $Y=0,5480$  (Рис. 8). По аналогии с другими комплексами  $\text{Pt(II)}$  эту полосу можно связать с  $^3\text{MLCT}$  возбужденным состоянием или триплетным состоянием ( $^3\pi\pi^*$ ) второго лиганда.

| Комплекс                           |               |                |                 |                |
|------------------------------------|---------------|----------------|-----------------|----------------|
|                                    |               |                |                 |                |
| $\text{Pt(mpp)(dbm)}$              | $\text{Pt-I}$ | $\text{Pt-II}$ | $\text{Pt-III}$ | $\text{Pt-IV}$ |
| ВЗМО                               |               |                |                 |                |
|                                    |               |                |                 |                |
| НСМО                               |               |                |                 |                |
|                                    |               |                |                 |                |
| $\lambda$ (переход $T_1-S_0$ ), нм |               |                |                 |                |
| 486,9                              | 410,2         | 519,9          | 481,3           | 487,2          |
| 484,5 эксперимент                  |               |                |                 |                |

Рис. 9. Вид орбиталей (ВЗМО / НСМО) и рассчитанные значения энергии переходов для различных комплексов платины.

Спектр ФЛ сублимированного порошкового комплекса Pt(mpp)(dbm) характеризовался наличием двух небольших плеч по обеим сторонам от максимума (Рис. 8), в то время как сам максимум сдвигался в красную область по сравнению со спектром МКС в растворе. Природа полосы была установлена с помощью TD-DFT моделирования молекулы Pt(mpp)(dbm), в которой имеется переход  $T_1-S_0$  с  $\lambda=486,9$  нм, что достаточно близко к экспериментальному значению. Этот переход происходит в результате перехода электрона из состояния ВЗМО к НСМО (51%) и из состояния ВЗМО-1 к НСМО (38%), что соответствует  ${}^3MLCT$  состоянию с перераспределением электронной плотности от пиразольного к 1,3-дикетонному лиганду. Рассчитанные значения уровней ВЗМО-1 и НСМО-1 на основании электрохимических измерений составили:  ${}^1E_{НСМО} = -2.82$  эВ,  ${}^1E_{ВЗМО} = -5.34$  эВ (Рис. 9).

Большое распространение в качестве эмиссионных слоев, излучающих в видимой и ИК областях, в ОСИД структурах получили асимметричные комплексы редкоземельных металлов (РЗМ). Для синтезированных и очищенных комплексов Eu пиразолового ряда с фторсодержащими заместителями были выращены кристаллы и установлены их структурные (Таблица 2) и спектрально-люминесцентные характеристики (Рис. 10).

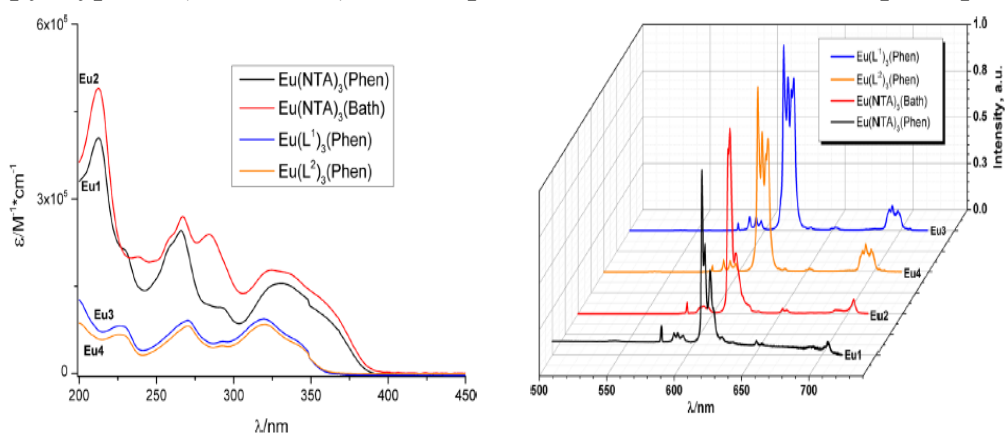


Рис. 10. Спектры поглощения (слева) и эмиссии (справа) порошковых препаратов асимметричных комплексов Eu.

Таблица 2 – Структурные характеристики асимметричных комплексов европия с пиразольными заместителями.

| Фаза          |             |            |             |            |
|---------------|-------------|------------|-------------|------------|
| Тип           | Triclinic   | Monoclinic | Triclinic   | Triclinic  |
| Пр. группа    | $P\bar{1}$  | $C2$       | $P\bar{1}$  | $P\bar{1}$ |
| a (Å)         | 10,2063(21) | 213,67(11) | 7,1113(22)  | 6,3583(49) |
| b (Å)         | 12,4917(31) | 6,4423(40) | 8,813(3)    | 17,728(22) |
| c (Å)         | 26,2164(38) | 8,8567(60) | 16,9477(44) | 20,485(19) |
| $\alpha$ (°)  | 112,981(15) | 77,047(34) | 85,679(35)  | 50,658(55) |
| $\beta$ (°)   | 82,943(15)  |            | 104,219(27) | 120,76(8)  |
| $\gamma$ (°)  | 114,543(23) |            | 74,028(33)  | 121,62(11) |
| V ячейки (Å³) | 2796(1)     | 11881(13)  | 978,1(6)    | 1466(3)    |
| Rwp           | 13,029      | 2,981      | 4,739       | 2,672      |

Синтез комплексов Yb и Nd проводили по схеме (Рис. 11).

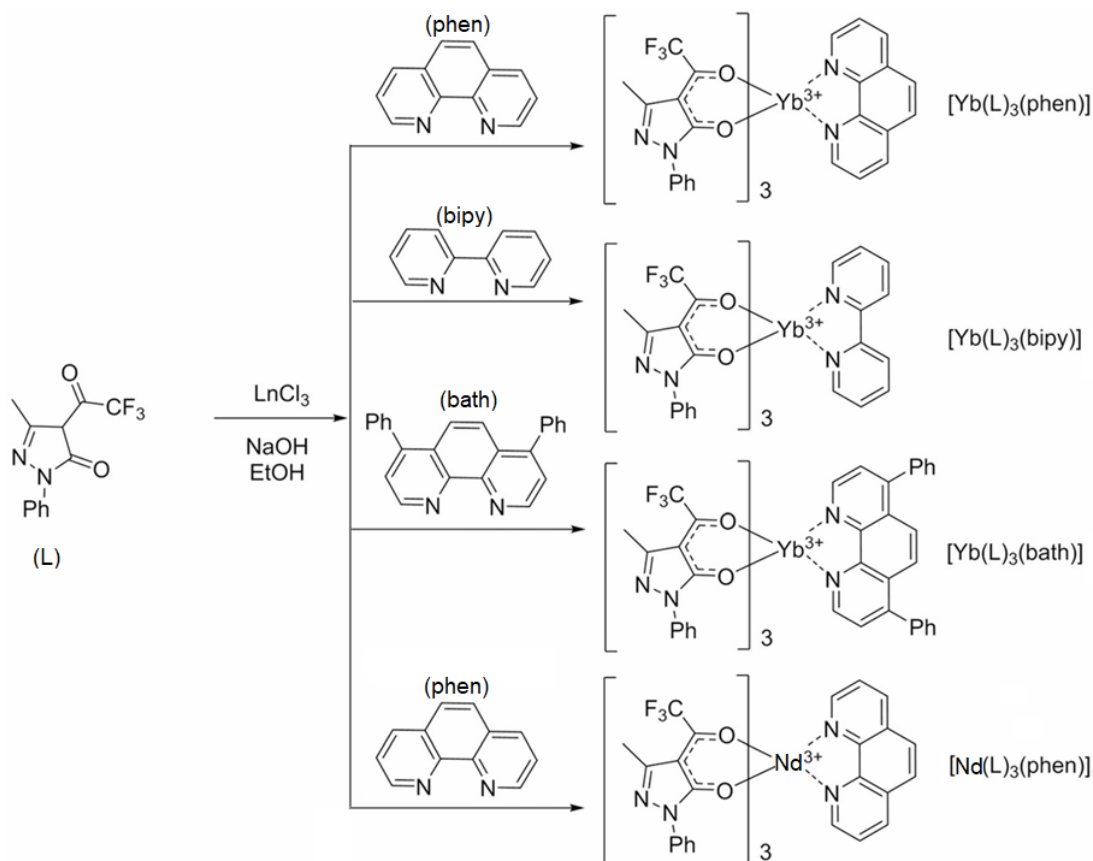


Рис. 11. Схемы синтеза ИК излучающих асимметричных комплексов иттербия и неодима.

Сравнение основных пиков ФЛ для синтезированных и очищенных комплексов Yb показало, что в пределах экспериментальной погрешности для всех комплексов характерно наличие пика ФЛ с длиной волны  $981 \pm 1$  нм, характеризующих переход  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  в ионе  $Yb^{3+}$  (Рис. 12). При этом наблюдается расщепление основного состояния, которое приводит к формированию трех спектральных пиков.

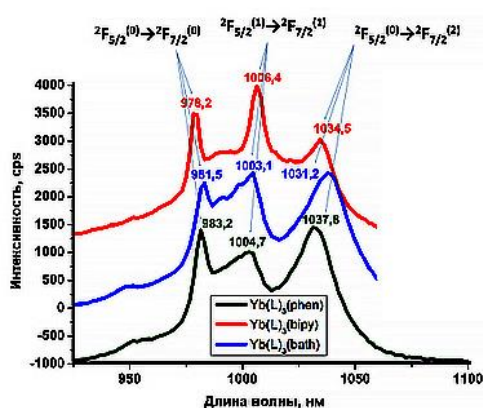


Рис. 12. Спектры фотолуминесценции асимметричных комплексов иттербия.

| Фаза                      | FWHM  | Центр пика | Центроид |
|---------------------------|-------|------------|----------|
| Пик №1                    |       |            |          |
| Yb(L) <sub>3</sub> (bipy) | 9,77  | 978,2      | 970,6    |
| Yb(L) <sub>3</sub> (phen) | 8,02  | 981,5      | 971,0    |
| Yb(L) <sub>3</sub> (bath) | 8,22  | 983,2      | 970,4    |
| Пик №2                    |       |            |          |
| Yb(L) <sub>3</sub> (bipy) | 24,83 | 1006,4     | 1000,8   |
| Yb(L) <sub>3</sub> (phen) | 24,83 | 1003,1     | 999,4    |
| Yb(L) <sub>3</sub> (bath) | 28,14 | 1004,7     | 1000,6   |
| Пик №3                    |       |            |          |
| Yb(L) <sub>3</sub> (bipy) | 29,56 | 1034,4     | 1032,6   |
| Yb(L) <sub>3</sub> (phen) | 30,26 | 1031,2     | 1034,2   |
| Yb(L) <sub>3</sub> (bath) | 33,68 | 1037,7     | 1040,4   |

Для части синтезированных и очищенных асимметричных комплексов РЗМ с нафтильными и пиразольными лигандами (Таблица 1), удалось вырастить монокристаллы и провести их структурный анализ

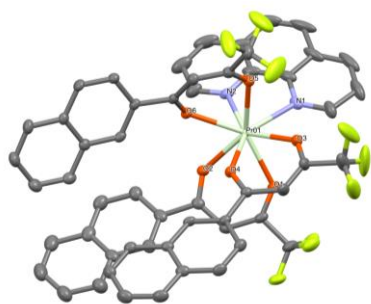


Рис. 13. Пространственная модель молекулы Трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) празеодим(III).

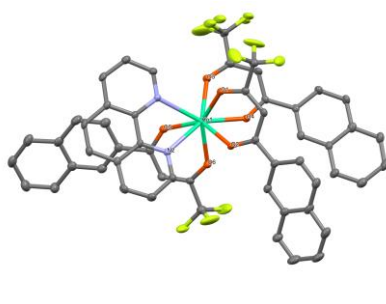


Рис. 14. Пространственная модель молекулы Трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) гольмий(III).

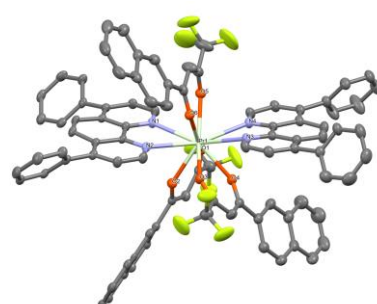


Рис. 15. Пространственная модель молекулы Трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)-бис-(1,10-фенантролин) празеодим(III).

Спектрально-люминесцентные свойства комплексов с РЗМ в растворах и твердой фазе сложным образом зависят как от структуры органической части молекулы комплекса, так и от природы конкретного иона лантаноида. Поглощение лигандов в УФ-области, как правило, обусловлено  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходами, и характеризуются значениями молярного коэффициента поглощения  $\varepsilon$  порядка  $10^4$ – $10^5$  моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ·л. В растворах практически наблюдаются только эти полосы поглощения, поскольку собственное поглощение ионов лантаноидов за счет запрещенных  $4f \rightarrow f^*$  переходов мало ( $\varepsilon \sim 10$  моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ·л) в сравнении с коэффициентами экстинкции органического лиганда.

Все исследуемые МКС проявляли интенсивное поглощение в области 200–370 нм. Максимум поглощения (коэффициент экстинкции  $\varepsilon \sim 7 \times 10^4$  моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ·л) на длине волны 330 нм связан с электронным  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходом в 1,3-дикетонном фрагменте. Энергия первого возбужденного синглетного состояния  $S_1$  определена по длинноволновому краю полосы поглощения; для всех комплексов она оказывается примерно одинаковой – 27600 см $^{-1}$ . Энергия уровня  $S_1$  для свободного лиганда оказалась меньше и составила 27200 см $^{-1}$ . Таким образом, электронная структура лиганда в составе МКС заметно отличается от структуры чистого лиганда.

Поскольку для большинства ИК-изучающих лантаноидов энергия резонансного уровня значительно ниже, чем энергии и синглетного, и триплетного уровней используемых лигандов, то наблюдается либо сочетание эмиссии лиганда и металла, либо только эмиссия лиганда. При оптическом возбуждении в полосы поглощения лиганда комплексы лантаноидов могут демонстрировать либо металл-центрированную люминесценцию ( $4f^* \rightarrow f$  переходы внутри иона лантаноида), либо люминесценцию самого лиганда (за счет  $\pi^* \rightarrow \pi$  переходов), либо оба типа люминесценции (Рис. 16). В каждом конкретном случае конечный результат зависит от соотношения значений уровней энергии синглетного ( $S_1$ ) и триплетного уровней ( $T_1$ ) лиганда и значения энергии резонансного уровня соответствующего лантаноида.

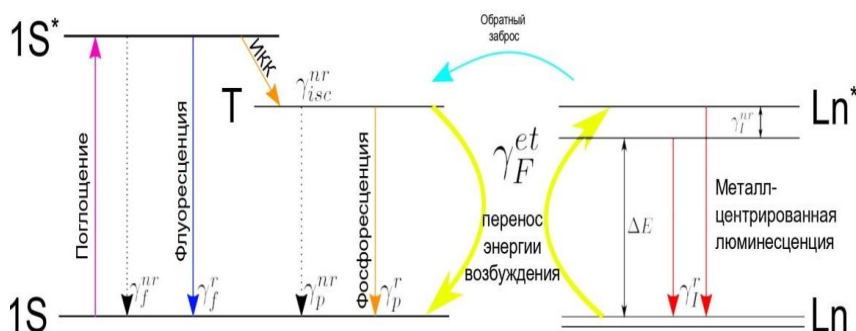
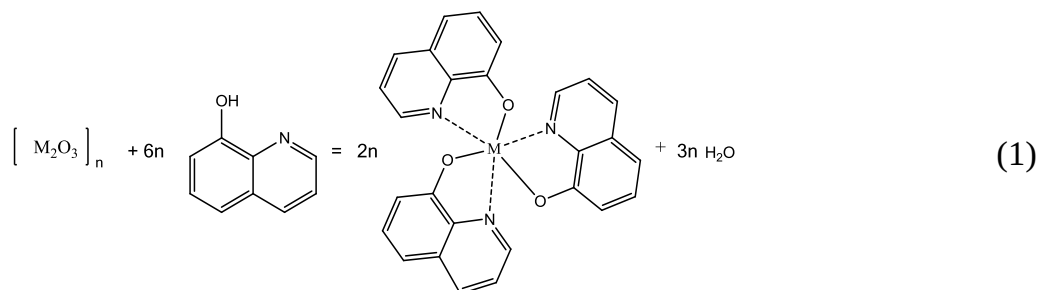


Рис. 16. Упрощенная энергетическая диаграмма Яблонского для комплексов лантаноидов с органическими лигандами.

### 3 Одностадийный синтез высокочистых люминесцентных координационных соединений алюминия и бора с 8-оксихинолином

Общая идея синтеза высокочистых веществ заключается в том, что наилучшие результаты могут быть получены, если используется минимальное число исходных препаратов для проведения реакции синтеза. Именно этот постулат лег в основу разработки методики одностадийного синтеза высокочистых МКС алюминия и бора с 8-оксихинолином (8-Hq).

В нашем случае формальный синтез трис-(8-оксихинолята) бора или алюминия описывался гетерофазной реакцией (1):



Синтез проводили в двухзонной резистивной печи в реакторе из кварцевого стекла (Рис. 17). Источник 8-Hq размещали в закрытом конце реактора при  $T = (55-60)^\circ\text{C}$ , в то время как порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или волокна  $\text{B}_2\text{O}_3$  помещали в горячую зону при  $T = (290-300)^\circ\text{C}$ . Чтобы сместить равновесие в сторону продуктов реакции, выделяющийся в ходе реакции водяной пар улавливали твердым  $\text{P}_2\text{O}_5$ , размещенным в холодном конце открытого реактора.

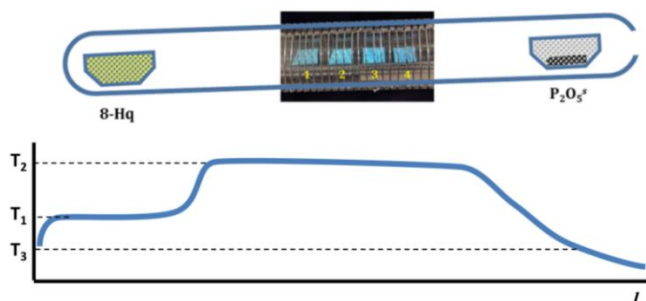


Рис. 17. Схема реактора для одностадийного синтеза  $\text{Alq}_3$ .

Примесная чистота синтезированного  $\text{Alq}_3$  на поверхности зерен  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оказалась 4N8 (Рис. 18), что коррелировало с чистотой исходных  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4N8) и 8-Hq (5N).

Концентрация, мас. %

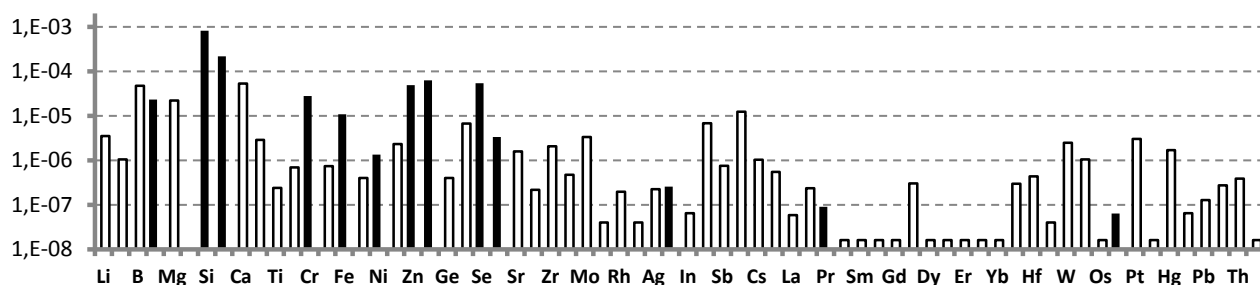


Рис. 18. Концентрации примесей в препарате Alq<sub>3</sub>, синтезированном по гетерофазной реакции (1) по данным МС-ИСП (черные бары – измеренная концентрация, пустые бары - пределы определения).

Анализ образцов методом СЭМ показал, что на поверхности зерен Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтезировано новое соединение, и толщина продукта очень мала. Alq<sub>3</sub>, синтезированный по реакции (1), демонстрировал спектры ФЛ, характерные для  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> (Рис. 20).

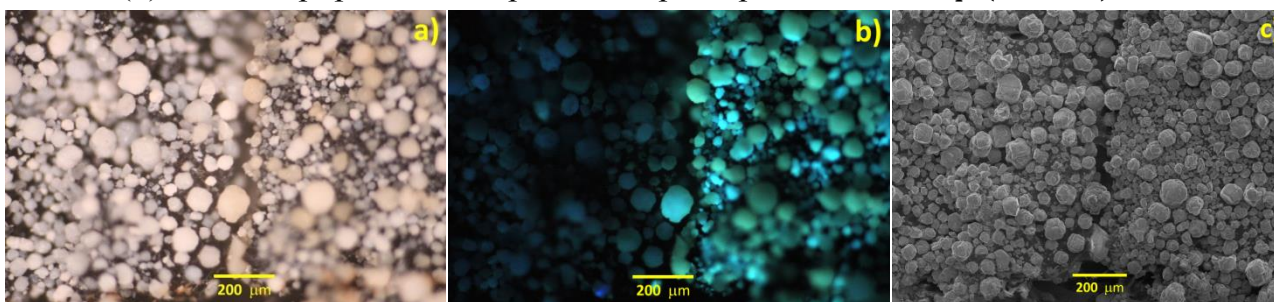


Рис. 19. Микрофотографии (а, b) и СЭМ-изображение (с) порошковых препаратов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при дневном свете (а) и ультрафиолетовом освещении (b) до (левая половина) и после термической обработки парами 8-Нq (правая половина).

На СЭМ изображениях количество выходящих вторичных электронов из исходных зерен Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Рис. 19с левая половина) было больше, чем у зерен, обработанных в парах 8-Нq (Рис. 19с правая половина), потому что на снимках наблюдается более яркое изображение для исходных зерен Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

При синтезе люминесцентных комплексов 8-оксихинолина с бором (БЛК) по реакции (1) было получено два препарата, отличающихся по спектрально-люминесцентным характеристикам (Таблица 3, Рис. 21).

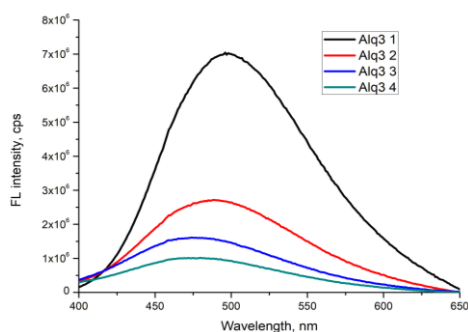


Рис. 20. Спектры ФЛ препаратов Alq<sub>3</sub>, полученных прямым синтезом.

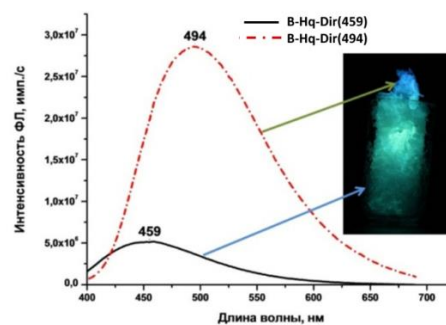


Рис. 21. Спектры фотолуминесценции и фотография препаратов БЛК после отжига волокон В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> в парах 8-оксихинолина.

Синтезированные препараты БЛК отличаются высокой стабильностью и впервые для соединений данного класса продемонстрировали катодолюминесценцию.

Таблица 3– Спектрально-люминесцентные характеристики комплексов Al и В с 8-Нq.

| Образец                 | Характеристики пика ФЛ |          |           |                    | Время жизни, нс |          | Координаты цветности МКО |        |
|-------------------------|------------------------|----------|-----------|--------------------|-----------------|----------|--------------------------|--------|
|                         | Площадь, нм×имп./с     | FWHM, нм | Центр, нм | Высота, имп./с     | $\tau_1$        | $\tau_2$ | X                        | Y      |
| Alq <sub>3</sub> субл.  | $1,05 \times 10^{10}$  | 113      | 527       | $8,69 \times 10^7$ | 8,56            | 21,1     |                          |        |
| Alq <sub>3</sub> -Dir-1 | $8,43 \times 10^8$     | 114      | 496       | $7,04 \times 10^6$ | 2,78            | 16,9     |                          |        |
| Alq <sub>3</sub> -Dir-2 | $3,40 \times 10^8$     | 118      | 489       | $2,72 \times 10^6$ | 2,71            | 17,2     |                          |        |
| Alq <sub>3</sub> -Dir-3 | $2,03 \times 10^8$     | 119      | 480       | $1,61 \times 10^6$ | 2,31            | 16,6     |                          |        |
| Alq <sub>3</sub> -Dir-4 | $1,31 \times 10^8$     | 122      | 474       | $1,02 \times 10^6$ | 1,97            | 16,1     |                          |        |
| В-Нq-Dir(459)           | $0,59 \times 10^9$     | 107      | 459       | $0,49 \times 10^7$ | 2,16            | 32,3     | 0,2839                   | 0,4840 |
| В-Нq-Dir(494)           | $1,43 \times 10^9$     | 117      | 494       | $2,72 \times 10^7$ | 6,42            | 29,6     | 0,3022                   | 0,4860 |

#### 4 $p_{8\text{-Нq}}-T$ диаграммы высокочистых люминесцентных координационных соединений металлов с 8-оксихинолином

Анализ литературных данных показал, что сведения о температурах полиморфных переходов и их последовательности для трис-(8-оксихинолята) алюминия (Alq<sub>3</sub>) и трис-(8-оксихинолята) галлия (Gaq<sub>3</sub>) противоречивы, заметно отличаются от характеристик, полученных для растворных препаратов, и зависят от способа получения твердых МКС.

В рамках постановки работы целенаправленно решался вопрос об изучении влияния атомных точечных дефектов на свойства МКС. И первым шагом в этом направлении явилась разработка методики анализа  $p_{8\text{-Нq}}-T$  диаграмм, как основы для направленного синтеза МКС с контролируемым составом на уровне собственных точечных дефектов.

В основу разработки была положена закономерность изменения спектрально-люминесцентных характеристик препарата на основе 8-оксихинолята металла 13-ой группы (Mq<sub>3</sub>) в условиях контролируемой температуры и парогазовой атмосферы – парциальном давлении пара лигандообразующего компонента – 8-Нq.

Моно- и бивариантные равновесия изучали с использованием метода двух температур, где Mq<sub>3</sub> 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-Нq) испарялся из загруженной исходной смеси и конденсировался на конце системы с самой низкой температурой ( $T_{8\text{-Нq}}$ ), которая определяла давление  $p_{8\text{-Нq}}$  во всей системе (Рис. 22).

Методика основана на измерении спектров отражения и ФЛ порошковых препаратов Mq<sub>3</sub> при температурах в интервале от 300 К до максимальной температуры плавления Mq<sub>3</sub>. Отличительной особенностью методики является проведение измерений

при контролируемом  $p_{8-Hq}$  с использованием ампулы-ячейки оригинальной конструкции.

Методика позволяет 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  $p_{8-Hq}$ – $T$  диаграмме  $Mq_3$  приведена на Рис. 23. Равновесие  $S_{i-Mq3}S_{j-Mq3}V$  фиксировали по изменению  $\lambda_{ФЛ}^{max}$  и полной ширины на полувысоте (FWHM) спектрального пика ФЛ.

Равновесия  $S_{i-Mq3}LV$  фиксировали по образованию первой капли жидкости как при повышении  $p_{8-Hq}$  и  $T = const$ , так и при повышении температуры при  $p_{8-Hq} = const$ . Появление первых капель жидкости в гетерофазной смеси определяли по резкому излому, наблюдаемому при максимальных температурах на кривых зависимостей ФЛ характеристик ( $\lambda_{ФЛ}^{max}$ , FWHM) и коэффициента отражения от температуры отжига  $T_{Mq3}$ .

Использование разработанной методики позволило построить  $p_{8-Hq}$ – $T$  диаграммы  $Alq_3$  (Рис. 24),  $Gaq_3$  (Рис. 25),  $Inq_3$  (Рис. 26).

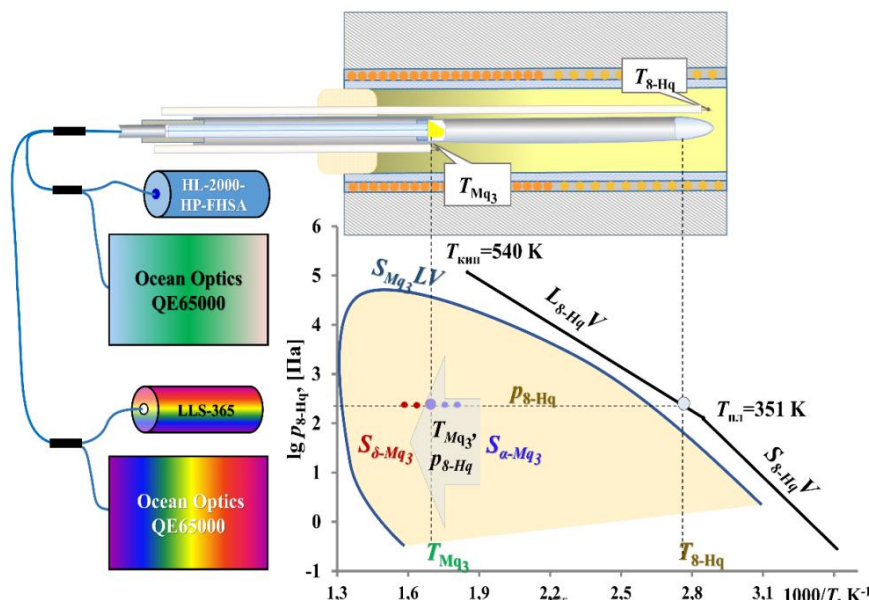


Рис. 22. Принципиальная схема методики анализа  $p_{8-Hq}$ – $T$  диаграмм с помощью измерения спектрально-люминесцентных характеристик  $Mq_3$  в условиях контролируемой температуры ( $T_{Mq3}$ ) и парогазовой атмосферы –  $p_{8-Hq}$  ( $T_{8-Hq}$ ).

Установлено, что рост  $p_{8-Hq}$  в случае с  $Gaq_3$  приводит к расширению областей существования  $\alpha$ -,  $\delta$ -,  $\gamma$ - $Gaq_3$  полиморфных модификаций, тогда как для  $\beta$ - $Gaq_3$  наблюдается заметное сужение области гомогенности (Рис. 25).

В случае  $Inq_3$  рост  $p_{8-Hq}$  приводит к расширению области существования  $\delta$ - $Inq_3$ . Области гомогенности  $\alpha$ -,  $\beta$ -  $\gamma$ - и  $\varepsilon$ - $Inq_3$  остаются практически неизменными (Рис. 26).

Таблица 4 – Температуры полиморфных переходов трис-(8-оксихинолята) алюминия.

| $P_{8-Hq}$ ,<br>Па      | $\beta \rightarrow \alpha$           | $\alpha \rightarrow \delta$ | $\delta \rightarrow \gamma$ | $\gamma \rightarrow \varepsilon$ | $T_{пл}$ ,<br>К |
|-------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------|
|                         | Температура полиморфного перехода, К |                             |                             |                                  |                 |
| 100-300                 | 475±12                               | 520±5                       | 543±5                       | 573±5                            | 701             |
| 9,5-12                  | 478±10                               | 534±6                       | 571±5                       | 606±6                            |                 |
| конгруэнтная сублимация | 520±5                                | 619±5                       | 649±5                       | 699±5                            | 712±1           |

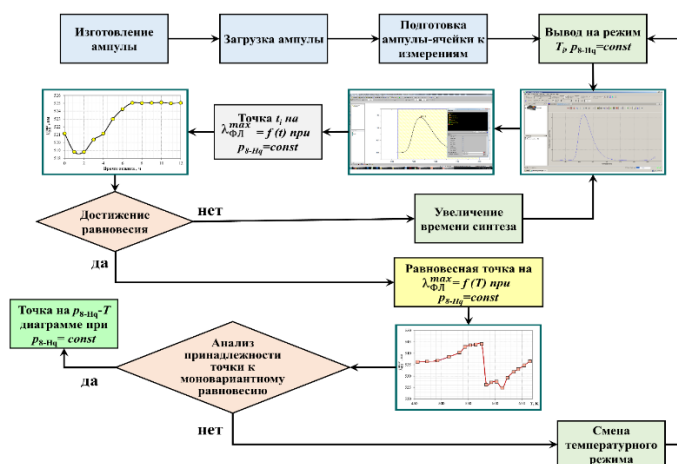


Рис. 23. Блок-схема методики определения точки моновариантного равновесия на  $p_{8-Hq}$ - $T$  диаграмме  $Mg_3$ .

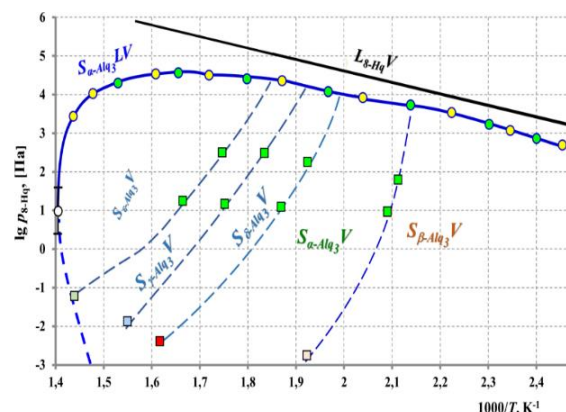


Рис. 24.  $p_{8-Hq}$ - $T$  диаграмма трис-(8-окси-хинолята) алюминия

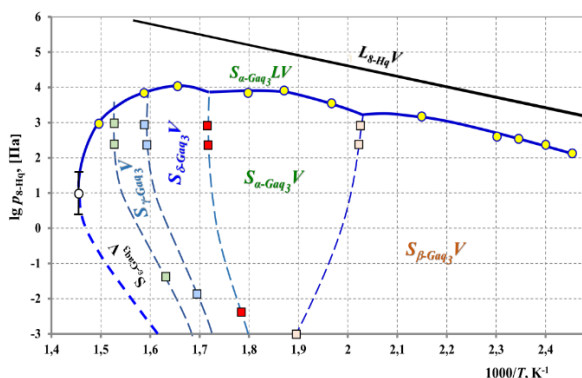


Рис. 25.  $p_{8-Hq}$ - $T$  диаграмма трис-(8-оксихинолята) галлия.

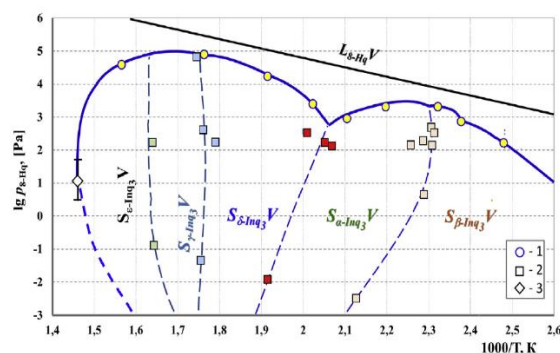


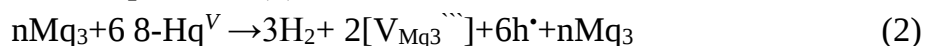
Рис. 26.  $p_{8-Hq}$ - $T$  диаграмма трис-(8-оксихинолята) индия.

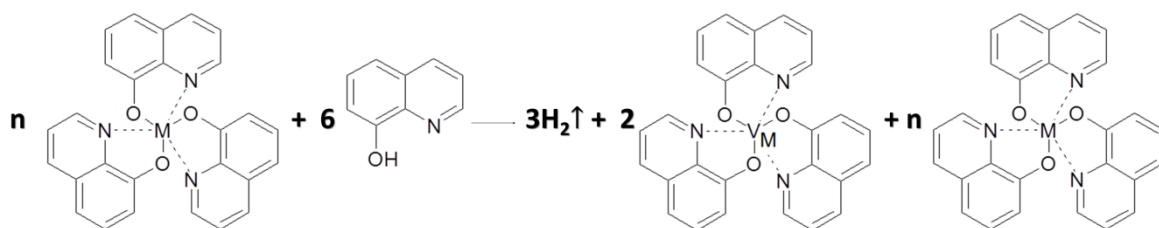
## 5 Взаимосвязь между спектрально-люминесцентными свойствами и дефектной структурой высокочистых металлорганических соединений

Зависимость структурно-чувствительных свойств, таких как объем кристаллической решетки и ФЛ характеристики ( $\lambda_{ФЛ}^{max}$ , FWHM, кинетика затухания ФЛ), от условий синтеза в пределах области существования полиморфной модификации МКС можно объяснить в рамках химии кристаллов с дефектами.

Установлено, что повышение  $p_{8-Hq}$  при синтезе одной и той же полиморфной модификации  $Alq_3$  при  $T=const$  приводит к смещению  $\lambda_{ФЛ}^{max}$  в коротковолновую область, что можно объяснить ослаблением взаимодействия молекулярных орбиталей при наличии Al-вакансий. Этот результат коррелирует с батохромным сдвигом, наблюдаемым при высоком статическом давлении 7,5 ГПа.

При этом наиболее вероятно, что при повышении  $p_{8-Hq}$  будут образовываться вакансии в подрешетке металла по реакции (2).





Это отвечает термодинамическому условию стабильности фазы, когда концентрация лигандов в  $\text{Mq}_3$  возрастает при увеличении концентрации вакансий в подрешетке металла при симбатном росте  $p_{8-\text{Hq}}$ . При этом происходит сжатие кристаллической решетки, и как следствие, уменьшение объема кристаллической ячейки, что и наблюдали экспериментально для  $\text{Ga}_3$  и  $\text{Al}_3$  (Рис. 27, Рис. 28). Это явление для неорганических кристаллов известно как нестехиометрия, тогда как для кристаллов МКС проблема нестехиометрии до настоящей работы не рассматривалась.

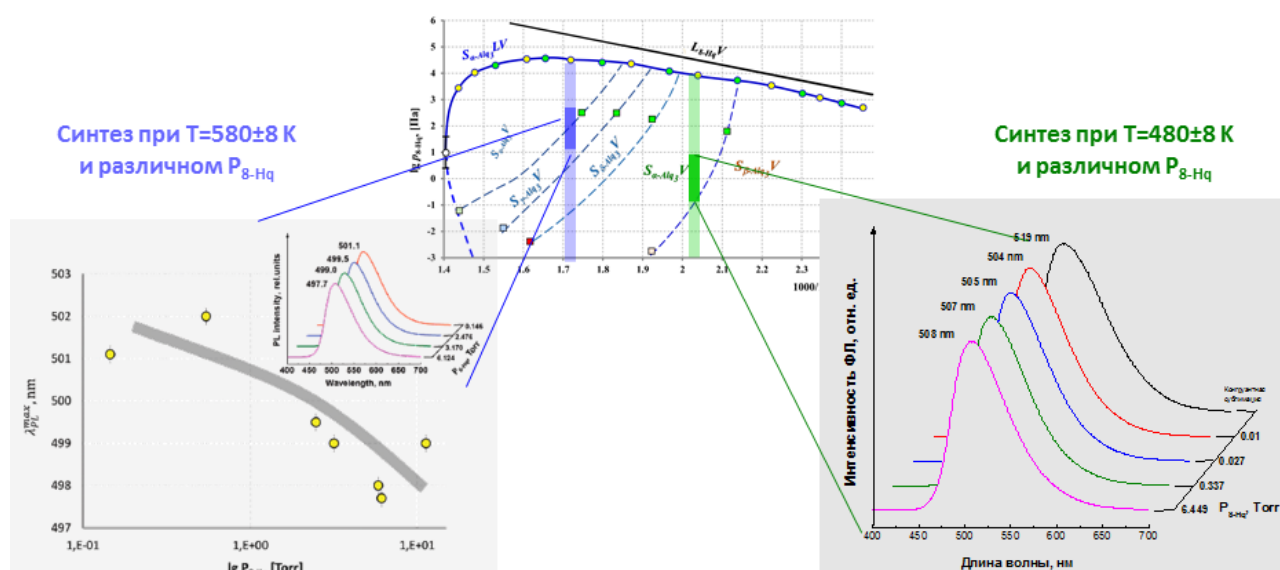


Рис. 27. Влияние условий синтеза кристаллических препаратов  $\text{Alq}_3$  на структурные и ФЛ характеристики.

В зависимости от условий синтеза габитус кристаллов  $\text{Alq}_3$  сильно изменялся с заметным изменением фазового контраста (Рис. 29а). Для кристаллов, выращенных при повышенном  $p_{8-\text{Hq}}$ , контраст был выше – яркость ниже, на что указывает более низкое среднее Z-число на поверхности кристалла или большую электропроводность поверхности (Рис. 29б). 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.

В случае  $\text{Ga}_3$  воспроизводимые данные получались только тогда, когда общая концентрация примесей была меньше  $3 \times 10^{-3}$  мас. %. Это косвенно показало, что максимальная концентрация точечных дефектов в виде вакансий в подрешетке галлия сравнима со значением  $(3-5) \times 10^{-3}$  мол. %.

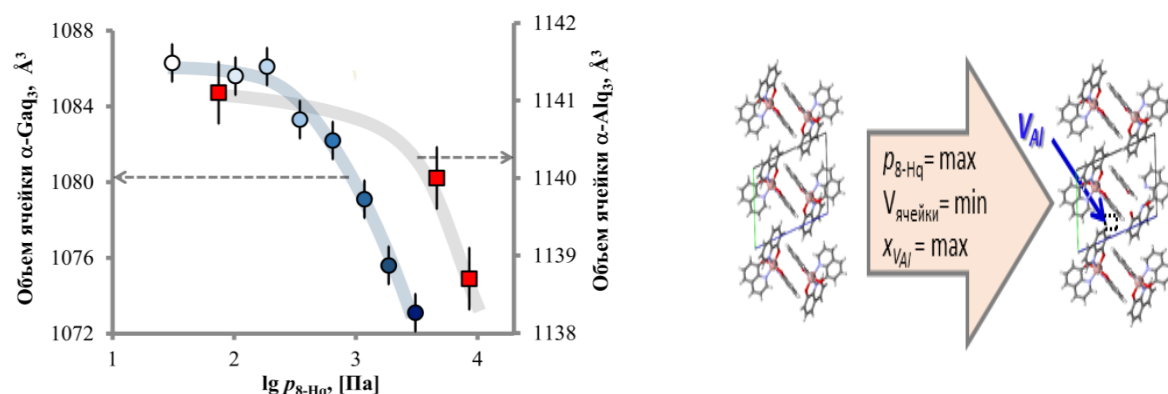


Рис. 28. Влияние  $p_{8-Hq}$  на объем кристаллических ячеек порошков  $\alpha$ -GaI<sub>3</sub>, синтезированных при  $540 \pm 1$  К (●) и  $\alpha$ -AlI<sub>3</sub>, синтезированных при  $483 \pm 5$  К (■).

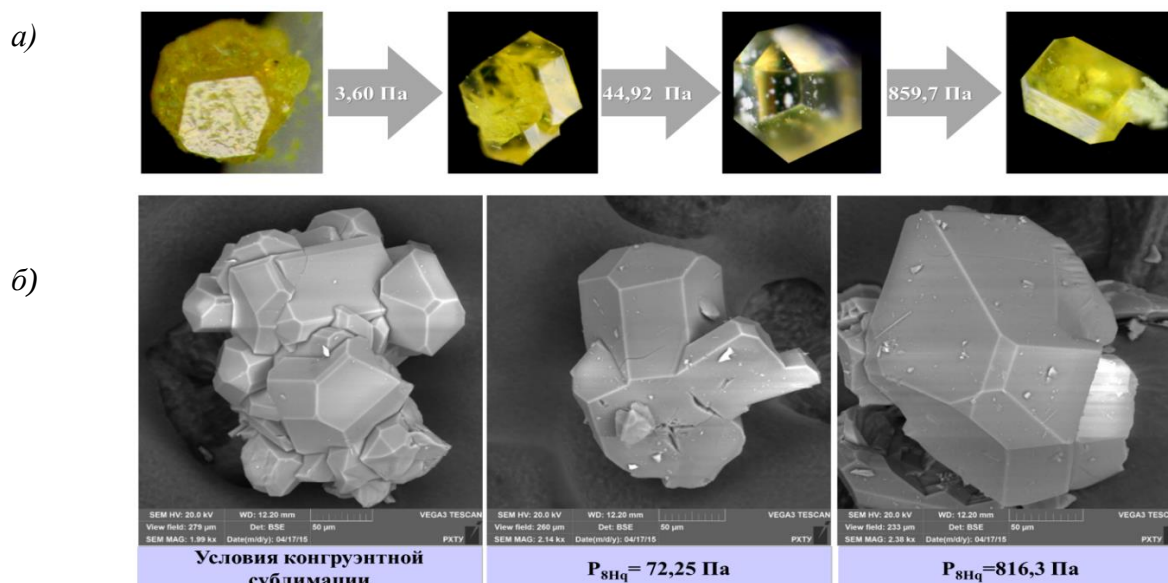


Рис. 29. Микрофотографии (а) и изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (б) кристаллов AlI<sub>3</sub>, выращенных при  $T = 483 \pm 5$  К и различном  $p_{8-Hq}$ .

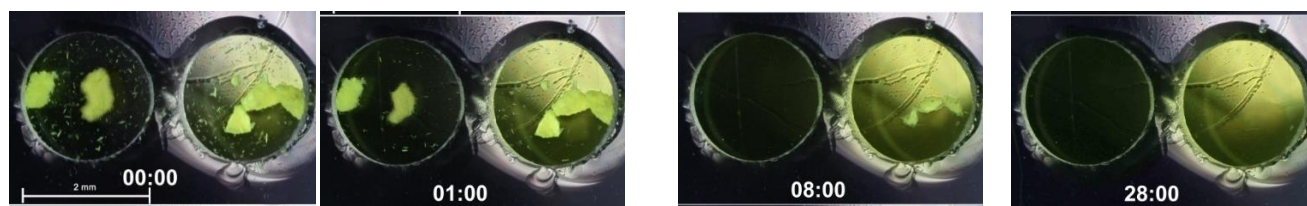


Рис. 30. Фото (96×) процесса растворения (минуты) в  $CHCl_3$  препаратов GaI<sub>3</sub>, синтезированных при 540 К и различном  $p_{8-Hq}$ :  $10^{-3}$  Па - слева;  $10^3$  Па – справа.

Известно, что дефектная структура кристаллического препарата обуславливает его химическую активность. Кристаллические фазы с более высоким структурным совершенством ( $\Delta G_f \rightarrow \min$ ) имеют более низкую химическую активность. Однако конкретный вариант процесса зависит от механизма химической реакции. Экспериментально показано, что скорость растворения в  $CHCl_3$  препарата  $\alpha$ -GaI<sub>3</sub> с меньшим объемом кристаллической ячейки ( $V_{cell} = 1078 \text{ \AA}^3$ ) оказалась на порядок ниже скорости растворения препарата, полученного в условиях конгруэнтной сублимации ( $V_{cell} = 1087 \text{ \AA}^3$ ). (Рис. 30). Предложено объяснение процесса растворения GaI<sub>3</sub> в  $CHCl_3$ : при растворении кристаллов с идеальной структурой наблюдается последовательное отщепление

молекул от кристаллов, в результате чего образуется истинный раствор; при растворении кристаллов  $\text{GaQ}_3$  с вакансиями в узлах Ga, силы кристаллического поля препятствуют отщеплению целых молекул  $\text{GaQ}_3$  и уменьшают скорость растворения.

Увеличение  $p_{8\text{-Hq}}$  при синтезе препаратов приводило к изменению кинетики затухания ФЛ  $\alpha\text{-AlQ}_3$  (Рис. 31). Все кривые затухания ФЛ были успешно описаны двумя экспонентами, что указывало на наличие двух центров свечения, отличающихся по времени затухания в 3–4 раза. Зависимость времени жизни каждого центра при увеличении  $p_{8\text{-Hq}}$  при синтезе оказалась немонотонной. Она имела максимум в интервале давлений 650–900 Па, который можно объяснить наличием дефектов двух типов, которые в кристалле образуются по экзотермической и эндотермической реакциям. В зависимости от  $p_{8\text{-Hq}}$  в пределах одной фиксированной температуры доминирует то один, то другой тип дефектов. С учетом того, что речь шла о закаленных препаратах, то в процессе закалки концентрация одних дефектов снижалась, а других возрастала.

Анализ характеристик спектров ФЛ препаратов  $\alpha\text{-AlQ}_3$  и  $\alpha\text{-GaQ}_3$ , синтезированных при фиксированной температуре и различных  $p_{8\text{-Hq}}$ , подтвердил наличие гипсохромного сдвига  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$  (Рис. 32, Рис. 33), обусловленного ослаблением взаимодействия молекулярных орбиталей при наличии вакансий в узлах металлов.

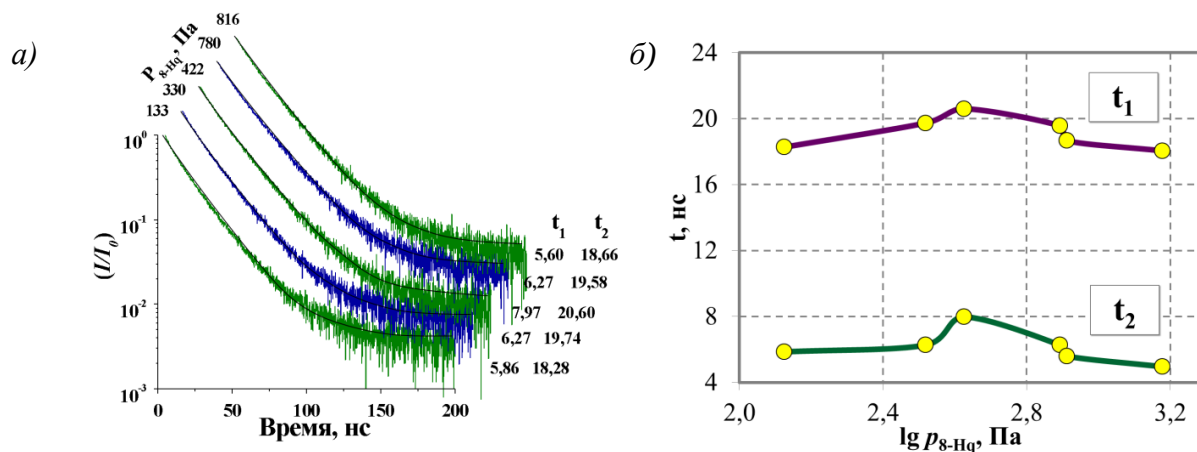


Рис. 31. Кинетики затухания ФЛ (а) и зависимость времен жизни различных компонент (б) в препаратах  $\alpha\text{-AlQ}_3$  от  $p_{8\text{-Hq}}$  при синтезе ( $T = 483 \pm 5$  К).

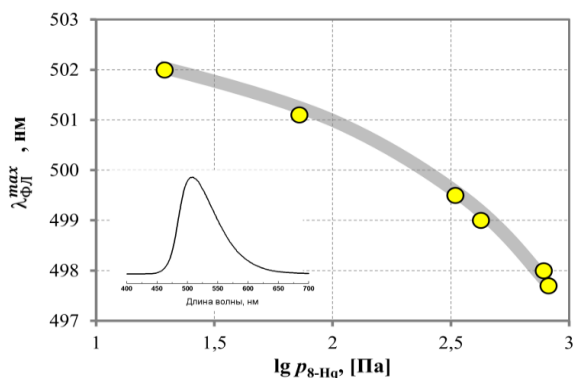


Рис. 32. Максимум полосы ФЛ порошковых препаратов  $\alpha\text{-AlQ}_3$ , полученных при  $T = 483$  К и различных  $p_{8\text{-Hq}}$ . На врезке – типичный спектр ФЛ  $\alpha\text{-AlQ}_3$ .

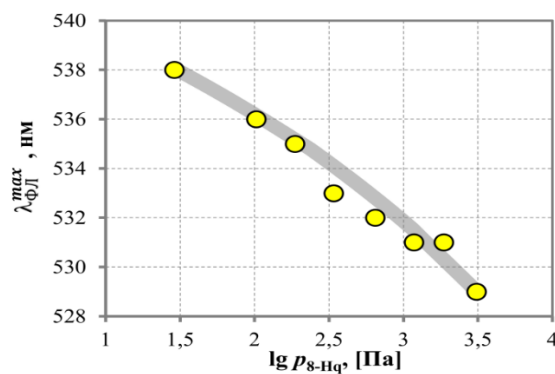


Рис. 33. Максимум полосы ФЛ порошковых препаратов  $\alpha\text{-GaQ}_3$ , полученных при  $T = 540$  К и различных  $p_{8\text{-Hq}}$ .

Проблема деградации ОСИД структур под действием различных внешних факторов является актуальной в конкурентной борьбе за рынок дисплейной и осветительной техники. Анализ деградации препаратов  $\alpha\text{-Alq}_3$  под действием УФ-облучения, проводимый по оценке дрейфа  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$  при непрерывном облучении в течение 5 минут на воздухе (Рис. 34), показал, что образец, синтезированный при повышенном  $p_{8\text{-Hq}}$ , оказался наиболее стабильным. Таким образом, для промышленного использования препаратов  $\text{Mq}_3$  их рекомендуется синтезировать при повышенном  $p_{8\text{-Hq}}$ .

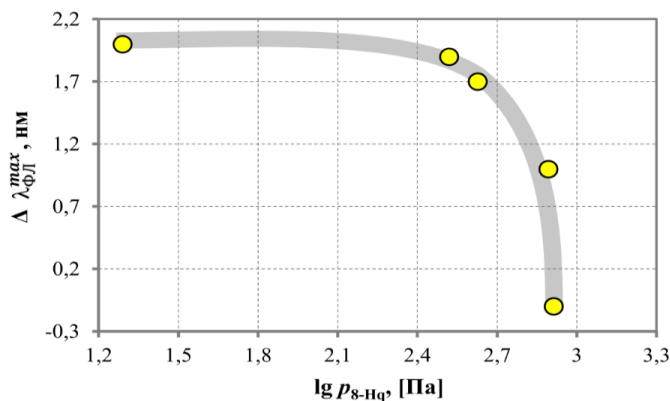


Рис. 34. Оценка деградации интенсивности ФЛ препаратов  $\alpha\text{-Alq}_3$ , синтезированных при различном  $p_{8\text{-Hq}}$ , под воздействием УФ облучения в соответствии с формулой  $\Delta \lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} x = (\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}})_{t=5 \text{ min}} - (\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}})_{t=0 \text{ min}}$ .

При исследовании 8-оксихинолята лития ( $\text{Liq}$ ), электролюминофора синего цвета свечения, установлено, что в интервале температур от  $T_{\text{комн.}}$  до  $T_{\text{пл.}}$  (650 K) происходит немонотонное изменение в спектрах ФЛ: при повышении  $T$  значение максимума длины волны ( $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$ ) сначала смещается в коротковолновую область до 477 нм, затем возрастает до 488 нм, далее опять смещается в коротковолновую область до 482 нм и к точке плавления увеличивается до 493 нм (Рис. 35).

Анализ спектральных (Рис. 36) и структурных характеристик (Таблица 5) закаленных от различной температуры препаратов  $\text{Liq}$  показал, что высокочистый кристаллический  $\text{Liq}$  в интервале температур 300 – 650 K может существовать в виде как минимум двух полиморфных модификаций.

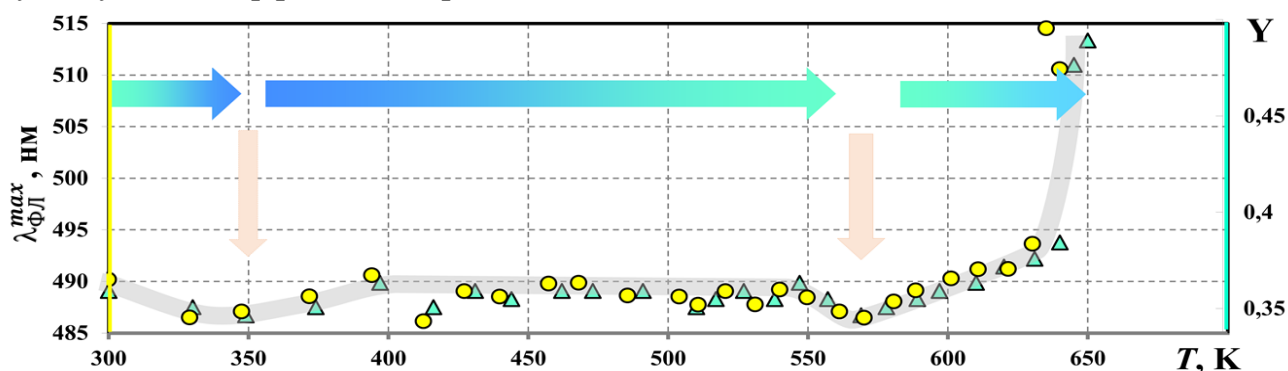


Рис. 35. Зависимость максимума длины волны фотолуминесценции  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$  (○) и изменение координаты цветности  $Y$  (▲) (по МКО), рассчитанной из спектров ФЛ, от температуры для  $\text{Liq}^{\text{суб}(2)}$  с предполагаемыми температурами полиморфных переходов.

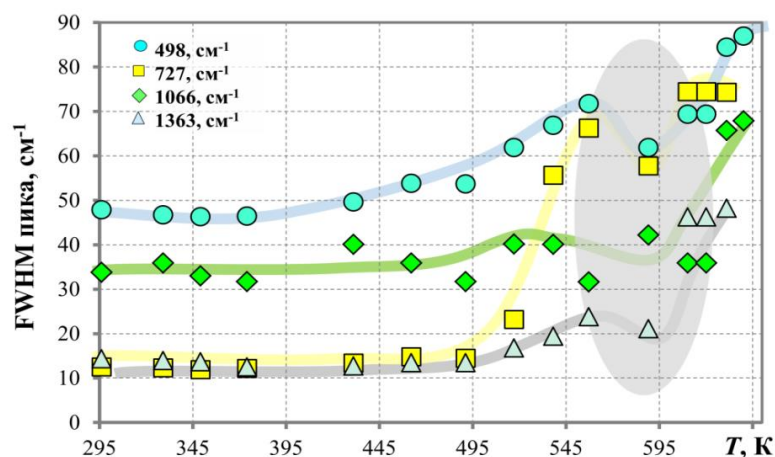


Рис. 36. Температурная зависимость полной ширины на полувысоте (FWHM) пиков спектра комбинационного рассеяния света препарата  $\text{Li}q^{\text{cub}(2)}$ , закаленного от различных температур.

Таблица 5 – Люминесцентные и структурные характеристики полиморфных модификаций  $\text{Li}q$ .

| Фаза                | ФЛ характеристики                       |                 |                  | Структурные параметры   |                      |
|---------------------|-----------------------------------------|-----------------|------------------|-------------------------|----------------------|
|                     | $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$ , нм | $t_1$ , нс      | $t_2$ , нс       | Пространственная группа | $V$ , $\text{\AA}^3$ |
| $\beta\text{-Li}q$  | 482                                     | $1,26 \pm 0,03$ | $25,97 \pm 0,04$ | $P\bar{1}$              | 1162,1(9)            |
| $\alpha\text{-Li}q$ | 472                                     | $0,84 \pm 0,01$ | $20,97 \pm 0,07$ | $P\bar{1}$              | 1165,2(8)            |

## 6 Электролюминесценция высокочистых координационных соединений металлов с симметричными и асимметричными лигандами в ОСИД структурах видимого и ИК диапазонов

### 6.1 ОСИД структуры на основе нестехиометрических комплексов металлов с 8-оксихинолином

На основе полученных МКС методом вакуумного термического напыления были изготовлены образцы многослойных ОСИД структур, и выполнен анализ их электролюминесцентных характеристик. Вакуумное термическое напыление проводили при остаточном давлении не выше  $5 \times 10^{-6}$  торр при скоростях напыления  $\leq 0,03$  нм/с для органических материалов,  $\leq 0,005$  нм/с для неорганических материалов.

Показано, что варьирование условий синтеза  $\alpha\text{-Al}q_3$  и  $\alpha\text{-Ga}q_3$  (Рис. 37), включая примесную чистоту (Рис. 38) и дефектную структуру (Рис. 39), приводит к существенному изменению характеристик ОСИД структур.

Повышение химической чистоты препаратов с 99,9950 до 99,9987 мас.% привело к 3-кратному увеличению энергоэффективности при малых яркостях (Рис. 38).

Используя препараты  $\beta\text{-Ga}q_3$  с различной дефектностью структуры, синтезированные при 478 К и  $p_{8\text{-Hq}}$  0,01 Па (ОСИД-1), 200 Па (ОСИД-2), было установлено, что яркость ЭЛ структуры ОСИД-2 была на  $\sim 20\%$  выше по сравнению с ОСИД-1 (Рис. 40). Внешняя квантовая эффективность при  $120 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$  оказалась равной 15% для ОСИД-2 по отношению к ОСИД-1.

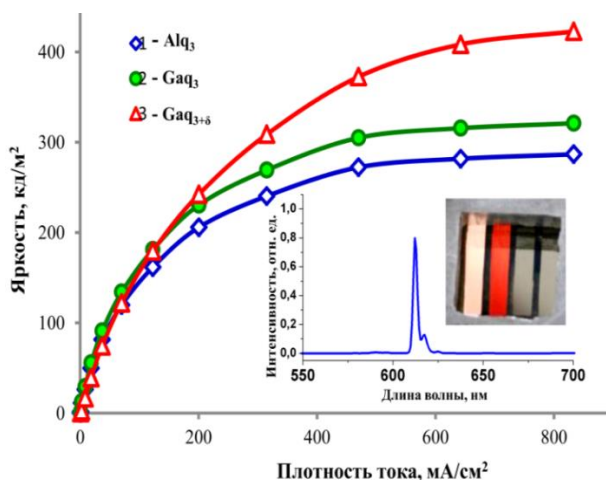


Рис. 37. Зависимость яркости ОСИД от плотности тока. ОСИД структура ИТО /  $\text{MoO}_3$  (1 нм) / NPB (35 нм) / CBP: Eu (III) -комплекс (10%) (30 нм) / BCP (15 нм) /  $\text{Mq}_3$  (30 нм) / LiF (1,2 нм) / Al (100 нм) использовали следующие  $\text{Mq}_3$  в качестве материала электронного транспортного слоя: сублимированные  $\text{Alq}_3$  (1) и  $\text{Gaq}_3$  (2) и  $\text{Gaq}_3$ , отожженный при  $p_{8-\text{Hq}} = 10^3$  Па (3). На вставке изображен спектр электролюминесценции и фотография ОСИД структуры.

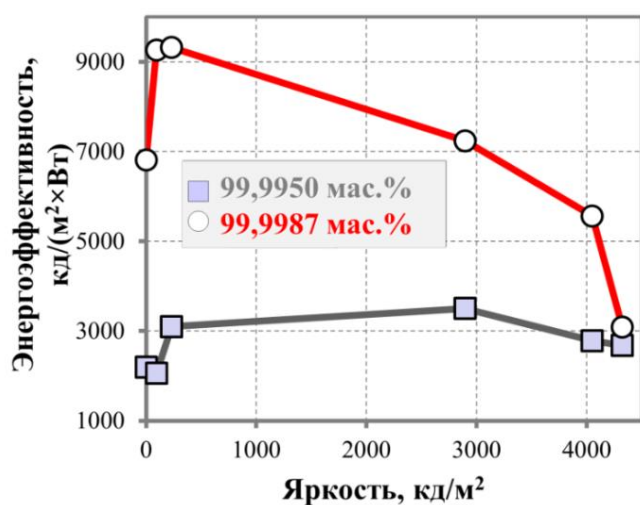


Рис. 38. Энергоэффективность ОСИД структур при использовании в качестве эмиссионного материала порошкового  $\text{Alq}_3$  разной чистоты.

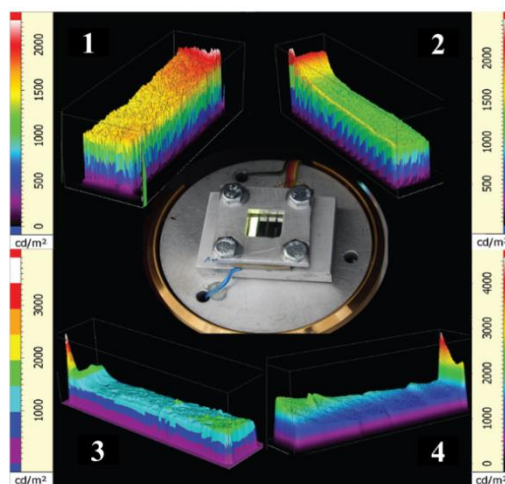


Рис. 39. 3D распределение интенсивности электролюминесценции ОСИД на основе различных  $\alpha\text{-Alq}_3$  при 4,5 В.

Установлено, что лучшие ЭЛ параметры были получены для ОСИД структуры с  $\beta\text{-Gaq}_3$ , синтезированном при более высоком  $p_{8-\text{Hq}}$ , это можно объяснить генерацией дополнительных свободных носителей заряда в кристаллической фазе с вакансиями в подрешетке Ga.

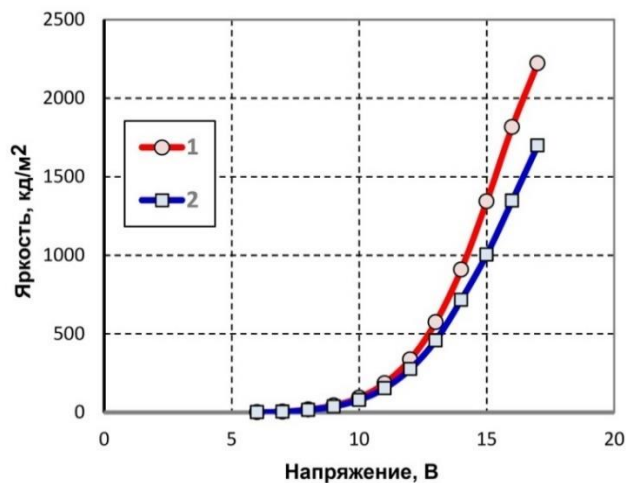


Рис. 40. Зависимость яркости от напряжения для ОСИД структур со следующей топологией ИТО /  $\text{MoO}_3$  (1 нм) / NPB (35 нм) /  $\beta\text{-Gaq}_3$  (40 нм) / LiF (1,2 нм) / Al (100 нм)], в которой  $\beta\text{-Gaq}_3$  синтезировали при  $T = 478$  К,  $p_{8-\text{Hq}} = 0,01$  Па (1) и  $T = 478$  К,  $p_{8-\text{Hq}} = 200$  Па (2).

## 6.2 ОСИД структуры на основе комплексов с европием

Анализ ОСИД структур на основе МКС европия показал, что увеличение размера молекул и их разветвленности приводит к повышению энергоэффективности (Таблица 6). Установлено, что введение фторсодержащих фрагментов в молекулы материала эмиссионного слоя приводит к увеличению интенсивности ЭЛ (Рис. 41) и улучшению сублимационных свойств, которые проявляются в более однородном распределении яркости по объему структуры, по сравнению с эталонной структурой на основе  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Phen})$ .

Таблица 6 – Электролюминесцентные характеристики ОСИД структур с эмиссионными материалами на основе асимметричных комплексов Eu.

| Eu(III)-комплекс                       | Координаты цветности |        | Энергоэффективность<br>(при 50 кД м <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------------------|----------------------|--------|-----------------------------------------------------|
|                                        | X                    | Y      | кД м <sup>-2</sup> Вт <sup>-1</sup>                 |
| $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$ | 0,6239               | 0,3005 | 2,002                                               |
| $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Bath})$ | 0,6679               | 0,3250 | 0,394                                               |
| $\text{Eu}(\text{L}^1)_3(\text{Phen})$ | 0,6146               | 0,3103 | 0,994                                               |
| $\text{Eu}(\text{L}^2)_3(\text{Phen})$ | 0,6135               | 0,3166 | 0,567                                               |

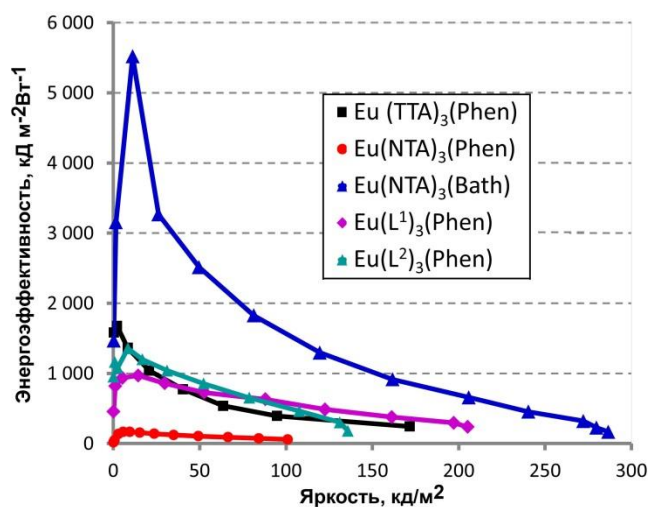


Рис. 41. Энергоэффективность ОСИД устройств на базе Eu(III) комплексов.

## 6.3 ОСИД структуры на основе комплексов с платиной

### 6.3.1 ОСИД структуры с $\text{Ptq}_2$

Впервые для очищенного комплекса  $\text{Ptq}_2$ , включенного в ОСИД-структуру в качестве легирующего компонента эмиссионного слоя, удалось получить красно-оранжевую ЭЛ (координаты цветности МКО  $X = 0,5389$ ,  $Y = 0,3842$ ) с яркостью до 388 кД/м² при 15 В (Рис. 42). Параметры ОСИД структуры были стабильны при экспозиции в течение 10 ч при 10 В.

### 6.3.2 ОСИД структуры с $\text{Pt}(2\text{-Meq})_2$

ОСИД структуры, в которых в качестве слоя люминофора использовался  $\text{Pt}(2\text{-$

Meq)<sub>2</sub>, напылённый совместно с СВР в качестве матрицы ( $C_{Ptq_2}$  варьировали 2, 5, 7, 8, 10, 12 мас.% были оптимизированы по толщинам и материалам дырочно-транспортного слоя (TPD, NPB), электронно-транспортного слоя (Alq<sub>3</sub>, Gaq<sub>3</sub>, Zn(BTZ)<sub>2</sub>, BCP).

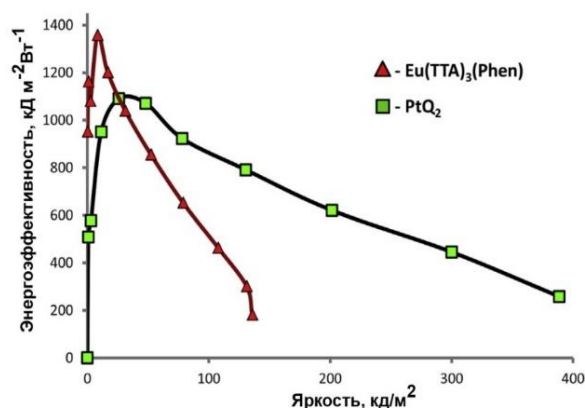


Рис. 42. Энергоэффективность яркости ОСИД-устройств на основе Ptq<sub>2</sub> и Eu(ТТА)<sub>3</sub>(Phen) (слева) и карта распределения яркости ОСИД структуры на основе Ptq<sub>2</sub> (справа). Топология ITO/MoO<sub>3</sub>(1 нм) /NPB (35 нм) /Ptq<sub>2</sub> (8%) (30 нм) /BCP (15 нм)/LiF (1,2 нм) / Al (100 нм)

Наиболее эффективная ОСИД структура имела следующую топологию: ITO/MoO<sub>3</sub> (1 нм) / NPB (38 нм) / Pt(2-Meq)<sub>2</sub>:СВР (10%) (24 нм) / Gaq<sub>3</sub> (32 нм) /LiF (1,2 нм)/ Al (100 нм). Полученная структура имела красный цвет свечения. Координаты цветности структуры были близки к вершине треугольника цветности RGB и составили X=0,6014; Y=0,3122 (при 8 В). При этом они сохранялись в довольно большом интервале напряжений (5–12 В). Максимальная яркость данной структуры составила 1680 кД/м², при 18 В. Наибольший внешний квантовый выход составил 14,7% при 8 В с яркостью 420 кД/м² и с плотностью тока 12 мА/см².

### 6.3.3 ОСИД структуры с Pt(MPP)(DBM)

С учетом полученных данных и известных из литературы энергетических характеристик используемых в ОСИД материалов была построена энергетическая диаграмма оптимизированной ОСИД структуры (Рис. 43 слева). Нам удалось удачно встроить комплекс Pt(MPP)(DBM) в матрицу СВР, практически с полной передачей энергии от матрицы к комплексу, поэтому изготовленная ОСИД структура имела высокую энергоэффективность (Рис. 43 справа). Координаты цветности структуры составили X=0,1419, Y=0,7444, что очень близко к стандартному идеальному источнику зеленого цвета.

## 6.4 ОСИД структуры ИК диапазона

На основе синтезированных люминофоров ближнего ИК диапазона были изготовлены БИК-ОСИД структуры с топологией: ITO/MoO<sub>3</sub> (1 нм)/NPB (40 нм)/ Vebq<sub>2</sub>:ИК (20 нм)/ Vebq<sub>2</sub> (40 нм)/ LiF (1,2 нм)/Al. В качестве матрицы для ИК люминофора был выбран Vebq<sub>2</sub> (бис(10-гидроксibenзо-хинолинато)бериллий) (Таблица 7). Полученные значения мощности ЭЛ оказались на уровне лучших мировых образцов.

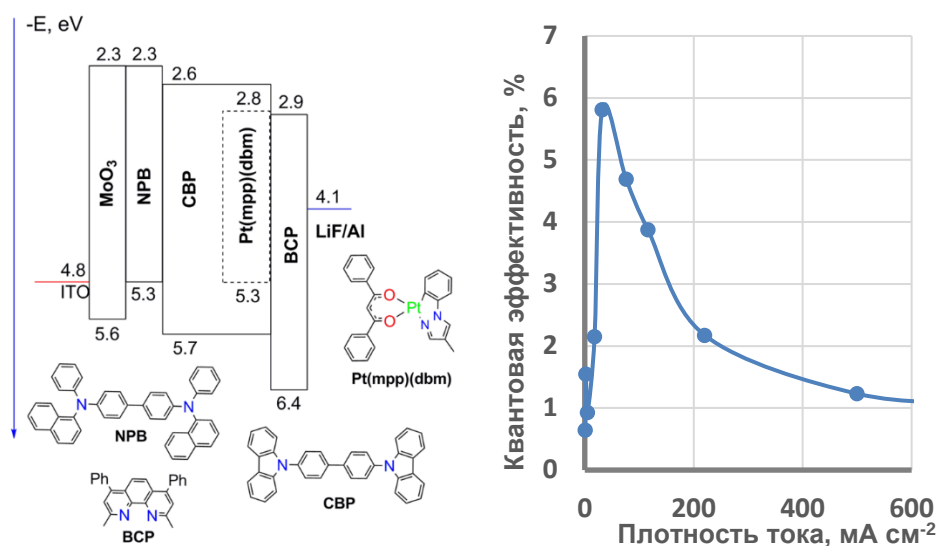


Рис. 43. Диаграмма энергетических уровней (слева) и внешняя квантовая эффективность (справа) ОСИД структуры со следующей топологией ИТО/ $\text{MoO}_3$  (1 нм) /NPB (35 нм) /CBP:Pt(MPP)(DBM) (9%) (30 нм) /BCP (15 нм)/LiF (1,2 нм) /Al (100 нм).

Таблица 7 – Электролюминесцентные характеристики ОСИД структур с эмиссионными ИК материалами на основе асимметричных комплексов Yb, Pr, Ho, Er.

| ИК люминофор                                       | Напряжение включения, В | Длина волны ЭЛ, нм | Мощность ЭЛ, $\text{мкВт/см}^2$ | Примечание                                                                                                                                                |
|----------------------------------------------------|-------------------------|--------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Yb}(\text{Q}^{\text{CF}_3})_3(\text{bipy})$ | 5,5                     | 978<br>1005        | 1,83 (14 В)<br>1,63 (14 В)      | <b>L</b> = трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)<br><br><b>Q<sup>CF3</sup></b> = трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-пиразол-5-онато) |
| $\text{Yb}(\text{Q}^{\text{CF}_3})_3(\text{Phen})$ | 5,5                     | 978<br>1005        | 2,04 (14 В)<br>1,84 (14 В)      |                                                                                                                                                           |
| $\text{Yb}(\text{Q}^{\text{CF}_3})_3(\text{Bath})$ | 5,5                     | 978<br>1005        | 2,17 (14 В)<br>1,92 (14 В)      |                                                                                                                                                           |
| $\text{Pr}(\text{L})_3(\text{phen})$               | 6                       | 1060               | 1,96 (20 В)                     |                                                                                                                                                           |
| $\text{Ho}(\text{L})_3(\text{phen})$               | 7                       | 660                | 3,14 (20 В)                     |                                                                                                                                                           |
| $\text{Er}(\text{L})_3(\text{phen})$               | 5,5                     | 1550               | 0,89 (20 В)                     |                                                                                                                                                           |

## 7 Фотолюминесценция органо-неорганических гибридных материалов с различной степенью разупорядочения

### 7.1 Объемные органо-неорганические гибридные материалы

Порошковые гибридные материалы (ГМ) синтезировали двумя методами: твердофазным синтезом и со-осаждением из водных растворов. В качестве неорганических матриц использовали фториды и оксиды –  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LaF}_3$ , твердый раствор  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ . В качестве органических компонентов использовали Liq и  $\text{Znq}_2$ . При синтезе методом соосаждения на интенсивность и контур спектра ФЛ ГМ влияют порядок подачи реагентов и концентрация растворов-прекурсоров. Интенсивность ФЛ при обратном осаждении (ОС) оказалась от 3 до 10 раз выше, чем при прямом осаждении (ПрО). Методом ИК-спектроскопии показано присутствие колебаний органических группировок в полученных ГМ, причем для системы ( $\text{ZnO} + \text{Liq}$ ) подтверждено

протекание обменной реакции (3) с образованием  $\text{Znq}_2$ .



Полнота протекания обменной реакции (3) при твердофазном синтезе определяется температурой и энергиями связей в неорганической матрице. У составов с низкой энергией связи (на основе фторида и оксида свинца) твердотельная химическая реакция началась уже при перетирании компонентов в ступке и усиливалась при прокаливании при 300–400°C. Полнота прохождения обменной реакции при ПО оказалась выше, чем при ОС, при котором большая часть Liq захватывается молекулярно при кристаллизации фторида. Увеличение концентрации раствора-прекурсора способствует более полному протеканию реакции, как при ПрО, так и при ОС (Рис. 44, Рис. 45).

В системе  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} + \text{Liq})$  получен ГМ с высокой интенсивностью ФЛ и коротковолновым спектром ( $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = 420 \text{ нм}$ ), заметно смещенным в коротковолновую область относительно исходного Liq. Коротковолновая компонента, очевидно, не связана с центрами  $\text{Laq}_3$  и  $[\text{PbqF}]_2$ , которые люминесцируют в более длинноволновой области, чем Liq. Центр может иметь сложную структуру, включающую комплексы на основе Pb и La. Интенсивность ФЛ ГМ( $\text{ZnO} + \text{Liq}$ ) практически на порядок превосходит интенсивность собственной ФЛ ZnO.

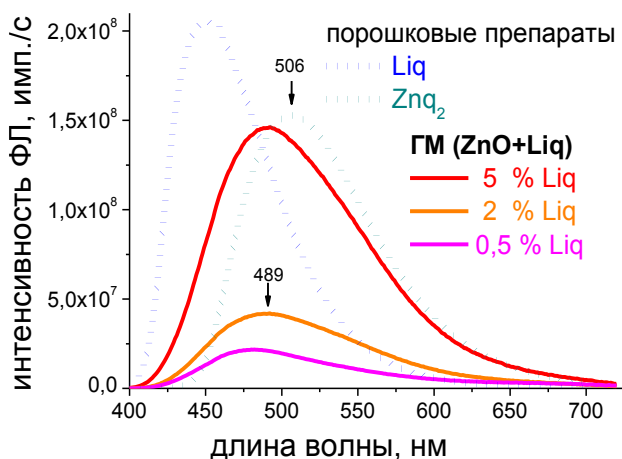


Рис. 44. Спектры ФЛ порошков ГМ на основе очищенного ZnO с Liq в сравнении со спектрами порошковых препаратов Liq и  $\text{Znq}_2$ .

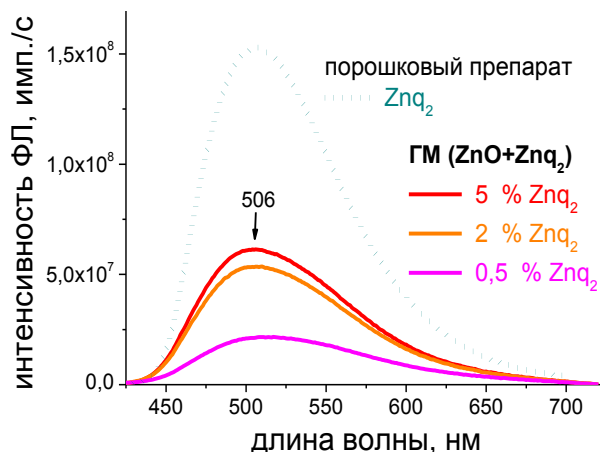


Рис. 45. Спектры ФЛ порошков ГМ на основе очищенного ZnO с  $\text{Znq}_2$  в сравнении со спектром порошкового препарата  $\text{Znq}_2$ .

## 7.2 Пленочные органо-неорганические гибридные материалы

Методом капиллярного нанесения (КН) получены тонкие пленки на основе ГМ ( $\text{CaF}_2 + \text{Liq}$ ) на подложках из стекла, корундовой керамики, алюминиевой фольги и бумаги. Все пленки показали эффективную ФЛ при УФ-возбуждении. УЗ-обработка суспензии способствует протеканию обменной реакции и увеличивает степень превращения.

Изготовлены пленки ГМ методом проведения обменной реакции непосредственно в тонкой пленке, полученной КН, в системах  $(\text{Hq} + \text{H}_3\text{BO}_3)$ ,  $(\text{Liq} + \text{H}_3\text{BO}_3)$  и  $(\text{Alq}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3)$ . Активацию обменной реакции проводили термической и микроволно-

вой (СВЧ) обработкой на воздухе. Полученные оптические центры по своим ФЛ свойствам близки к комплексам бора с 8-оксихинолином. При этом после СВЧ активации для пленок ( $\text{Alq}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$ ) смещение  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$  незначительно, а для ( $\text{Hq} + \text{H}_3\text{BO}_3$ ) и ( $\text{Liq} + \text{H}_3\text{BO}_3$ ) получена более коротковолновая ФЛ, чем при термообработке (Таблица 8).

Анализ СЭМ показал, что при КН формировались пленки, образованные небольшими каплями диаметром 0,5–1,0 мкм. Под УФ облучением пленки люминесцировали зеленым цветом, характерным для металлокомплекса  $\text{Alq}_3$ . Термическая активация пленок приводила к росту капель до диаметра 2,0–2,5 мкм. Цвет свечения пленок с исходными  $\text{Alq}_3$  и  $\text{Liq}$  после термообработки становился более голубым, а пленки ( $\text{Hq} + \text{H}_3\text{BO}_3$ ) начинали люминесцировать (Рис. 46).

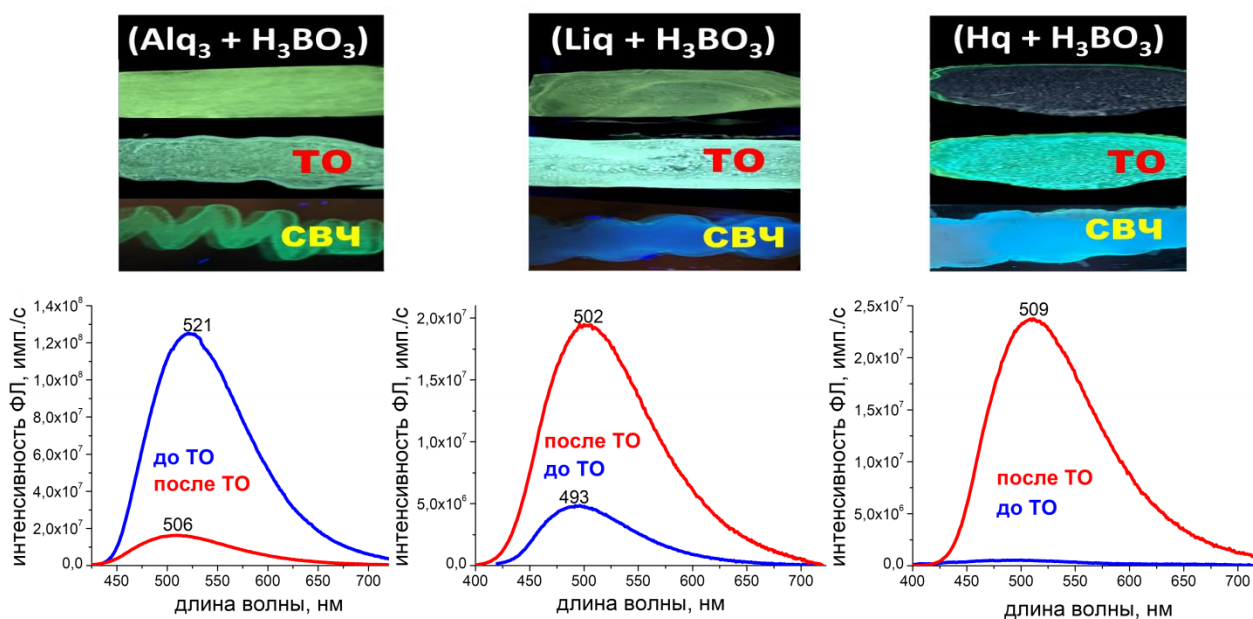


Рис. 46. Фотографии ГМ-пленок до и после активации при УФ-возбуждении ( $\lambda^{\text{возб}}=365 \text{ нм}$ ) и спектры ФЛ ГМ-пленок ( $\lambda^{\text{возб}}=370 \text{ нм}$ ).

Таблица 8 – Люминесцентные свойства пленочных ГМ.

| Наименование образца                             | $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$ , нм | FWHM, нм | Координаты цветности (МКО) |        | Время жизни ФЛ, нс |          |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------|----------------------------|--------|--------------------|----------|
|                                                  |                                         |          | X                          | Y      | $\tau_1$           | $\tau_2$ |
| ( $\text{LiQ} + \text{H}_3\text{BO}_3$ )         | 493                                     | 101      | 0,2195                     | 0,3704 | 1,3                | 11,6     |
| ( $\text{LiQ} + \text{H}_3\text{BO}_3$ ) ТО*     | 502                                     | 117      | 0,2603                     | 0,4194 | 2,5                | 14,1     |
| ( $\text{LiQ} + \text{H}_3\text{BO}_3$ ) СВЧ**   | 480                                     | 135      | 0,2254                     | 0,3045 | 1,1                | 37,9     |
| ( $\text{Alq}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$ )       | 521                                     | 111      | 0,3099                     | 0,5142 | 3,2                | 14,7     |
| ( $\text{Alq}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$ ) ТО*   | 506                                     | 115      | 0,2663                     | 0,4370 | 2,5                | 14,3     |
| ( $\text{Alq}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$ ) СВЧ** | 518                                     | 110      | 0,2949                     | 0,4988 | 1,4                | 34,0     |
| ( $\text{Hq} + \text{H}_3\text{BO}_3$ )          | —                                       | —        | —                          | —      | —                  | —        |
| ( $\text{Hq} + \text{H}_3\text{BO}_3$ ) ТО*      | 509                                     | 119      | 0,2845                     | 0,4586 | 2,3                | 13,3     |
| ( $\text{Hq} + \text{H}_3\text{BO}_3$ ) СВЧ**    | 481                                     | 110      | 0,2127                     | 0,3126 | 1,3                | 19,8     |

\*ТО – термообработка (400 °C, 10 с)

\*\*СВЧ – микроволновая обработка (1 кВт, 2,45 ГГц, 2 мин)

Кинетика затухания ФЛ как исходных пленок, так и пленок после термической и

СВЧ активации не является моноэкспоненциальной и близка к характерным временам жизни  $\tau_1 = 2,3\text{--}2,5$  нс и  $\tau_2 = 13,3\text{--}14,5$  нс (Таблица 8). Такое совпадение максимумов ФЛ и времен жизни может быть признаком образования идентичных оптических центров, связанных с комплексом бора с  $8\text{-}q^-$  с различной степенью координации – от 1 до 3, или близких к нему частично замещенных или димерных центров, многие из которых проявляют эффективную ФЛ и ЭЛ в области 494–520 нм.

Одним из возможных применений люминесцентных пленок ГМ является маркировка товаров и ценностей для обеспечения защиты от несанкционированного перемещения и подделки, к которой применяются требования по устойчивости в различных условиях. Общие требования к такой маркировке на основе химических веществ, следующие:

1. Маркировка не должна наносить вред ценному объекту (т.е. шедевру).
2. Количество маркировки должно быть настолько малым, чтобы обеспечить ее надежное обнаружение, но не позволить установить состав.
3. Универсальная технология маркировки различных предметов (дерево, стекло, металл, пластик, бумага и т.д.).
4. Требования к стойкости маркировки определяются сроком эксплуатации товара (до 50 лет) в условиях окружающей среды.

Совместно с ФГУП «18 ЦНИИ» Министерства обороны Российской Федерации были разработаны маркировочные составы, технологии маркировки и проведена маркировка музейных предметов, хранящихся в фондах Государственного Эрмитажа, Государственного центрального театрального музея им. А.А. Бахрушина, Краснодарского государственного историко-археологического музея-заповедника для обеспечения их сохранности, учета и идентификации.

Образцы пленок на разных подложках были экспонированы во Вьетнамско-Российском тропическом центре на травяной и микологической площадках, в жалюзийном складе и лаборатории (Рис. 47).

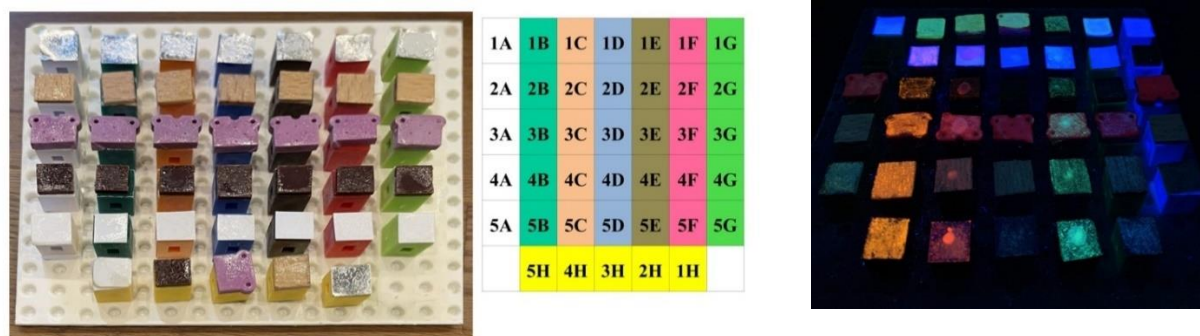


Рис. 47. Фотографии пленок, полученных методом капиллярного нанесения и покрытых цианоакрилатным клеем на различных подложках. После нанесения (слева) и после экспозиции в тропическом центре 150 суток (справа).

Использование цианоакрилатного клея в качестве защитного покрытия позволило получить пленки с большей интенсивностью ФЛ и со стабильными люминесцентными характеристиками в условиях стандартной атмосферы окружающей среды более 150

суток. Интенсивность ФЛ ГМ на основе ( $\text{Hq} + \text{H}_3\text{BO}_3$ ) оказалась выше по сравнению с пленками ( $\text{Liq} + \text{H}_3\text{BO}_3$ ) и ( $\text{Alq}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$ ) (Рис. 48 а). После нанесения клея на все пленки интенсивность ФЛ на некоторое время увеличивалась, а затем стабилизировалась (Рис. 48 б). Такое поведение можно объяснить окончательной полимеризацией клея, что привело к улучшению передачи света через поверхность раздела.

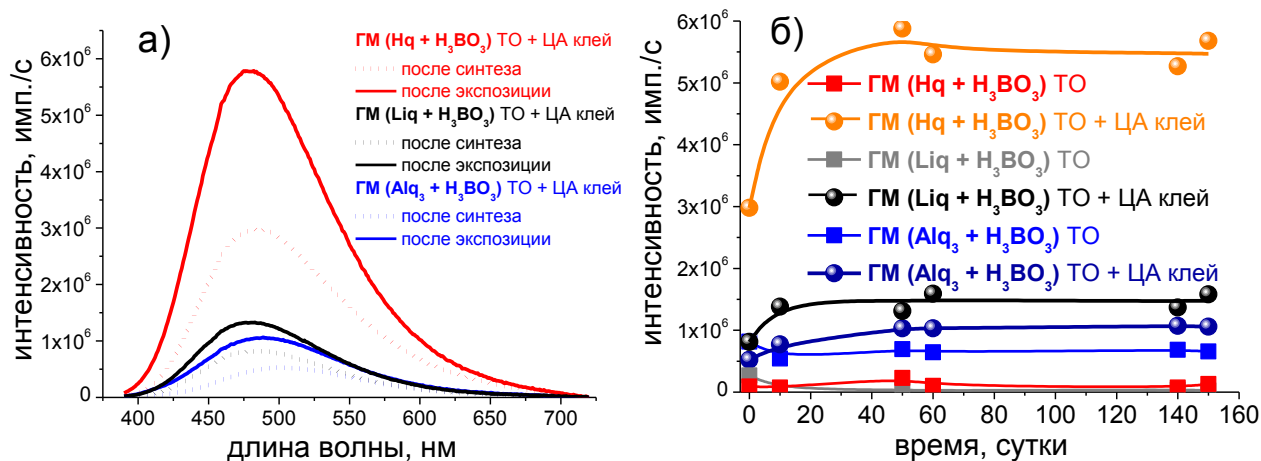


Рис. 48. Изменение спектров ФЛ (а) и интенсивности (б) пленок ГМ, экспонированных на воздухе во Вьетнамско-Российском тропическом центре.

### 7.3 Органо-неорганические гибридные материалы на основе аэрогелей

Новый люминесцентный ГМ на основе  $\text{SiO}_2$ -аэрогеля и  $\text{Alq}_3$  получил название *LightSil*. Синтез *LightSil* проводили путем пропитки силикагелей раствором 0,5 мас.%  $\text{Alq}_3$  в ацетоне с последующей сверхкритической сушкой гелей в среде  $\text{CO}_2$  при 120 атм и  $40^\circ\text{C}$ . *LightSil* проявлял интенсивную ФЛ при УФ облучении (Рис. 49).

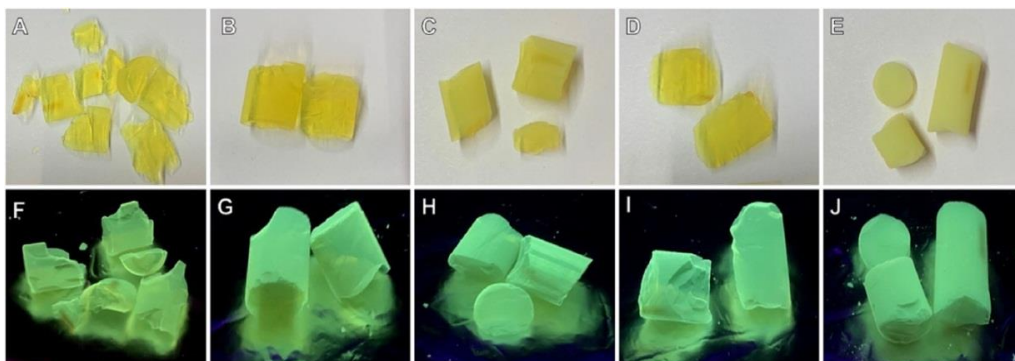


Рис. 49. Фотографии образцов *LightSil* при дневном свете (верхний ряд) и при возбуждении УФ (365 нм) (нижний ряд).

$\text{SiO}_2$ -аэрогели и *LightSil* демонстрировали низкую плотность от 0,078 до 0,162 г/см<sup>3</sup> и пористость до 97% при развитой глобулярной пористой структуре. Интеркаляция  $\text{Alq}_3$  в структуру аэрогеля не оказывала сильного влияния на морфологические характеристики *LightSil* по сравнению с чистым аэрогелем. ПЭМ анализ образцов *LightSil* показал, что интеркаляция  $\text{Alq}_3$  происходила на молекулярном уровне: обнаружены локальные области (кластеры) с кристаллической структурой (Рис. 50) с межплоскостным расстоянием около 6 Å и углами  $65^\circ$  при  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = 521$  нм (Рис. 51), что указывало на образование кластеров с  $\alpha$ - $\text{Alq}_3$ .

На основе  $\text{SiO}_2$ -аэрогеля и БЛК создан новый люминесцентный гибридный мате-

риал *BoronLightSil*. Реализована простая схема синтеза, сочетающая в себе процесс изготовления гидрофобного  $\text{SiO}_2$ -аэрогеля и одновременный синтез БЛК *in situ* по химической реакции борной кислоты с 8-Нq в среде изопропанола.

Комплексы бора и алюминия с 8-q неустойчивы во влажной атмосфере. Гидрофобизация аэрогелей путем замены гидроксильных групп на поверхности неполярными группами (алкильными группами) с использованием триметилхлорсилана при замене изопропанол на н-гексан позволила существенно увеличить стойкость ФЛ характеристик *BoronLightSil* к деградации. Гидрофильный *BoronLightSil* за 6 месяцев практически на 100% терял интенсивность ФЛ (Рис. 52а), в то время как у гидрофобизированного *BoronLightSil* интенсивность ФЛ за те же 6 месяцев снизилась всего на ~15% (Рис. 52б).

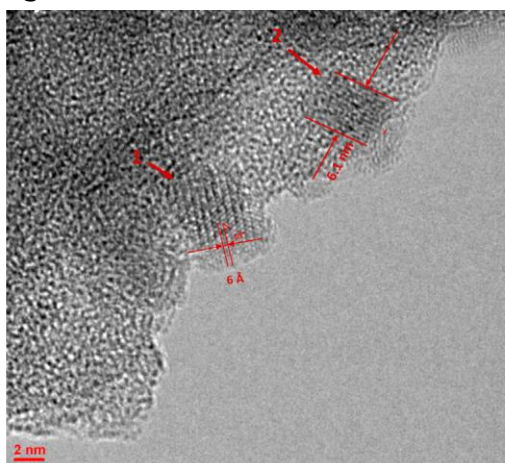


Рис. 50. ПЭМ-изображение образца *LightSil*.

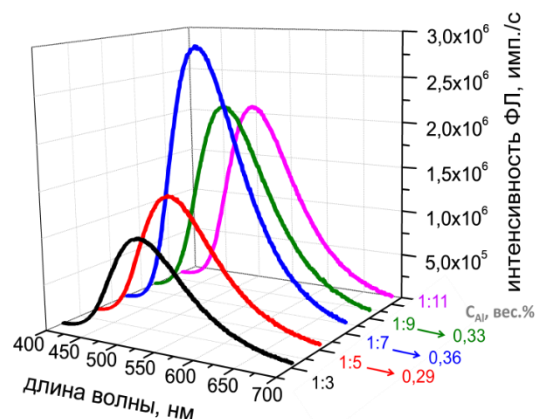


Рис. 51. Спектры ФЛ образцов *LightSil* ( $\lambda_{\text{возб}}=370$  нм) при разной концентрации  $C_{\text{Al}}$

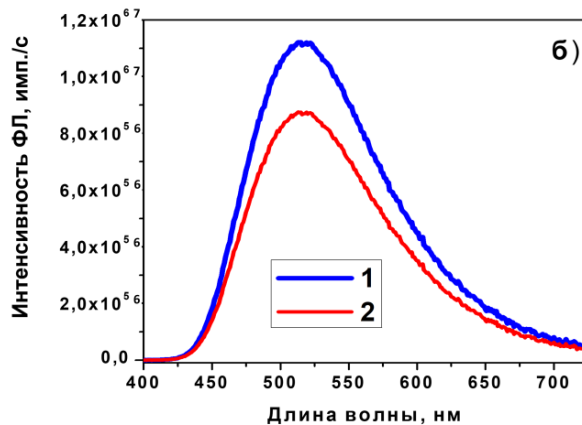
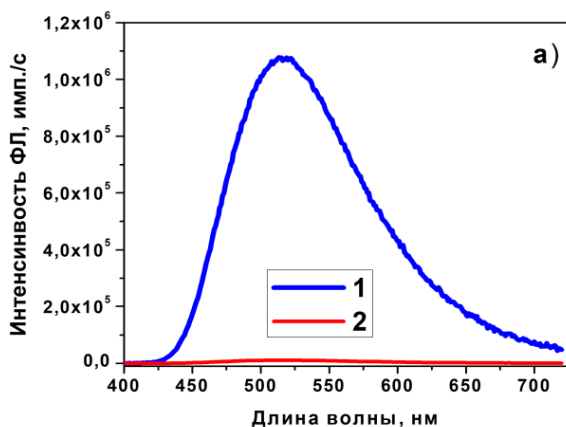


Рис. 52. Спектры ФЛ образцов *BoronLightSil*, синтезированных с использованием гидрофильных (а) и гидрофобных (б) аэрогелей: 1 — после синтеза; 2 — после 6 месяцев выдержки на воздухе.

Анализ термостабильности *BoronLightSil* показал, что наноразмерный слой БЛК не приводит к разрушению структуры аэрогеля вплоть до температуры  $120^\circ\text{C}$ .

#### 7.4 Ультранизкофонный Gd-содержащий гибридный материал

Нейтронный фон – один из самых нежелательных эффектов в экспериментах по прямому поиску «темной материи» (ТМ). Причина этого в том, что взаимодействие нейтронов с мишенью детектора имитирует событие с участием гипотетических частиц ТМ. Размещение детекторов в подземных лабораториях и использование материалов со сверхнизким фоном является необходимым условием для прямого обнаружения частиц ТМ. Эффективным методом защиты от нейтронного фона является использование в конструкции детектора специального гибридного ультранизкофонного материала, эффективно поглощающего нейтроны. Такая функциональность может быть достигнута с помощью ГМ, состоящего из полимерного материала, эффективно замедляющего нейтроны благодаря высокой концентрации атомов водорода, импрегнированного Gd с естественным соотношением изотопов  $^{155}\text{Gd}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ , обладающим уникальной эффективностью захвата тепловых нейтронов.

Материалы для элементов нейтронного субдетектора вето, который может информировать о нейтронном фоне и защищать мишень детектора от нейтронов, должны иметь остаточную концентрацию изотопов U и Th, которые являются источниками вторичных нейтронов, менее  $1 \times 10^{-11}$  и  $2,5 \times 10^{-11}$  г/г, соответственно.

В промышленных масштабах для вето требуется 18 тонн ГМ, содержащего не менее 600 кг Gd. В связи с этим стратегически разработка технологии сверхнизкофонного Gd-содержащего ГМ должна осуществляться параллельно с разработкой технологии очистки препарата Gd от радиоактивных примесей и выбором материала органической матрицы. Именно эти задачи были решены в рамках данного исследования.

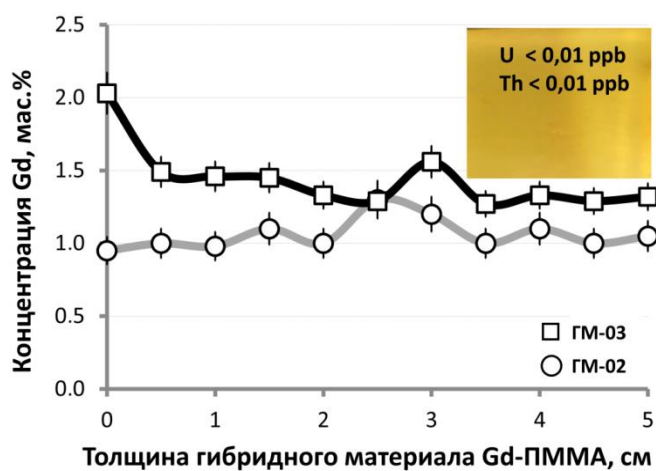


Рис. 53. Распределение Gd по толщине ГМ, определенное методом рентгено-флуоресцентного анализа. На врезке фото образца Gd-ПММА.

Разработанный способ изготовления ультранизкофонного ГМ заключался в очистке  $\text{GdCl}_3$ , синтезе ацетилацетоната гадолиния ( $\text{Gd}(\text{acac})_3$ ) и его растворении в мономере метилметакрилате (ММА) с последующей термической полимеризацией. Изготовленные образцы ГМ Gd-ПММА имели концентрацию 1,0 и 1,5 мас. % Gd с отклонением от номинального значения не более 20% по толщине образца (Рис. 53).

Содержание U и Th в образцах ГМ было меньше ПО ( $\text{U} < 1 \times 10^{-11}$ ,  $\text{Th} < 1 \times 10^{-11}$  г/г). По результатам проведенных исследований разработан лабораторный технологический регламент на ультранизкофонный Gd-ПММА. Коллаборация DarkSide-20K приняла данную технологию. В настоящее время ее реализует компания Donchamp Acrylic Co., Ltd (Китай) в объеме 18 тонн ГМ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения диссертационной работы разработаны научные основы технологий высокочистых материалов на основе неорганических и органических соединений с контролируемой дефектной структурой на уровне собственных дефектов кристаллической решетки и установлены закономерности между условиями синтеза, структурными и люминесцентными свойствами высокочистых материалов и электролюминесцентными характеристиками светоизлучающих структур на их основе. Применение полученных закономерностей позволило разработать технологии ряда материалов для устройств фотоники и электроники. Резюмируя полученные результаты, можно выделить следующие основные итоги работы.

1. Разработана методология анализа фазовых равновесий трехкомпонентных систем на основе метода графической термодинамики при неоднородном масштабировании областей бивариантных и тривариантных равновесий, включая области гомогенности фаз химических соединений. Методология использована для анализа трехкомпонентных систем Zn-Se-Fe, Zn-Se-Cr, Zn-S-Fe, Pb-Eu-F, Pb-Er-F, Bi-Ge-O, в которых уточнены условия получения фаз химических соединений с контролируемым отклонением от стехиометрии. Данная методология внедрена в учебный процесс по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология».
2. Разработаны лабораторные методики получения органических низкомолекулярных люминесцентных металлокомплексов с химической чистотой вплоть до 99,9998 мас.%. Синтезировано и очищено до химической чистоты не хуже 99,997 мас.% 10 симметричных комплексов на основе s-, p- и d-элементов с 8-оксихинолином и его производными, демонстрирующими фото- и электролюминесценцию в видимой области спектра. Синтезировано и очищено до химической чистоты не хуже 99,995 мас.% 19 асимметричных комплексов РЗМ с нафтильными и пиразольными лигандами, демонстрирующими фото- и электролюминесценцию в видимой и ИК областях спектра. Впервые получена электролюминесценция бис-(8-оксихинолята) Pt(II) и бис-(2-метил-8-оксихинолята) Pt(II). Установлено, что химическая и фазовая чистота кристаллических координационных соединений металлов с органическими лигандами, начиная с уровня 99,998 мас.% позволяет получать тонкопленочные светодиодные ОСИД структуры, излучающие в видимой и ИК областях спектра, со стабильными характеристиками.
3. Разработана концепция одностадийного синтеза люминесцентных координационных соединений с примесной чистотой не хуже 99,998 мас.% на основе элементов III группы Периодической системы и 8-оксихинолина. Применение методик, разработанных на основе данной концепции, позволило получить тонкопленочные люминесцентные гибридные материалы, пленочные сцинтилляционные гибридные материалы, люминесцентные гибридные кремнеземистые аэрогели.

4. Разработана методика исследования фазовых диаграмм «парциальное давление пара лигандообразующего компонента – температура» для высокочистых монолигандных люминесцентных координационных соединений металлов с органическими лигандами в интервале температур от 300 К до максимальной температуры плавления координационного соединения. С помощью разработанной методики на диаграммах определяется положение линий равновесия «жидкость – твердое – пар» и «твердое 1– твердое 2– пар» для соответствующих полиморфных модификаций.
5. Экспериментально исследованы фазовые диаграммы «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для высокочистых трис-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия, индия. На диаграммах определены положения линий равновесия «жидкость – твердое – пар» и «твердое 1– твердое 2– пар» для соответствующих полиморфных модификаций. Предложена модель дефектообразования в кристаллическом  $Mq_3$ , согласно которой дефицит металла связан с наличием вакансий в узлах координационного металла.
6. Установлено, что варьирование условий синтеза в пределах одной полиморфной модификации трис-(8-оксихинолятов) алюминия и галлия приводит к существенному изменению фото- и электролюминесцентных характеристик ОСИД структур: синтез при повышенном давлении 8-Нq приводит к повышению стабильности препаратов  $Mq_3$  к УФ-облучению, повышению химической инертности, улучшению энергоэффективности ОСИД структур.
7. Установлено, что увеличение размера молекул, их разветвленности и введение фторсодержащих фрагментов в молекулы приводит к увеличению энергоэффективности электролюминесценции, улучшению сублимационных свойств и улучшению однородности объемного распределения яркости ОСИД структур на основе асимметричных комплексов европия.
8. Созданы новые люминесцентные гибридные материалы *LightSil* и *BoronLightSil* на основе  $SiO_2$ -аэрогеля и люминесцентных координационных соединений 8-оксихинолина с алюминием и бором, соответственно, которые, сохраняя все физико-химические и структурные характеристики  $SiO_2$ -аэрогеля, обладают широкополосной люминесценцией и временами затухания, характерными для органических люминофоров. Гидрофобизация  $SiO_2$ -аэрогеля позволила получить *BoronLightSil* со стабильными спектрально-люминесцентными характеристиками при длительной экспозиции материала при нормальных атмосферных условиях.
9. Разработана технология ультранизкофонового гибридного материала на основе матрицы полиметилметакрилата и безводного ацетилацетоната гадолиния (III) с содержанием урана и тория не выше  $1 \times 10^{-11}$  г/г и  $1 \times 10^{-11}$  г/г, соответственно. Колла-

борация DarkSide-20K приняла данную технологию и в настоящее время ее реализует компания Donchamp Acrylic Co., Ltd (Китай) в объеме 18 тонн.

### ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. Metlina D. A., Metlin M. T., M. Korshunov V. M., Gontcharenko V. E., **Avetisov R. I.**, Kiskin M. A., Belousov Y. A., Taydakov Y. V. Exploring the Luminescent and Thermometric Potentials of Samarium (III) Diketonate Complexes with Extended Fluoroalkyl Chains // Dalton Trans. 2025. T. 54. № 9, C. 3812–3826. Y1
2. Khokhlov N., Grishchenko I., Shevelkina E., Bindyug D., Barkanova E., Denisov D., Demushkin D., Telegin I., Yezhikova E., Avetissov I., **Avetisov R.**, Konyashkin A., Ryabushkin O. Crystal Growth of  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$  Crystals of High Optical Quality // Crystals. 2024. T. 14. № 9. C. 792 Q2, Y2.
3. Бутенков Д. А., Бердиева Д. Э., Бакаева А. В., Рунина К. И., **Аветисов Р. И.**, Петрова О. Б., До Д. Ч., Та Т. Ч. Исследование химической стойкости оксохлоридных свинцово-боратных стекол, активированных неодимом, и стабильности их люминесцентных свойств в климатических условиях Юго-восточной Азии // Стекло и керамика. 2024. Т. 97. № 2. С. 3–10.
4. Рунина К. И., **Аветисов Р. И.**, Петрова О. Б., Аветисов И. Х., До Д. Т., Та Т. Т. Исследование стабильности люминесцентных характеристик люминофоров различной природы в климатических условиях Юго-Восточной Азии // Стекло и керамика. 2023. Т. 96. № 1. С. 33–40.
5. Serkina K., Stepanova I., Pynenkov A., Uslamina M., Nishchev K., Boldyrev K., **Avetisov R.**, Avetissov I. Bismuth-Germanate Glasses: Synthesis, Structure, Luminescence, and Crystallization // Ceramics. 2023. T. 6. № 3. C. 1559–1572. Q2, Y2.
6. Ahmad I., Alexander T., Avetisov I. Ch, **Avetisov R. I.**, Berzin E., Bondar A., et al. Sensitivity projections for a dual-phase argon TPC optimized for light dark matter searches through the ionization channel // Phys. Rev. D. 2023. T. 107. № 11. C. 112006 Q1, Y1.
7. **Avetisov R.**, Lebedev A., Suslova E., Kazmina K., Runina K., Kovaleva V., Khomyakov A., Barkanov A., Zyкова M., Petrova O., Mukhsinova A., Shepel D., Astafiev A., Menshutina N., Avetissov I. Luminescent Hybrid Material Based on Boron Organic Phosphor and Silica Aerogel Matrix // Molecules. 2022. T. 27. № 16. C. 5226. Q1, Y1.
8. **Avetisov R.**, Kazmina K., Barkanov A., Zyкова M., Khomyakov A., Pytchenko A., Avetissov I. One-Step Synthesis of High Pure Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum for Optics and Photonics // Materials. 2022. T. 15. № 3. C. 734. Q2, Y1.
9. Potapova K. A., Zyкова M. P., Avetisov R. I., Avetissov I. Ch. Fundamentals of Cr and Fe Atomic Defects Formation in Nonstoichiometric ZnS Crystals for Infrared Lasers // Cryst. Res. Technol. 2022. T. 57. № 7. C. 2100218. Q2, Y2.
10. Krol I., **Avetisov R.**, Zyкова M., Kazmina K., Barinova O. Zinc borosilicate glasses doped with  $\text{Co}^{2+}$  ions: Synthesis and optical properties // Opt. Mater. 2022. T. 132. C. 112768. Q1, Y1.
11. Zyкова M., Runina K., Popkova L., Petrova O., Barkanov A., Dinh Trung Do, Thu Trang Ta, Van Luong Nguyen, Khomyakov A., Avetissov I., **Avetisov R.** Luminescent properties of organic–inorganic hybrid films fabricated by capillary coating technique // Appl. Phys.

- A. 2022. T. 128. № 3. C. 240. Q2, Y2.
12. Barkanov A., Zakharova A., Vlasova T., Barkanova E., Khomyakov A., Avetissov I., Taydakov I., Datskevich N., Goncharenko V., **Avetisov R.** NIR-OLED structures based on lanthanide coordination compounds: synthesis and luminescent properties // J. Mater. Sci. 2022. T. 57. № 18. C. 8393–8405. Q1, Y1.
  13. Stepanova I. V., Petrova O. B., Korolev G. M., Guslistov M. I., Zykova M. P., **Avetisov R. I.**, Avetissov I. Ch. Synthesis of the Bi<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub> Ferroelectric Crystalline Phase from a Non-stoichiometric Batch // Phys. Stat. solidi A. 2022. C. 2100666. Q2, Y2.
  14. Artyushenko M., Khokhlov N., Sadovskiy A., Zykova M., Bindug D., **Avetisov R.**, Avetissov I. Growth of BPO<sub>4</sub> Crystals in Low Temperature Gradients // Cryst. Res. Technol. 2022. T. 57. № 5. C. 2100209. Q2, Y2.
  15. Khomyakov A., Sukhanova E., Mozhevitina E., Zykova M., Barkanov A., **Avetisov R.**, Yurkin A., Subbotin K., Lis O., Avetissov I. Effect of high purity molybdenum oxide (VI) on crystal growth and OLED technology // CrystEngComm. 2021. T. 23. № 47. C. 8276–8290. Q1, Y1.
  16. Zykova M., Grishechkin M., Khomyakov A., Mozhevitina E., **Avetisov R.**, Surikova N., Gromov M., Chepurnov A., Nikulin I., Avetissov I. Hybrid Ultra-Low-Radioactive Material for Protecting Dark Matter Detector from Background Neutrons // Materials. 2021. T. 14. № 13. C. 3757. Q2, Y1.
  17. Lebedev A., Suslova E., Runina K., Khomyakov A., Zykova M., Petrova O., **Avetisov R.**, Shepel D., Astafiev A., Menshutina N., Avetissov I. New efficient lighting device. Part 1. Hybrid materials based on inorganic aerogel and metal-organic phosphor // J. Solid State Chem. 2021. T. 302. C. 122358. Q2, Y2.
  18. Petrova O. B., Mayakova M.N., Smirnov V.A., Runina K.I., **Avetisov R.I.**, Avetissov I.C. Luminescent properties of solid solutions in the PbF<sub>2</sub>-EuF<sub>3</sub> and PbF<sub>2</sub>-ErF<sub>3</sub> systems // J. Lumin. 2021. T. 238. C. 118262. Q2, Y1.
  19. Agnes P., Albergo S., Albuquerque I.F.M., Alexander T., Alici A., Alton A.K., Amaudruz P., Arcelli S., Ave M., Avetissov I.C., **Avetisov R.I.**, et al. Separating <sup>39</sup>Ar from <sup>40</sup>Ar by cryogenic distillation with Aria for dark-matter searches // Eur. Phys. J. C. 2021. T. 81. № 4. C. 359. Q1, Y1.
  20. Sukhanova E., Grishechkin M., Dovnarovich A., Zykova M., Khomyakov A., **Avetisov R.**, Avetissov I. Synthesis of high pure crystalline paratellurite by chemical combustion reaction // J. Alloys Compd. 2021. T. 855. C. 157510. Q1, Y1.
  21. Agnes P., Albergo S., Albuquerque I.F.M., Alexander T., Alici A., Alton A.K., Amaudruz P., Arcelli S., Ave M., Avetissov I.C., **Avetisov R.I.**, et al. Sensitivity of future liquid argon dark matter search experiments to core-collapse supernova neutrinos // J. Cosmol. Astropart. Phys. 2021. T. 2021. № 3. C. 43. Q2, Y1.
  22. Petrova O. B., Velichkina D.A., Zykova M.P., Khomyakov A.V., Uslamina M.A., Nischev K.N., Pynenkov A.A., **Avetisov R.I.**, Avetissov I. Ch. Nd/La, Nd/Lu-co-doped transparent lead fluoroborate glass-ceramics // J. Non. Cryst. Solids. 2020. T. 531. C. 119858. Q1, Y1.
  23. 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. Stat. solidi (A)*. 2019. T. 216. № 4. C. 1800647. Q2, Y2.
24. Petrova O. B., Runina K.I., Mayakova M.N., Taydakov I. V., Khomyakov A. V., **Avetisov R.I.**, Avetissov I.C. Luminescent hybrid materials based on metal-organic phosphors in PbF<sub>2</sub> powder and PbF<sub>2</sub>-containing glass matrix // *Opt. Mater.* 2019. T. 88. C. 378–384. Q1, Y1.
  25. **Avetisov R.**, Akkuzina A., Kozlova N., Mozhevitina E., Saifutiyarov R., Avetissov I. Fundamentals of organometallic electrophosphors synthesis under controlled temperature and ligand partial pressure // *Dye. Pigment.* 2019. T. 161. C. 482–488. Q1, Y1.
  26. Avetissov I.C., Akkuzina A.A., Kozlova N.N., **Avetisov R.I.** To the homogeneity range of tris(8-hydroxyquinoline)gallium // *CrystEngComm.* 2018. T. 20. № 7. C. 930–936. Q1, Y1.
  27. Taidakov I., Ambrozevich S., Saifutiyarov 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 // *J. Organomet. Chem.* 2018. T. 867. C. 253–260. Q2, Y1.
  28. Runina K.I., Shmelyova V.A., Petrova O.B., Khomyakov A.V., Akkuzina A.A., Taidakov I.V., **Avetisov R.I.**, Avetissov I.C. Effect of inorganic matrix composition on luminescent properties of hybrid materials // *IEEE Proceedings - 2018 International Conference Laser Optics 2018 (ICLO 2018)*. 2018. St. Petersburg. Russia. 4-8 June. C. 402.
  29. Akkuzina A.A., Kozlova N.N., Avetisov R.I., Saifutiyarov R.R., Khomyakov A.V., Mozhevitina E.N, Avetissov I.C. Application of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium (III) with controlled defect structure in OLED // *IEEE Proceedings - 2018 International Conference Laser Optics 2018 (ICLO 2018)*. 2018. St. Petersburg. Russia. 4-8 June. P. 419–419.
  30. Gavrishchuk E., Zykova M., Mozhevitina E., **Avetisov R.**, Ikonnikov V., Savin D., Rodin S., Firsov K., Kazantsev S., Kononov I., Avetissov I. Investigations of Nanoscale Defects in Crystalline and Powder ZnSe Doped With Fe for Laser Application // *Phys. status solidi (A)*. 2018. T. 215. № 4. C. 1700457. Q2, Y2.
  31. **Avetisov R. I.**, Balabanov S.S., Firsov K.N., Gavrishchuk E.M., Gladilin A.A., Ikonnikov V.B., Kalinushkin V.P., Kazantsev S.Yu., Kononov I.G., Zykova M.P., Mozhevitina E.N., Khomyakov A.V., Savin D.V., Timofeeva N.A., Uvarov O.V., Avetissov I.C. Hot-pressed production and laser properties of ZnSe:Fe<sup>2+</sup> // *J. Cryst. Growth.* 2018. T. 491. C. 36–41. Q2, Y2.
  32. Khanh T., Mozhevitina E., Khomyakov A., **Avetisov R.**, Davydov A., Chegnov V., Antonov V., Kobeleva S., Zhavoronkov N., Avetissov I. Nonstoichiometry and luminescent properties of ZnSe crystals grown from the melt at high pressures // *J. Cryst. Growth.* 2017. T. 457. C. 331–336. Q2, Y2.
  33. Petrova O. B., Anurova M.O., Akkuzina A.A., Saifutiyarov R.R., Ermolaeva E. V., **Avetisov R.I.**, Khomyakov A. V., Taydakov I. V., Avetissov I.C. Luminescent hybrid materials based on (8-hydroxyquinoline)-substituted metal-organic complexes and lead-borate glasses // *Opt. Mater.* 2017. T. 69. C. 141–147. Q1, Y1.
  34. A.A. Akkuzina, A. V. Khomyakov, **R.I. Avetisov**, I.C. Avetissov, The influence of synthesis conditions on the stability of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum organometallic luminophore // *Opt. Spectr.* 2017. T. 122. C. 588–590. Q4, Y2.
  35. Gavrishuk E., Ikonnikov V., Kotereva T., Savin D., Rodin S., Mozhevitina E., **Avetisov R.**,

- Zykova M., Avetissov I., Firsov K., Kazantsev S., Kononov I., Yunin P. Growth of high optical quality zinc chalcogenides single crystals doped by Fe and Cr by the solid phase recrystallization technique at barothermal treatment // *J. Cryst. Growth*. 2017. T. 468. C. 655–661. Q2, Y2.
36. Gavrishuk E., Ikonnikov V., Kotereva T., Pimenov V., Savin D., Yunin P., Mozhevitina E., **Avetisov R.** Growth of high optical quality zinc chalcogenides single crystals by solid phase recrystallization technique at barothermal treatment // *J. Cryst. Growth*. 2017. T. 457. C. 275–281. Q2, Y2.
37. Avetissov I. C., Akkuzina A.A., **Avetisov R.I.**, Khomyakov A. V., Saifutiyarov R.R. Nonstoichiometry of tris(8-hydroxyquinoline) aluminium: is it possible? // *CrystEngComm*. 2016. T. 18. № 12. C. 2182–2188. Q1, Y1.
38. Taydakov I., Lyssenko K., Saifutiyarov R., Akkuzina A., **Avetisov R.**, Mozhevitina A., Avetissov I. Efficient red organic light-emitting diode based on simple Pt(II) O<sup>2-</sup>N<sup>-</sup> complex // *Dye. Pigment*. 2016. T. 135. C. 80–85. Q1, Y1.
39. Taydakov I.V., Akkuzina A.A., **Avetisov R.I.**, Khomyakov A.V., Saifutiyarov R.R., Avetissov I.C. Effective electroluminescent materials for OLED applications based on lanthanide 1,3-diketones bearing pyrazole moiety // *J. Lumin.* 2016. T. 177. C. 31–39. Q2, Y1.
40. Avetissov I., Khanh T., Saifutiyarov R., Mozhevitina E., Khomyakov A., **Avetisov R.**, Davydov A., Neustroev S., Zhavoronkov N. Nonstoichiometry problems of ZnSe: From single crystals to nanofilms // *Thin Solid Films*. 2016. T. 613. C. 11–18. Q2, Y1.
41. Anurova M.O., Ermolaeva C.V., Petrova O.B., Khomyakov A.V., Akkuzina A.A., **Avetisov R.I.**, Avetissov I.C. Novel hybrid materials based on various oxyquinoline organic phosphorus complexes and oxyfluoride glass // *IEEE Proceedings - 2016 International Conference Laser Optics (LO 2016)*. 2016. St. Petersburg. Russia. 27 June–1 July. P. R9-8.
42. Petrova O.B., **Avetisov R.I.**, Khomyakov A.V., Saifutiyarov R.R., Akkuzina A.A., Mozhevitina E.N., Zhukov A.V., Avetissov I.C. Prospective Electroluminescent Hybrid Materials // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. T. 2015. № 7. C. 1269–1274. Q1, Y2.
43. Avetissov I. Mozhevitina E., Khomyakov A., **Avetisov R.** Nonstoichiometry of A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> semiconductors // *Cryst. Res. Technol.* 2015. T. 50. № 1. C. 115–123. Q2, Y2.
44. Petrova O., Taydakov I., Anurova M., Akkuzina A., **Avetisov R.**, Khomyakov A., Mozhevitina E., Avetissov I. Luminescent hybrid materials based on an europium organic complex and borate glasses // *J. Non. Cryst. Solids*. 2015. T. 429. C. 213–218. Q1, Y1.
45. Saifutiyarov R.R., Khomyakov A.V., Akkuzina A.A., **Avetisov R.I.**, Petrova O.B., Avetissov I.K., Kravchenko S.V. Laser-induced luminescence in hybrid nanofilms // *Opt. Spectr.* 2015. T. 119. C. 84–88. Q4, Y2.
46. Avetissov I.C., Mozhevitina E.N., Khomyakov A.V., **Avetisov R.I.**, Davydov A.A., Chegnov V.P., Chegnova O.I., Zhavoronkov N.V. Homogeneity limits and nonstoichiometry of vapor grown ZnTe and CdTe crystals // *CrystEngComm*. 2015. T. 17. № 3. C. 561–568. Q1, Y1.
47. **Avetisov R.I.**, Petrova O., Khomyakov A., Mushkalo O., Akkuzina A., Cherednichenko A., Avetissov I. Organic luminophore metal complex in inorganic glass matrix — A new hybrid material // *J. Cryst. Growth*. 2014. T. 401. C. 449–452. Q1, Y2.
48. Saifutiyarov R., Khomyakov A., Akkuzina A., **Avetisov R.**, Petrova O., Avetissov I. Hybrid

nanofilms with laser-control luminescence // IEEE Proceedings - 2014 International Conference Laser Optics (LO 2014). 2014. St. Petersburg. Russia. 30 June–4 July 2014. P.1–1.

### Патенты

49. **Патент RU 201951 U1 Российская Федерация, МПК B01D 7/00 (2006.01).** Реактор для очистки веществ методом вакуумной сублимации: № 2020130521; заявл. 16.09.2020; опубл. 22.01.2021 / Хомяков А.В., Гришечкин М.Б., Зыкова М.П., **Аветисов Р.И.**, Аветисов И.Х. – 13 с.
50. **Патент RU 2753711 C1 Российская Федерация, МПК C01F 17/10 (2020.01), C01F 17/271 (2020/01), СПК C01F 17/10 (2021.02), C01F 17/271 (2021/02).** Способ получения хлорида гадолиния (III) с пониженным содержанием урана и тория: № 2020123519; заявл. 15.07.2020; опубл. 20.08.2021 / Гришечкин М.Б., Зыкова М.П., Хомяков А.В., **Аветисов Р.И.**, Аветисов И.Х. – 6 с.
51. **Патент RU 2764107 C1 Российская Федерация, МПК H01L 51/56 (2006.01).** Способ получения высокочистых комплексов 8-гидроксихинолина с металлами: № 2020143223; заявл. 27.12.2020; опубл. 13.01.2022 / Сайфутяров Р.Р., Зиновьев А.Ю., Хомяков А.В., Зыкова М.П., **Аветисов Р.И.**, Аветисов И.Х. – 14 с.
52. **Патент RU 2757593 C1 Российская Федерация, МПК C09K 11/06 (2006.01).** Люминофорный материал на основе металлорганических комплексов, однородно распределенных в объеме аэрогеля и способ его получения: № 2020140887; заявл. 11.12.2020; опубл. 19.10.2021 / Лебедев А. Е., Меньшутина Н. В., Суслова Е. Н., Худеев И. И., Аветисов И. Х., Казьмина К. В., **Аветисов Р. И.** – 4 с.
53. **Патент RU 219766 U1 Российская Федерация, МПК C09K 11/06 (2006.01) СПК C09K 11/06 (2023.05).** Оснастка для получения очищенного трис(8-оксихинолята) алюминия методом вакуумной сублимации: № 2023115318/05(032656); заявл. 12.06.2023; опубл. 04.08.2023 / Казьмина К. В., Пытченко А. А., Соломатина В. А., Барканов А. Д., **Аветисов Р. И.** – 4 с.
54. **Патент RU 226 532 U1 Российская Федерация, МПК B01D 7/00 (2006.01) C07B 63/00 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)** Металлическая оснастка для получения очищенных органических и металлоорганических полупроводниковых материалов методом вакуумной сублимации: № 2023136113; заявл. 29.12.2023; опубл. 06.06.2024 / Барканов А. Д., **Аветисов Р. И.**, Соломатина В. А., Аветисов И. Х. – 7 с.