

Российский химико-технологический университет
имени Д.И.Менделеева

На правах рукописи

ЧЕРЕДНИЧЕНКО АЛЕКСАНДР ГЕНРИХОВИЧ

**СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРАКТИЧЕСКОЕ
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ УСТРОЙСТВ**

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

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ОРГАНИЧЕСКИЕ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ ДИОДЫ (ОСИД) И УСТРОЙСТВА НА ИХ ОСНОВЕ	20
1.1 Принцип действия органических электролюминесцентных диодных устройств	20
1.2 Материалы для изготовления органических светоизлучающих диодов (ОСИД) и их классификация.....	24
1.3 Координационные соединения металлов с органическими лигандами и их применение в ОСИД-технологии	26
1.3.1 Комплексы непереходных металлов с органическими лигандами и способы их получения 29	
1.3.2 Полиморфизм три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия	42
1.3.3 Координационные соединения редких (РМ) и редкоземельных (РЗМ) металлов и способы их получения.....	56
1.4 Способы изготовления ОСИД-структур и тенденции развития рынка органических электролюминесцентных материалов	87
1.5 Выводы по первому разделу	92
2 РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОСИД-ТЕХНОЛОГИИ.....	94
2.1 Требования к материалам, используемым в ОСИД-технологии	94
2.2 Разработка методов анализа качества порошков органических люминесцентных материалов	96
2.2.1 Анализ порошков органических электролюминесцентных материалов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой	96
2.2.2 Разработка методики обнаружения микровключений примесей в порошках органических люминофоров с помощью оптической люминесцентной микроскопии.....	99
2.2.3 Методика измерения спектров фотолюминесценции порошков органических люминофоров	107

2.3 Выводы по второму разделу.....	115
3 ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ I-III ГРУППЫ.....	116
3.1. Синтез и свойства координационных соединений щелочных металлов с органическими лигандами.....	116
3.2 Получение координационных соединений цинка с органическими лигандами и их использования в ОСИД-технологии.....	132
3.3 Разработка технологии высокочистых три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия	141
3.4. Исследование полиморфных переходов в три-(8-оксихинолятах) алюминия, галлия, индия	166
3.5. Изготовление и тестирование ОСИД-структур с использованием три-(8- оксихинолята) алюминия.....	182
3.6 Выводы по третьему разделу	194
4 ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	196
4.1 Синтез и свойства эмиссионных материалов на основе координационных соединений редкоземельных металлов (РЗМ).....	196
4.1.1 Разработка технологии синтеза эмиссионных материалов на основе координационных соединений европия с 1,10-фенантролином и β -дикетонами....	198
4.1.2 Изготовление и тестирование ОСИД-структур с использованием синтезированных координационных соединений европия и самария.....	269
4.2 Синтез и свойства координационных соединений иридия	277
4.3 Изготовление опытной партии ОЭЛМ красного, синего и зеленого цветов свечения на основе координационных соединений иридия	324
4.4 Выводы по четвертому разделу	330
5 СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ В ОСИД-ТЕХНОЛОГИИ.....	333
5.1 Синтез и свойства органических электролюминесцентных материалов для флуоресцентных ОСИД-структур.....	333

5.3 Выводы по пятому разделу.....	381
6 ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ МИКРОДИСПЛЕЙНОЙ ТЕХНИКИ.....	383
6.1 Микродисплеи на органических электролюминесцентных материалах	383
6.2 Выводы по шестому разделу	394
7 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	395
7.1. Характеристика материалов и реактивов.....	395
7.2 Методы исследования синтезированных материалов	400
7.3 Методики синтеза и очистки полученных соединений.....	406
8 ИТОГИ РАБОТЫ.....	413
9 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	416
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	451
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	459
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	476

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время технология органических светоизлучающих диодов (ОСИД¹) и устройств отображения информации на их основе является перспективным направлением создания нового поколения высокоэффективных энергосберегающих индикаторов, мониторов, микродисплеев, телевизоров и осветительных приборов [1-15]. Светотехнические показатели ОСИД-устройств характеризуются малым энергопотреблением, высокой яркостью, небольшой толщиной, высоким быстродействием, широкими углами обзора, незначительным весом, возможностью создания гибких экранов и т.д.

Современные успехи и перспективы ОСИД-технологии связаны с развитием прикладных и фундаментальных аспектов науки и техники в области современной электроники, с открытием новых синтетических методов в химии и химической технологии, а также с совершенствованием производственно-технологической базы соответствующих предприятий. В процессе развития этого направления был создан новый раздел материаловедения – материалы для органической электроники, который кроме синтеза новых химических соединений и отработки методов их получения, потребовал создания стандартов качества эмиссионных материалов для использования в ОСИД-производстве. В настоящее время известно много примеров использования в органической электронике химических соединений, синтезированных для применения в других областях промышленности. К этим веществам относятся, например, органические красители и люминофоры для текстильного производства [16-17]. Однако разработанные для их синтеза технологии оказались непригодными для предприятий электронной промышленности. В некоторых

¹В англоязычной литературе принято обозначение OLED – Organic Light Emitting Diodes (Devices)

случаях необходимая адаптация к новым требованиям может быть осуществлена достаточно легко, а в других - необходима разработка новых технологических решений. В основном имеющиеся различия касаются требований к качеству выпускаемой продукции, т.к. существующие на предприятиях электронной и текстильной промышленности критерии его оценки существенно отличаются. Таким образом, одной из актуальных проблем технологии ОСИД является получение высокочистых органических и металлоорганических люминофоров сложного состава.

Традиционные понятия оценки чистоты материалов и методы ее контроля, принятые в органической химии и технологии, для производства органических полупроводников оказались недостаточными. В открытых источниках информации ведущие производители ОСИД-устройств (SAMSUNG, SONY, Imagine, Kodak) и материалов для них (UDC, Novaled, BASF, DuPont Displays, Merck/EMD, Mitsubishi Chemical Corporation) не публикуют специфические требования, которые они предъявляют к органическим соединениям, используемым в технологическом процессе. Что касается отечественных производителей и российского рынка функциональных ОСИД-материалов, то они в настоящее время находятся на начальном этапе становления. Это связано прежде всего с отсутствием нормативной базы и технологической документации, на основе которых отечественные производители могли бы разрабатывать и внедрять в производство технологию соответствующих материалов. Поэтому разработка новых подходов к синтезу и оценке качества органических препаратов, используемых в ОСИД-технологии, современных методов его контроля и создание отечественных стандартов люминофорной продукции для органической электроники является актуальной задачей.

Существующий прогресс в синтезе новых органических материалов для ОСИД-технологий является одной из основных причин высоких темпов развития этого направления электронной промышленности. Ежегодно в мире

синтезируются более 500 тысяч новых органических соединений, многие из которых обладают уникальными свойствами и могут быть использованы для создания объектов электронной техники. При этом неорганические материалы вытесняются из традиционных областей их применения. На границе технологий активно создаются и изучаются новые гибридные органо-неорганические и легированные полимерные материалы, которые уже нашли свое практическое применение и являются научно-технологической основой дальнейших исследований в этой области. В нашей стране сформировались научно-производственные группы, активно занимающиеся разработкой технологии ОСИД-устройств и нуждающиеся в развитии отечественной технологической базы соответствующих исходных материалов. К этим предприятиям и организациям относятся АО «ЦНИИ «Циклон» г. Москва; АО «НИИ «Платан» с заводом при НИИ» г. Фрязино Московской области; Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН г.Москва; Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН г.Москва; Институт проблем химической физики РАН г.Черноголовка Московской области; МГУ им. М.В.Ломоносова; РХТУ им. Д.И.Менделеева. Несмотря на имеющиеся достижения в этой области, из-за отсутствия отечественной технологии, все работы по ОСИД-производству проводятся на импортных материалах. До настоящего времени на территории Российской Федерации не существовало предприятий, производящих органические электролюминесцентные материалы для ОСИД-изделий в необходимых объемах и требуемого качества.

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

- «Исследования в области создания конструкции полноцветных

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

- «Совершенствование технологии синтеза органических люминесцентных материалов (ОЛМ) для средств отображения информации» шифр «ОЛМ» в рамках Федеральной целевой программы «Разработка, восстановление и организация производства стратегических, дефицитных, импортозамещающих материалов и малотоннажной химии для вооружения, военной и специальной техники на 2009-2011 годы и на период до 2015 года», утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации от 11 сентября 2008 года.

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

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

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

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

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Разработать комплекс аналитических методик и определить критерии оценки чистоты для организации достоверного контроля качества порошков электролюминесцентных материалов с целью дальнейшего их использования в производстве органических светоизлучающих диодных структур (ОСИД).
- Разработать технологию синтеза эмиссионных материалов на основе 8-оксихинолятов лития, цинка, алюминия, галлия, индия и других металлов с чистотой по неорганическим примесям не менее 99,95 % масс. для производства органических электролюминесцентных устройств.
- Изучить особенности и определить условия протекания полиморфных превращений в ходе синтеза и очистки три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия, а также их влияние на люминесцентные характеристики получаемых соединений.
- Разработать технологию получения электролюминесцентных материалов на основе координационных соединений редких (РМ) и редкоземельных (РЗМ) металлов с органическими лигандами. Исследовать влияние условий синтеза и очистки на технологический выход и чистоту полученных эмиссионных материалов.
- Провести технологические расчеты и подбор оборудования для

создания опытно-промышленного производства и выпуска опытных партий электролюминофоров на основе РЗМ с организацией аналитического контроля качества получаемой продукции.

- Изучить условия синтеза и провести исследования свойств эмиссионных и вспомогательных органических материалов для производства флуоресцентных ОСИД-устройств. Разработать необходимую конструкторскую и технологическую документацию (КД и ТД) для организации опытного производства и осуществить выпуск опытно-промышленных партий продукции.
- Провести климатические испытания для определения влияния факторов окружающей среды на устойчивость изготовленных органических и координационных электролюминесцентных материалов и выдать рекомендации по их хранению и эксплуатации.
- Изготовить тестовые ОСИД-устройства с использованием синтезированных органических электролюминесцентных материалов, провести их испытания и определить светотехнические характеристики.
- Сделать заключение о возможности применения изготовленных по разработанной технологии электролюминесцентных материалов для производства отечественной микродисплейной техники в рамках программы импортозамещения.

Объекты и методики исследований. Объектами исследования были методы синтеза, очистки и свойства координационных соединений различных металлов и органических материалов, обладающих люминесцентными свойствами и используемых в производстве ОСИД. Строение, свойства и состав синтезированных материалов исследовали современными спектральными методами: люминесцентной спектроскопии с определением кинетики затухания люминесценции в диапазоне 10^{-9} - 10^{-5} с

(Fluorolog FL-3-22 Horiba Jobin Yvon); комбинационного рассеяния света (QE640000 Ocean Optics); ИК-спектроскопии (Nicolet 380 (ThermoScientific, США); ¹H-ЯМР-спектроскопии (Variant 400 MHz); рентгеновской дифрактометрии (Bruker Advance D8 Discover; EMPYREAN PANalytical и CAD4 Enraf-Nonius); анализа светоизлучающих характеристик с помощью фотометра-колориметра (LumiCam 1300, Instrument Technologies); анализа примесного состава с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS, NexION 300D Perkin Elmer); жидкостной хромато-масс-спектрометрии LCMS (Surveyor MSQ «Thermo Fisher Scientific»); оптической люминесцентной микроскопии OLM (микроскоп Stereo Discovery V.12 «Carl Zeiss» с цифровой фотокамерой Canon EOS 450D); атомно-силовой электронной микроскопии AFM; дифференциальной калориметрии DSC («Netzsch STA 449 F3 Jupiter») и элементного термического анализа ETA (Perkin Elmer 2200).

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

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

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

3. Установлены закономерности полиморфных переходов в интервале

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

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

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

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

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

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

электролюминесцентных координационных соединений иридия.

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

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

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

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

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

1. На основании полученных результатов разработана технология синтеза разнолигандных координационных соединений РЗМ с 1,10-фенантролином и ароматическими β-дикетонами (патент РФ № 2584208 С1). Разработан комплект технологической документации и создано опытно-промышленное производство 1,10-фенантролин-три-(бензоил-фенилацетоната)- и 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия мощностью 100 кг/год люминофорной продукции. Проведен выпуск опытной и опытно-промышленной партий материалов. По решению государственной комиссии опытная установка принята для дальнейшей промышленной эксплуатации.

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

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

4. На основании проведенных исследований разработана технология

синтеза и очистки координационных соединений иридия с органическими лигандами синего, зеленого и красного цветов свечения, отвечающих требованиям производства полноцветных ОСИД-устройств. Для интенсификации процесса синтеза эмиссионных материалов предложено использование микроволнового инициирования. Разработана конструкторская (КД) и технологическая (ТД) документация с литературой «О1» для изготовления соответствующих электролюминесцентных материалов, а также проект технических условий. В ОАО «ЦНИИ «Циклон» г. Москва создан производственно-технологический участок для синтеза органических фосфоресцентных эмиттеров на основе РМ и РЗМ. Проведен выпуск экспериментальной, опытной и опытно-промышленной партий продукции. На оборудовании производства органических микродисплеев из синтезированных материалов изготовлены и прошли испытания тестовые ОСИД-структуры красного, зеленого и синего цветов свечения, показавшие высокие светотехнические характеристики. Синтезированные материалы использованы в производстве образцов отечественных полноцветных и монохромных органических микродисплеев МДО 01ПЦ и МДО 01МБ в рамках программы импортозамещения.

5. Разработан комплекс методик оценки чистоты порошков органических электролюминесцентных материалов методами оптической люминесцентной микроскопии (OLM) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) с нижним пределом определяемых значений содержания примесей 0,005 % и 1×10^{-9} % масс. соответственно (Патент РФ № 2544047). Изготовлена конструкция кюветы и предложена методика оценки фотолюминесцентных характеристик порошков электролюминофоров, обеспечивающая возможность получения воспроизводимых результатов анализа и организацию процесса неразрушающего контроля их качества в технологическом процессе

(Патент РФ № 154433). Разработанные методики анализа аттестованы и внедрены в производство органических электролюминесцентных материалов в АО «ВНИИХТ» и ОАО «ЦНИИ «ЦИКЛОН» г. Москва.

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

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

В соответствии с формулой специальности (фс.) **05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники»**, включающей вопросы материаловедения полупроводниковых материалов, разработки технологий их получения и применения, решение научных и технических проблем производства новых и совершенствования существующих полупроводниковых материалов, повышения их функциональных и эксплуатационных характеристик, а также эффективности применения, в представленной диссертационной работе:

- разработана технология синтеза разнолигандных координационных соединений РЗМ с 1,10-фенантролином и ароматическими дикетонами. Разработан комплект технологической документации, включающий технологические регламенты производства координационных соединений европия. В АО «ВНИИХТ» г.Москва создано опытно-промышленное производство 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия и

1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия мощностью 100 кг/год люминофорной продукции для ОСИД-технологии (оис. п. 3-5).

- разработана технология синтеза, конструкторская (КД) и технологическая (ТД) документация с литерой «О1» для выпуска комплекта материалов различного функционального назначения, обеспечивающих создание опытного производства ОСИД-устройств на базе флуоресцентных органических материалов. Разработаны и утверждены технические условия (ТУ266290-001-11473569-2014). В ОАО «ЦНИИ «Циклон» г. Москва создан производственно-технологический участок для синтеза флуоресцентных органических компонентов ОСИД и осуществлен выпуск опытной партии продукции (оис. п. 3,4,5).

- экспериментально установлена схема полиморфных переходов для три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия, индия и определены условия получения однофазных эмиссионных материалов с заданной кристаллической структурой (оис. п. 1);

-разработан комплекс высокочувствительных методов анализа качества порошков органических полупроводниковых материалов, используемых в технологии органических светоизлучающих устройств (оис. п. 1);

-разработана технология получения порошков 8-оксихинолятов различных металлов (лития, натрия, калия, цинка, алюминия, галлия и индия) с чистотой по неорганическим примесям выше 99,998 масс., для использования в производстве органических светоизлучающих диодных структур (оис. п. 5);

-разработана технология синтеза координационных соединений иридия с органическими лигандами синего, зеленого и красного цветов свечения, отвечающих требованиям производства полноцветных ОСИД-устройств, а также конструкторская (КД) и технологическая (ТД) документация с литерой «О1», проект технических условий (ТУ) для выпуска соответствующих электролюминесцентных материалов (оис. п. 5).

-создан производственно-технологический участок для синтеза фосфоресцентных органических эмиттеров и осуществлен выпуск экспериментальной, опытной и опытно-промышленной партий продукции (оис. п. 5).

-синтезированные материалы использованы для производства образцов отечественных полноцветных и монохромных органических микродисплеев МДО-1ПЦ и МДО-1МБ (оис. п. 1).

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

«Нанотехнологии и наноматериалы» (1-3 ноября 2012 г. Москва); 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCG-17) (11-16 August 2013, Warsaw, Poland); V Международной конференции Российского химического общества имени Д. И. Менделеева (29-30 октября 2013, Москва); Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ-2015» (ГИНЦВЕТМЕТ, 25 июня 2015).

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

Благодарности:

Автор выражает глубокую благодарность за оказанную помощь в подготовке данного диссертационного исследования всем своим коллегам и соавторам: д.х.н., проф. Аветисову И.Х., к.х.н. Можевитиной Е.Н., к.х.н. Аветисову Р.И., к.х.н., доц. Петровой О.Б., к.х.н., проф. Кочурихину В.Е., вед.инженеру Хомякову А.В., аспирантам Аккузиной А.А., Белозеровой О.А., Сайфутярову Р.Р., д.ф.-м.н., проф. Чернышеву В.В. (МГУ им. М.В.Ломоносова), науч.сотр. Дмитриеву А.В. (Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н.Фрумкина), д.т.н., проф. Усову Н.Н. и к.т.н. Кондрацкому Б.А. (ОАО «ЦНИИ «Циклон»), нач. лаб. Балановскому Н.В. (АО «ВНИИХТ), Зиновьеву А.Ю. и всем сотрудникам кафедры «Химии и технологии кристаллов» РХТУ им. Д.И.Менделеева.

1 ОРГАНИЧЕСКИЕ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ ДИОДЫ (ОСИД) И УСТРОЙСТВА НА ИХ ОСНОВЕ

1.1 Принцип действия органических электролюминесцентных диодных устройств

Современные темпы развития органической электроники являются одним из проявлений общей мировой тенденции замены традиционных неорганических материалов и технологий на более совершенные органические и гибридные соединения. Высокие светотехнические характеристики делают органические светоизлучающие диоды (ОСИД) и устройства на их основе лидерами в промышленном производстве изделий отображения информации и освещения (рисунок 1.1) [1-15].

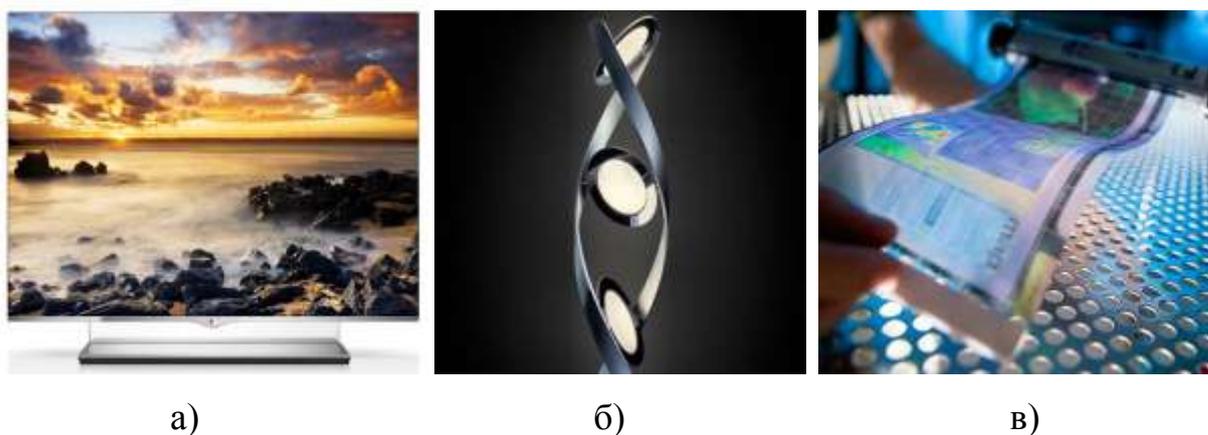


Рис.1.1. Современные ОСИД-устройства на основе органических полупроводниковых материалов: телевизоры и мониторы (а); приборы освещения (б); устройства на гибкой подложке (в).

Органические светоизлучающие диоды (ОСИД) представляют собою электролюминесцентные устройства на основе полупроводниковых органических материалов, в которых энергия электрического поля преобразуется в энергию светового излучения [1-15]. ОСИД-структура обычно состоит из прозрачной подложки, прозрачного анодного слоя, нескольких органических полупроводниковых слоёв, включая слой

органического электролюминофора, и металлического катодного слоя (рисунок 1.2).



Рис.1.2. Схема и принцип работы типичной ОСИД-структуры.

Каждый органический слой имеет толщину от 10 до 100 нм, а электроды – от 15 до 150 нм. В наиболее простом варианте ОСИД-структура состоит из тонкой пленки органического электролюминофора, расположенной между двумя электродами.

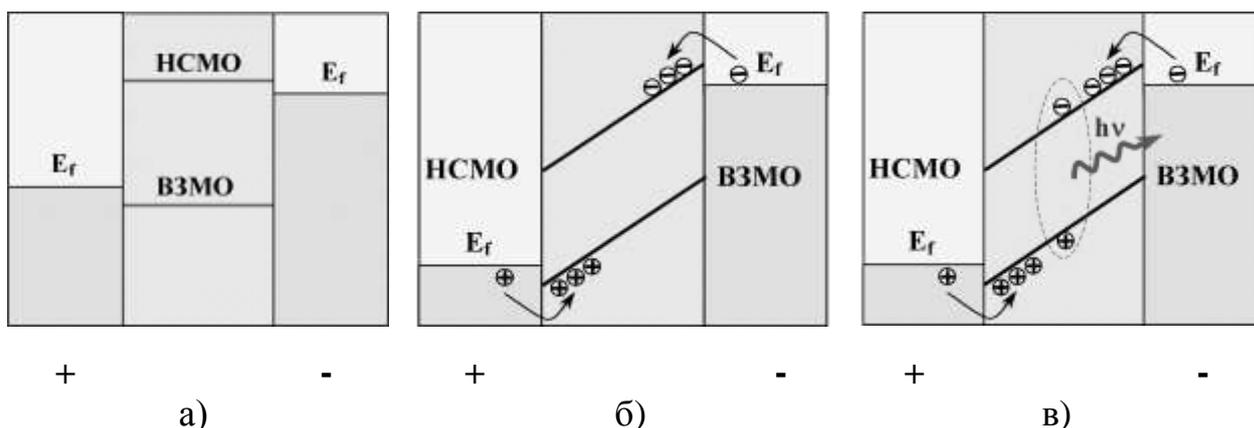


Рис.1.3. Энергетическая диаграмма простейшей ОСИД-структуры: без напряжения (а); с приложенным напряжением (б); с образованием экситона и люминесценцией (в).

Её энергетическая диаграмма (рисунок 1.3) при отсутствии электрического поля представляет собою горизонтальные уровни,

соответствующие энергии НСМО (нижней свободной молекулярной орбитали – LUMO) и ВЗМО (верхней занятой молекулярной орбитали – НОМО) органического электролюминофора и энергий Ферми (E_f) электродов.

Из рассмотрения диаграммы следует, что энергетические барьеры на границах электрод–органический люминофор высоки для свободного переноса носителей заряда из электродов в слой люминесцентного материала. При приложении электрического поля происходит изменение энергетической диаграммы, которое приводит к возможности туннелирования носителей заряда (инжекции) из электродов в слой электролюминофора. В результате инжекции электронов и дырок, которые под действием поля движутся во встречных направлениях, происходит их столкновение с образованием экситонов. Экситоны достаточно быстро релаксируют с испусканием кванта света [1-3, 9-11].

За последние два десятилетия произошел существенный прорыв в области производства ОСИД, который привел к созданию сложных многослойных структур (рисунок 1.4).

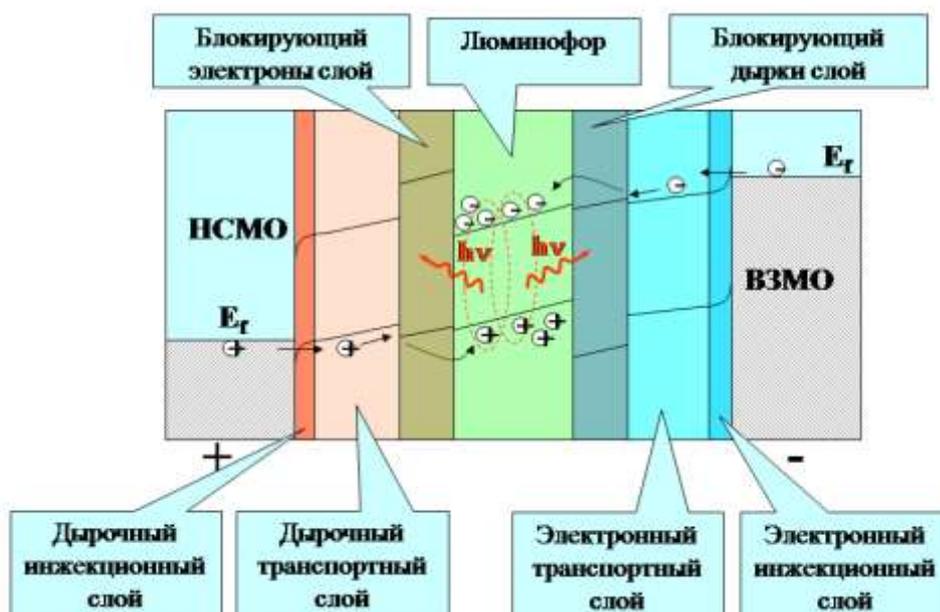


Рис.1.4. Строение девятислойной ОСИД-структуры.

Для их формирования используются разнообразные химические соединения различного функционального назначения. Разработанная дифференциация при изготовлении дополнительных слоев в ОСИД-структуре решает задачи оптимизации процесса формирования экситонов в излучающем слое, за счет управления количеством и подвижностью инжектируемых электронов и дырок с помощью инжекционных, транспортных, матричных и блокирующих слоев [1-15].

Создание многослойных ОСИД-структур позволило существенно улучшить светотехнические характеристики органических светоизлучающих устройств и приступить к их промышленному производству [1-15]. Следует особо подчеркнуть, что теоретические модели и существующие программы для расчета топологии эффективных многослойных ОСИД-структур, в своей основе используют информацию об энергетических характеристиках (НСМО, ВЗМО, E_g , E_f) номинально чистых материалов. При этом следует принимать во внимание опыт неорганических полупроводниковых материалов, который указывает на то, что концентрации неконтролируемых примесей на уровне 10^{-2} - 10^{-5} % масс. могут существенно влиять на люминесцентные характеристики (интенсивность, кинетику, долговечность и т.п.) конечного изделия [16-18]. Это влияние является результатом образования локальных примесных уровней в энергетическом зазоре между НСМО и ВЗМО, которые меняют картину идеальной энергетической диаграммы. В результате расчетные характеристики на практике часто не воспроизводятся.

В связи с этим одна из важных задач, которую необходимо решать при разработке технологии светоизлучающих и вспомогательных материалов для производства ОСИД, связана с необходимостью организации надежного контроля примесной и фазовой чистоты синтезируемых химических соединений.

1.2 Материалы для изготовления органических светоизлучающих диодов (ОСИД) и их классификация

В настоящее время факт зависимости эффективности органических полупроводниковых электролюминесцентных материалов от их состава и строения не вызывает сомнений. Использование органических полупроводниковых материалов в приборах квантовой электроники связано с широкими возможностями получения разнообразных функциональных свойств и характеристик при изменении строения химического соединения. Так в ходе химических превращений и модификации можно получать:

- электропроводность с заданным типом носителей заряда;
- флуоресценцию или фосфоресценцию в заданной области спектра;
- определенные значения энергии электронного сродства и ионизации.

Особенностью химии органических соединений является возможность варьирования свойств за счет введения разных заместителей. Это позволяет плавно менять энергетические характеристики молекул, а с ними и макроскопические свойства материалов. Органические полупроводниковые материалы классифицируют по различным признакам [16-26].

Так для общей характеристики материалов органической электроники часто используют классификацию по размеру молекул, в которой органические полупроводники принято разделить на два больших класса: низкомолекулярные материалы (small molecules, low molecular mass materials) и соединения с высокой молекулярной массой (macromolecules, polymeric materials).

Низкомолекулярные материалы имеют молекулярную массу до 500 Да. Основную часть соединений второго класса составляют полимерные материалы, которые построены из повторяющихся одинаковых фрагментов и обладают массой $10^4 - 10^5$ Да. В качестве подкласса в него входят олигомеры, состоящие из коротких полимерных цепочек и обладающие промежуточными молекулярными массами, а также дендримеры.

Классификация по размеру молекул является наиболее простой и часто используется в научно-технической литературе для укрупненного группового разделения [1-15]. Поэтому она не является подробной и полной, т.к. не затрагивает функциональных особенностей рассматриваемых материалов.

Наиболее практичной является классификация органических электролюминесцентных материалов по их функциональному назначению. Органические материалы в ОСИД-производстве могут быть использованы для различных целей. Они применяются для формирования эмиссионных, дырочнопроводящих, электропроводящих, дырочных инжекционных, электронных инжекционных, блокирующих, матричных и других слоев в ОСИД-структурах. Эта классификация широко используется для рубрикации каталогов фирм-производителей материалов органической электроники. Вместе с этим следует отметить, что данная классификация не является однозначной, т.к. один материал может входить сразу в несколько вышеперечисленных классов [1-15]. Примером является три-(8-оксихинолят) алюминия, который используют в качестве люминофора зеленого цвета свечения, а также в качестве материала электронного транспортного слоя и материала флуоресцентных матриц [16-21].

Классификация органических электролюминофоров по химическому строению является наиболее классическим, т.к. использует критерии оценки, характерные для общей химии. Химическое строение органических люминофоров отличается большим разнообразием. Их молекулы могут включать различные структурные фрагменты и группировки, вступать в различные типы химических взаимодействий. В нашем случае электронная специфика является определяющей и вносит в классический вариант корректировку, связанную с особенностями рассматриваемых явлений свечения. Поэтому предельные соединения и вещества, не способные к трансформации энергии возбуждения и люминесценции, в этом варианте классификации вообще не рассматриваются.

В зависимости от химического строения органические люминофоры можно разделить на следующие классы:

I. Ароматические углеводороды и их производные:

- а) полифениленовые углеводороды;
- б) углеводороды с конденсированными ароматическими ядрами;
- в) ароматические соединения с этиленовыми и ацетиленовыми мостиками.

II. Соединения, содержащие гетероциклы:

- а) производные пятичленных гетероциклов;
- б) производные шестичленных гетероциклов.

III. Соединения с карбонильной группой.

IV. Соединения с двумя и более люминесцирующими центрами.

V. Координационные соединения металлов с органическими лигандами.

При этом все перечисленные группы соединений внутри имеют более подробную дифференциацию, отражающую специфические особенности подклассов.

Все приведенные типы классификаций не являются полными, т.к. используют в своей основе определенные доминантные признаки. При этом некоторые важные специфические особенности неизбежно уходят на второй план или вообще не рассматриваются. В настоящее время наиболее удобной для исследователей и производителей является классификация материалов для органической электроники по функциональному назначению[1-5].

1.3 Координационные соединения металлов с органическими лигандами и их применение в ОСИД-технологии

Несмотря на то, что группа органических электролюминофоров является более многочисленной, координационные соединения металлов с

органическими лигандами традиционно являются основными материалами для изготовления эмиссионных тонкопленочных слоев в ОСИД-структурах. Для этих материалов люминесценция, независимо от природы возбуждения, является структурно зависимым свойством. Поэтому состав и строение координационного соединения оказывает влияние на цветовые и световые характеристики, а также на эффективность работы всей ОСИД-структуры. В настоящее время известно несколько тысяч различных координационных соединений, используемых для формирования ОСИД-структур. Подробное описание строения и возможного применения этих соединений в технологии органических светоизлучающих устройств можно найти в современных обзорах и монографиях [1-15]. Однако лишь несколько десятков из них имеют практическое значение и реально используются в промышленном производстве. Технологическая направленность данного диссертационного исследования предполагает рассмотрение строения, свойств и методов синтеза лишь наиболее известных представителей этого класса электролюминесцентных соединений.

В настоящее время все координационные соединения металлов, используемые в ОСИД-технологии, принято разделять на две основные группы [3-5,26]. В первую группу входят координационные соединения элементов небольших атомных весов, в которых источником эмиссии являются органические лиганды. Типичным представителем этой группы является, например, три-(8-оксихинолят) алюминия (Alq_3). В состав этого класса входят также координационные соединения некоторых редкоземельных металлов (РЗМ), например, лантана, церия, иттрия и лютеция, способных только к лиганд-центрированной люминесценции. Для флуоресцентных комплексов, люминесценция которых связана с переносом заряда между электронными уровнями органического лиганда, основными способами управления их люминесцентными характеристиками являются модификация органического лиганда за счет введения различных по природе

заместителей и замена центрального атома металла. Следствием изменения состава и строения молекулы является изменение ее электронного состояния. В результате меняется энергетика граничных молекулярных орбиталей НОМО-LUMO и появляется возможность варьировать: цвет излучения за счет изменения положения максимума излучения; интенсивность эмиссии за счет изменения квантового выхода люминесценции, а также временные характеристики излучательного процесса [3-5].

Ко второй группе относятся координационные соединения редких (РМ), большинства редкоземельных (РЗМ) и других металлов с высокими атомными весами, где наблюдается металл-центрированная люминесценция и излучающим центром является ион соответствующего металла [1-5]. При этом для всех соединений этого класса электролюминесценция также является структурно чувствительным свойством. Это значит, что состав и строение металлокомплексного электролюминофора определяет его светоизлучающую способность [3-5, 18, 23-31]. Важно отметить, что кроме высоких эмиссионных характеристик электролюминосцентный материал должен обладать рядом другим свойств, влияющих на эффективность его практического использования. В результате формируется совокупность требований, позволяющих оперативно оценить возможность успешного использования конкретного химического соединения в ОСИД-технологии. В первую очередь к ним относятся:

- способность к интенсивной электролюминесценции;
- эмиссия в определенной области спектра;
- низкая токсичность;
- термическая и химическая стабильность;
- тип проводимости;
- способность к образованию бездефектных и однородных пленок.

Следует отметить, что представленные критерии оценки относятся не только к материалам, используемым для изготовления эмиссионных слоев, но также к соединениям другого функционального назначения (материалы для формирования зарядо-транспортных, матричных и инжекционных слоев ОСИД-структур).

1.3.1 Комплексы переходных металлов с органическими лигандами и способы их получения

Комплексные соединения переходных металлов с органическими лигандами в настоящее время составляют большую группу материалов различного функционального назначения, имеющих важное практическое значение в ОСИД-технологии [1-15]. В зависимости от строения и состава эти соединения обладают различными свойствами, даже в рамках одной групповой принадлежности.

Например, координационные соединения щелочных металлов используются в производстве ОСИД для изготовления эмиссионных и электроно-транспортных слоев [19-26]. Их практическое значение по сравнению с аналогичными материалами на основе координационных соединений металлов других групп – невелико. Исключением являются только некоторые комплексы лития [23-31].

Следует отметить, что среди щелочных металлов именно литий образует наиболее прочные координационные соединения. В рассматриваемом ряду элементов этот факт связан с различиями в силе электростатического взаимодействия центрального иона металла с органическими лигандами. В настоящее время наиболее востребованными для ОСИД-технологии являются 8-оксихинолят лития; 8-оксихинальдинат лития; 10-оксибензохинолят лития; 2-(2-гидроксифенил) бензоксазолят лития и их некоторые замещенные аналоги (рисунок 1.5).

В основном состоянии молекулы 8-оксихинолина и его производных не

проявляют люминесцентных свойств. Однако они способны люминесцировать при разрыве существующей внутримолекулярной водородной связи за счет возникающего межмолекулярного взаимодействия.

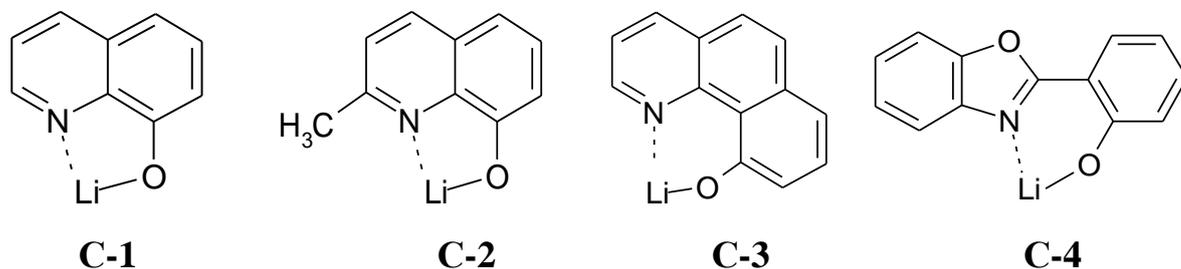


Рис.1.5. Координационные соединения лития, используемые в ОСИД-технологии: 8-оксихинолят лития (C-1); 8-оксихинальдинат лития (C-2); 10-оксифензохинолят лития (C-3); 2-(2-гидроксифенил)бензоксазолит лития (C-4).

В светоизлучающих структурах координационные соединения лития проявляют достаточно интенсивную эмиссию в синей и сине-зеленой областях спектра. Кроме того эти соединения обладают хорошими электроно-проводящими свойствами. Именно эти качества определяют два основных направления использования координационных соединений лития в ОСИД-технологии [1-3, 19-31].

Имеющиеся в литературе примеры практического использования координационных соединений лития в органической электронике немногочисленны и не отличаются выдающимися техническими характеристиками. Например, органические светодиоды следующего строения: (ITO/DMeOTPD/(C1)/Al); (ITO/DMeOTPD/(C2)/Al); (ITO/TPD:PEI/(C3)/Al) и (ITO/TPD/(C4)/Al), изготовленные методом вакуумного термического испарения, показали сине-зеленое свечение в области 480-495 нм с яркостью 1000-1600 кд/м² при напряжении питания до 8,0 В [27-30]. Более заметные результаты отмечены при использовании 8-оксихинолята лития в качестве материала для электронопроводящих слоев, когда эффективность работы ОСИД-устройств повышается в несколько раз

[3-5].

По своим светотехническим характеристикам координационные соединения других щелочных металлов (K, Na, Rb и Cs) существенно уступают соответствующим комплексам лития и в настоящее время практического значения для производства ОСИД-устройств не имеют.

В литературе [1-15, 24-29] описано несколько методов синтеза координационных соединений лития. В основном они отличаются использованием различными исходных реагентов, условиями ведения процесса синтеза и очистки конечного продукта. С точки зрения простоты аппаратного оформления процесса, величины технологического выхода и качества получаемого соединения наиболее перспективным является способ, основанный на взаимодействии гидроксида лития или его карбоната с органическими лигандами в водно-спиртовой среде [24-29]. Использование в качестве исходных реагентов хлоридов и нитратов щелочных металлов приводит к образованию побочных продуктов, снижению выхода координационного соединения и необходимости использования многоступенчатой системы его выделения и очистки. При этом самым распространенным методом финишной очистки координационных соединений лития является процесс сублимационного разделения в глубоком вакууме. По имеющимся сведениям использование этой операции в технологическом процессе позволяет гарантированно получать электролюминофоры, соответствующие требованиям ОСИД-технологии [1-15, 19-22]. Недостатками метода являются низкий технологический выход (менее 30,0 %) комплекса металла и необходимость использования сложного, дорогостоящего оборудования. Однако получить качественный продукт другими известными способами очистки часто не удается.

По своим светотехническим характеристикам и практической значимости координационные соединения цинка с органическими лигандами значительно превосходят соответствующие комплексы щелочных металлов

[1-15, 32-37]. В настоящее время известно несколько сотен таких соединений и их количество продолжает увеличиваться. Интерес к синтезу новых электролюминесцентных материалов на основе координационных соединений цинка обусловлен их высокими эмиссионными характеристиками, термической и химической стабильностью, а также ценовой и технологической доступностью [3,19-22]. Как и в случае щелочных металлов, наибольший интерес с точки зрения практического использования имеют ди-(8-оксихинолят) цинка; ди-(8-оксихинальдинат) цинка; бис-(2-(гидроксифенил)бензотиазолят) цинка; бис-(2-(гидроксифенил)бензоксазолят) цинка; бис-(1-фенил-2-гидроксифенил)бензимидазолят цинка (рисунок 1.6) и их производные [1-15,19-37].

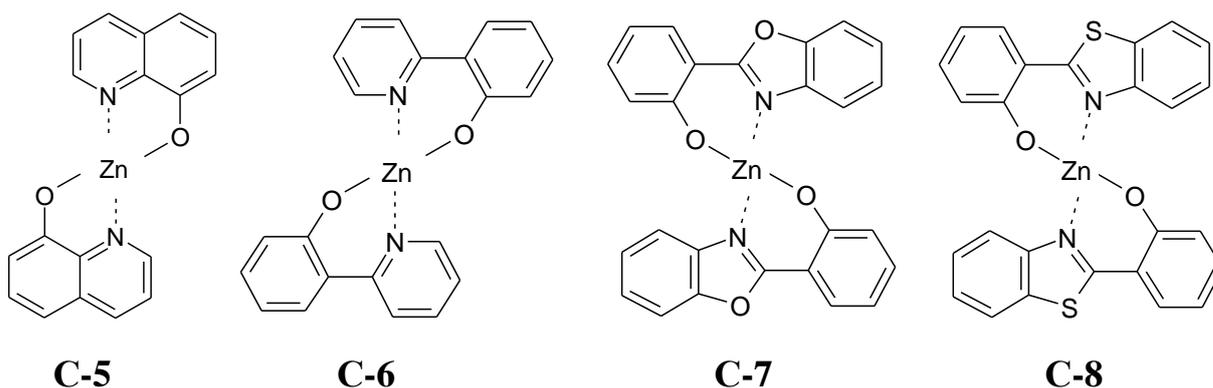


Рис.1.6. Координационные соединения цинка, используемые в ОСИД-технологии: ди-(8-оксихинолят) цинка (**C-5**); ди-(2-(2-гидроксифенил)пиридинат) цинка (**C-6**); бис-(2-(2-гидроксифенил)бензоксазолят) цинка (**C-7**), бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолят) цинка (**C-8**).

Отдельную группу электролюминесцентных материалов составляют комплексы цинка с основаниями Шиффа, которые достаточно подробно рассмотрены в обзорной научно-технической литературе [1-15,26,28]. Наиболее часто эти соединения используются для изготовления ОСИД-структур по «растворной» технологии, которая не является предметом рассмотрения в представленном диссертационном исследовании.

Следует отметить, что все координационные соединения цинка проявляют лиганд-центрированную люминесценцию. При этом ди-(8-оксихинолят) цинка Znq_2 (С-5) среди оксихинолиновых комплексов других металлов продемонстрировал рекордную эффективность электролюминесценции [1-15,23-30]. Изготовленная на его основе простейшая структура с использованием материала TPD в качестве дырочно-проводящего слоя (ITO/TPD/С-5/Al) на испытаниях показала яркость свечения более 16000 кд/м² с эффективностью 3,23 кд/А при напряжении питания 20,0 В. Хорошими электролюминесцентными характеристиками обладают также ОСИД-структуры с использованием бис-(2-(2-гидроксифенил)бензоксазолята)- и бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята) цинка [31-32]. Так для конфигурации: (ITO/TPD/С-7/Mg:Ag) при напряжении питания 14,0 В была получена яркость свечения 5300 кд/м²; а для (ITO/TPD/С-8/Al) при напряжении питания 8,0 В - 10190 кд/м² (таблица 1.1).

Таблица 1.1.

Примеры практического использования координационных соединений цинка для изготовления ОСИД-структур [1-3, 26, 32-37].

№ п/п	Строение ОСИД-структуры	Яркость L_{max} , кд/м ² (В)	Эффективность по току, кд/А
1	ITO/NPB/С-5/Mg-In	5800 (9,0)	-
2	ITO/TPD/С-5/Al	16200 (20,0)	3,23
3	ITO/TPD/С-6/Mg-Ag	5300 (14,0)	-
4	ITO/NPB/С-6/LiF/Al	11450 (15,0)	1,30
5	ITO/MTDATA/TPD/С-7/Mg-In	4600 (12,0)	1,60
6	ITO/NPB/С-7/С-7:DCJTB/Alq ₃ / LiF/Al	9200 (10,5)	-
7	ITO/TPD/С-8/Al	10190(8,0)	1,39

Особенность электролюминесценции устройств на базе бис-(2-(2-гидроксифенил)бензоксазолята)- и бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята) цинка заключается в более широкой полосе эмиссии по сравнению с фотолюминесценцией, сочетающейся с высокой интенсивностью свечения. Поэтому излучение этих ОСИД-устройств часто воспринимается как белое с сине-зеленым оттенком. В результате координационные соединения цинка с 2-(2-гидрокси-фенил)бензоксазолом и 2-(2-гидроксифенил)бензотиазолом рассматриваются как перспективные материалы для создания эмиттеров белого цвета свечения в обычном и легированном состоянии. Для структуры (ITO/NPB/C-8/C-8:DCJTB/Alq₃/LiF/Al), содержащей в качестве эмиссионного слоя комбинированный вариант чистого и легированного органическим красным люминофором DCJTB бис-(2-(2-гидроксифенил) бензоксазолят) цинка, при напряжении питания 10,5 В была получена яркость свечения 9200 кд/м² с координатами цветности (x=0,31; y=0,33) близкими к белому цвету [3,33-34].

При переходе от бензоксазолятных и бензотиазолятных структур к соответствующим производным имидазола яркость свечения резко падает. Так при использовании бис-(N-фенил-2-(2-гидроксифенил))бензимидазолята цинка в аналогичных ОСИД-структурах была зарегистрирована яркость электролюминесценции лишь 800 кд /м² при напряжении питания 19,0 В. Еще более глубокие изменения структуры органических лигандов при переходе на другие гетероциклические системы также не привели к улучшению свето-технических характеристик соответствующих ОСИД-устройств. Следует отметить, что в настоящее время в каталогах ведущих мировых производителей материалов для органической электроники присутствуют лишь 2-3 комплексных соединений цинка из представленного выше списка [19-22].

Среди координационных соединений щелочноземельных металлов практический интерес представляют только комплексы бериллия [1-15]. При

этом, как и в предыдущих случаях, наиболее эффективными эмиттерами оказались соединения с 8-оксихинолином, 10-оксибензохинолином и их производными. Эти координационные соединения используются для получения светоизлучающих слоев зеленого цвета свечения, как материалы для формирования электроно-проводящего слоя и слоя флуоресцентной матрицы [1-15,21]. При испытаниях ОСИД-устройств с использованием ди-(8-оксихинолята) бериллия (Beq_2) структура (ITO/TPD/ Beq_2 /Al) показала зеленое свечение с $\lambda_{\text{max}} = 520$ нм и яркостью 8700 кд/м² при напряжении питания $20,0$ В и эффективности по току $3,10$ кд/А; а при замене эмиссионного материала на ди-(10-оксибензохинолят) бериллия – аналогичное свечение при $\lambda_{\text{max}} = 515$ нм с более высокой яркостью (19000 кд/м²) и эффективностью по току ($6,13$ кд/А) [3-5]. Большая яркость свечения рассмотренных ОСИД-структур является их главным достоинством. Однако они имеют высокие рабочие напряжения и уступают по светотехническим показателям три-(8-оксихиноляту) алюминия. При этом координационные соединения цинка и алюминия более доступны в коммерческом плане, т.к. бериллий относится к соединениям редких металлов.

Несмотря на то, что три-(8-оксихинолят) алюминия был впервые использован для изготовления ОСИД-структуры в 1987 году и является первым коммерческим электролюминесцентным материалом, его значение в современной технологии органических светоизлучающих устройств остается достаточно большим [1-3,26,38-79]. По совокупности оценочных признаков, связанных с частотой практического использования вещества в разнообразных ОСИД-структурах и его люминесцентными характеристиками, это координационное соединение сегодня занимает первое место среди известных органических эмиссионных материалов [1-15,10-22,38-79].

После первых успешных экспериментов на простейших ОСИД были

предприняты широкомасштабные исследования, связанные с усовершенствованием люминесцентного материала за счет изменения строения лигандов, а также с оптимизацией самой электролюминесцентной структуры [1-15,38-48]. Полученные результаты позволили выявить закономерности влияния строения люминофора на его эмиссионные свойства, разработать научные основы ОСИД-технологии и приступить к промышленному производству соответствующих светоизлучающих устройств.

Следует отметить, что исследования по программе «структурально-люминесцентные свойства» для три-(8-оксихинолята) алюминия и его производных первоначально проводились по традиционному для органической химии алгоритму путем введения электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в фенольное и пиридиновое кольца молекулы 8-оксихинолина. При этом были достигнуты значительные успехи, т.к. влияние электронных свойств заместителей определенным образом сказывалось на интенсивности излучения и положении максимума эмиссионной полосы. Так, электронодонорные заместители, введенные в пара-положение фенольного кольца три-(8-оксихинолята) алюминия (5-положение в молекуле 8-оксихинолина), смещали полосу люминесценции в длинноволновую область спектра, а электроноакцепторные – в синюю область спектра соответственно [3,37,45-54]. При этом величина сдвига максимума эмиссионной полосы у замещенных координационных соединений коррелировалась с классическими константами Гаммета [18]. Эта картина хорошо согласуется с представлениями об изменении кислотных свойств фенола при введении в пара-положение заместителей различной электронной природы. Действительно сила кислоты при переходе от п-крезола к фенолу и п-нитрофенолу увеличивается (pK_a равно 10,26; 10,0; 7,15 соответственно) и одновременно увеличивается сила связывания металла в соответствующих фенолятах [18]. Кванто-химические расчеты и экспериментальные данные

показали, что высшая занятая молекулярная орбиталь (НОМО) локализована в фенольной части молекулы лиганда, а низшая свободная молекулярная орбиталь (LUMO) на пиридиновом фрагменте. Поэтому введение заместителя в пара-положение фенольного фрагмента молекулы влияет на положение НОМО и приводит к значительным изменениям люминесцентных свойств, при этом положение LUMO практически не меняется. Дальнейшие исследования в этом направлении лишь подтвердили вывод о структурной зависимости люминесцентных характеристик эмиссионных материалов на основе оксихинолятных соединений алюминия от электронного строения лигандов [1-15].

Таблица 1.2.

Характеристики ОСИД-устройств на основе три-(8-оксихинолята) алюминия [1-15, 38-79].

№ п/п	Строение ОСИД-структуры	Яркость L_{\max} , кд /м ² (В)	Эффективность по мощности, лм/Вт
1	ITO/NPB/Alq ₃ /Mg-Ag	1000 (10,0)	1,50
2	ITO/DBTPA/Alq ₃ /Mg-Ag	1000 (10,0)	1,50
3	ITO/TPD/Alq ₃ /LiF/Al	2000 (12,0)	1,50
4	ITO/NPB:DPA/Alq ₃ / Mg-Ag	3700 (12,0)	3,13
5	ITO/NPB/Alq ₃ /LiF/Al	9913 (7,0)	-
6	ITO/NPB/DPVBi/Alq ₃ /DCJTB/ Alq ₃ /Bphen/ Alq ₃ / LiF/Al	21000 (12,0)	3,27
7	ITO/TFATr/QA:Alq ₃ /Alq ₃ /LiF/ Al	86000(10,5)	3,20
8	ITO/BRAPF/QA:Alq ₃ /Alq ₃ /Mg -Ag	139600 (15,0)	5,60
9	ITO/PEDOT-PSS/DFP/Alq ₃ - DMQA/LiF/Al	183000 (18,0)	10,1

Исследования в области оптимизации светоизлучающей структуры на основе три-(8-оксихинолята) алюминия показали, что при переходе от простейшей конфигурации к специально подобранной многослойной структуре яркость свечения увеличивается с 1000 кд/м^2 до 183000 кд/м^2 (таблица 1.2). Этот результат является одним из рекордных показателей среди современных флуоресцентных ОСИД-структур [1-3].

Приведенные данные лишь иллюстрируют технические возможности и перспективы ОСИД-изделий на основе три-(8-оксихинолята) алюминия. В настоящее время известно более тысячи светоизлучающих структур различной топологии с использованием Alq_3 . При этом кроме эмиссионных свойств три-(8-оксихинолят) алюминия обладает прекрасными электроно-транспортными характеристиками и часто используется для формирования электроно-транспортных слоев в ОСИД-структурах. Это координационное соединение также успешно используется в качестве материала матриц для легирования другими люминофорами при изготовлении эмиссионных слоев по принципу «гость-хозяин» («dopant-host») [1-15,19-22].

Отдельно следует рассматривать возможности применения три-(8-оксихинолята) алюминия для изготовления ОСИД-структур белого цвета свечения, используемых для производства полноцветных устройств отображения информации и систем освещения. Результаты многочисленных исследований показали, что в многослойных структурах при легировании три-(8-оксихинолята) алюминия различными люминофорами красного цвета свечения могут быть получены органические светодиоды, для которых координаты цветности электролюминесценции соответствуют белому свету [1-15,40]. Так, например, для структуры ($\text{ITO/NPB/DPVBi/Alq}_3\text{/DCJTB/Alq}_3\text{/Vphen/Alq}_3\text{/LiF/Al}$) при напряжении питания 12,0 В было получено белое свечение с координатами цветности (CIE: $x=0,320$; $y=0,335$) и яркостью около 21000 кд/м^2 . При этом эффективность по мощности составила 3,27 лм/Вт [3,40].

Попытки использовать в координационных соединениях алюминия вместо 8-оксихинолина и его производных другие органические лиганды не привели к получению практически значимых результатов [1-10]. Исключением могут служить разнолигандные комплексы, в которых происходит лишь частичная замена 8-оксихинолина [3].

При замене алюминия на галлий и индий люминесцентные свойства соответствующих координационных соединений сохраняются, но полосы эмиссии смещаются в длинноволновую область спектра. При этом эффективность светоизлучения у комплексов галлия с 8-оксихинолином на 10-15 % выше, чем у однотипных комплексов алюминия. Для аналогичных комплексов индия наблюдается обратная картина. У них снижение эффективности достигает 30 % по отношению к соединению алюминия. Для три-(8-оксихинолята) галлия наблюдаемый эффект объясняется формированием в момент вакуумного напыления определенных пространственных структур, способных к дополнительному взаимодействию между отдельными молекулами органических лигандов [1-3,49,51-53].

Для 8-оксихинолиновых комплексов галлия и индия влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в структуре лиганда на светотехнические характеристики имеет свойственный для аналогичных соединений алюминия характер. Так при введении метильной группы в пара-положение пиридинового кольца интенсивность и эффективность эмиссии возрастает, а при аналогичном замещении в фенольном фрагменте – уменьшается [53]. Анализ научно-технической, рекламной и коммерческой литературы показал, что в настоящее время большого практического значения для ОСИД-технологии координационные соединения галлия и индия не имеют [1-15, 19-22].

Существует несколько вариантов синтеза комплексов 8-оксихинолина с алюминием галлием и индием. Основные отличия между ними связаны с

использованием различных исходных реагентов и условий проведения реакции. Особенностью этих синтезов является их одностадийность и необходимость применения процесса многоступенчатой очистки для получения качественного конечного продукта. Следует отметить, что из семи возможных изомеров оксихинолина только 8-оксихинолин способен к образованию хелатных соединений [41]. Гидроксильная группа фенольного фрагмента и гетероциклический азот пиридиновой части молекулы образуют общую функциональную группировку, которая дает возможность 8-оксихинолину вступать в реакции со многими металлами. При этом образуются плохо растворимые в воде координационные соединения с общей формулой $M^{n+}q_n$.

Растворимость оксихинолинов трёхвалентных металлов, как правило, значительно ниже растворимости двухвалентных. Это связано с тем, что гидрофильные группы хелата экранируются от молекул воды органическим фрагментом тем лучше, чем больше молекул лиганда связаны с центральным атомом. Поэтому атомы двухвалентных металлов для насыщения координационной сферы могут присоединять ещё две молекулы воды с образованием дигидрата $Mq_2 \cdot 2H_2O$.

Важнейшая особенность 8-оксихинолина как гидроксилсодержащего органического реагента состоит в том, что он взаимодействует с ионами элементов при тех же значениях pH, при которых эти ионы начинают гидролизироваться. В таблице 1.3 приведены значения показателя pH осаждения комплексов различных металлов 8-оксихинолином.

Следует отметить, что большинство 8-оксихинолятов металлов обладают постоянным составом, не разлагаются на воздухе, хорошо кристаллизуются, легко выделяются фильтрованием и могут быть отделены от примесей путем промывания их осадков водой или органическими растворителями.

Таблица 1.3.

Значение рН для осаждения 8-оксихинолятов различных металлов [41].

Элемент	Значение рН	Элемент	Значение рН	Элемент	Значение рН
Cu ²⁺	5,3-14,6	Y ⁺	4,8-8,5	Cr	3,7-12,7
Ag ⁺	5,1-11,6	In ⁺	2,5-3,0	Mo	3,6-7,3
Be	>8,5	Tl ⁺	>3,8	W	5,0-5,7
Mg	9,5-12,7	Ti ⁴⁺	4,8-8,6	Mn	5,9-9,5
Ca	9,2-12	Zr	5,2-10,0	Fe ³⁺	2,8-11,2
Zn	4,4-13,6	Pb ²⁺	8,4-12,3	Co ²⁺	4,3-14,5
Cd	>5,4	Th ⁺	4,4-8,8	Ni ²⁺	4,3-14,6
Hg ⁺	4,8-7,4	U	5,7-9,8	Pb	3,0-11,9
Hg ²⁺	5,2-8,1	Np	4,5-4,9	Bi	5,0-8,3
Al	4,2-9,8	Pu	4,5-4,9	Ce ³⁺	9,4
Sc	6,5-8,5	V	2,7-6,1	La	7,1
Ga	3,6,0-11,0	Nb	7,0-8,0		

Для синтеза три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия могут быть использованы реакции солей, гидроксидов, алколюлятов и других соединений этих металлов с 8-оксихинолином в спиртовой или водно-спиртовой среде [1-15,26,36,46-63,73-78].

Так, например, три-(8-оксихинолят) алюминия с высоким выходом был получен из нитрата алюминия при его взаимодействии с 8-оксихинолином в водном растворе [63]. Контроль показателя рН среды осуществляли за счет добавления аммиачной воды в реакционную массу. При реакции лактата алюминия с 8-оксихинолином в этиловом спирте [79] происходило некоторое снижение выходных характеристик процесса. Полученный комплекс очищали многократными промывками его осадка водой и органическими растворителями. Аналогичная картина наблюдалась при использовании стеарата алюминия в толуоле [77]. Использование реакции изопропилата

алюминия с 8-оксихинолином и его производными считается одним из перспективных способов получения три-(8-оксихинолята) алюминия [1-3,26]. При проведении этой реакции в спиртовой среде качество конечного продукта должно определяться только показателями чистоты исходных реагентов.

Аналогичные координационные соединения галлия и индия могут быть также получены по рассмотренным выше условиям синтеза три-(8-оксихинолята) алюминия [44,48-57]. Так при взаимодействии хлорида галлия и 8-оксихинолина в водной или водно-спиртовой среде и дальнейшей перекристаллизации полученного продукта из ацетона были синтезированы α -Ga₃ и β -Ga₃ полиморфные модификации [49]. В ходе сублимационной очистки три-(8-оксихинолята) индия, синтезированного из соответствующего нитрата металла и 8-оксихинолина в метаноле, были получены β -In₃ и δ -In₃ этого формы координационного соединения [71].

Способы получения 8-оксихинолятов различных металлов из разнообразных солей в водно-спиртовых средах при контроле показателя pH реакционной среды [26,38-79] являются модифицированным вариантом рассмотренного выше метода синтеза три-(8-оксихинолята) алюминия [63].

1.3.2 Полиморфизм три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия

В ходе рассмотрения данных по синтезу координационных соединений металлов III группы с 8-оксихинолином было отмечено, что в различных условиях возможно получение нескольких полиморфных модификаций синтезируемых соединений. При этом необходимо отметить, что в итоге может произойти изменение интенсивности и цвета люминесценции конечного продукта. Таким образом свето-технические характеристики люминофоров можно варьировать не только за счет синтеза новых производных путем введения заместителей в органические лиганды, но и за счет фазового состава и пространственного строения конкретного

координационного соединения.

Исследования строения три-(8-оксихинолята) алюминия показали, что структура Alq_3 представляет собой октаэдрически-координированный хелат с ионом алюминия окруженным тремя молекулами 8-оксихинолина [26,43-46].

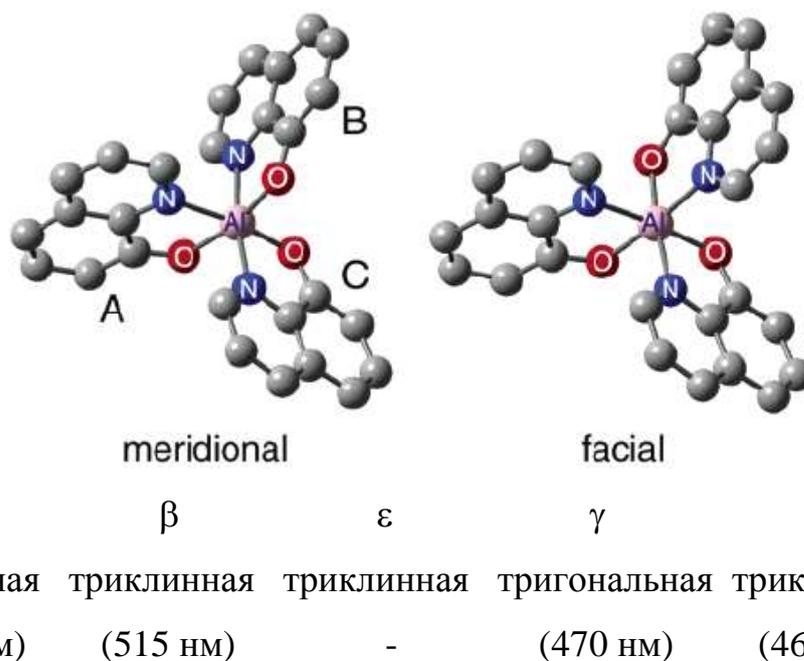


Рис. 1.7. Структуры фронтальных (*fac*-) и меридиональных (*mer*-) изомеров три-(8-оксихинолята) алюминия Alq_3 , существующие кристаллические фазы и положение максимума полосы люминесценции (λ_{max}) [43-46].

Конфигурация с тремя одинаковыми лигандами (рисунок 1.7), которые расположены вдоль одного меридиана, получила название *mer*-изомер (*meridional* – меридиональный), а другой, с лигандами, расположенными на лицевой стороне, - *fac*-изомер (*facial* – фронтальный). В случае *fac*- Alq_3 три атома кислорода и три атома азота расположены на противоположных гранях октаэдра – точечная группа симметрии C_3 . Меридиональный изомер обязательно несимметричен – точечная группа C_1 . Экспериментально было доказано наличие всех конформационных изомеров Alq_3 [43-46].

Исследование фотолюминесцентных свойств разбавленных растворов и твердых образцов *fac*- Alq_3 и *mer*- Alq_3 [50] показало, что максимум излучения для конформаций *fac*- Alq_3 находится в синей области видимого спектра,

тогда как для конформации *mer*-Alq₃ – в зеленой. В разбавленных растворах молекулы можно рассматривать как изолированные, что позволило авторам сделать вывод о том, что расположение лигандов в молекуле комплекса влияет на электронное строение. В твердом состоянии необходимо также учитывать влияние изомерии на упаковку молекул, поскольку она, в свою очередь, изменяет положение граничных орбиталей (ВЗМО, НСМО) и тем самым влияет на люминесцентные характеристики фазы.

На сегодняшний день идентифицированы пять (α , β , γ , δ , ε) кристаллических фаз три-(8-оксихинолята) алюминия. Фазы α -Alq₃ и ε -Alq₃ построены на меридиональных конформерах и более схожи по структуре по сравнению с β -Alq₃, которая также строится на основе меридиональных конформеров, но имеет другой вид упаковки.

Таблица 1.4.

Параметры элементарной ячейки для различных кристаллических форм Alq₃ [62] и максимумы длины волны их люминесценции [48-50,64,65,70]

Фаза	α -Alq ₃ .	β -Alq ₃ .	γ -Alq ₃ .	δ -Alq ₃ .	ε -Alq ₃ .
Простр. группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{3}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	6,2455(10)	8,4433(6)	14,335(3)	6,1810(12)	13,5190(5)
b (Å)	12,8710(18)	10,2522(8)	14,335(3)	13,268(3)	15,8550(6)
c (Å)	14,739(3)	13,1711(10)	6,194(2)	14,430(3)	18,7110(8)
α (°)	69,890(6)	71,422(1)	90	66,06(3)	95,4940(19)
β (°)	89,464(5)	82,936(1)	90	88,56(3)	109,774(2)
γ (°)	82,52(2)	89,743(1)	120	84,03(3)	114,6270(16)
V	1102,1(4)	1071,7(2)	1102,3(4)	1075,5(4)	3296,8(2)
Z	2	2	2	2	6
λ_{\max} , нм	510 [70] 520 [66] 511 [64] 504 [48]	515 [48,49]	470 [64] 468 [70]	469 [65] 481 [66] 468 [64] 466 [70]	

Несмотря на то, что параметры элементарной ячейки $\delta\text{-Alq}_3$ и $\gamma\text{-Alq}_3$ схожи, основные различия заключаются в способе упаковки фронтальных молекул три-(8-оксихинолята)алюминия. Для более надежной идентификации были проведены комплексные исследования фаз Alq_3 методами ИК- и КРС-спектроскопии (таблица 1.4), а также их фотолюминесценции [48-50,64-65,70].

Температурно-зависимые эксперименты широкоугольной дифракционной рентгенографии (WAXD) для $\alpha\text{-Alq}_3$ и $\delta\text{-Alq}_3$ [66], выполненные под вакуумом при температурах от 30°C до 300°C для исследования кристаллических преобразований и изменений изомерных состояний, показали, что для $\alpha\text{-Alq}_3$ кристаллическая форма не изменяется, и изомерное состояние остается меридиональным до температуры сублимации. Для $\delta\text{-Alq}_3$ кристаллическая структура переходит в γ -форму при 180°C и остаётся в этой форме до сублимации (рисунок 1.8).

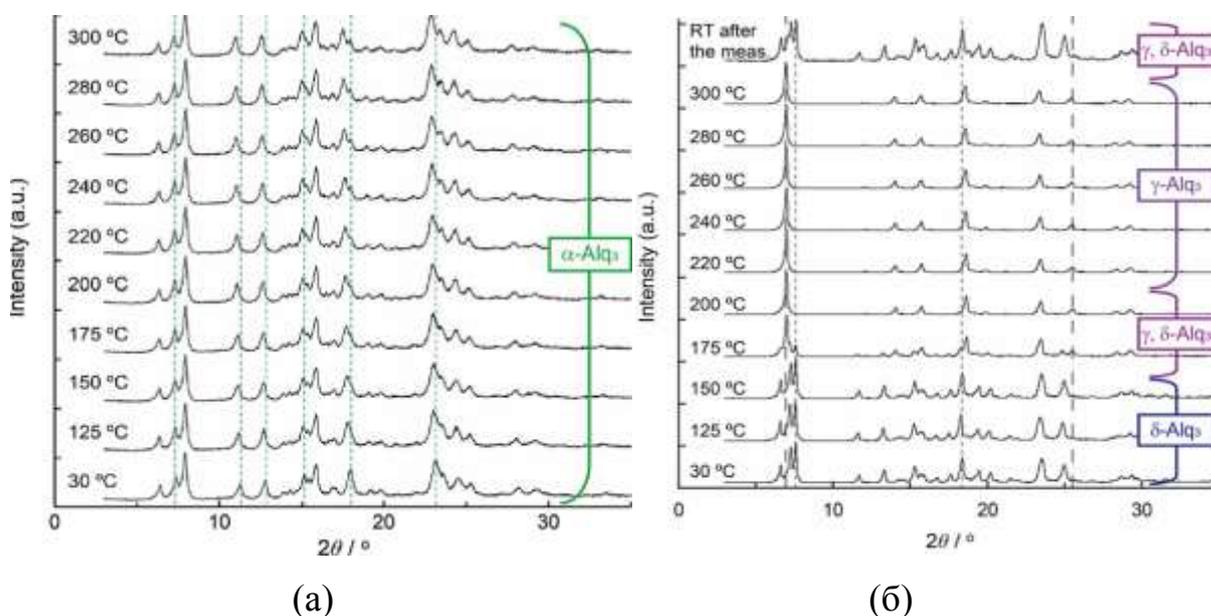
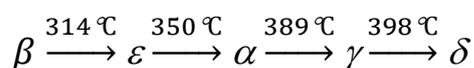


Рис.1.8. Температурно-зависимые профили дифрактограмм порошков Alq_3 под вакуумом, первоначально находящихся в α -форме (а) в δ -форме (б) [66].

Следует отметить, что в ходе исследований [66] $\alpha\text{-Alq}_3$ был получен сублимацией исходного порошка; а $\delta\text{-Alq}_3$ синтезировали путем отжига $\alpha\text{-Alq}_3$ при 420°C в течение 5 ч и медленным охлаждением до комнатной

температуры. Смесь полиморфных модификаций α -, γ - и δ - Alq_3 получали отжигом α - Alq_3 при 320°C в течение 3 часов с последующей закалкой и доведением температуры образца до 0°C . Проведенные исследования опровергают представленные ранее данные по изучению влияния температуры на структурные изменения в три-(8-оксихиноляте) алюминия [46]. На основании полученных результатов авторами (при использовании комбинации методов дифференциальной сканирующей калориметрии и высокотемпературного рентгено-фазового анализа) была предложена схема фазовых превращений при нагреве исходного β - Alq_3 от комнатной температуры до полного плавления:



Анализ зависимости фазового состава от времени отжига препарата показал, что при 365°C окончательный переход препарата в фазу γ - Alq_3 происходит за ~ 1 час. Дальнейшее увеличение отжига до 14 часов не приводило к изменениям фазового состава.

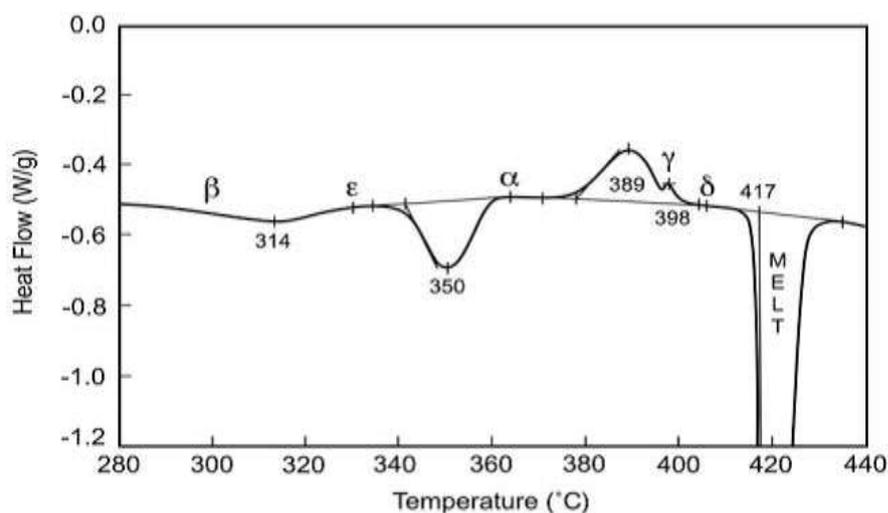


Рис.1.9. Кривая дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) для Alq_3 с указанием температур фазовых переходов. Метки указывают на кристаллические модификации по данным высокотемпературного РФА после нагревания до заданной температуры (β - 290°C ; ε - 330°C ; α - 365°C ; γ - 389°C ; δ - 405°C) [46].

По оценке авторов [46] из-за низкой скорости фазовых переходов значения, полученные с помощью ДСК, как минимум на 80°C превышали равновесное значение. При этом наиболее устойчивой при высоких температурах является фаза $\delta\text{-Alq}_3$ (рисунок 1.9).

Существенно, что получение необходимой полиморфной модификации в случае Alq_3 зависит не только от температуры, но и от времени выдержки при данной температуре. Было показано, что в зависимости от времени синтеза Alq_3 можно также получить препараты с различной изомерной формой [68]. Так реакция 8-оксихинолина с $\text{Al}(\text{OH})_3$ при температуре 95°C в течение 24 часов приводит к формированию α -фазы Alq_3 на основе меридиональных изомеров, тогда как увеличение времени реакции до 100 часов - к образованию $\gamma\text{-Alq}_3$ из фронтальных изомеров Alq_3 . До этого общепринятым методом получения $\gamma\text{-Alq}_3$ являлся отжиг $\alpha\text{-Alq}_3$ при 400°C .

Изучение процесса фотолюминесценции образцов три-(8-оксихинолята) алюминия [65] показало, что энергия эмиссии уменьшается в ряду: $\gamma+\delta > \delta > \epsilon > \alpha > \beta$ (рисунок 1.10), при этом получило подтверждение мнение о том, что наблюдаемые спектральные сдвиги определяются особенностями упаковки молекул [50].

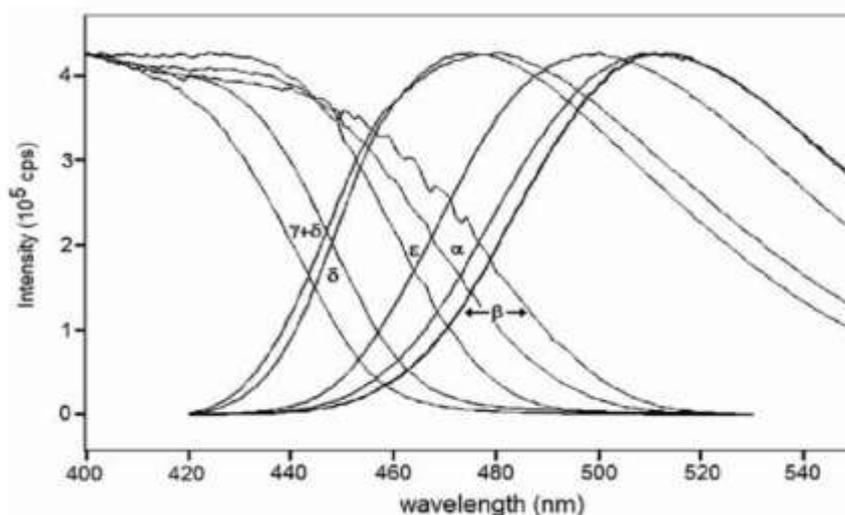


Рис.1.10. Спектры поглощения и фотолюминесценции для различных полиморфных модификаций Alq_3 [46].

Исследования оптических свойств Alq₃ в растворах, аморфных пленках и поликристаллах показали, что *mer*-Alq₃ существует в растворах и на его основе формируются α-, β- и ε- кристаллические фазы. При этом меридиональная конформация отвечает за люминесценцию в зеленой области (510-514 нм) [66]. В растворах *fac*-Alq₃ устойчив только при температурах ниже -50 °С (рисунок 1.11). Проведенные для *fac*-Alq₃ квантово-химические расчеты отметили увеличение E_g по сравнению с *mer*-Alq₃, что приводит к сдвигу полосы люминесценции в коротковолновую область.

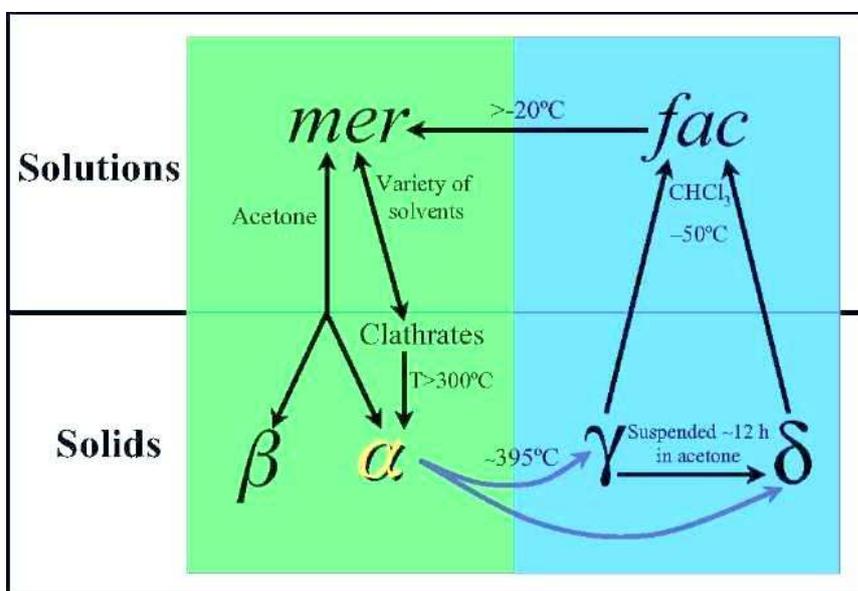


Рис.1.11. Схема фазового превращения четырех различных полиморфных фаз, основанная на двух различных конформационных изомерах Alq₃ [50].

Для кристаллического Alq₃ при температуре ~390°C происходит фазовый переход с образованием смеси γ-Alq₃ и δ-Alq₃, характеризующейся смещением максимума пика люминесценции в коротковолновую область, а полоса люминесценции застеклованного состояния сдвигается в длинноволновую сторону. Распределение колебательных мод в молекуле Alq₃ для меридиональной и фронтальной фаз приведены в таблице 1.4. Соответствующие КР-спектры и спектры фотолюминесценции для различных модификаций Alq₃ рассмотрены на рисунках 1.12 и рис.1.13.

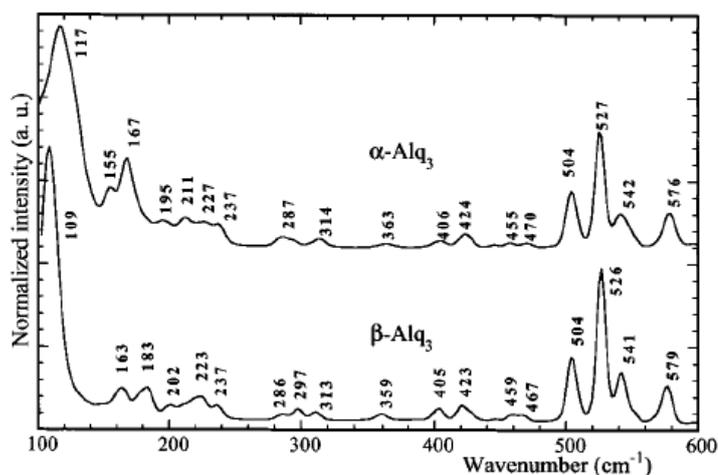


Рис.1.12. Спектры комбинационного рассеяния (КР) порошков α - и β -полиморфной модификации Alq_3 при 300 К [48].

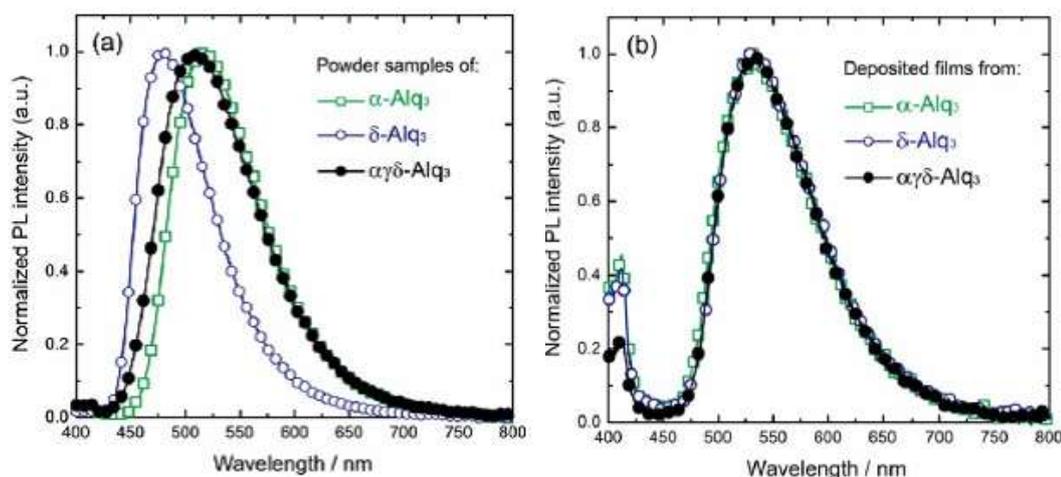


Рис.1.13. Спектры фотолюминесценции образцов Alq_3 (α - Alq_3 , δ - Alq_3 и смеси α -, γ - и δ - Alq_3) для порошков (а) и для их осаждённых пленок (б) при $\lambda_{\text{возб}} = 375$ нм [66].

Проведенные исследования электролюминесценции ОСИД-структур, изготовленных из δ - Alq_3 и смеси α -, γ - и δ - Alq_3 (люминесцирующих в голубой области спектра), а также α - Alq_3 (зелёная эмиссия) показали интересную закономерность. Эффективность ОСИД-устройства состава: (ITO/ α -NPD/ Alq_3 / Cs_2CO_3 /Al), изготовленного из δ - Alq_3 и смеси α -, γ -, δ - Alq_3 модификаций оказалась выше, чем для структуры с использованием α - Alq_3 . Но при этом длины волн электролюминесценции не зависели от

полиморфных модификаций и изомерных состояний исходных порошков (у всех ОСИД наблюдалась зеленая эмиссия). Аналогичный результат был получен и в других работах [65-68]. Это позволяет предположить конформационные изменения строения молекул из фронтального в меридианальное в процессе вакуумного термического испарения.

Три-(8-оксихинолят) галлия (GaQ_3) является структурным аналогом AlQ_3 , но в процессах изготовления ОСИД-структур сегодня используется редко. Квантовый выход эмиссии для него на 75% ниже, чем у AlQ_3 . Однако эффективность электролюминесценции на 50% выше [64], а максимальная яркость больше, чем у аналогичных устройств на основе AlQ_3 и Znq_2 (рисунок 1.14).

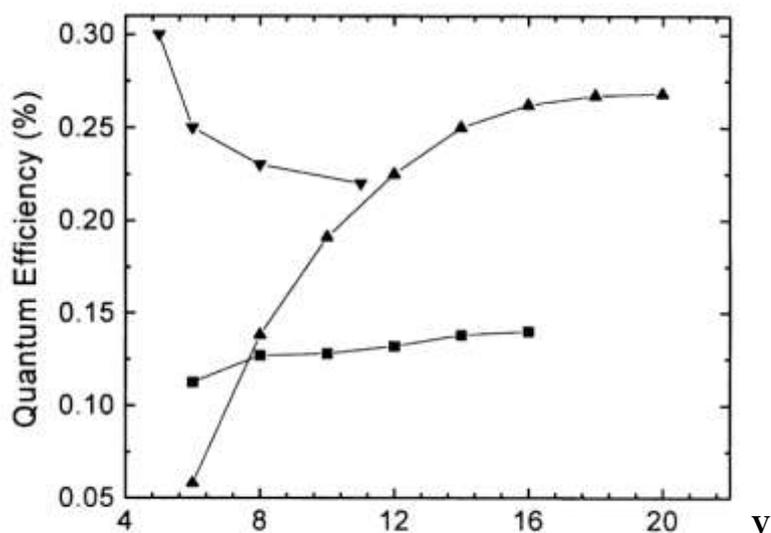


Рис.1.14. Квантовая эффективность электролюминесценции ОСИД устройств на основе GaQ_3 (▲); AlQ_3 (▼); Znq_2 (■) [1-15,64].

Молекула GaQ_3 , так же, как и AlQ_3 , может существовать в виде двух геометрических изомеров (конформаций): меридиональной и фронтальной (*mer*- и *fac*-). Согласно [49,66] *mer*- GaQ_3 стабилен в растворах и α - и β -полиморфных модификациях. Конформер *fac*- GaQ_3 стабильно существует в кристаллическом δ - GaQ_3 . Его получают из α - GaQ_3 путем отжига в вакууме при температуре 380-400°C. Фазовое превращение может быть описано как

твердофазная реакция изомеризации, при которой параметры элементарной ячейки исходной структуры в основном сохраняются. Все три кристаллические фазы относятся к триклинной сингонии; при кристаллизации в метаноле при -20°C образуются клатраты, относящиеся к меридиональной конформации.

При термообработке в течение 2 часов при 380°C $\alpha\text{-GaQ}_3$ полностью переходит в $\delta\text{-GaQ}_3$ [49]. Анализ спектров люминесценции различных модификаций GaQ_3 и аморфного GaQ_3 измеренных при температурах 25°C и 100°C показал, что при полиморфном переходе происходит смещение максимума длины волны в коротковолновую область от 528 нм у $\alpha\text{-GaQ}_3$ до 489 нм у $\delta\text{-GaQ}_3$ [64].

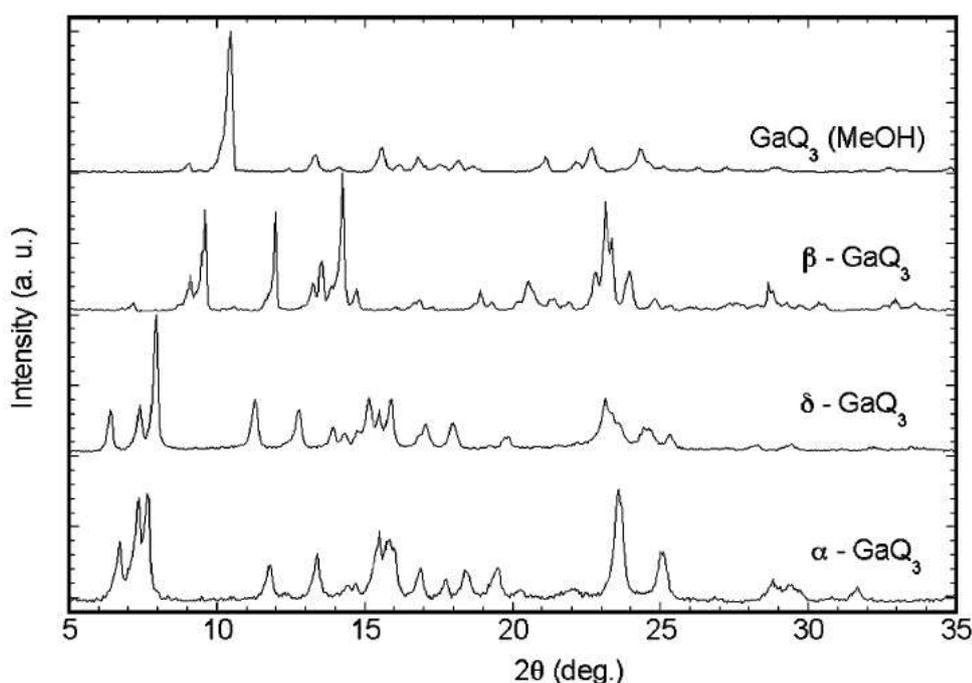


Рис.1.15. Дифрактограммы α -, β - и $\delta\text{-GaQ}_3$ и образца кристалла, выращенного из раствора в метаноле [49].

Кроме различий на дифрактограммах (рисунок 1.15) полиморфные модификации GaQ_3 можно различить по характерным полосам на ИК-спектрах. В диапазоне $400\text{--}750\text{ см}^{-1}$ наблюдаются существенные различия. Так для $\delta\text{-GaQ}_3$ наблюдается узкие пики при 804 и 824 см^{-1} . Аналогичный

узкий пик наблюдается при 750 см^{-1} с характерным плечом (рисунок 1.16) [72].

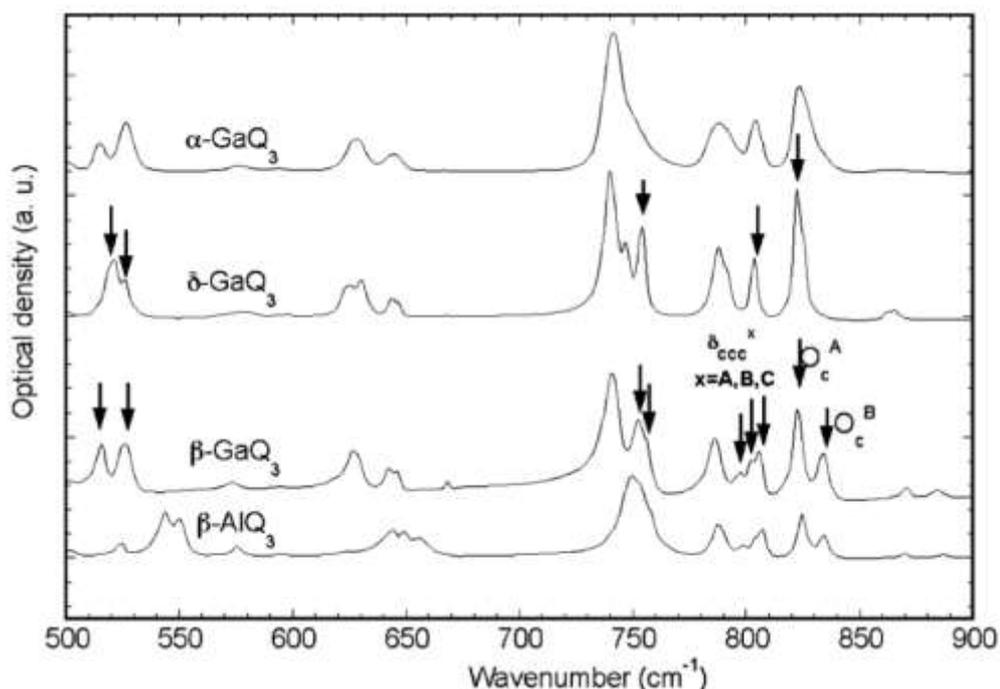


Рис.1.16. ИК-спектры α -, β -, δ -полиморфных модификаций GaQ_3 [49].

Параметры элементарной ячейки для различных полиморфных модификаций GaQ_3 были определены методом порошковой дифрактометрии (таблица 1.5).

Таблица 1.5.

Параметры элементарной ячейки различных модификаций GaQ_3 и максимумы длины волны фотолюминесценции (λ_{max}) [49].

Полиморфные модификации	α	β	δ
Тип	триклинная	триклинная	триклинная
Пространств. группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	6,27	8,4	6,2
b (Å)	13,0	10,3	13,3
c (Å)	14,8	13,2	14,55
α (°)	110	108,6	114,2
β (°)	89,2	97,3	88,4

Полиморфные модификации	α	β	δ
γ (°)	98	89,9	96,1
Z	2	2	2
V (Å ³)	1123	1078	1081
R _p	10,9	15,64	12,3
R _{pw}	14,4	20,2	15,2
λ_{PL}^{max} , нм	528	534	487-488

Примечание. Съёмку проводили с излучением Cu K α ; $\lambda = 1,5418$ Å, графитовый монохроматор, съёмка в диапазоне углов 2Θ 5-80°.

Температура стеклования Gaq₃ (182°C) выше, чем для Alq₃ (173°C), это обусловлено более сильным биполярным взаимодействием в Gaq₃, связанного Ga³⁺ катионным эффектом. Температурный отжиг является приемлемым методом для улучшения фотофизических и спектральных свойств твердого Gaq₃ (рисунок 1.17).

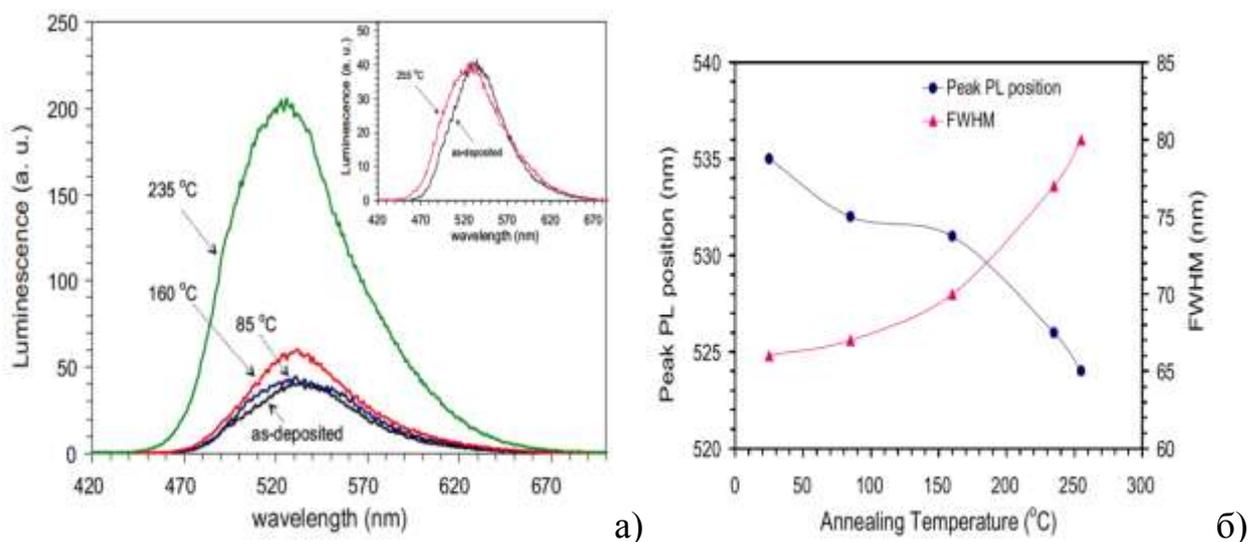


Рис.1.17. Спектры фотолюминесценции и изменения в положении пика фотолюминесценции и полуширины (FWHM) для осаждённых и отожжённых в течение 10 мин в атмосфере азота плёнок Gaq₃ [57].

По мере увеличения температуры отжига происходит сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область. Однако следует учитывать, что

фазовый процесс преобразования в органических полупроводниках зависит не только от температуры, но также от времени термообработки. Так отжиг пленок Gaq_3 при 255°C в различных временных интервалах позволяет реализовать различные фазовые переходы и получить большую степени кристалличности поверхности [57].

Три-(8-оксихинолят) индия (Inq_3) также является структурным аналогом Alq_3 и имеет похожие свойства. Он существует в виде двух геометрических изомеров - фронтального (*fac*-) и меридионального (*mer*-) [71]. По расчетным данным [66,71] разность энергий между *mer*- и *fac*-конформациями для Inq_3 меньше, чем для Alq_3 . Это может способствовать более легкому переходу $\text{mer-Inq}_3 \rightarrow \text{fac-Inq}_3$ при термической обработке, чем для других 8-оксихинолятов металлов Mq_3 .

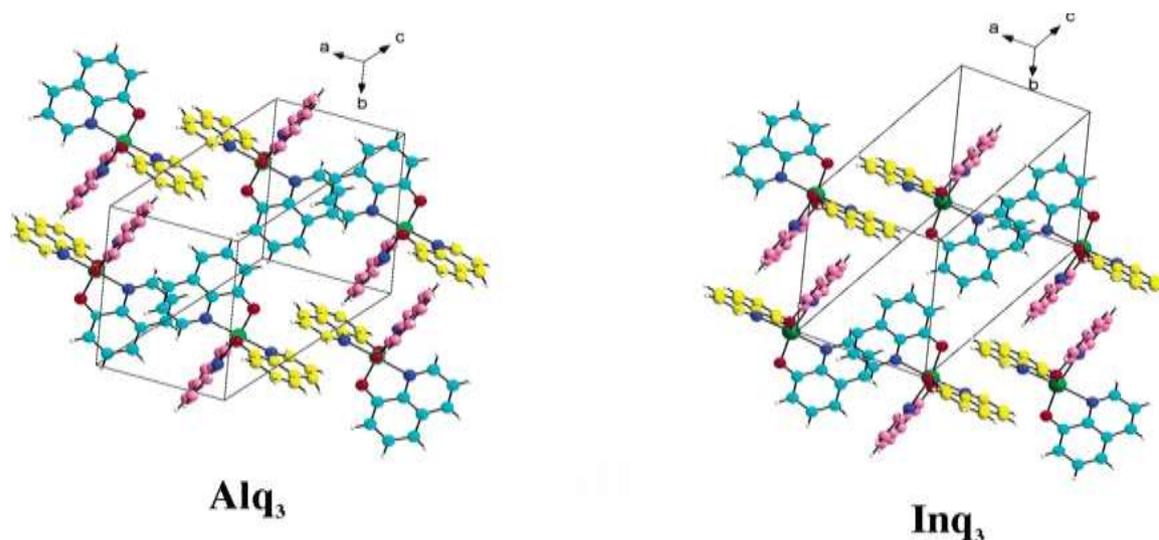
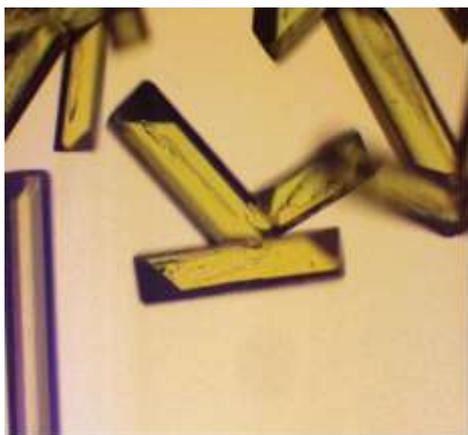


Рис.1.18. Варианты упаковки молекул $\beta\text{-Alq}_3$ и $\beta\text{-Inq}_3$ в кристаллах [71].

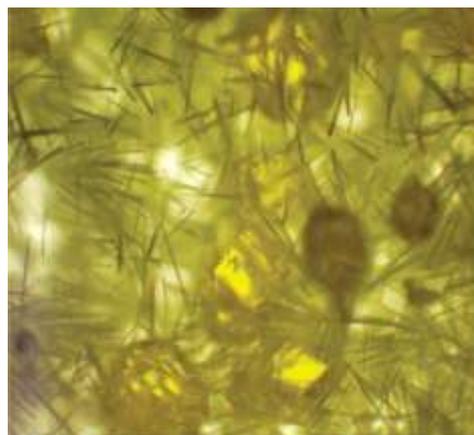
Так же, как и в $\beta\text{-Alq}_3$, лиганды в $\beta\text{-Inq}_3$ расположены в меридиональной конфигурации, создавая триклинные кристаллы симметрии $\bar{P}1$ (рисунок 1.18). Две нейтральных молекулы составляют элементарную ячейку в обоих соединениях, но параметры элементарной ячейки для Inq_3 (объем и плотность) больше в результате влияния ионного радиуса In^{3+} [26].

При выращивании кристаллов из метанола и из паровой фазы (рисунок

1.19) были получены образцы, которые по данным РФА содержали *fac*-изомеры Inq_3 . В работе приведены данные, подтверждающие совпадения состава и структуры с составом предполагаемого Inq_3 (^1H ЯМР 400 МГц, CDCl_3 , 25 °С; ^{13}C ЯМР 400 МГц, CDCl_3 , 25 °С; элементный термический анализ Inq_3 ($M_w=547,28$): расчёт С=59,26%; Н=3,32%; N=7,68%; эксперимент С= 59,28%; Н=3,30%; N=7,69%) [71].



а)



б)

Рис.1.19. Микрофотографии кристаллов Inq_3 , выращенных из метанольного раствора (а) и из паровой фазы (б) [71].

Таким образом было доказано, что три-(8-оксихинолят) индия Inq_3 может быть получен в виде двух полиморфных модификаций. Исследования фотолюминесценции пленок Alq_3 толщиной ~350 нм и Inq_3 толщиной ~65 нм [71], осажденных при комнатной температуре на кварцевые подложки показали, что для Alq_3 пик люминесценции приходится на 518 нм, а для Inq_3 он наблюдается при 535 нм для разных длин волн возбуждения. Для образцов пленок, сформированных при температуре кварцевой подложки 100°С в вакууме, было отмечено небольшое смещение пика люминесценции в синюю область.

В ходе исследований было отмечено, что при длительном облучении пленок Inq_3 УФ-светом интенсивность люминесценции материала значительно уменьшается (рисунок 1.20). Причем процесс протекает необратимо. Подобный эффект очевидно связан с деструктивными

изменениями в структуре исследуемого соединения, обусловленных УФ-облучением.

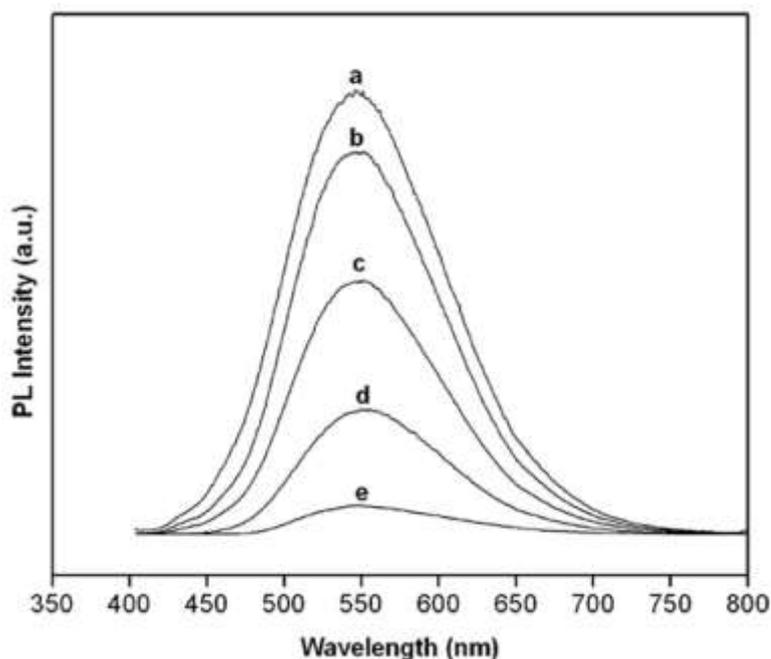


Рис.1.20. Спектры фотолюминесценции пленки Inq_3 напыленной на стеклянную подложку до (a) и после УФ-облучения в течение 24 (b), 48 (c), 72 (d) и 96 (e) часов [71].

Таким образом, знание условий получения и свойств полиморфных модификаций координационных соединений различных металлов позволяет изготавливать эмиссионные слои в ОСИД-структурах с определенными свойствами.

1.3.3 Координационные соединения редких (РМ) и редкоземельных (РЗМ) металлов и способы их получения

Органические электролюминофоры на основе координационных соединений редких (РМ) и редкоземельных (РЗМ) металлов, благодаря специфике их электронного строения, занимают особое место среди материалов, используемых для формирования эмиссионных слоев в ОСИД-устройствах [1-15,80-167]. Эффективная фото- и электролюминесценция в различных областях спектра является важной особенностью

координационных соединений РЗМ с органическими лигандами. Эмиссия в этих люминофорах может протекать одновременно с синглетных S -, триплетных T - и f^* - уровней (рисунок 1.21). Поэтому, вместе с узкими полосами, характерными для $f-f$ - переходов (металл-центрированная эмиссия), их спектры люминесценции могут содержать более широкие полосы излучения, обусловленные релаксацией электронов лигандной части молекулы (лиганд-центрированная эмиссия). Соотношение интенсивностей полос металл-центрированной и лиганд-центрированной люминесценции характеризует степень переноса энергии возбуждения с S -, T -уровней на резонансные f^* - уровни [3, 85-87].

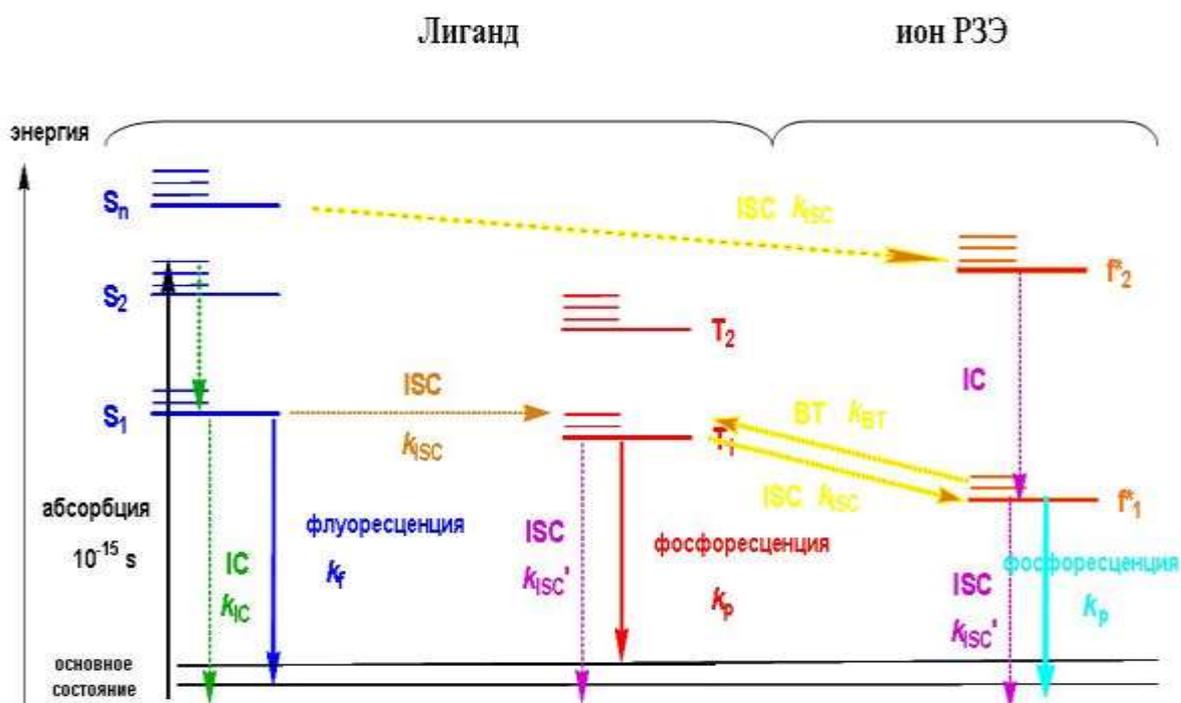


Рис.1.21. Диаграмма энергетических уровней лантанидов с указанием люминесцентных состояний (ISC - интеркомбинация, IC - передача энергии) [3,85-87].

При неэффективной передаче энергии металл-центрированная эмиссия может не проявляться. В этом случае спектр излучения будет содержать только полосы люминесценции лигандов. Причиной низкой эффективности

передачи энергии возбуждения или полного отсутствия ее передачи может явиться неудачное расположение возбужденных уровней. Например, возможно превышение энергии f^* -уровней по сравнению с триплетным или слишком низкое значение энергии f^* -уровней по сравнению с энергетическим положением Т- и S-уровней. Таким образом, разница между энергиями S, Т и f^* -уровней является определяющей для реализации эффективной люминесценции независимо от механизма возбуждения.

Значение разности энергий между f^* -уровнями и основным состоянием определяет длину волны излучаемого света. Оптимальным значением энергетической щели для большинства лантанидов лежит в пределах $2290\text{--}4450\text{ см}^{-1}$ и незначительно меняется при переходе от одного элемента к другому. Каждый из лантанидов имеет несколько резонансных f^* -уровней, но излучением сопровождается релаксация электрона лишь с некоторых из них (рисунок 1.22).

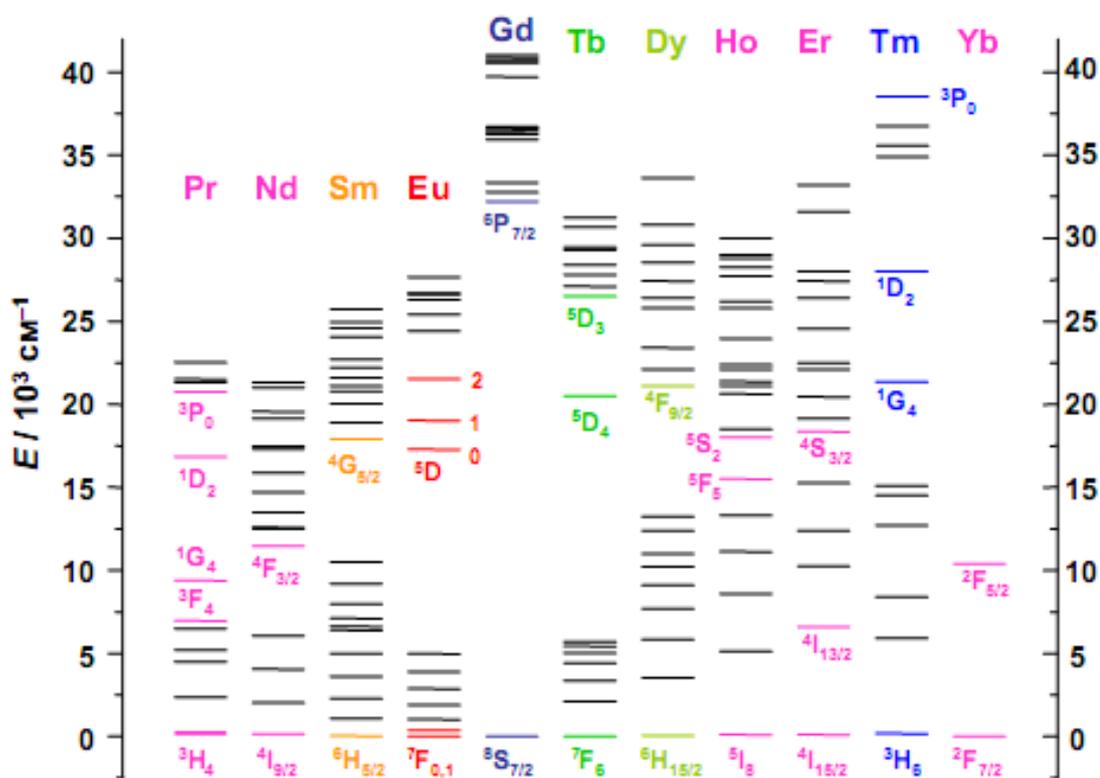


Рис. 1.22. Диаграмма энергетических уровней редкоземельных металлов с указанием наиболее вероятных люминесцентных состояний [3,85-87].

Анализ энергетической диаграммы показывает, что ионы Nd^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+} , имеющие самые низкие среди лантанидов излучательные уровни, дают люминесценцию в ближней ИК-области. Такие ионы, как Pr^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} и Tm^{3+} , тоже генерируют излучение в ближней ИК-области, но они кроме низколежащих имеют и другие излучательные уровни. Поэтому спектр люминесценции этих ионов содержит полосы в видимой области, но интенсивность этой люминесценции (особенно Pr^{3+} , Dy^{3+} и Ho^{3+}) очень низкая. В результате наличия нескольких полос эмиссии свечение координационных соединений Sm^{3+} , Pr^{3+} , и Ho^{3+} воспринимается как оранжевое, а Dy^{3+} - как желтое. Ион Gd^{3+} , имеющий самый высокий излучательный уровень, дает редко регистрируемую для ОСИД-структур эмиссию в ультрафиолетовой области. В ряду ионов трехвалентных лантанидов соединения Ce^{3+} генерируют излучение в виде широкой полосы в УФ- или синей области спектра в зависимости от типа лиганда в результате $d-f$ - переходов. Скандий, иттрий, лантан не имеют f -электронов, поэтому люминесценция их комплексов является лиганд-центрированной [1-15]. При этом соединения скандия являются перспективными эмиттерами, превосходящими по свойствам стандартный люминофор три-(8-оксихинолят) алюминия (Alq_3). Анализ литературных данных показал, что эффективность по току и мощности ОСИД-структур на основе три-(8-оксихинолята) скандия в два раза выше, чем у аналогичного светодиода на основе три-(8-оксихинолята) алюминия. Отмеченный результат связан с повышенной подвижностью носителей зарядов в комплексе скандия по сравнению с алюминеевым аналогом [1-3,26].

Соединения иттрия в качестве электролюминофоров исследованы мало (рис.1.23). Три-(8-оксихинолят) иттрия (Yq_3) в двухслойном устройстве (ITO/TPD/ Yq_3/Yb) показал характеристики эмиссии, сопоставимые с характеристиками три-(8-оксихинолята) алюминия (Alq_3) [99]. Более важным вариантом использования иттрия в эмиссионных слоях является применение

его органических координационных соединений в качестве активирующей добавки к аналогичным комплексам, содержащим другой металл, например, европий [3,83-85]. Оказалось, что яркость смешанных иттрий-европиевых β -дикетонатов в три раза превышает яркость аналогичных индивидуальных комплексов европия. Предполагается, что ион Y^{3+} облегчает перенос энергии с триплетного уровня лиганда на ион Eu^{3+} , повышая общую интенсивность эмиссии.

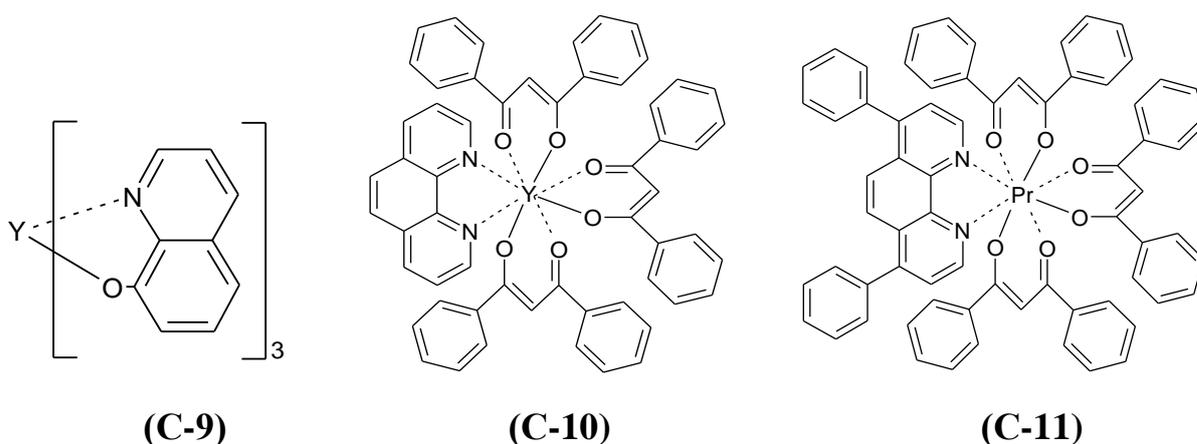


Рис. 1.23. Координационные соединения иттрия и празеодима, используемые в ОСИД-технологии: три-(8-оксихинолят) иттрия (C-9); 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетонат) иттрия (C-10); 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетонат) празеодима (C-11).

Празеодим имеет в своем электронном строении $3f$ -электрона и теоретически может генерировать полосы люминесценции в широком диапазоне спектра. Однако в настоящее время известен только один (рисунок 1.23в) органический электролюминофор 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетонат) празеодима (C-11), который показал яркость 210 кд/м^2 при напряжении питания 15 В на недопированном двухслойном устройстве (ITO/TPD/(C-11)/Mg:Ag) [1-3].

Для создания эффективных светодиодных устройств определенный интерес представляют органические соединения самария. Ион самария Sm^{3+} , имеющий конфигурацию $4f^5$, содержит большое число резонансных уровней,

среди которых некоторые являются излучательными. Поэтому эмиссионный спектр координационных соединений этого металла имеет несколько полос люминесценции в видимой и ближней ИК-области. Три основные из них – в области 560, 600 и 650 нм – соответствуют переходам ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$; ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ и ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$. Общий цвет эмиссии в большинстве ОСИД-устройств на основе соединений самария - красно-оранжевый [1-15, 84-99]. Большинство самариевых комплексов, использованных в качестве люминофоров в ОСИД-устройствах, относится к классу β -дикетонатов. Химические структуры наиболее эффективных из них приведены на рисунке 1.24.

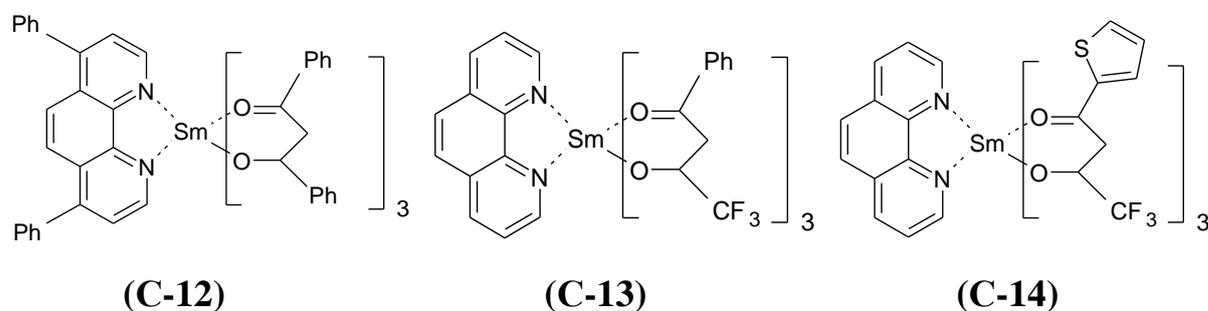


Рис. 1.24. Координационные соединения самария (III), используемые в ОСИД-технологии: 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетонат) самария (C-12); 1,10-фенантролин-три-(бензоилтрифторацетонат) самария (C-13); 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетонат) самария (C-14).

Электролюминесцентная структура состава (ITO/TPD/TPD:(SmL₃)/ (SmL₃)/Mg:Ag), содержащая двойной эмиссионный слой из допированной 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетонатом) самария (C-12) матрицы (TPD) и индивидуального люминофора, показала самые высокие среди самариевых эмиттеров люминесцентные характеристики (яркость около 490 кд/м² при напряжении питания 15,0 В). Полученный результат связан с использованием в составе эмиссионного материала нейтрального 4,7-дифенил-1,10-фенантролинового лиганда, который применяется в органической электронике для улучшения свойств электролюминофоров на основе РЗМ.

Кроме 1,10-фенантролина и его производных в разнолигандных

координационных соединениях самария применяются и другие электронодонорные нейтральные лиганды, например, трифенилфосфин-оксид. Однако, их использование менее эффективно и не нашло практического применения в производстве органических светодиодов.

Сопоставление характеристик ОСИД-устройств с одинаковыми люминесцентными материалами показывает, что в большинстве случаев их использование в виде допантов в зарядопроводящую матрицу приводит к лучшим результатам, чем применение индивидуальных люминофоров. Увеличение степени ароматичности в органических лигандах также сопровождается усилением электролюминесценции. Например, замена тиенильной группы в комплексе **C-14** (рис. 1.24 в) на нафтильную приводит к увеличению яркости свечения в несколько раз [1-15].

Безусловно, среди органических координационных соединений лантанидов, обладающих электролюминесцентными свойствами, наибольший интерес представляют соответствующие комплексы европия (III) [1-15,26,89-117]. Люминесцентные свойства материалов на основе европия известны достаточно давно и успешно используются во многих отраслях науки и техники (рисунок 1.25).



а)

б)

в)

Рис. 1.25. Варианты практического использования комплексных соединений европия с органическими лигандами: светоизлучающие устройства (а); люминесцентные метки (б); реагенты для люминесцентного анализа (в).

Причина повышенного внимания к этим люминофорам – сильная эмиссия ионов Eu^{3+} в красной области спектра, обусловленная электронными переходами с низшего возбужденного состояния $^5\text{D}_0$ в основное состояние $^7\text{F}_J$ ($J=6-0$). Наиболее интенсивная линия в спектре электролюминесценции соединений европия (III) находится около 614 нм (рисунок 1.26) [1-15,89-92].

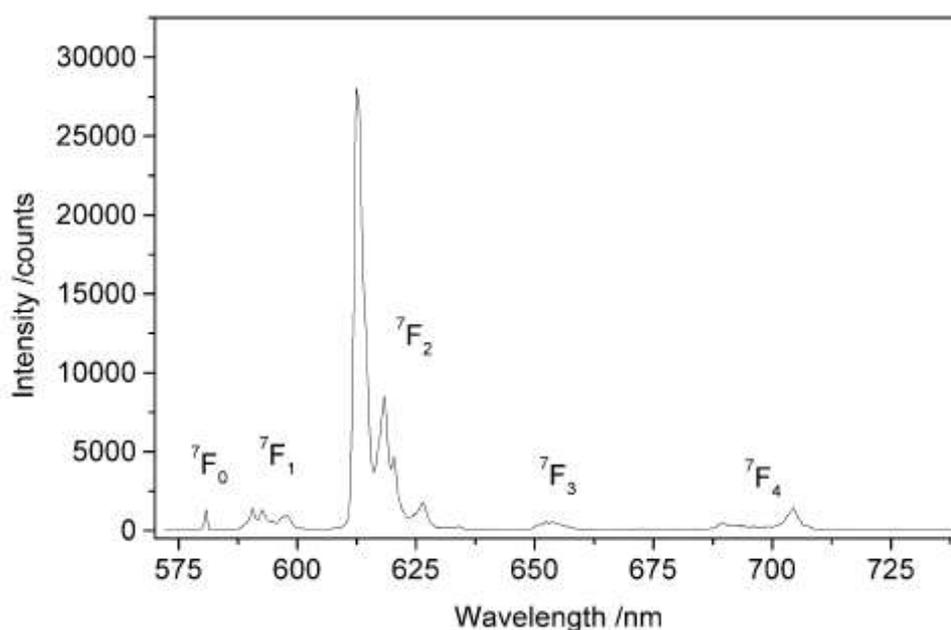


Рис. 1.26. Спектр электролюминесценции комплекса 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ) [1-15, 92-93].

Люминесцентные свойства органических эмиттеров на основе координационных соединений европия зависят от строения и свойств органических лигандов. Однако в отличие от светодиодов на основе других лантанидов, устройства с европиевым излучающим слоем очень мало изменяют цвет свечения при варьировании анионных и нейтральных лигандов [94-117]. Строение электролюминесцентных материалов на основе европия достаточно разнообразно и определяется особенностями строения органических лигандов [3-5, 103-105]. В настоящее время известно несколько сотен различных органических координационных соединений европия (III), обладающих электролюминесцентными свойствами. Основная часть этих комплексов была синтезирована с целью использования в качестве эмиттеров

красного света высокоэффективных ОСИД-устройств в течение последних 10 лет (рисунок 1.27).

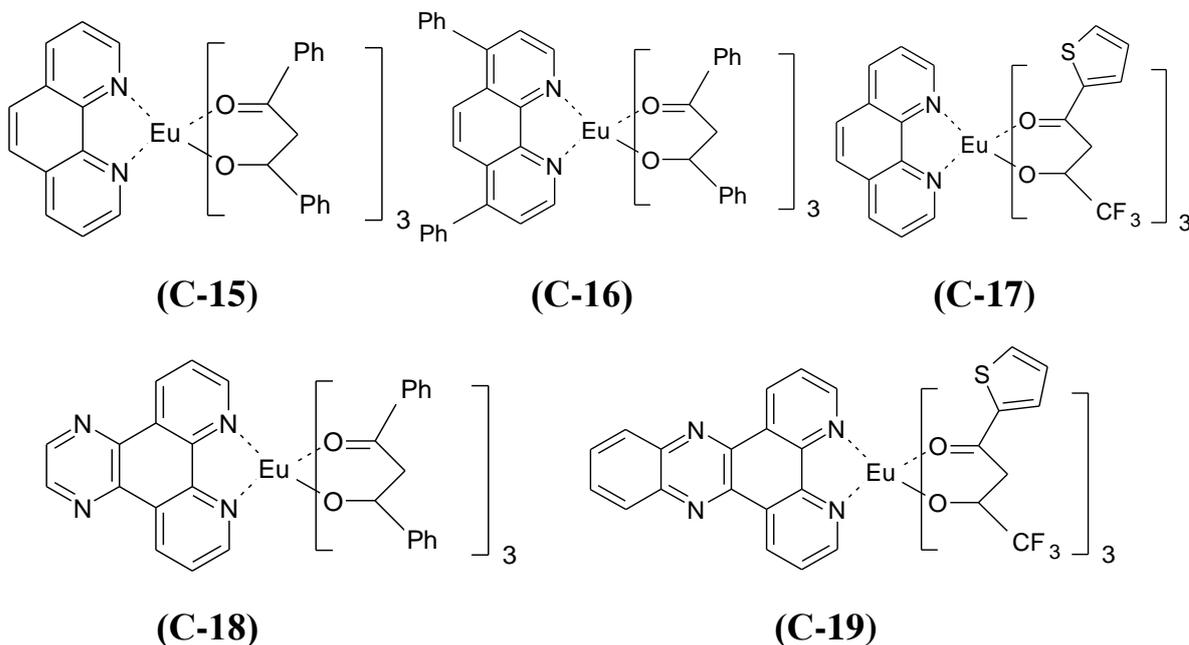


Рис. 1.27. Наиболее известные координационные соединения европия с органическими лигандами, используемые для изготовления ОСИД-структур.

Однако в настоящее время, в виду значительной конкуренции со стороны координационных соединений иридия, практическое значение для ОСИД-технологии имеют лишь несколько комплексов этого редкоземельного металла (рисунок 1.27, таблица 1.6) [1-15, 19-22].

Одной из главных задач в процессе разработки ОСИД-устройств является увеличение эффективности электролюминесценции органических электролюминесцентных материалов. Для решения этой задачи в ряду европиевых электролюминофоров применяется введение заместителей в анионные и нейтральные полисопряженные лиганды, координационно-связанных с катионом лантанида. В качестве последних часто используют 1,10-фенантролин и его производные. Кроме того введение 1,10-фенантролина гарантирует вытеснение воды из координационной сферы комплексного соединения, которая может существенно снижать интенсивность люминесценции [1-15, 26, 80-128].

Сопоставление рабочих характеристик электролюминесцентных структур на базе соединений европия, имеющих одинаковые бензоилфенилацетонатные (дибензоилметанатные) лиганды, показывает, что с помощью подбора дополнительных нейтральных лигандов яркостные значения электролюминесценции могут быть увеличены с 40 до 1500 кд/м². Конечно, значительную роль при этом играет и общая оптимизация строения устройства, связанная с подбором и сочетанием материалов вспомогательных слоев.

Таблица 1.6.

Рабочие характеристики ОСИД-устройств на основе органических координационных соединений европия [1-15, 81-128].

№ п/п	Строение ОСИД- структуры	Яркость L_{\max} , кд /м ² (В)	Эффективность по току, кд/А
1	ITO/PVR:(C-15):TPD:PBD/TAZ/Alq ₃ /MgAg	500 (18)	-
2	ITO/NPB/(C-16)/Mg:Ag	550 (9,0)	0,40
3	ITO/TPD/CBP:(C-17)/BCP/Alq ₃ /LiF/Al	500 (12,0)	-
4	ITO/PBD:PVK:(C-17)/BCP/Ca-Al	417 (25,0)	0,73
5	ITO/TPD/Bphen/ATH:(C-18)/Bphen/Al	1395 (18)	5,10
6	ITO/TPD/(C-19):CBP/BCP/Alq ₃ /Mg:Ag	1670 (13,6)	4,40
7	ITO/TPD/(C-15Npt):CBP/BCP/Alq ₃ /LiF/Al	1132 (6,5)	-

Наибольшая эффективность нейтрального лиганда, как усилителя эмиссии комплекса европия, была обнаружена у соединений, содержащих в фенантролиновой группе полиароматические заместители с протяженной

системой сопряженных связей [1-15,106-115]. Считается, что влияние заместителей в β -дикетонах на люминесцентные свойства комплексов значительно меньше.

Другим важным аналитическим выводом является то, что практически все приведенные выше примеры относятся к комплексным соединениям европия с β -дикетонами различного строения. Карбоксилаты европия, независимо от строения, отличаются низкой люминесцентной активностью. Кроме того, они плохо возгоняются в вакууме и имеют очень низкую растворимость, что создает значительные технические трудности при изготовлении эмиссионных пленок.

Характерно, что для большинства β -дикетонатных лантанидных комплексов наибольшую люминесцентную эффективность проявляют соединения, содержащие в лиганде пиразолонатный фрагмент. Однако этот факт не относится к органическим координационным соединениям европия [1-15,81-87]. Для европиевых люминофоров использование этого типа заместителей не обеспечивает высокие эмиссионные свойства конечного продукта. Причиной аномального влияния этих лигандов в европиевых комплексах является большая разница в энергии между триплетным уровнем пиразолонатных фрагментов и резонансным 5D_0 уровнем иона европия.

Самая высокая яркость среди европиевых эмиттеров получена на комплексе **(C-19)**, который в составе допированного ОСИД-устройства конфигурации (ITO/TPD/CBP:**(C-19)**(4.5%)/BCP/Alq₃/MgAg) показал эмиссию 1670 кд/м² [1-15]. Хотя для большинства координационных соединений европия этот показатель составляет лишь 400-600 кд/м² при достаточно высоких напряжениях питания (15-20 В). Однако замена фенильной группы в комплексе **(C-15)** на 2-нафтильную (**(C-15Npt)**) неожиданно привело к резкому снижению рабочего напряжения при сохранении высоких яркостных характеристик. Так для структуры: ITO/TPD/**(C-15Npt)**:CBP/BCP/Alq₃/LiF/Al была получена яркость 1132 кд/м²

при напряжении питания 6,5 В [3]. Характерно, что лучшие показатели по эффективности по току (14 кд/А) и квантовому выходу (7,8%) были зарегистрированы для устройства (ITO/TPD:(**39**)(33%)/(**39**)/TAZ/LiF/Al) на базе 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия, содержащего двойной эмиссионный слой из легированной матрицы (TPD) и слоя чистого люминофора [1-3]. Экспериментальные данные показывают, что характеристики светодиодов на основе индивидуальных (недопированных) европиевых материалах в 10-20 раз ниже. Разбавление европиевого эмиттера зарядопроводящим материалом позволяет не только повысить эффективность, но и значительно увеличить срок жизни устройства. Например, для недопированного устройства (TPD/Bphen/(**C-18**)/Bphen/Al) время жизни составило менее 1 минуты, а в допированной системе (TPD/Bphen/ATH:(**C-18**)/Bphen/Al) - 135 часов при яркости около 1395 кд/м² (таблица 1.5) [1-3].

В настоящее время огромное практическое значение имеют все работы по созданию ОСИД-устройств белого цвета свечения. Именно в этом направлении прогнозируется технический прорыв в производстве современных средств освещения. Определенные успехи здесь достигнуты при использовании рассмотренных выше люминесцентных материалов на основе координационных соединений европия (Eu³⁺). Решение задачи получения белого цвета заключалось в комбинировании красного излучения европия с излучением второго компонента эмиссионного слоя. Этот второй компонент, генерирующий синее, зеленое или сине-зеленое излучение, может входить в состав молекулы европиевого эмиттера или играть роль матрицы в системе «гость-хозяин».

Лучший результат в этом случае был получен на координационном соединении (**C-19**) в ОСИД-устройстве конфигурации: (ITO/NPB/CBP:(**C-19** 10%)/BCP/Alq₃/LiF/Al) с использованием три-(8-оксихинолята) алюминия в качестве материала электропроводящего слоя. В спектре электролюминес-

ценции этого устройства наряду с полосами эмиссии ионов Eu^{3+} при 594, 620, 650 и 700 нм наблюдается широкая полоса эмиссии органического лиганда с максимумом около 505 нм [3]. В результате комбинации этих полос при напряжении питания 16,0 В излучается чистый белый свет с яркостью 945 кд/м² и координатами цветности (CIE: $x=0,34$; $y=0,36$).

Как и в случае координационных соединений самария важным моментом в создании высокоэффективных ОСИД-устройств на основе органических координационных соединений европия является эффект одновременного использования однотипного соединения иттрия в процессе формирования светоизлучающих слоев. Это способствует повышению интенсивности излучения европиевого центра без изменения спектра и увеличению времени жизни соответствующей ОСИД-структуры [1-15].

Среди координационных соединений РЗМ комплексы тербия Tb^{3+} с органическими лигандами являются наиболее яркими электролюминесцентными материалами и дают зеленую эмиссию в виде набора полос, обусловленных f -переходами $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_n$ ($n = 6 - 0$). Среди них полоса, принадлежащая переходу $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$; является наиболее интенсивной и соответствует световому излучению с длиной волны 550 нм. Кроме того, значительной интенсивностью обладает полоса перехода $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, которая соответствует эмиссии с длиной волны 490 нм [1-15,26].

Заметные успехи в синтезе тербиевых люминофоров и разнообразие полученных на их основе светоизлучающих структур позволили получить значительный объем информации по количественным и качественным закономерностям, связывающим люминесцентные характеристики конечного изделия со строением органического эмиттера и методом формирования светоизлучающего слоя.

В отличие от комплексов других РЗМ β -дикетонаты не являются высокоэффективными тербиевыми люминофорами, поскольку разница значений энергетических триплетных T-уровней лигандов и уровня $^5\text{D}_4$

тербия далека от оптимальной. Существующие различия в эффективности пиразолонатных комплексов тербия и европия объясняются разными значениями энергий излучательных уровней ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} , которые определяют необходимую величину триплетного уровня лиганда [3-15]. Именно поэтому лиганды, обеспечивающие эффективную эмиссию соединений тербия, плохо работают в случае аналогичных соединений европия.

Использование пиразолонатных заместителей, а также введение в структуру люминофора нейтральных лигандов и оптимизация структуры за счет применения материалов дырочно-проводящего и электроно-проводящего слоев позволила получить ОСИД-устройство, генерирующее зеленый свет с яркостью $18\ 500\ \text{кд/м}^2$ при напряжении питания $21,0\ \text{В}$ [3].

Другим характерным отличием тербиевых электролюминофоров от европиевых эмиттеров является способность давать интенсивное свечение в однокомпонентном светоизлучающем слое без использования соответствующей матрицы. Исследования показали, что эта способность связана с более высокими зарядотранспортными свойствами соединений тербия по сравнению с соединениями европия.

Несмотря на то, что в органической электронике координационные соединения тербия составляют одну из самых многочисленных групп эмиссионных продуктов, информация от ведущих производителей материалов для органической электроники свидетельствует, что в настоящее время эти соединения не представляют коммерческого интереса для производства ОСИД-устройств [19-22]. Такое положение вызвано существующей конкуренцией между люминесцентными материалами на основе РЗМ и эмиттерами на основе РМ, где ведущую роль сегодня играют координационные соединения иридия.

Спектр люминесценции катионов диспрозия Dy^{3+} содержит две полосы эмиссии около $480\ \text{нм}$ и $580\ \text{нм}$, обусловленные соответственно переходами

$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ и $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$, а координаты цветности (CIE: $x=0,35$; $y=0,40$) находятся на границе области, принятой для обозначения белой эмиссии. В результате цвет люминесценции комплексов этого металла воспринимается как белый, что определяет потенциальную возможность их использования при конструировании приборов освещения. Однако этому препятствует низкая интенсивность свечения диспрозиевых эмиттеров, которая значительно уступающая не только тербиевым и европиевым, но и самариевым люминофорам [100].

У иона тулия Tm^{3+} теоретически возможно существование восьми $f-f$ -переходов и соответственно такого же количества полос эмиссии в диапазоне от 450 до 800 нм [1-10]. В настоящее время для реальных органических координационных соединений тулия (рисунок 1.28) были зарегистрированы только три полосы: одна - в видимой области при 480 нм, соответствующая переходу $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, и две - в ближнем ИК-диапазоне 0,8 и 1,4 мкм для переходов $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ и $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$.

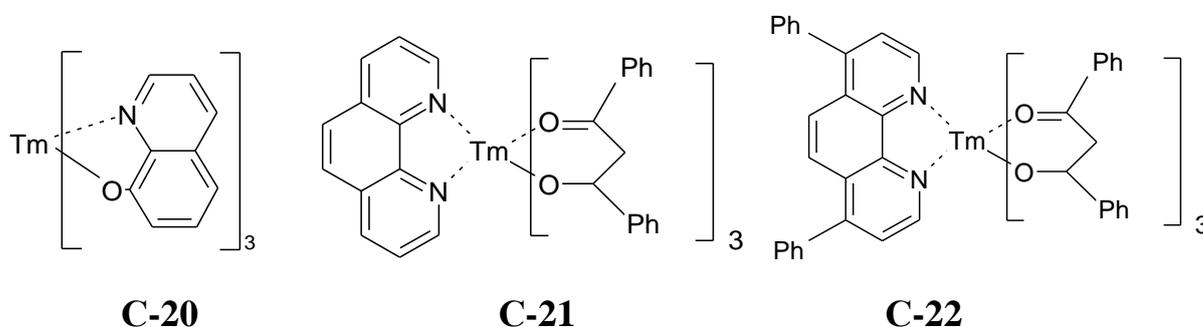


Рис. 1.28. Структуры органических координационных соединений тулия: три-(8-оксихинолят) тулия (а); 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетонат) тулия (б); 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетонат) тулия (в).

Перспективы получения излучения в синей области спектра представляют практический интерес, так как в ОСИД-технологии всегда существовал дефицит надежных эмиттеров синего цвета свечения. Другим положительным моментом является использование стандартных

органических лигандов (8-оксихинолина, дибензоилметана и их производных). Однако, изготовленная на основе три-(8-оксихинолята) тулия (С-20) ОСИД-структура состава (ITO/TPD/(С-20)/MgAg) показала лишь малоинтенсивную эмиссию в области 795 нм; а применение β -дикетонатных люминофоров (рис.1.28) в светодиодных структурах (ITO/TPD/(С-21)/MgAg) и (ITO/TPD/(С-22)/MgAg) - электролюминесценцию в синей части спектра ($\lambda_{\max}=482$ нм) с интенсивностью около 6 кд/м². Низкие значения полученных светотехнических характеристик свидетельствуют о непригодности известных в настоящее время комплексов тулия для использования в ОСИД-технологии.

Высоэффективные фосфоресцентные эмиттеры на основе координационных соединений редких металлов Ru(II), Os(II) и Ir(III) были впервые синтезированы и исследованы в конце 90-х годов XX века. В результате спин-орбитального взаимодействия, присущего ионам этих элементов, происходит сильное металл-лигандное взаимодействие и смешение уровней синглетного и триплетного возбужденного состояния координационного соединения. При этом снимается запрет излучательной релаксации и возникает интенсивная фосфоресценция [1-15,26,118-167].

В настоящее время самыми востребованными материалами для изготовления светоизлучающих слоев в ОСИД-устройствах являются органические координационные соединения иридия Ir (III). С момента их появления начался новый этап в практической реализации ОСИД(OLED)-проекта [1-15]. Именно с использованием органических координационных соединений иридия Ir (III) были получены и промышленно выпускаются наиболее яркие и эффективные светодиоды. При этом рекордные показатели по люминесцентным характеристикам были достигнуты на самом первом из синтезированных иридиевых эмиттеров – три-(2-фенилпиридинате) иридия (ФПИ) [1-15,26].

Действительно, ОСИД-устройство строения (ITO/NPD/(С-23):СВР/ВСР

/Alq₃/MgAg/Ag), содержащее в качестве эмиссионного слоя допированную матрицу СВР с 6% содержанием три-(2-фенилпиридината) иридия (**C-23**), показало чрезвычайно высокую яркость свечения (около 100000 кд/м² при напряжении 11,0 В). Эти характеристики уступают только рекордным результатам органических светодиодов на основе допированного три-(8-оксихинолята) алюминия (Alq₃) и рубрена [1-15]. Эта же ОСИД-структура показала самую высокую эффективность по мощности (183 лм/Вт) и рекордную внешнюю квантовую эффективность (42%). Три-(2-фенилпиридинат) иридия (**C-23**) проявил также высокие люминесцентные свойства в отсутствие матрицы (СВР). Однако, квантовый выход недопированной ОСИД-структуры (ITO/NPD/(**C-23**)/Alq₃/MgAg/Ag) оказался в 10 раз ниже [1-15,119-125].

В отличие от электролюминесцентных комплексов Re (I), Ru (II) и Os (II), для которых наиболее эффективными оказались 2,2'-дипиридинильные и подобные N,N-хелатные лиганды, для координационных соединений Ir (III) лучшие характеристики получены на 2-фенилпиридинильных соединениях, содержащих хелатную группировку N,C-Ir.

Удачное сочетание центрального иона металла и 2-фенилпиридинильных лигандов предопределило направление дальнейших поисков эффективных эмиттеров. Практически все они являются гомолигандными или гетеролигандными фенилпиридиновыми производными (рисунок 1.29). Эмиссионные материалы синего, зеленого и красного цветов свечения на основе координационных соединений иридия широко представлены в каталогах ведущих производителей материалов для органической электроники [1-15,19-22,130-137]. В настоящее время известно несколько сотен комплексов иридия, представляющих большой практический интерес для промышленного производства ОСИД-устройств, однако активно используются лишь некоторые из них.

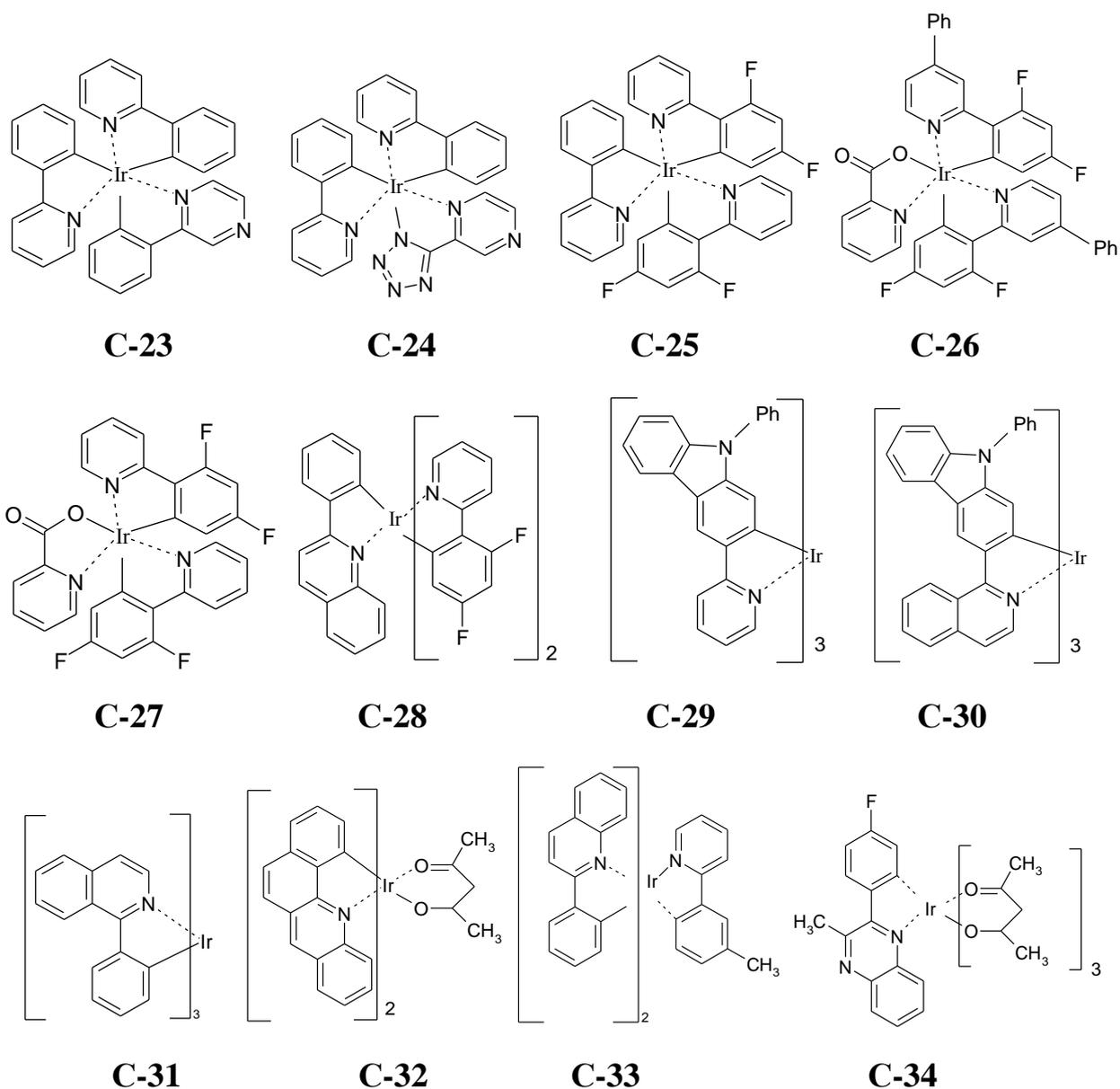


Рис. 1.29. Структуры органических координационных соединений иридия (III), используемых в ОСИД-технологии [1-15, 20-22, 118-167].

Основной цвет свечения светодиодов на основе фенилпиридинильных комплексов Ir(III) – зеленый (CIE: $x = 0,20-0,30$; $y = 0,55-0,63$). Введение заместителей в фенилпиридиновые лиганды, варьирование свойств матрицы и зарядопроводящих слоев позволяет изменять цвет свечения практически во всем диапазоне видимого спектра (рисунок 1.30).

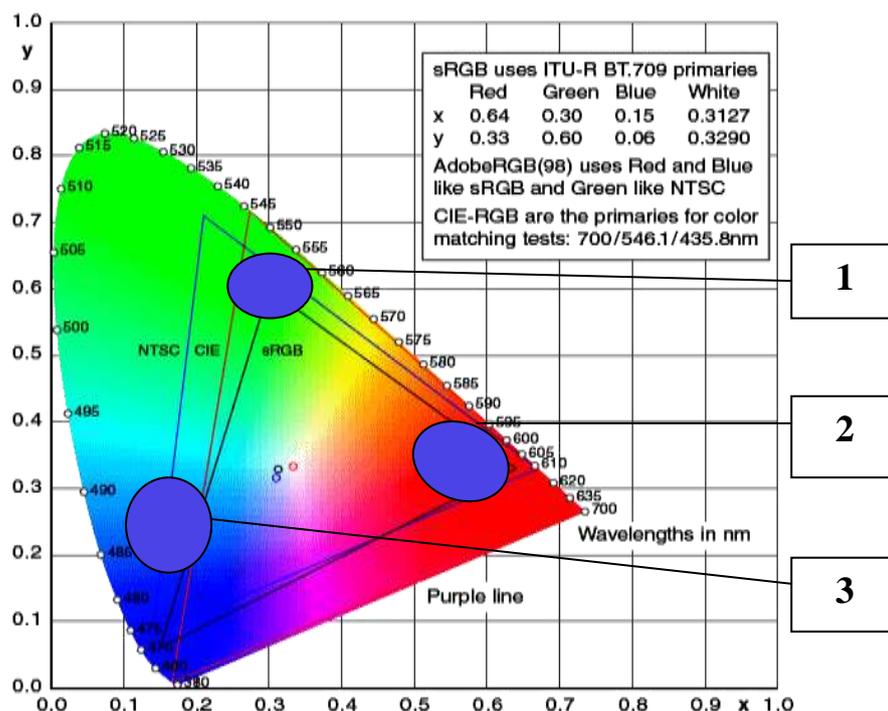


Рис.1.30. Диаграмма цветности с областями эмиссии, характерными для ОСИД-структур на основе органических координационных соединений иридия: 1 - соединения зеленого цвета свечения (C-23), (C-24); 2 – соединения синего цвета свечения (C-25), (C-26), (C-27), (C-28); 3 – соединения красного цвета свечения (C-29), (C-30), (C-31), (C-32), (C-33); (C-34).

Так, комплексы, содержащие 2-пиридилпиразольные лиганды, показали красное свечение с координатами цветности (CIE: $x=0,59-0,66$; $y=0,34-0,39$) и яркостью более 58000 кд/м^2 [1-15]. При этом свечение даже недопированной ОСИД-структуры может достигать значений 30000 кд/м^2 .

Примечательным фактом является то, что матричные материалы, обладающие электролюминесцентными свойствами в синей или зеленой областях спектра практически не влияют на эмиссию комплексов иридия красного цвета свечения. Вероятно энергия экситонов, образующихся в результате электроно-дырочной рекомбинации в матрице, практически полностью передается на молекулы иридиевого комплекса, с которых и происходит фосфоресцентная эмиссия. Например, высокоэффективный

светодиод был получен при использовании люминесцентной структуры, состоящей из матрицы на основе ди-(8-оксibenзохинолята) бериллия, допированной 1% три-(1-фенилизохинолята) иридия (**C-34**) [120]. Комплекс бериллия (**BeVq₂**) имеет широкую энергетическую щель HOMO-LUMO и соответственно является эффективным синим излучателем. Однако, в спектре электролюминесценции устройства (ITO/DNTPD/(**BeVq₂**):(**C-34**)/LiF/Al) (даже при низкой концентрации иридиевого допанта) наблюдается только красный цвет свечения без признаков эмиссии матричного материала.

Координационные соединения Ir(III) с фенилхинолиновыми лигандами и их производными (таблица 1.7) также проявляют электролюминесценцию в красной области спектра. Некоторые из них отличаются высокой яркостью и эффективностью [1-15, 20-22, 138-142].

Введение двух атомов фтора в фенильное кольцо финилпиридинского лиганда приводит к сильному смещению эмиссии иридиевых комплексов в коротковолновую область. Такой же эффект вызывает введение атомов фтора или групп -CF₃ в другие органические лиганды. Область синего свечения известных сегодня иридиевых люминофоров в диаграмме цветности CIE находится в пределах $x = 0,15-0,19$; $y = 0,11-0,28$. При этом яркость наиболее эффективных ОСИД-структур на их основе может приближаться к 40 000 кд/м². Например, такие показатели электролюминесценции были зарегистрированы при тестировании светодиода состава: (TPD/NPB/SimCP:(**C-27**)/TPBI/LiF/Al) [1-15].

При переходе к гетеролигандным соединениям замена пиридинского фрагмента на близкий по природе хинолиновый в комплексах (**C-28**) и (**C-32**) приводит к резкому понижению энергетического уровня LUMO (с 1,89 до 2,83 эВ) и к изменению цвета эмиссии. Так гетеролигандный комплекс (**C-28**), содержащий два дифторфенилпиридинских лиганда и один фенилхинолиновый лиганд, показал желтое свечение [3].

Таблица 1.7.

Рабочие характеристики ОСИД-устройств на основе органических координационных соединений иридия [1-15].

№ п/п	Строение ОСИД-структуры	Яркость L_{\max} , кд /м ² (В)	Эффективность, кд/А
1	ITO/NPD/(C-23):CBP/BCP/Alq ₃ /Mg:Ag/Ag	100000 (11,0)	28,00
2	ITO/(C-23):CBP/TPBI/LiF/Al	25000 (18,0)	57,00
3	ITO/TPD/ТСТА/(C-24):ТСТА/TAZ/LiF/Al	8000 (15,0)	-
4	ITO/TNATA/NPB/(C-25):CBP/BCP/Alq ₃ /LiF/Al	14200 (7,5)	11,70
5	ITO/NPB/(C-26):CBP/BCP/Alq ₃ /LiF/Al	24220 (19,5)	5,47
6	ITO/ NPB/(C-27): SimCP/TPBI/ LiF/Al	39500 (14)	-
7	ITO/TNATA/NPB/(C-28):UGH/BCP/Alq ₃ /Al	1000 (14)	11,00
8	ITO/NPB/(C-29):CBP/BCP/Alq ₃ /LiF/Al	14730 (12)	38,01
9	ITO/NPB/(C-30):CBP/BCP/Alq ₃ /LiF/Al	5846 (24,7)	11,00
10	ITO/ТСТА/(C-31):CBP/BCP/ Alq ₃ /MgAg	3680 (16,0)	1,18
11	ITO/TPDDN/(C-33):(7)/LiF/Al	11000 (5,8)	26,53
12	ITO/NPD/(32):ТСТА/TPBi/ LiF/Al	28019 (12,6)	13,90
13	ITO/NPD/(C-34):ТСТА/TPBi/ LiF/Al	13252 (12,0)	5,90

Эти экспериментальные данные показывают, что изменение цвета люминесценции может быть достигнуто не только путем модификации «основных» лигандов в комплексах типа $Me(L)_3$, но и при использовании гетеролигандных соединений $(L)_2MeL^1$ (рисунок 1.31). Однако, на практике замена одного лиганда (L) на (L^1) часто приводит только к изменению эффективности и стабильности ОСИД-структуры. Для гетеролигандных комплексов было показано, что подбор структуры лигандов и оптимизация

устройства за счет введения иридиевого люминофора в двухкомпонентную матрицу (NPD:BAIq), использования дырочно-блокирующего слоя (BAIq), допированного дырочно-инжекционного слоя (NPD:MoO₃) и допированного электропроводящего слоя (BPhen:Cs₂CO₃), позволяет достичь продолжительности жизни ОСИД-устройства более 50 000 часов при яркости 1000 кд/м² [3].

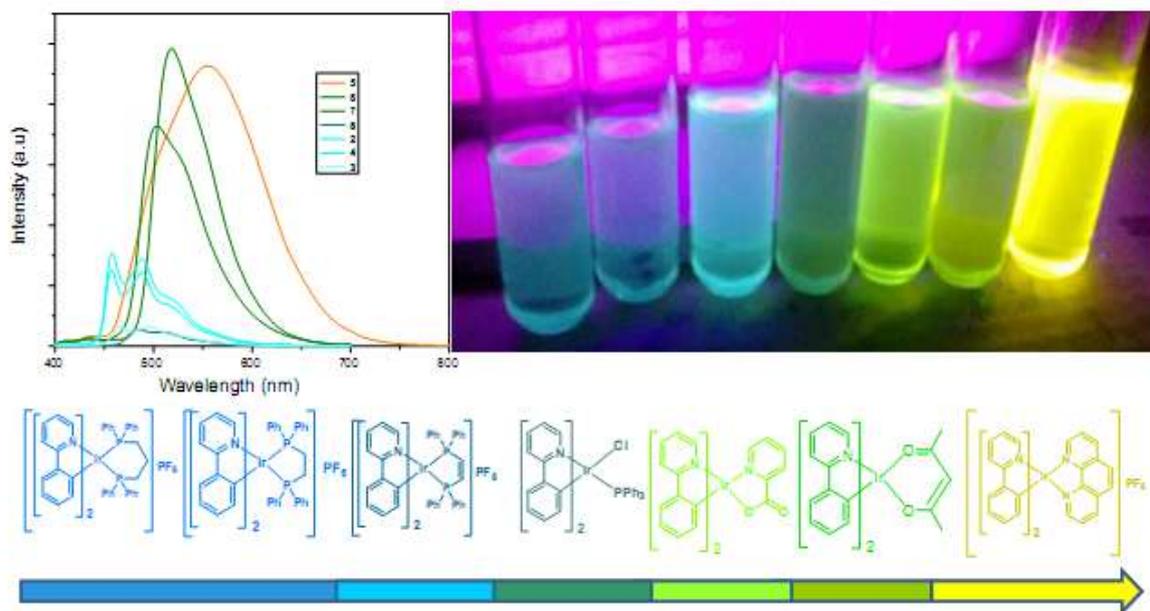


Рис. 1.31. Изменение эмиссионных свойств 2-фенилпиридинильных разнолигандных координационных соединений иридия (III) при изменении строения третьего лиганда [161].

Путем объединения в одном светодиоде трех разных иридиевых фосфоресцентных излучателей (красного, синего и зеленого цветов свечения) и при тщательном подборе матрицы для каждого из этих комплексов удастся добиться белого свечения с различными цветовыми оттенками (CIE: $x = 0,33-0,45$; $y = 0,29-0,39$). Этот подход используется для изготовления приборов освещения и полноцветных устройств отображения информации [1-15].

Многочисленные варианты 2-фенилпиридинильных лигандов и иридиевых комплексов на их основе показали широкие возможности

люминофоров этого класса по изменению цвета люминесценции, квантовому выходу, напряжению включения и другим рабочим параметрам светодиодов.

Следует отметить, что максимальная яркость (таблица 1.7) для ОСИД-устройств на основе органических координационных соединений иридия существенно ниже яркости, приведенной для три-(2-фенилпиридината) иридия (100000 кд/м^2 при напряжении 11,0 В). Реальная (экспериментально доказанная) яркость светодиодов на основе комплексов иридия, обычно не превышает 40000 кд/м^2 [1-15]. Рекордно высокие показатели ОСИД-устройств на основе иридиевых комплексов по максимальной яркости, внутреннему квантовому выходу, эффективности люминесценции по напряжению и по току, рабочему напряжению, а также малое (для фосфоресцентных эмиттеров) время жизни возбужденного состояния ставят эти соединения в число наиболее востребованных электроэмиссионных материалов. Высокая стоимость иридия и его координационных соединений на мировом рынке является одним из главных недостатков этих материалов. Однако этот момент не снижает их привлекательности в практическом использовании для изготовления ОСИД-структур, т.к. в технологическом процессе иридиевые люминофоры имеют низкие нормы расхода.

Вопросам синтеза и изучению свойств координационных соединений РЗМ посвящено достаточно большое число работ [1-15, 78-128]. Среди них можно выделить обзоры К.Vinnemans [84], А.Д.Гарновского [26,81], М.Н.Бочкарева [3,83], В.Т.Панюшкина [88] и диссертационных исследований И.А.Тайдакова [85], Ю.В.Коровина [86], Н.И.Стеблевской [87] и О.В.Котовой [35], в которых достаточно подробно рассмотрены закономерности получения и применения координационных соединений РЗМ. При этом следует отметить, что для производства ОСИД используются только трис-комплексы металлов, стабилизированные нейтральными лигандами.

Несмотря на разнообразие методов синтеза большинство

координационных соединений редкоземельных металлов, обладающих электролюминесцентными свойствами, получают путем взаимодействия солей РЗМ с растворами β -дикетонов и 1,10-фенантролина в органических или водно-органических растворителях в мольном соотношении 1:3:1 в присутствии оснований [1-15, 26, 81-128]. В качестве оснований используют растворы щелочей (гидроксиды калия, натрия и т.д.) или аминов (аммиак, триэтиламин, пиридин и т.д.). Этот метод в различных модификациях хорошо зарекомендовал себя на практике. Наличие основания необходимо для перехода β -дикетона из кето-формы в енольную форму. Данный процесс является промежуточной стадией реакции образования целевого координационного соединения РЗМ, т.к. β -дикетон реагирует с ионом РЗМ только в енольной форме [26,81-88]. В ходе реакции из используемого основания кроме целевого продукта в большом количестве образуется соответствующая соль. Эта соль неизбежно загрязняет конечный продукт реакции и приводит к необходимости использования дополнительных стадий очистки, которые являются трудоемкими и существенно снижают выход целевого продукта [1-15, 81-88]. Для успешного использования в ОСИД-технологии синтезированные эмиссионные материалы должны иметь содержание основного вещества не менее 99,90 % масс. Поэтому стадия их очистки становится важной частью общей технологической цепочки. При этом существенное влияние на светотехнические характеристики эмиссионного материала может оказывать состав имеющихся примесей. Дело в том, что даже при соблюдении требования по содержанию основного вещества в образце исследуемого люминофора, в нем могут содержаться микропримеси, способные оказывать негативное влияние на процесс электролюминесценции [1-15]. Основные технологические проблемы часто связаны с этапом финишной очистки синтезируемого электролюминесцентного соединения. Именно поэтому большой практический интерес представляют любые исследования, связанные с

кондиционированием конечного продукта, способные минимизировать технические и экономические затраты, увеличить технологический выход и качество электролюминесцентного материала.

Среди современных методов синтеза координационных соединений РЗМ наметилась тенденция к уходу от классической схемы с использованием органических растворителей. Так были проведены исследования по твердофазному синтезу комплексов европия с органическими лигандами при использовании механоактивации [109,128]. Несмотря на хорошие показатели технологического выхода, конечный продукт получается технического качества с содержанием основного вещества не более 98,0 % масс. Поэтому для дальнейшего использования в производстве ОСИД-устройств этот материал должен пройти многоступенчатую очистку.

Предложены также электрохимические методы синтеза комплексных соединений РЗМ. Однако все они имеют технические показатели ниже классического растворного синтеза [1-5]. Другие методы получения координационных соединений РЗМ, описанные в научно-технической и патентной литературе [1-15] имеют только лабораторное значение и не представляют значительного интереса для промышленного производства.

Методы синтеза органических соединений иридия (III) имеют ряд общих моментов с получением соответствующих соединений на основе РЗМ, однако между ними существует также ряд существенных отличий [1-15, 26, 129-167]. Основным исходным компонентом для синтеза комплексов иридия с органическими лигандами также является гидратированная форма его хлорида. Для связывания выделяющегося в ходе реакции хлористого водорода, как и в случае РЗМ, используют дополнительное основание, роль которого часто играют молекулы органического лиганда, имеющие основные свойства. Однако в процессе взаимодействия с органическими компонентами на первом этапе из двух молекул хлорида иридия и четырех молекул лиганда образуется промежуточное хлорсодержащее соединение, представляющее

собой димер (рисунок 1.32).

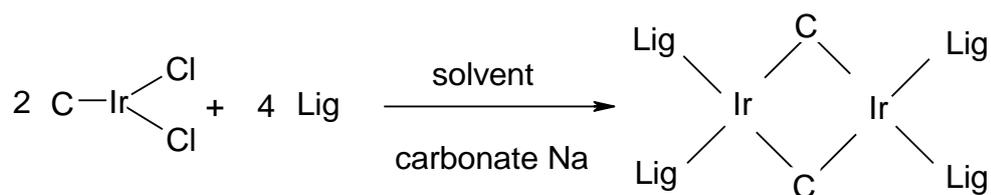


Рис. 1.32. Схема реакции образования димера при синтезе органических координационных соединений иридия (III).

Это промежуточное соединение может быть выделено и использовано для дальнейших синтезов с целью получения гомо- и гетеролигандных комплексов [129-136]. Кроме того, для увеличения реакционной способности димера его иногда переводят в более активное промежуточное соединение, например, в соответствующий трифлат (трифторометансульфонатное производное) [137-139,151].

Так, для синтеза промежуточного димера с использованием 2-фенилпиридина в реакционную колбу загружали 14,7 г (0,04 моля) моногидрата хлорида иридия; 26,0 г (0,117 моля) 2-фенилпиридина; 300 мл этилцеллозольва и 100 мл дистиллированной воды. Полученную реакционную массу нагревали до кипения в атмосфере азота в течение 10 часов, затем охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок фильтровали и промывали на фильтре метиловым спиртом. В результате получали 22,0 г димера с выходом около 99,0%. Полученный димер (22,0 г) растворяли в 1 литре хлористого метилена, добавляли к нему 10,5 г (0,04 моля) трифлата серебра и 25 мл метилового спирта. Полученную реакционную массу перемешивали в течение 5 часов. Полученный осадок хлорида серебра отфильтровывали, а маточный раствор упаривали под вакуумом. В результате получали 26,0 г промежуточного трифлатного продукта, который использовали на следующем этапе синтеза без дополнительной очистки. Для этого 2,5 г (3,5 ммоль) промежуточного трифлатного соединения иридия и 2,4 г (11,0 ммоль) 2,5-дифенилпиридина

растворяли в 200 мл этилового спирта. Полученную смесь кипятили 24 часа под атмосферой азота. В процессе протекания реакции выпадал осадок, который после окончания процесса отфильтровывали, промывали на фильтре метиловым спиртом и н-гексаном. Окончательную очистку целевого продукта проводили методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле, в качестве элюента использовали смесь хлористого метилена и н-гексана в соотношении 1:1. В результате было получено 1,2 г конечного продукта ди-(2-фенилпиридинато)-(2,5-дифенилпиридината) иридия.

Среди комплексных соединений иридия заметное место занимают разнолигандные ацетилацетонаты, которые также могут быть получены из комплексных иридиевых димеров. Например, для синтеза ди-(2-фенилпиридинато)ацетилацетоната иридия смесь 0,078 ммоль димера $\{\text{Ir}(\text{PPy})_2(\text{Cl})\}_2$; 0,2 ммоль ацетилацетона; 90 мг карбоната натрия и 50 мл этилцеллозольва (рисунок 1.33) кипятили в течение 12-15 часов в атмосфере азота [136]. После охлаждения реакционной массы до комнатной температуры выпадал окрашенный осадок, который фильтровали, промывали водой и дважды промывали эфиром и н-гексаном.

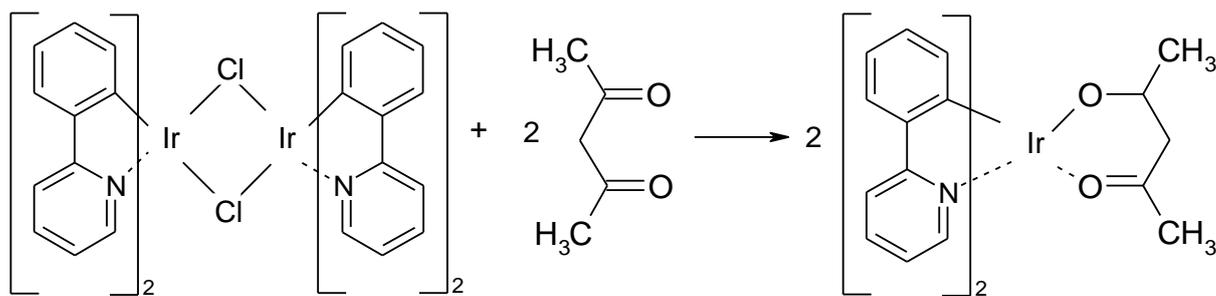


Рис. 1.33. Схема реакции образования ди-(2-фенилпиридинато)ацетилацетоната иридия (III).

Согласно приведенным данным полученный продукт очищали методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле, в качестве элюента использовали хлористый метилен. Выход очищенного целевого продукта составил 83,0 %.

Аналогичным образом, для синтеза координационного соединения $\text{Ir}(\text{DFPPy})_2(\text{OXD-OHO-Pic})$ смесь органического лиганда OXD-OHO-Pic (0,16 г; 0,35 ммоль); димера $\{\text{Ir}(\text{DFPPy})_2(\text{Cl})\}_2$ (0,17 г; 0,14 ммоль); карбоната натрия (0,15 г; 1,41 ммоль) в 20 мл этилцеллозольва нагревали при кипении с обратным холодильником в атмосфере азота в течение 10 часов [141-148]. Полученный осадок растворяли в этилацетате и промывали дистиллированной водой от посторонних солей. Раствор целевого продукта сушили безводным сульфатом магния и упаривали. Полученный продукт также очищали методом препаративной колоночной хроматографии, в качестве элюента использовали этилацетат.

Иногда для синтеза требуемого электролюминесцентного материала на основе иридия необходимо предварительно получить более реакционно способный иридиевый димер и затем использовать его для производства конечного продукта. Так для синтеза ди-[2-(2,4-дифторфенил)пиридинато]пиколината иридия (III), в котором одним из лигандов является 2-пиридинкарбоновая кислота, в стеклянную колбу, снабженную обратным холодильником, под атмосферой азота загружали 500 мг предварительно полученного димера (1,5-циклооктадиената)хлорида иридия. Затем добавляли 5 мл этилцеллозольва и 0,626 мг 2-(2,4-дифторфенил)пиридина. Полученную реакционную массу нагревали при температуре 135 °С в течение 3 часов. После охлаждения до комнатной температуры из смеси выпадал светло-желтый осадок, к которому добавляли 0,326 мг пиколината натрия и перемешивали реакционную массу еще 3 часа. Полученную смесь упаривали под вакуумом. В результате получали осадок, который фильтровали и очищали методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле с элюентом хлористый метилен – метиловый спирт в соотношении 20:1 [149-155].

Более интересным подходом для рассматриваемого синтеза органических координационных соединений иридия (III) являются методы

получения целевых продуктов без выделения образующегося димера [1-10, 139-141]. Однако все они используются для синтеза симметричных комплексов, имеющих лиганд только одного типа. В случае получения разнолигандных соединений выделение промежуточного димера необходимо из-за разных условий осуществления отдельных стадий процесса.

Этапа выделения иридиевого димера можно избежать, если вместо моногидрата хлорида иридия использовать коммерческий или предварительно синтезированный триацетилацетонат иридия (III). Так для синтеза эмиссионного материала триацетилацетонат иридия (0,5 г; 1,0 ммоль) и органический лиганд (5,0 ммоль) растворяли в 50 мл глицерина [141]. Полученный раствор нагревали при кипении с обратным холодильником в атмосфере азота в течение 6 часов. Затем реакционную массу охлаждали и добавляли 50 мл 1,0 н раствора соляной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали на фильтре дистиллированной водой. Полученный продукт сушили при температуре 100 °С в вакуумном сушильном шкафу. Окончательную очистку целевого продукта проводили методом препаративной колоночной хроматографии, в качестве элюента использовали хлороформ. Выход целевого продукта составил около 41,0 %. Правильный подбор условий ведения процесса в этом случае позволяет получить разнообразные органические координационные соединения иридия (III), обладающие высокими электролюминесцентными характеристиками [1-15, 129-167].

Одним из необходимых условий осуществления синтеза органических люминофоров на основе иридия (III) является использование инертной атмосферы. Несоблюдение этого правила приводит к негативным результатам. Снижение выхода и качества целевого продукта синтеза на воздухе вызвано процессами деструктивного окисления исходных и конечных продуктов реакции [1-15, 142-162].

В любом случае конечный люминесцентный продукт после синтеза

перед использованием в технологическом процессе производства ОСИД-устройств требует проведения дополнительных операций по его очистке. Использование хроматографических методов для получения высокочистых координационных соединений РМ и РЗМ часто не дает требуемого результата. Так многие координационные соединения РЗМ разлагаются на силикагеле или оксиде алюминия в процессе хроматографирования продукта. Этот эффект может проявляться и при использовании хроматографических методов анализа соответствующих веществ.

В отличие от комплексных соединений РЗМ, метод препаративной колоночной хроматографии часто используют для очистки органических координационных соединений иридия (III). Дело в том, что иридиевые комплексы стабильны и не разлагаются при контакте с силикагелем. В качестве элюента в этом случае используют чистые органические растворители или их смеси. Наиболее известными являются хлористый метилен (дихлорметан), его смесь с н-гексаном в соотношении 1:1 или смесь этилацетата с н-гексаном в соотношении 1:5 [148-162]. Технологический выход на стадии очистки при хроматографировании может достигать 80,0-90,0 %; а чистота конечного продукта - выше 99,0 %. Однако решающим фактором при реализации этого метода может стать очень низкая растворимость большинства координационных соединений иридия в органических и смесевых растворителях, исключая применение растворных технологий.

Стандартной процедурой очистки координационных соединений металлов можно считать метод перекристаллизации. Часто используемые для перекристаллизации органических люминофоров растворители (н-гексан, н-гептан, бензол, хлористый метилен, толуол) нередко плохо подходят для очистки люминесцентных материалов на основе РМ и РЗМ [1-15,84]. Например, попытки очистить β -дикетонатные комплексы РЗМ перекристаллизацией при неудачно выбранной системе растворителей

приводят к более загрязненным соединениям. Например, такие проблемы возникают с комплексами имеющими высокофторированные лиганды. Комплексы β -дикетонатов, которые хорошо растворяются в ароматических углеводородах могут выпадать в осадок при добавлении н-гексана или петролейного эфира к этому раствору [81-88].

Другим известным способом очистки органических координационных соединений РМ и РЗМ является метод вакуумной сублимации. Именно его часто применяют для финишной очистки эмиссионных и вспомогательных материалов, используемых в ОСИД-технологии. Для реализации этого способа очистки требуется высокая летучесть очищаемого соединения и его термическая стабильность. В большинстве случаев процесс характеризуется высоким качеством конечного продукта (выше 99,99 %), недостижимого другими физико-химическими методами, но низким (около 15,0-20,0%) технологическим выходом из-за неизбежных потерь от термического разложения и уноса очищаемого продукта [1-15]. Поэтому основные мировые производители органических электролюминесцентных материалов ведут непрерывный поиск новых высокопроизводительных методов очистки выпускаемой продукции, соответствующие требованиям современной органической электроники. В настоящее время отмечена общая тенденция уменьшения средней рыночной цены органических люминесцентных материалов, связанная с совершенствованием технологии их получения и снижением затрат на производство. При этом сохраняется определенная дифференциация между одинаковыми материалами для химического и электронного применения, которая приводит к значительной ценовой разнице между сублимированными и несублимированными материалами. Для координационных соединений металлов производители не характеризуют препарат по принадлежности к той или иной полиморфной модификации, а для анализа их чистоты используют метод высокоэффективной жидкостной хроматографии, который в этом случае не

дает корректных результатов. Отсутствие единой системы контроля качества приводит к ситуации, когда исследования показывают заметные различия в характеристиках эмиссионных пленок ОСИД-структур, изготовленных из одного материала различных производителей.

1.4 Способы изготовления ОСИД-структур и тенденции развития рынка органических электролюминесцентных материалов

Следует отметить, что перспективы дальнейшего развития ОСИД-технологии связаны не только с высокими техническими характеристиками конечных изделий. Успешное развитие органической электроники может осуществляться только при наличии высокоэффективных технологий получения и применения соответствующих электролюминесцентных материалов. В соответствии с документами «Council Regulations» Евросоюза и США, ввоз в Россию электролюминесцентных материалов с чистотой свыше 99,9990 % масс. запрещен, т.к. эти соединения могут использоваться в современных наукоемких производствах. Именно поэтому разработка и внедрение технологий получения органических электролюминесцентных материалов на территории Российской Федерации и решение задач импортозамещения является важной задачей.

В настоящее время вклад стоимости органических материалов различного назначения в общую себестоимость ОСИД-продукции составляет около 400 долларов США за 1 м². По прогнозам аналитиков к 2020 году эта величина снизится 5 раз и составит около 70-80 долларов США за 1 м². Мировой рынок органических компонентов для ОСИД-технологии к 2019 году оценивается в сумму около 3,0 млрд. долларов США.

Ожидается, что к 2019 году рынок только осветительных приборов на основе ОСИД (OLED) составит около 14 млрд. долларов (рисунок 1.34), а доход от продаж всех ОСИД-устройств вырастет с 15-17 млрд. долларов в 2014 году до 35 млрд. долларов в 2019 году [31]. Такие темпы роста

определяют ситуацию, при которой огромные финансовые и производственные ресурсы вкладываются в синтез новых высокоэффективных люминофоров и разработку технологий их применения.



Рис.1.34. Тенденция изменения мирового рынка продаж функциональных материалов для ОСИД-технологий с 2012 по 2019 гг. [31].

Например, совокупные расходы корпораций «Sony», «Samsung», «Philips», «LG», «Eastman Kodak», «EMagin», «CMEL», «RiTDisplay», «General Electric» (GE), «Konica Minolta» (KM), «UDC», «Novaled AG», «BASF», «DuPont Displays», «Merck/EMD», «Visionox», «Idemitsu Kosan», «Cheil Industries Inc.», «Heraeus», «Fraunhofer», «Lumiotec», «Pioneer», «AU Optronics», «Chimei Innolux», «Panasonic Idemitsu», «Moser Baer», «Osram AG» в этой области составляют несколько миллиардов долларов в год.

Несмотря на то, что 50 лет назад было трудно представить даже возможность промышленного производства органических полупроводников, современные образцы ОСИД(OLED)-структур в настоящее время демонстрируют характеристики, сравнимые с лучшими образцами неорганических светодиодов.

В мировой тенденции развития твердотельных источников света существует несколько прогнозов, которые во многом определяют возможные перспективы мирового рынка электронных устройств и компонентов. Например, органические полупроводники могут практически полностью заменить устройства на неорганических материалах, либо органические и неорганические светодиодные технологии станут взаимодополняющими. Совместное присутствие на мировом светотехническом рынке обеих технологий в ближайшее время представляется наиболее реалистичным и перспективным. Кроме того, прогнозируется развитие технологий изготовления разнообразных гибридных материалов и светотехнических устройств на их основе.

Существующие классификационные различия в секторе производства материалов для органической электроники в значительной мере связаны с используемыми технологиями формирования функциональных слоев. Последние достижения в области вакуумного термического испарения (напыления) определили лидирующую роль именно этой технологии в производстве ОСИД. Этот факт существенным образом влияет на развитие производств соответствующих электролюминесцентных материалов и определяет их доминирующую роль на современном мировом рынке. Низкомолекулярные материалы обладают относительно высоким давлением насыщенного пара и хорошо кристаллизуются из растворов. Для высокомолекулярных и полимерных материалов характерны крайне низкие давления насыщенного пара и для формирования пленок их удобно наносить именно из раствора.

С технологической точки зрения в промышленном производстве растворные методы, как более производительные всегда выглядели предпочтительнее. Именно поэтому долгое время преобладало мнение, что полимерные материалы в производстве ОСИД-устройств имеют лучшие перспективы коммерциализации, чем низкомолекулярные. Однако, благодаря

техническому прогрессу, удалось разработать и внедрить в мировое производство новые методы и оборудование, позволяющие существенно увеличить эффективность и качество формирования низкомолекулярных слоев ОСИД-структур из паровой фазы [168-202]. В результате существенно расширились производственные возможности по получению высококачественных ОСИД-изделий большой площади [175-192].

Кроме того, обновление ассортимента электролюминесцентных материалов связано с необходимостью согласования характеристик различных функциональных слоев в ОСИД-устройстве (рисунок 1.35) для улучшения его свето-технических характеристик.

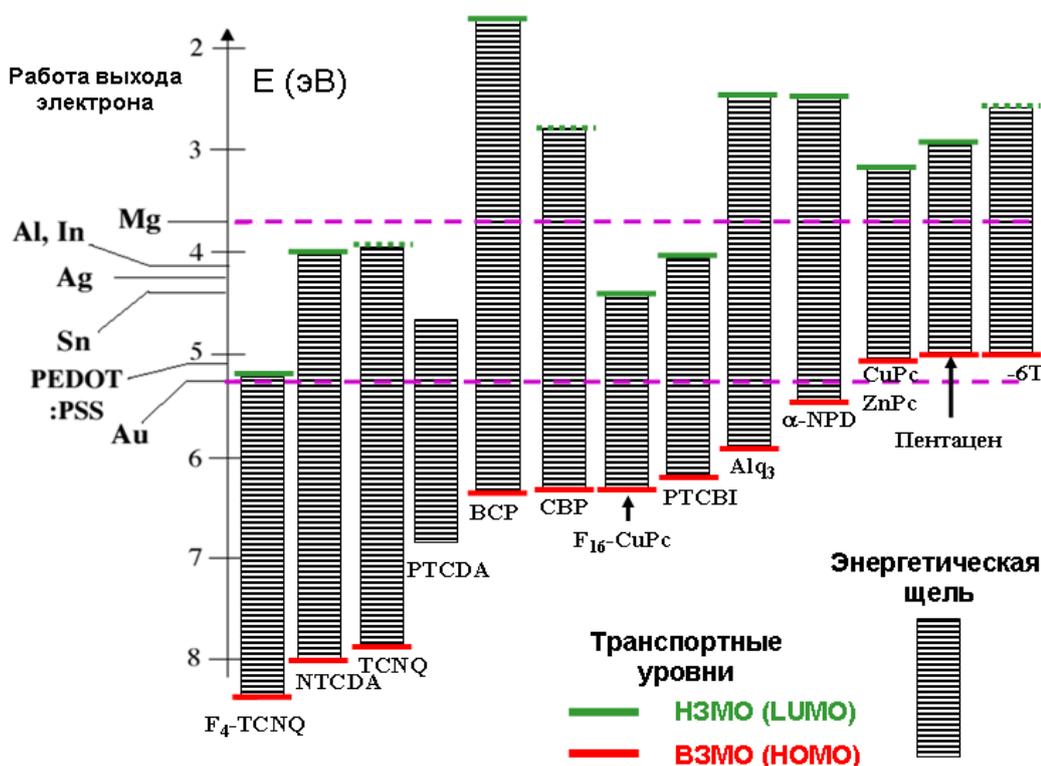


Рис.1.35. Схема энергетических уровней органических соединений и работа выхода электронов для различных электродных материалов [11].

Таким образом появление новой группы эффективных эмиттеров ведет к разработке соответствующих материалов для формирования вспомогательных слоев.

В настоящее время для изготовления ОСИД²-устройств кроме классического метода вакуумного термического испарения (напыления) [1-15,38,168-174] применяют также осаждение из органической паровой фазы, центрифугирование, метод чернильной струйной и паровой струйной печати, лазерный термический перенос, лазерное локальное испарение, флэш-сублимацию и метод транспорантной печати [175-205]. Особенности практической реализации перечисленных методов требуют развития научно-технологической базы производства соответствующих материалов и расширения их ассортимента.

Вместе с органическими электролюминесцентными соединениями на мировом рынке стали появляться гибридные материалы различного назначения [206-218]. К ним относятся химическая продукция, полученная за счет взаимодействия различных органических и неорганических составляющих (компонентов), формирующих определенную структуру, отличающуюся от исходных реагентов, но наследующую их определенные свойства [1-15, 80-86]. Такие материалы содержат либо неорганические наночастицы в органической матрице (неорганно-органические гибриды) [206-214], либо органические включения в неорганической матрице (органо-неорганические гибриды) [215-218].

Подобное развитие материаловедения в области ОСИД-технологий было прогнозируемо, т.к. ОСИД-структуру также можно рассматривать как определенный гибридный продукт, состоящий из совмещенных неорганических и органических материалов. Основная особенность гибридных электролюминесцентных материалов заключается в возможности получения таких характеристик, которые невозможно достичь в исходных

² Обзор методов изготовления ОСИД-структур приведен в учебном пособии Аветисов И.Х., Зиновьев А.Ю., Чередниченко А.Г., Аветисов Р.И. Технология органических электролюминесцентных устройств. Технологические процессы. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. 64 с

органических или неорганических составляющих.

Таким образом, разработка технологии эмиссионных материалов для ОСИД-производства является актуальной задачей, имеющей несколько направлений развития и представляющей большое практическое значение для развития современной отечественной и мировой электроники.

1.5 Выводы по первому разделу

1. Технология органических светоизлучающих диодов (ОСИД) и устройств на их основе является передовым направлением развития современной мировой электроники. Благодаря высоким техническим характеристикам, ОСИД-структуры активно используются в изделиях светодиодной техники, устройствах отображения информации и приборах освещения различного назначения.

2. В научно-технической и патентной литературе имеется обширный материал по способам получения и практического использования органических материалов и координационных соединений различных металлов в ОСИД-технологии для формирования эмиссионных и вспомогательных слоев, однако отсутствуют достоверные сведения о качественных показателях синтезированных электролюминесцентных материалов.

3. Среди координационных соединений большое практическое значение в органической электронике и других областях науки и техники имеют комплексы на основе 8-оксихинолятов металлов I-III группы периодической системы, а также координационные соединения редких (РМ) и редкоземельных (РЗМ) металлов с определенными органическими лигандами.

4. Структурные и морфологические особенности координационных соединений металлов могут существенно влиять на люминесцентные и другие технические характеристики ОСИД-структур. Поэтому изучение этих

свойств координационных соединений является важной задачей при разработке технологии синтеза и практического использования органических электролюминесцентных материалов.

5. В мировой практике отсутствуют количественные критерии оценки качества органических электролюминесцентных материалов и надежные методы их определения, необходимые для производства кондиционной конечной продукции. Для развития отечественной ОСИД-технологии существует необходимость разработки методик анализа, позволяющих оценить наличие и состав примесей различного происхождения в электролюминесцентных материалах и сделать правильные выводы об их пригодности для промышленного производства органических светоизлучающих устройств.

6. Разработка технологии и создание производств органических электролюминесцентных материалов различного назначения является важным направлением развития отечественной электроники и решения задач импортозамещения.

2 РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОСИД-ТЕХНОЛОГИИ

2.1 Требования к материалам, используемым в ОСИД-технологии

В процессе промышленного производства органических светоизлучающих устройств (ОСИД) методом вакуумного термического испарения (напыления) происходит создание изделия в виде многослойной, наноразмерной пленочной структуры [1-15]. Использование высокочистых электролюминесцентных материалов в производстве ОСИД-устройств является залогом получения качественной конечной продукции. В случае органических и координационных соединений вопросы химической и термической устойчивости на этапах их получения, хранения и применения имеют большое значение. В отличие от неорганических люминофоров многие органические материалы способны активно взаимодействовать с кислородом воздуха и давать продукты окисления, которые могут существенно снизить чистоту электролюминофора и технические характеристики ОСИД-устройств. Стабильность порошковых препаратов существенно зависит от показателей чистоты рассматриваемого соединения. Известно, что деградация органических материалов, загрязненных примесями может происходить в десятки раз быстрее, чем высокочистых препаратов [1-15,156,222-228].

Совершенно очевидно, что при выборе эмиссионного материала определенного цвета свечения основными показателями пригодности являются его люминесцентные свойства. Несколько лет назад для этого использовались сведения по фотолюминесценции рассматриваемого соединения. Однако хорошо отработанная технология изготовления тестовых электролюминесцентных структур в настоящее время позволяет достаточно быстро и точно определить именно электролюминесцентные характеристики материала. Поэтому люминесцентная спектроскопия (LS) может рассматриваться как один из методов анализа для организации контроля

качества органических электролюминесцентных материалов [219-221].

В тоже время традиционным методом оценки химической чистоты предлагаемого органического или металлоорганического люминофора являются данные высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC) [225-226]. При этом следует отметить, что данный метод анализа рассчитан в основном на определение органических примесей и его точность составляет $\pm 0,5$ % масс. Таким образом достоверность определения показателей чистоты анализируемого эмиссионного материала по органическим примесям составляет не более 99,50 % масс., а содержание и состав неорганических примесей при этом остается неизвестным. Кроме того некоторые органические электролюминесцентные материалы в процессе хроматографирования могут разлагаться или претерпевать химические превращения. Поэтому HPLC-анализ в большинстве случаев не может быть использован для получения достоверной информации о качестве электролюминесцентных материалов.

В настоящее время на мировом рынке представлена разнообразная продукция многочисленных зарубежных производителей материалов для ОСИД-технологии. По сертификатам качества однотипные соединения имеют близкие технические и химические характеристики. Однако на практике не каждый из них позволяет изготовить кондиционное ОСИД-устройство. Поэтому для достижения гарантированного качества коммерческих электролюминесцентных материалов производители часто используют на финишной стадии синтеза сублимационную очистку целевого продукта в высоком вакууме. Действительно, большинство органических и металлоорганических люминофоров после проведения этой операции улучшают свои технические характеристики и содержание основного вещества в них составляет более 99,90 % масс. Анализ многочисленных экспериментальных данных подтверждает, что показатели чистоты именно этого уровня в настоящее время считаются нижним допустимым пределом

для использования материалов в ОСИД-технологии. Однако такой подход не всегда себя оправдывает. В некоторых случаях использование сублимационного метода очистки приводит к ухудшению показателей чистоты конечного продукта из-за его низкой термической стабильности или высокой летучести отдельных примесей [1-15].

Таким образом при работе с электролюминесцентными материалами необходимо иметь комплекс оперативных методов контроля, позволяющих получать достоверные данные о качестве анализируемого образца люминофора и выдавать заключение о его пригодности для использования в технологическом процессе до момента изготовления тестовых ОСИД-структур.

Поскольку используемые для органической электроники эмиссионные материалы в исходном виде представляют собою порошки, то методы их анализа должны быть ориентированы на применение порошкообразных проб, количество которых не должно превышать 30 мг в виду высокой стоимости люминофорного сырья.

2.2 Разработка методов анализа качества порошков органических люминесцентных материалов

2.2.1 Анализ порошков органических электролюминесцентных материалов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

В настоящее время анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) широко применяется для установления количественного состава примесей в образцах неорганических материалов различного назначения [165].

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой – это вид масс-спектрометрии, в которой детектируемые ионы образуются за счет

ионизации пробы при ее введении в плазму высокочастотного электрического разряда, поддерживаемого с помощью индуктора. Определение количеств электрически заряженных частиц в потоке осуществляется путем измерения соответствующих ионных токов, возникающих после разделения частиц по величине отношения заряда к массе [80].

В стандартном варианте для проведения анализа пробу анализируемого материала переводят в раствор и впрыскивают в виде аэрозоля в транспортный поток аргона, который переносит её в плазму высокочастотного разряда. В плазме аэрозоль испаряется, атомизируется и затем ионизируется при температуре около 6500 К. С помощью специального интерфейса осуществляется процесс отбора ионов из плазмы, из которых формируется и с помощью ионной оптики фокусируется на входе в масс-анализатор ионный луч. Масс-анализатор обеспечивает дисперсию всех разновидностей ионов по отношению массы к заряду или выделение только одного вида ионов, руководствуясь заданной величиной отношения массы к заряду. Само детектирование (регистрация) ионов, выходящих из масс-анализатора, может осуществляться многоколлекторным или одноколлекторным способом (использование одного или нескольких детекторов). Обработку и вывод сигналов, регистрируемых детектором, проводят с помощью компьютера и специального программного обеспечения, предназначенного для решения разнообразных аналитических или исследовательских задач.

Высокая чувствительность метода и возможность определения практически всех элементов периодической системы делает этот анализ надежным инструментом для оценки качества испытываемых образцов неорганических люминофоров. Однако специфика ОСИД-технологии предполагает использование органических и координационных соединений металлов для формирования светоизлучающих структур. Поэтому

стандартная методика измерений для использования в этой области должна быть существенным образом доработана и апробирована.

Дело в том, что все элементы, присутствие которых превышает 1,0 % масс. воспринимаются при анализе как основные (базовые) и определение их точного содержания не осуществляется. Для органических и координационных соединений к ним относятся углерод, водород, азот, кислород, сера и некоторые другие элементы, входящие в состав конкретного соединения. Поэтому при анализе таких материалов можно корректно говорить лишь о содержании неорганических примесей в анализируемом образце. Существенные трудности с органическими соединениями возникают также в процессе пробоподготовки. Дело в том, что все органические люминофоры плохо растворяются в воде и водных растворах кислот, которые используются для подготовки проб к анализу. В азотной кислоте происходит окисление и разложение исходного продукта. Процесс полного разложения и растворения в азотной кислоте затруднен и происходит в 5-10 раз медленнее, чем в случае неорганических веществ. Существенно ускорить проведение анализа ОСИД-материалов дало использование системы микроволнового разложения проб «Berghof Microwave Digestion System speedwave four» («Bergof», США) с применением посуды, изготовленной из тефлона.

В результате адаптированная к ОСИД-материалам методика позволила определять концентрацию всех элементов в анализируемой пробе за исключением вышеуказанных с пределом обнаружения на уровне 10^{-8} - 10^{-9} % масс. Для проведения анализов использовали масс-спектрометр с системой активации пробы индуктивно связанной плазмой «NexION 300» фирмы «Perkin Elmer instruments» (США) с системой вскрытия пробы Berghof Microwave Digestion System speedwave four («Bergof», США).

Методика и результаты анализов органических электролюминесцентных материалов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

(ICP-MS) приведены в главе 7 и Приложении 3. Разработанная методика определения неорганических примесей в образцах органических электролюминесцентных материалов была зарегистрирована и аттестована в РХТУ им. Д.И.Менделеева под номером МВИ-005-2014 от 07.03.2014 г и активно использовалась при проведении комплексных исследований свойств синтезированных материалов.

2.2.2 Разработка методики обнаружения микровключений примесей в порошках органических люминофоров с помощью оптической люминесцентной микроскопии

Органические люминофоры, используемые в ОСИД-технологии, обладают достаточно интенсивной люминесценцией при облучении УФ-светом. Поэтому существует принципиальная возможность разделения люминесцирующих частиц целевого продукта от нелюминесцирующих примесей. Для этого необходимо было разработать методику анализа с использованием специального оптического оборудования, позволяющего произвести отсев примесей от основного вещества и определить их долю в исследуемом образце люминофора. Разработку методики анализа порошков органических электролюминесцентных материалов проводили с помощью стереоскопического оптического микроскопа Stereo Discovery V.12 («Carl Zeiss», Германия). Прибор был снабжен цифровой фотокамерой Canon EOS 450D и УФ-подсветкой. Сбор и обработку полученных результатов проводили с помощью программного пакета Adobe Photoshpe CS3 (версия 10.0 Adobe Systems Incorporated, США).

При проведении анализа порошок исследуемого препарата в количестве около 0,03 г помещали на предметное стекло и выравнивали его поверхность с помощью тefлонового шпателя. Затем устанавливали предметное стекло с образцом на предметный столик микроскопа и включали кольцевую подсветку. Плоский участок поверхности образца помещали в центр поля

зрения микроскопа. Поочередно включали видимый и УФ-осветители, подбирали увеличение микроскопа, при котором становились заметны микровключения. Затем включали фотокамеру и проводили уточнение фокусировки в режиме «LiveView».

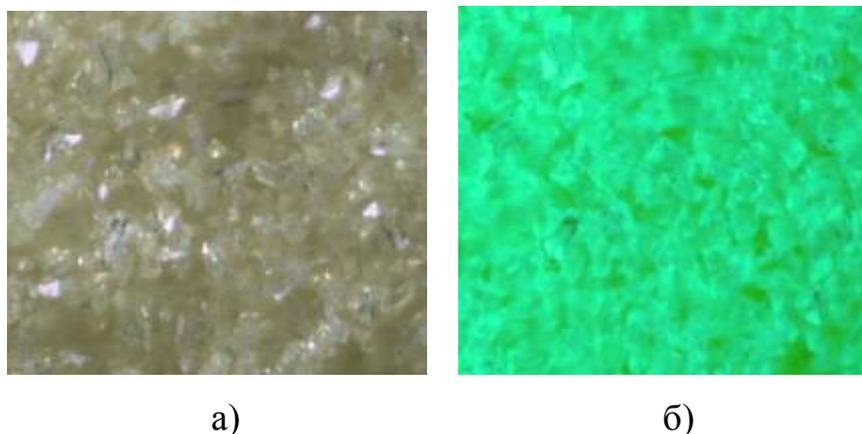


Рис. 2.1. Фрагменты изображения препаратов в видимом свете (а) и при возбуждении УФ-светом (б).

Далее поднимали увеличение микроскопа до тех пор, пока равномерность распределения микровключений в кадре не начинала ухудшаться и корректировали фокусировку. Затем производили съемку поверхности, как в белом свете, так и при УФ-освещении для каждого кадра. Поиск частиц примеси повторяли на больших увеличениях микроскопа, вплоть до максимального (x375). После окончания съемки образца под объектив микроскопа помещали белый лист бумаги и фотографировали его при освещении белым светом.



Рис. 2.2. Фрагмент изображения, с выделенными загрязнениями на оптике.

Такая фотография представляла собой пятна, соответствующие загрязнениям на оптике микроскопа и матрице фотоаппарата, расположенные на белом фоне. Полученные в ходе исследований изображения обрабатывали с помощью программы Adobe Photoshop CS3. При этом для каждого кадра создавали изображение с тремя слоями: слой с изображениями в видимом и в УФ-свете (рисунок 2.1), а также слой с изображением пятен загрязнений на оптике (рисунок 2.2). В результате совмещения изображений и отметки пятен загрязнений контрастным цветом получали «карту пятен».

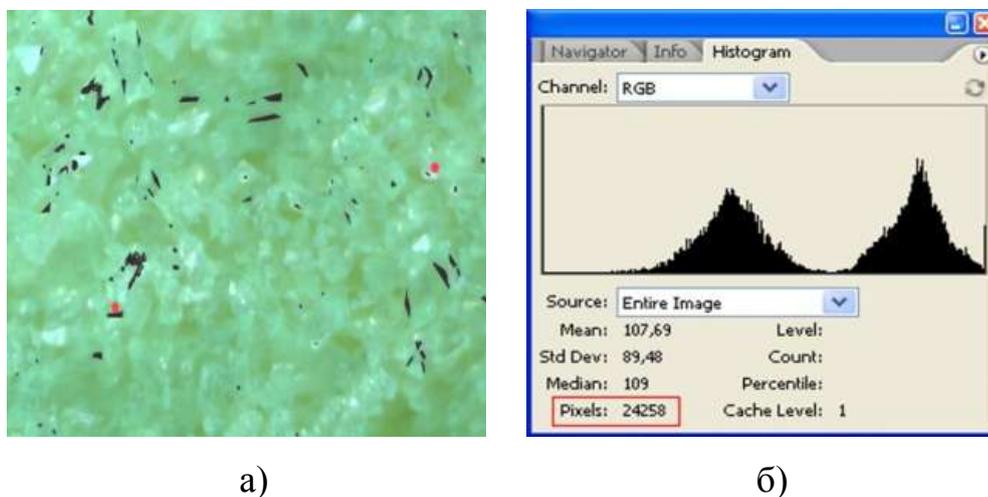


Рис. 2.3. Фрагмент изображения с выделенными областями микровключений (а) и окно гистограммы программы Adobe Photoshop CS2 (б).

Попеременно включая и выключая изображение второго слоя, находили на фотографии участки, соответствующие микровключениям. В случае низкого контраста проводили увеличение насыщенности цвета изображения или контраста. Найденные участки, соответствующие микровключениям, выделяли по контуру (рисунок 2.3а), после чего определяли общую площадь выделенных участков на изображении в пикселях как значение из соответствующего поля в окне гистограммы (рисунок 2.3б). Поверхностную долю областей, соответствующих микровключениям, рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^n S_i}{S_0}, \quad (1)$$

где S_i – суммарная площадь областей на i -ом изображении, S_0 – площадь всего изображения, n – количество изображений.

Результат обнаружения микровключений представляли в виде всех файлов фотографических изображений, выполненных в ходе исследования и лабораторного журнала. За результат оценки максимальной концентрации микровключений (в массовых долях) принимали значение, полученное из уравнения (1).

После отработки технического алгоритма анализа были проведены эксперименты по апробации разработанной методики с целью определения нижнего предела количественного обнаружения имеющихся примесей. В качестве модельной системы использовали порошковый неорганический люминофор ZnO и порошковый эталон белого цвета BaSO₄. Средний размер частиц обоих порошков был около 5 мкм, что близко к размерам порошков многих органических электролюминесцентных материалов. В порошок ZnO добавляли фиксированное по весу количество порошка BaSO₄. Далее пробу усредняли и проводили определение количества примесной фазы BaSO₄ по методике описанной выше. Результаты представлены в таблице 1.

Общее количество пикселей на кадре при разрешении 3456×2304 составляет 7962624. Результат считается значимым, если стандартное отклонение определяемой величины (S_0) для заданной выборки меньше величины доверительного интервала S_t , рассчитанной с учетом распределения Стьюдента для заданной доверительной вероятности (0,95) и количества опытов в выборке (5 штук).

Как видно на тестовых материалах были получены значимые результаты при концентрации введенного BaSO₄ более 0,005 % масс. При этом можно сделать вывод, что данная методика, хотя формально и измеряет

поверхностную долю загрязнений, но судя по результатам тестирования, она позволяет адекватно измерять долю загрязнений выше величин 0,005 % масс. (таблице 2.1). Ниже этих концентраций при заданной доверительной вероятности результат становится недостоверным.

Следует подчеркнуть, что предел обнаружения методики принято оценивать, как величину, при которой возможно детектирование определяемой величины с доверительной вероятностью 0,5. Следовательно предел обнаружения методики находится в интервале от 0,001 до 0,003 % масс.

Таблица 2.1.

Результаты определения фазы порошка BaSO₄ в порошке люминофора ZnO.

Введено BaSO ₄ , % масс.	№ пробы	Определено				Доверит. интервал распределения Стьюдента, S _{t0,95} (S _{t0,5})	Величина S _t - S ₀
		Количество нелюминесцирующих пикселей	Поверхностная доля BaSO ₄ , % масс.	Средняя величина	Стандартное отклонение, S ₀		
1	2	3	4	5	6	7	8
1,00	1	78052	0,98023	0,99781	2,72E-02	2,98E-02	2,57E-03
	2	81251	1,02040			(3,31E-01)	3,03E-01
	3	82233	1,03274				
	4	77236	0,96998				
	5	78487	0,98569				
0,300	1	24758	0,31093	0,30686	5,69E-03	9,16E-03	3,47E-03
	2	24981	0,31373			(1,02E-01)	9,60E-02
	3	24102	0,30269				
	4	23881	0,29991				
	5	24447	0,30702				
0,100	1	7852	0,09861	0,10050	2,21E-03	3,00E-03	7,89E-04
	2	8203	0,10302			(3,33E-02)	3,11E-02

Введено BaSO ₄ , % масс.	№ про- бы	Определено				Доверит. интервал распреде- ления Стьюдента, S _{t0,95} (S _{t0,5})	Величина S _t - S ₀
		Количес- тво нелю- минесци- рующих пикселей	Поверх- ностная доля BaSO ₄ , % масс.	Средняя величина	Стандарт- ное отклоне- ние, S ₀		
1	2	3	4	5	6	7	8
	3	8055	0,10116				
	4	7788	0,09781				
	5	8113	0,10189				
0,050	1	4123	0,05178	0,05181	5,80E-04	1,55E-03	9,66E-04
	2	4089	0,05135			(1,72E-02)	1,66E-02
	3	4126	0,05182				
	4	4201	0,05276				
	5	4087	0,05133				
0,010	1	855	0,01074	0,01028	2,89E-04	3,07E-04	1,80E-05
	2	812	0,01020			(3,41E-03)	3,12E-03
	3	826	0,01037				
	4	800	0,01005				
	5	800	0,01005				
0,006	1	490	0,00615	0,00620	1,84E-04	1,85E-04	6,39E-07
	2	485	0,00609			(2,05E-03)	1,87E-03
	3	476	0,00598				
	4	513	0,00644				
	5	503	0,00632				
0,005	1	416	0,00522	0,00505	1,19E-04	1,51E-04	3,15E-05
	2	403	0,00506			(1,67E-03)	1,55E-03
	3	395	0,00496				
	4	392	0,00492				
	5	406	0,00510				
0,004	1	321	0,00403	0,00410	4,64E-04	1,22E-04	-3,42E-04

Введено BaSO ₄ , % масс.	№ про- бы	Определено				Доверит. интервал распреде- ления Стьюдента, S _{t0,95} (S _{t0,5})	Величина S _t - S ₀
		Количес- тво нелю- минесци- рующих пикселей	Поверх- ностная доля BaSO ₄ , % масс.	Средняя величина	Стандарт- ное отклоне- ние, S ₀		
1	2	3	4	5	6	7	8
	2	302	0,00379			(1,36E-03)	8,95E-04
	3	348	0,00437				
	4	378	0,00475				
	5	285	0,00358				
0,003	1	250	0,00314	0,00322	6,36E-04	9,62E-05	-5,40E-04
	2	201	0,00252			(1,07E-03)	4,31E-04
	3	306	0,00384				
	4	215	0,00270				
	5	311	0,00391				
0,001	1	101	0,00127	0,00093	3,17E-04	2,78E-05	-2,89E-04
	2	58	0,00073			(3,09E-04)	-7,84E-06
	3	102	0,00128				
	4	60	0,00075				
	5	50	0,00063				

Разработанная методика анализа была использована для оценки качества координационных электролюминесцентных материалов на основе 8-оксихинолина, отличающихся содержанием основного вещества (таблица 2.2). Для контроля параллельно использовался метод определения примесного состава путем масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Во всех случаях отмечено хорошее совпадение результатов, полученных разными методами. Небольшое систематическое завышение значений содержания основного вещества в анализируемых

образцах, полученное методом ICP-MS по сравнению с методом OLM, можно объяснить следующим образом. Методом оптической микроскопии определяются все нелюминесцирующие примеси, содержащиеся в анализируемом образце, а методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой – только неорганические примеси.

Таблица 2.2.

Результаты сравнительного анализа электролюминесцентных материалов на основе 8-оксихинолина методом оптической люминесцентной микроскопии (OLM) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS).

№ образца	Наименование соединения	Чистота материала, % масс.	
		(OLM)	(ICP-MS)
1	8-оксихинолят лития	99,9525	99,9755
2	ди-(8-оксихинолят) цинка	99,9611	99,9723
3	три-(8-оксихинолят) алюминия	99,9733	99,9812

Таким образом разница в результатах измерений должна соответствовать содержанию нелюминесцирующих органических примесей, которые не определяются ICP-MS.

Исходя из полученных результатов, можно утверждать, что разработанная методика анализа органических электролюминесцентных материалов методом оптической люминесцентной микроскопии может быть использована для анализа содержания нелюминесцирующих примесей органического и неорганического происхождения в образцах ОСИД-материалов. Методика была зарегистрирована и аттестована в РХТУ им. Д.И.Менделеева под номером МВИ-004-2014 от 07.03.2014 г. На разработанную методику анализа органических электролюминесцентных материалов методом оптической люминесцентной микроскопии был получен патент РФ № 2544047 от 07.10.2013 г.

2.2.3 Методика измерения спектров фотолюминесценции порошков органических люминофоров

Люминесцентная спектроскопия является одним из основных методов анализа люминофорного сырья, независимо от природы его происхождения [219-221]. В производстве органических электролюминесцентных материалов сложности получения воспроизводимых спектров фотолюминесценции связаны в основном с необходимостью исследования порошкообразных образцов. В этом случае результаты анализа зависят от возможности воспроизведения поверхностных свойств порошкового люминофора в параллельных опытах.

В ходе проведенных исследований были разработаны методики анализа люминесцентных характеристик порошков органических электролюминофоров с использованием предложенных конструкций кювет и требований ОСИД-технологии.

Регистрацию спектров фотолюминесценции порошков органических и координационных соединений проводили на спектрофлуориметре Fluorolog FL3-22 Horiba Jobin Yvon. В качестве материала для образцов использовали три-(8-оксихинолят) алюминия (Alq_3).



Рис. 2.4. Кювета для измерения спектров фотолюминесценции порошковых люминофоров: конструкция № 1 – (а); конструкция № 2 – (б);

Кювета первой конструкции (рисунок 2.4а) имела плоскую поверхность, расположенную под углом 45° к оптической оси спектрофлуориметра. На

этой поверхности было предусмотрено углубление для загрузки люминофора. Кювета была изготовлена из кварцевого стекла, не проявляющего люминесценции в видимой и ближней УФ-области спектра. Порошок люминофора насыпали в углубление кюветы, после чего излишки люминофора удаляли гибким тефлоновым шпателем. Кювету с люминофором помещали в кюветодержатель прибора, спектр фотолюминесценции регистрировали в штатном режиме как в случае с жидкостной кюветой. Обработка спектров, полученных для 5 образцов одного и того же препарата люминофора показала (рисунок 2.5, таблица 2.3), что удовлетворительной воспроизводимости результатов анализа не наблюдается. Выяснилось, что причиной этого служит внешнее загрязнение поверхности кюветы люминофором, неизбежное при снаряжении кюветы и удалении избытка порошка. Эти невоспроизводимые загрязнения при смене образцов влияют на величину эмиссионной поверхности и конечный результат анализа.

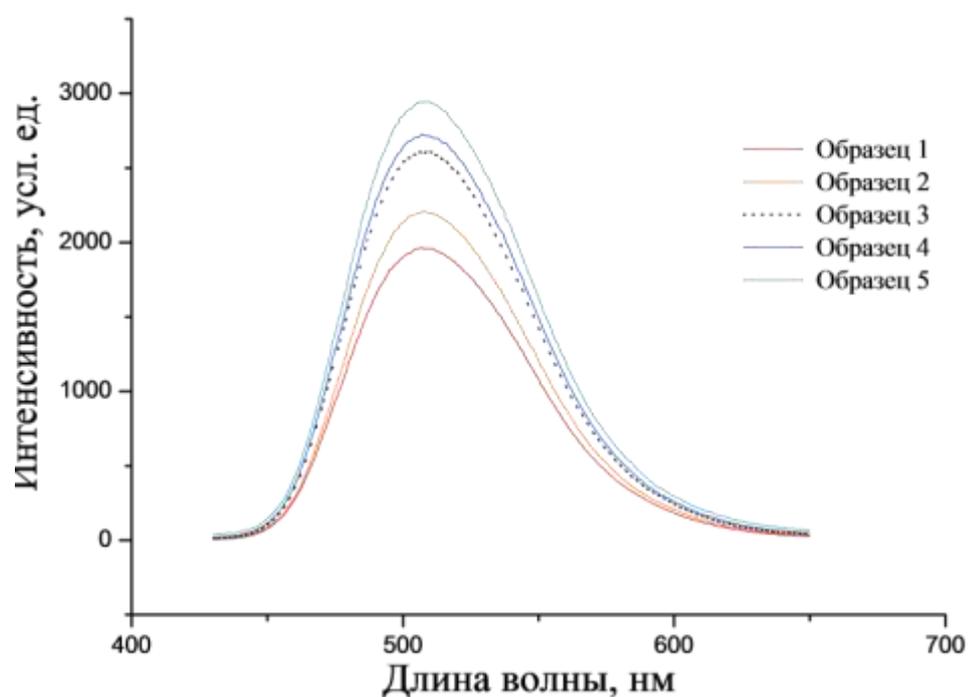


Рис.2.5. Спектры фотолюминесценции различных образцов порошка люминофора Alq₃, измеренные с помощью кюветы конструкции № 1.

Таблица 2.3.

Характеристики спектров фотолюминесценции порошка Alq_3 для варианта кюветы № 1 (интервал интегрирования 433-650 нм).

№ образца	Площадь пика, усл.ед	Полуширина, нм	Центр, нм	Высота, усл.ед.	Абсцисса центра масс, нм
1	160635,6	76,8	507,0	1958,4	520,6
2	178483,8	76,1	508,0	2196,3	520,7
3	211524,9	76,1	509,0	2600,3	520,6
4	220205,3	76,3	507,0	2707,1	520,6
5	237153,3	76,5	508,0	2906,2	520,6

Максимальное отклонение интенсивности эмиссии от среднего математического значения составило около 38 % (таблица 2.4).

Таблица 2.4.

Результаты статистической обработки спектров фотолюминесценции порошков Alq_3 для варианта кюветы № 1.

Параметр	Среднее арифметическое	Стандартное отклонение (%)	Макс. разброс, % от сред.арифметического
Площадь пика, усл.ед	201600,6	31309,50 (15,53%)	37,96
Полуширина, нм	76,4	0,30 (0,39%)	0,94
Центр, нм	507,8	0,84 (0,16%)	0,39
Высота, усл.ед.	2473,7	387,30 (15,66%)	38,32
Абсцисса центра масс, нм	520,6	0,07 (0,01%)	0,03

Для устранения этого недостатка вторая конструкция кюветы

предусматривала использование небольшого отдельного контейнера (капсулы) для загрузки порошка люминофора. После загрузки контейнер помещали в специальное отверстие в кювете (рисунок 2.4б) с достаточно плотной посадкой. Точное позиционирование контейнера достигалось с помощью специального плоского прижима, которым контейнер запрессовывался в отверстие кюветы. В результате плоская поверхность порошка совпадала с плоскостью кюветы, а сама кювета оставалась чистой. Испытания этого варианта конструкции кюветы показали, что наблюдается определенное улучшение воспроизводимости результатов анализа. Максимальное отклонение интенсивности эмиссии от среднего математического значения составило около 16 % (рисунок 2.6, таблицы 2.5 и 2.6). Однако этот результат также также нельзя назвать удовлетворительным.

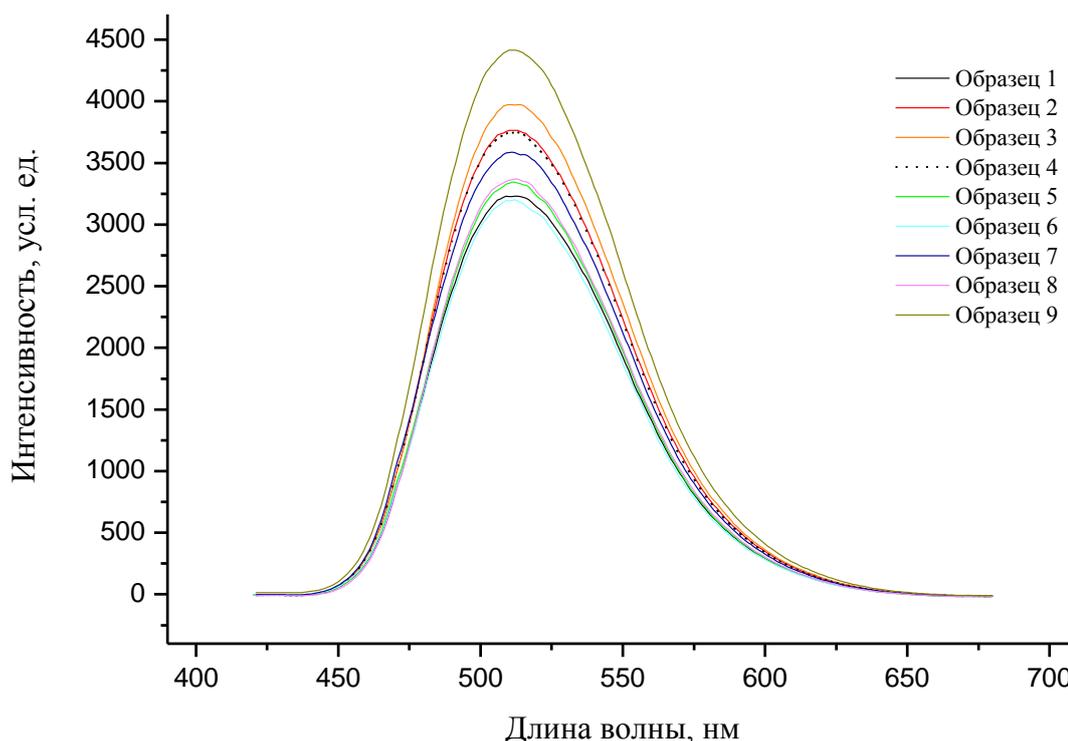


Рис.2.6. Спектры фотолюминесценции различных образцов порошка люминофора Alq₃, измеренные с помощью кюветы конструкции № 2.

Анализ результатов показал, что имеющиеся отклонения в интенсивности связаны с неодинаковым заполнением кольцевой кромки контейнера порошком люминофора для разных образцов. Учитывая площадь

поверхности кромок, которая составляет около 20% от площади отверстия контейнера, можно было предположить, что максимальный разброс в интенсивности спектров должен составлять те же 20%.

Таблица 2.5.

Характеристики спектров фотолюминесценции порошка Alq_3 для варианта кюветы № 2 (интервал интегрирования 433-650 нм).

№ образца	Площадь пика, усл.ед	Полуширина, нм	Центр, нм	Высота, усл.ед.	Абсцисса центра масс, нм
1	264070,1	76,3	512,0	3246,8	523,3
2	306338,4	76,1	510,0	3779,2	523,4
3	320867,6	75,5	511,0	3988,9	523,6
4	304343,1	76,1	513,0	3762,4	523,2
5	270616,7	75,7	511,0	3362,1	523,1

Таблица 2.6.

Результаты статистической обработки спектров фотолюминесценции порошков Alq_3 для варианта кюветы № 2.

Параметр	Среднее арифметическое	Стандартное отклонение (%)	Макс. разброс, % от сред.арифметического
Площадь пика, усл.ед	294722,9	32807,6 (11,13%)	34,67
Полуширина, нм	76,1	0,48 (0,64%)	1,88
Центр, нм	511,6	1,01 (0,20%)	0,59
Высота, усл.ед.	3641,8	394,98 (10,85%)	33,19
Абсцисса центра масс, нм	523,2	0,29 (0,05%)	0,15

Однако реальный разброс по результатам математической обработки результатов анализа составил 33,2 % (таблица 2.6). Наблюдаемый эффект удалось устранить при использовании варианта кюветы № 3 и применении материала дополнительно очищенного методом вакуумной сублимации.

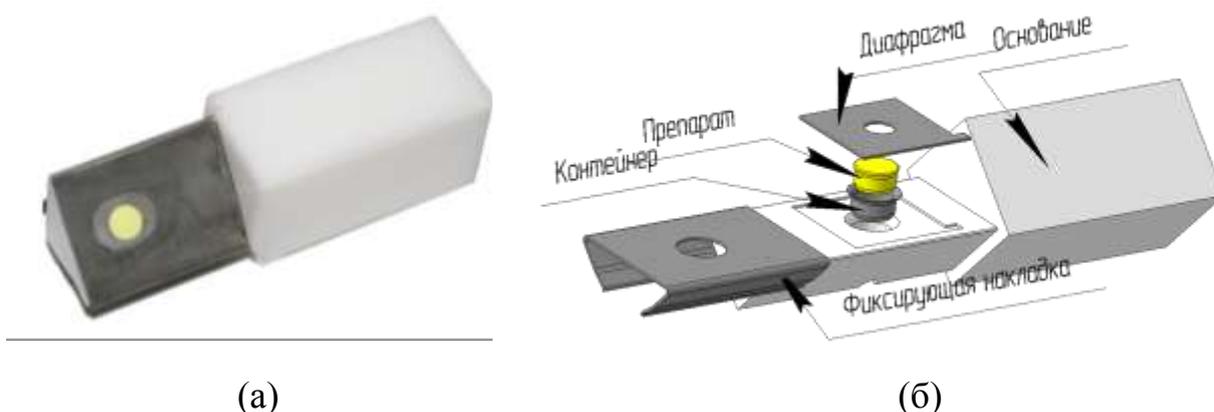


Рис.2.7. Кювета для измерения спектров фотолюминесценции порошковых препаратов конструкция № 3: общий вид – (а); составные части – (б).

Третья конструкция кюветы (рисунок 2.7) предусматривала использование специальной диафрагмы, которая бы ограничивала доступную для анализа площадь люминофора и исключала влияние кромок контейнера. Кювета была изготовлена из фторопласта-4 (тефлона). Диафрагму в виде тонкой металлической пластины с отверстием помещали в специальное углубление в кювете и прижимали к поверхности люминофора с помощью фиксирующей накладки. Накладка также экранировала тефлоновую поверхность кюветы от возбуждающего излучения.

Испытания кюветы показали хорошую воспроизводимость спектров различных образцов по интенсивности (рисунок 2.8, таблицы 2.7 и 2.8). Максимальное отклонение значений интенсивности светоизлучения составило около 6,5 %. Таким образом, данная конструкция кюветы была признана пригодной для получения воспроизводимых спектров фотолюминесценции порошков органических электролюминофоров.

Особенностью использования кюветы третьей конструкции является появление сильного сигнала, отраженного от металлических поверхностей диафрагмы и накладки возбуждающего излучения. Это приводит к некоторому искажению спектров фотолюминесценции из-за наложения на них постороннего излучения из источника возбуждения.

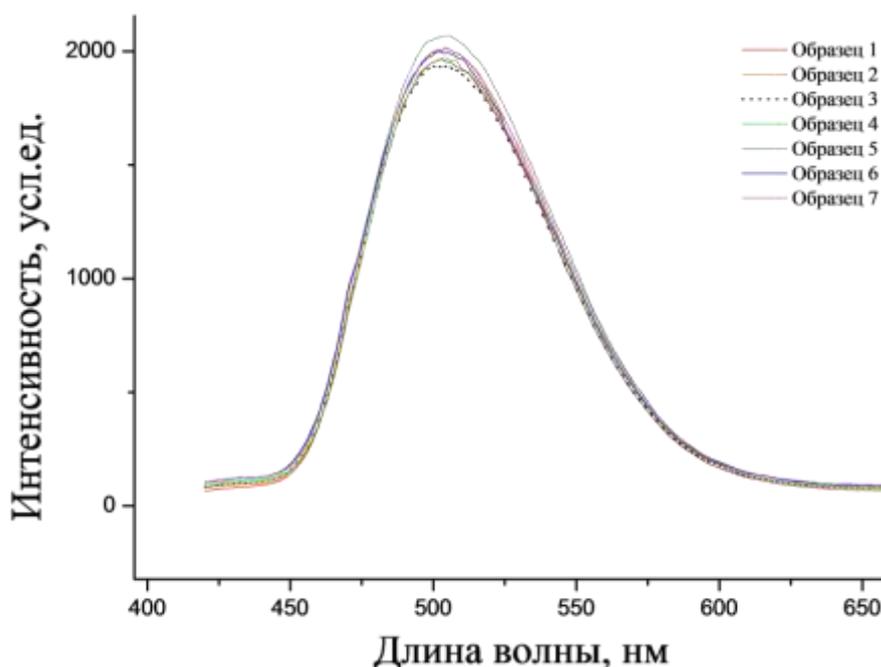


Рис.2.8. Спектры фотолюминесценции различных образцов порошка люминофора Alq_3 , измеренные с помощью кюветы конструкции № 3.

Таблица 2.7.

Характеристики спектров фотолюминесценции порошка Alq_3 для варианта кюветы № 3 (интервал интегрирования 422-656 нм).

№ образца	Площадь пика, усл.ед	Полуширина, нм	Центр, нм	Высота, усл.ед.	Абсцисса центра масс, нм
1	148220,8	74,1	502,0	1897,1	515,7
2	151187,0	74,6	504,0	1931,3	515,8
3	146547,6	75,0	500,0	1856,2	515,4
4	148238,7	74,5	504,0	1890,1	515,7
5	156572,3	75,3	506,0	1981,7	515,7

Таблица 2.8.

Результаты статистической обработки спектров фотолюминесценции порошков Alq_3 для варианта кюветы № 3.

Параметр	Среднее арифметическое	Стандартное отклонение	Макс. разброс, % от сред.арифметического
Площадь пика, усл.ед	150523,5	3318,58	6,65
Полуширина, нм	74,9	0,54	2,03
Центр, нм	503,1	1,95	1,19
Высота, усл.ед.	19133,0	39,15	6,56
Абсцисса центра масс, нм	515,5	0,32	0,18

При этом появление возможных искажений спектров, связанных с особенностями прибора, не является критичным для сравнительного анализа спектров, выполненных на этом же приборе, при условии что величина этих искажений не изменяется. Однако для устранения этого негативного момента была проведена дальнейшая доработка кюветы конструкции № 3 путем матирования металлической поверхности анодным окислением. Это позволило практически полностью исключить влияние зеркального отражения на исследуемые эмиссионные спектры.

Представленная методика измерения эмиссионных спектров порошков органических люминофоров была зарегистрирована и аттестована в РХТУ им. Д.И.Менделеева под № МВИ-006-2014 от 07.03.2014 г. На разработанную методику анализа органических электролюминесцентных материалов методом оптической люминесцентной микроскопии (LS) и конструкцию используемой кюветы был получен патент РФ № 154433 от 28.10 2014 г.

2.3 Выводы по второму разделу

1. Проведен анализ существующих методов исследования качества органических электролюминесцентных материалов и определены основные критерии оценки содержания примесей органического и неорганического происхождения в химических соединениях, используемых для производства ОСИД. Сделан вывод о необходимости разработки комплекса аналитических методик для оценки качества электролюминесцентных материалов.
2. Предложена и апробирована методика определения неорганических примесей в органических и координационных соединениях, используемых в ОСИД-технологии, методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS).
3. Разработан метод определения нелюминесцирующих примесей органического и неорганического происхождения с помощью оптической люминесцентной микроскопии (OLM). Проведены испытания метода с целью определения нижнего предела регистрируемого содержания примесей в исследуемом образце. На разработанный метод анализа получен патент РФ 2544047 от 07.10.2013 г. .
4. Предложена и изготовлена кювета оригинальной конструкции, позволяющая регистрировать спектры люминесценции порошков органических электролюминесцентных материалов с высокой воспроизводимостью. На конструкцию кюветы и метод измерения получен патент РФ № 154433 от 28.10 2014 г.
5. Разработанные методики аналитического контроля количественного состава примесей и спектральных характеристик порошков органических электролюминесцентных материалов вошли в состав комплекса обязательных анализов по оценке качества конечной продукции на существующих производствах исходных компонентов для ОСИД.

3 ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ I-III ГРУППЫ

3.1. Синтез и свойства координационных соединений щелочных металлов с органическими лигандами

Перспективность использования органических компонентов для создания устройств индикации, отображения информации и освещения определяются высокими техническими характеристиками изделий на их основе [1-3]. В настоящее время среди координационных соединений щелочных металлов только комплексы лития с органическими лигандами имеют заметное практическое значение для ОСИД-технологии [1-15, 19-22]. Так 8-оксихинолят лития (Liq) является электролюминесцентным материалом синего цвета свечения (рис.1.5) и может быть использован для получения флуоресцентных эмиссионных слоев в монохромных или полноцветных ОСИД-устройствах. Кроме того это соединение широко применяется в ОСИД-технологии в качестве материала для формирования электронного проводящего и матричного слоев [1-10]. При этом эффективность работы ОСИД-структуры может увеличиться в несколько раз [1-3]. Кроме 8-оксихинолята лития в ОСИД-технологии используются координационные соединения лития с другими производными 8-оксихинолина. К ним относятся, например, 8-оксихинальдинат лития и 10-оксибензохинолят лития (рисунок 1.5).

Одной из основных особенностей координационных соединений металлов I-III группы является возможность их модификации (в рамках рассматриваемой структуры) за счет введения различных заместителей в молекулу органического лиганда. В этом случае можно обнаружить

зависимость «структура-свойство» и определить факторы, влияющие на процесс светоизлучения. Для решения этой задачи были синтезированы координационные соединения лития с 8-оксихинолином и некоторыми его производными по разработанной методике.

Синтез координационных соединений щелочных металлов в отличие от элементов других групп может быть осуществлен по наиболее простому пути из соответствующих гидроксидов:



где M=Li, Na, K, Ru и Cs.

Дело в том, что гидроксиды щелочных металлов хорошо растворяются в воде и низших спиртах, поэтому при их использовании в качестве исходного реагента легко обеспечиваются гомогенные условия синтеза соответствующих комплексов. Для протекания реакции нет необходимости применения дополнительного основания для связывания кислоты, выделяющейся в ходе реакции (при использовании солей щелочных металлов), т.к. исходный реагент сам является сильным основанием. Кроме целевого продукта в этом случае образуется только вода, которая не может быть активным загрязнителем конечного соединения. В ходе синтеза не образуется побочных продуктов. В результате все регистрируемые примеси приносятся с исходными реагентами. В этом случае первостепенным условием получения качественного целевого продукта является использование максимально чистых исходных реагентов и реакционных сред. В первую очередь это относится к 8-оксихинолину и его производным, т.к. при длительном хранении эти соединения способны деградировать под действием факторов окружающей среды и терять кондиционные свойства. Кроме того продукция различных производителей может существенно отличаться по качеству.

8-Оксихинолин и его производные являются одними из самых известных органических комплексообразователей. Эти соединения успешно используются в аналитической химии для количественного определения многих металлов [100]. В ходе решения поставленной задачи использовали разработанный набор методов анализа, достоверно определяющих показатели чистоты получаемого материала. Как уже отмечалось, традиционным методом оценки химической чистоты органических соединений различных классов является высокоэффективная жидкостная хроматография (HPLC). Для определения показателей чистоты различных образцов 8-оксихинолина по неорганическим примесям совместно с HPLC-анализом использовали методику определения неорганических примесей при помощи масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Кроме того качество продуктов оценивалось по данным оптической микроскопии с помощью стереоскопического оптического микроскопа Stereo Discovery V.12 («Carl Zeiss», Германия) и по физико-химическим константам образцов испытываемых материалов.

В качестве исходного материала был взят 8-оксихинолин квалификации «Ч», изготовленный по ГОСТ 5847-62.

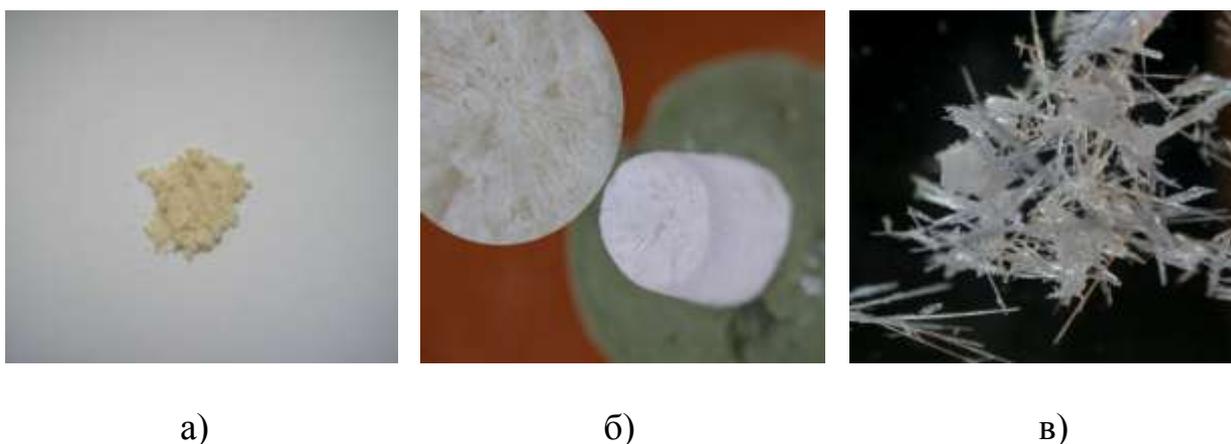


Рис. 3.1. 8-Оксихинолин, очищенный методами перекристаллизации (а), зонной плавки (б) и сублимации (в).

На первом этапе работы для очистки 8-оксихинолина мы использовали метод перекристаллизации из органического растворителя. В качестве растворителя применяли этиловый и изопропиловый спирт, толуол, четыреххлористый углерод. Следует отметить, что существенных изменений в качестве продукта до и после очистки не происходило. Очищенный перекристаллизацией 8-оксихинолин представлял собою кристаллическое вещество серого или кремового цвета (рисунок 3.1а) с содержанием основного вещества около 99,0 % масс. (таблица 3.1) и температурой плавления $t_{пл.}=71,5-72,5^{\circ}\text{C}$.

Для очистки 8-оксихинолина зонной плавкой использовали специальную лабораторную установку. Исследуемый образец материала помещали в ампулу, которая перемещалась со скоростью 1 мм/мин относительно разогретой до 85 °С кольцевой зоны нагрева. Направление движения зоны - сверху вниз. Проведенный хроматографический и масс-спектрометрический анализ очищенного методом зонной плавки образца 8-оксихинолина показал, что чистота препарата составляет не более 99,0 % масс. При увеличении изображения на образце отчетливо просматривались включения примесных продуктов (рисунок 3.1б). Определенное значение температуры плавления очищенного продукта составило $t_{пл.}=72,5-73,0^{\circ}\text{C}$.

Для проведения очистки 8-оксихинолина методом сублимации использовали стеклянную лабораторную установку, работающую под атмосферным давлением или небольшим разрежением (рисунок 3.2). Сублиматор был снабжен внешним электронагревателем и водоохлаждаемым пальцевым холодильником, который являлся поверхностью зоны осаждения очищенного продукта. Полученный данным методом очищенный материал представлял собою игольчатые кристаллы белого цвета с $t_{пл.}=74,5-75,0^{\circ}\text{C}$. Сопоставление дифрактограмм очищенного

8-оксихинолина со справочными данными показало, что все характерные рефлексы совпадают по межплоскостным расстояниям, но имеют незначительные различия в относительных интенсивностях полос (рисунок 3.3).

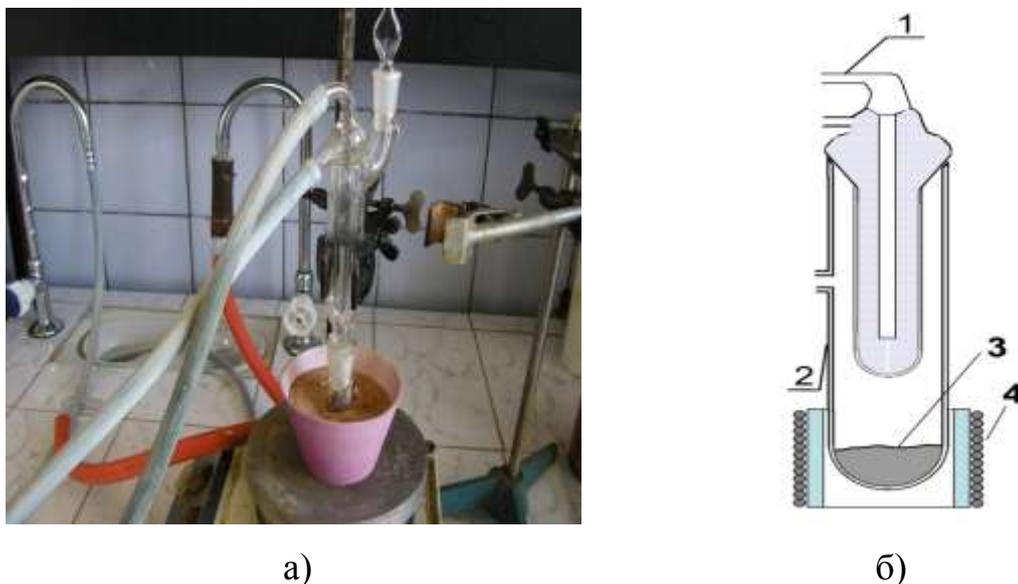


Рис. 3.2. Общий вид (а) и составные части пересублимационной установки с пальцевым холодильником (б): 1 - ввод охлаждающей воды, 2 – вакуумируемая емкость, 3 – исходный препарат, 4 – печь нагрева.

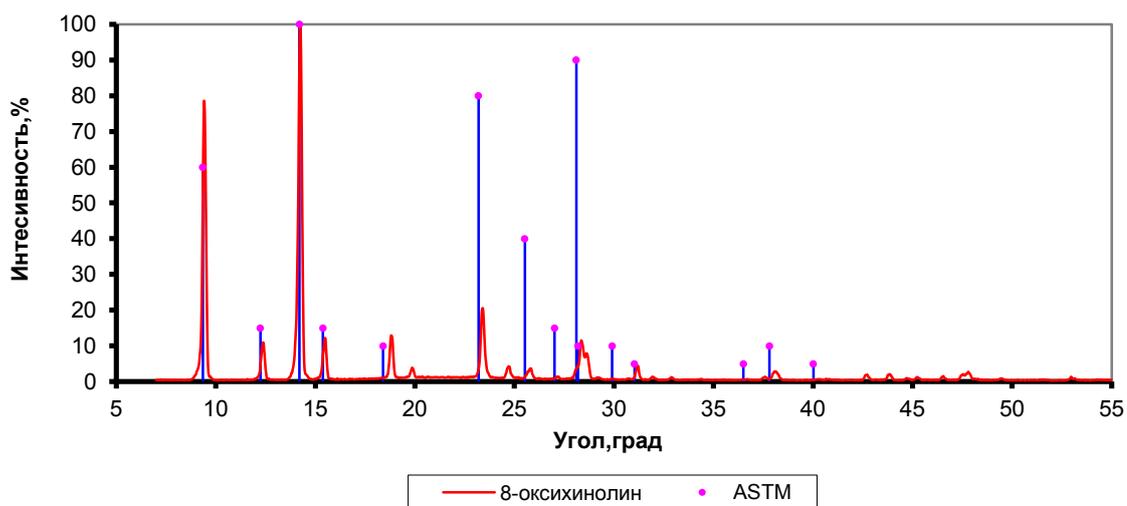


Рис. 3.3. Дифрактограммы 8-оксихинолина после сублимационной очистки и контрольного образца 8-оксихинолина из базы данных PCPDFWIN [229].

Анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой показал, что содержание основного вещества в очищенном образце составляет 99,9987 % масс. При этом основными примесями являлись соединения щелочных и щелочноземельных металлов, а также кремний. По данным хроматографического (HPLC) анализа (таблице 3.1) содержание органических примесей в очищенном продукте составило около 0,02 % масс.

Таблица 3.1.

Результаты анализов образцов 8-оксихинолина, очищенных различными методами.

№ п/п	Наименование соединения	Чистота материала, % масс.	
		(HPLC)	(ICP-MS)
1	8-оксихинолин исходный ($t_{пл.}=70,0-72,0^{\circ}\text{C}$)	98,20	98,5121
2	8-оксихинолин после перекристаллизации из толуола ($t_{пл.}=71,5-72,5^{\circ}\text{C}$)	99,00	99,1755
3	8-оксихинолин после зонной плавки ($t_{пл.}=72,5-73,0^{\circ}\text{C}$)	98,80	99,0882
4	8-оксихинолин после очистки сублимацией ($t_{пл.}=74,5-75,0^{\circ}\text{C}$)	99,98	99,9987

С учетом опыта, полученного при очистке 8-оксихинолина, для очистки 8-оксихинальдина и 5,7-дихлор-8-оксихинолина был использован только сублимационный метод. Аналитический контроль качества очищенных образцов (ICP-MS) показал, что содержание основного вещества в них также превышало 99,99 % масс.

По результатам проведенных исследований сублимационный метод очистки 8-оксихинолина и его производных был рекомендован для

практического использования в технологии органических электролюминесцентных материалов при получении координационных соединений различных металлов. Достигнутые высокие показатели чистоты позволили использовать 8-оксихинолин и его производные в качестве исходного реагента для синтеза 8-оксихинолята-; 8-оксихинальдината- и 5,7-дихлор-8-оксихинолята лития. Для этого 8-оксихинолин или его производное вводили в реакцию с гидроксидом лития в среде изопропилового или этилового спирта при температуре 40-50 °С.

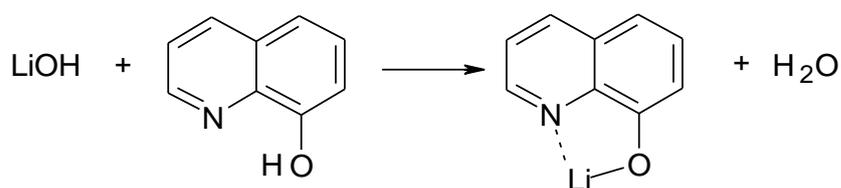


Рис. 3.4. Реакция синтеза 8-оксихинолята лития из гидроксида металла.

Полученный продукт отфильтровывали, промывали изопропиловым спиртом, н-гексаном, перекристаллизовывали из этилового спирта и сушили в вакуумном сушильном шкафу. Технологический выход координационного соединения в зависимости от строения лиганда составил 68,4-76,5 %.

Для получения высокочистых материалов синтезированный препарат подвергали ступенчатой сублимационной очистке в вакууме и затем анализировали на наличие имеющихся примесей методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и люминесцентной оптической микроскопии. В ходе проведенных анализов было показано, что содержание основного вещества в образцах 8-оксихинолята лития составило 99,9974 % масс. Поскольку в порошке синтезированного продукта кроме неорганических примесей могут быть органические примеси в виде исходного 8-оксихинолина, то методом люминесцентной микроскопии была определена фазовая чистота синтезированного 8-оксихинолята лития. По данным анализа содержание основного вещества составило 99,9805 %. При

возбуждении УФ-светом кристаллы продукта показали интенсивную люминесценцию в синей области спектра, что хорошо видно на приведенных микрофотографиях (рисунок 3.5).

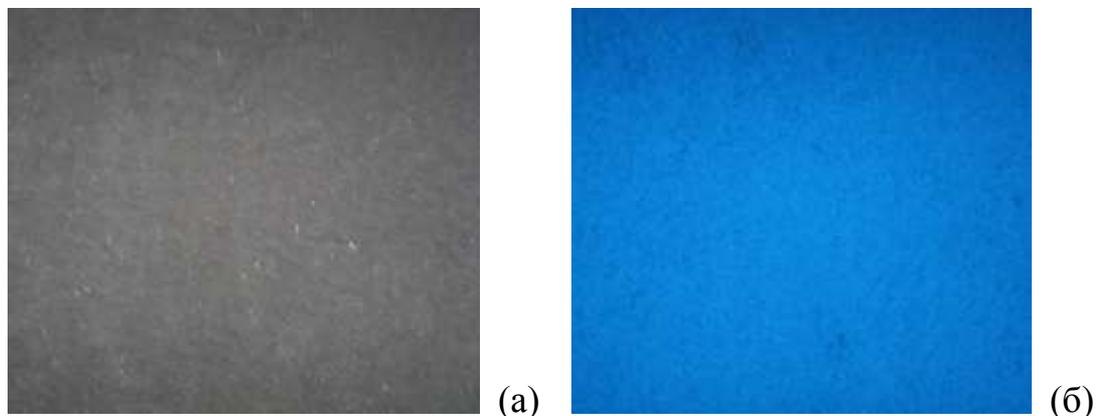


Рис. 3.5. Микрофотографии порошка (x20) 8-оксихинолята лития в отраженном свете (а) и при УФ-облучении с длиной волны 365 нм (б).

При изучении спектральных свойств порошка 8-оксихинолята лития нами были зарегистрированы его спектры фотолюминесценции. Полученные результаты представлены на рисунке 3.6.

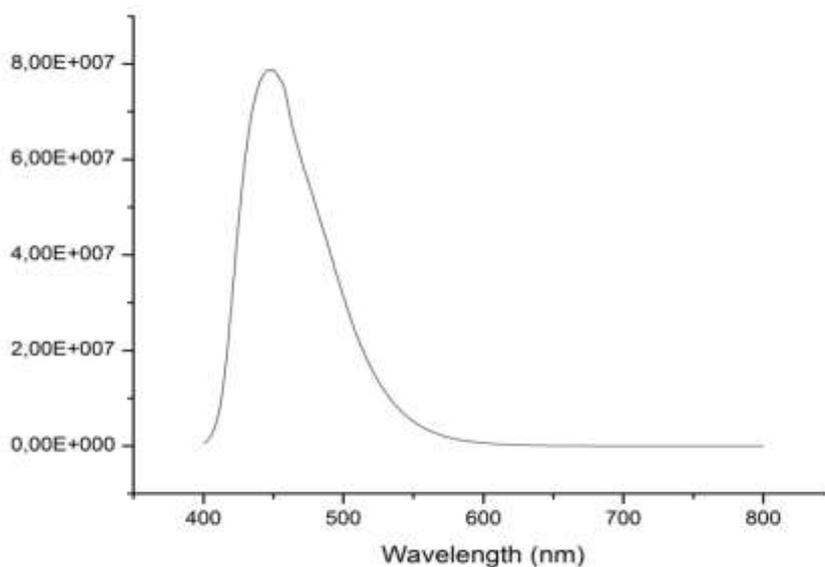


Рис. 3.6. Спектр фотолюминесценции порошка 8-оксихинолята лития.

Анализ спектров показывает, что синтезированный продукт обладает интенсивной фотолюминесценцией с максимумом при $\lambda_{\max} = 449$ нм. В результате обработки спектральных данных были рассчитаны показатели координат цветности для 8-оксихинолята лития. Они соответствуют значениям CIE: $x = 0,1474$; $y = 0,1084$. Полученные результаты представлены на рисунке 3.11.

Для подтверждения состава синтезированного образца порошка 8-оксихинолята лития был проведен элементный термический анализ, в ходе которого было рассчитано содержание элементов: C = 71,54 %; H = 4,01 %; N = 9,27 %; и экспериментально получено: C = 71,51 %; H = 4,03 %; N = 9,24 %. Хорошее соответствие расчетных и экспериментальных величин свидетельствует о достоверности полученных результатов при синтезе 8-оксихинолята лития.

Одновременно методом люминесцентной микроскопии была определена фазовая чистота синтезированного 8-оксихинальдината лития, которая составила 99,9755 %.

При использовании 8-оксихинальдина по разработанной методике был получен 8-оксихинальдинат лития с выходом 71,7 %.

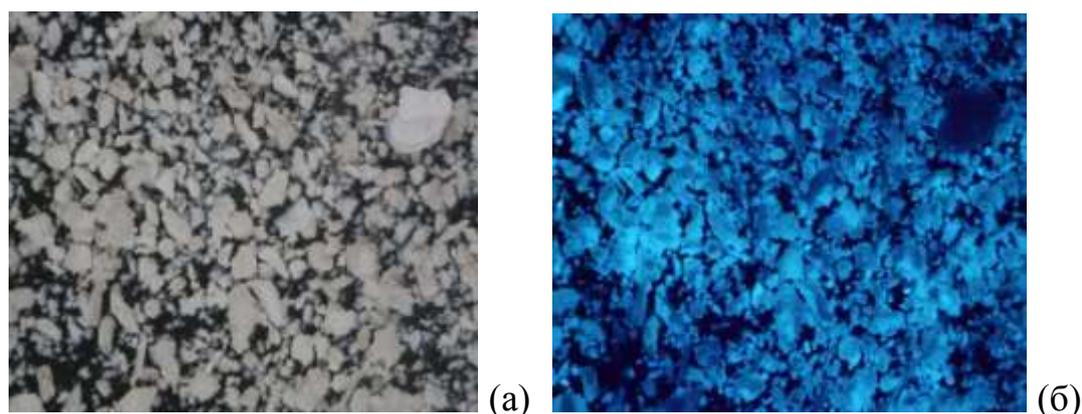


Рис. 3.7. Микрофотографии (x30) порошка 8-оксихинальдината лития в отраженном свете (а) и при УФ-облучении с длиной волны 365 нм (б).

При возбуждении УФ-светом кристаллы продукта показали

интенсивную люминесценцию в синей области спектра, что хорошо видно на приведенных микрофотографиях (рисунок 3.7). В процессе изучения спектральных свойств синтезированного соединения были зарегистрированы спектры фотолюминесценции порошка 8-оксихинальдината лития (рисунок 3.8) с максимумом при $\lambda_{\max} = 450$ нм.

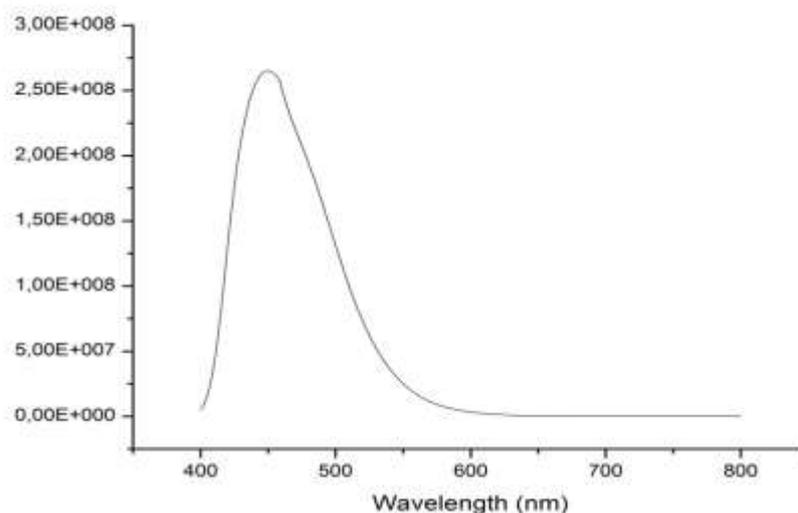


Рис. 3.8. Спектр фотолюминесценции порошка 8-оксихинальдината лития.

В результате обработки спектральных данных были рассчитаны показатели координат цветности для 8-оксихинальдината лития. Они соответствуют значениям CIE: $x = 0,1487$; $y = 0,1281$. Полученные результаты показаны на рисунке 3.11.

Состав и строение синтезированного образца 8-оксихинальдината лития подтверждается отмеченным совпадением расчетных и экспериментальных величин содержания основных элементов: рассчитано % C = 72,73; % H = 4,89; % N = 8,48; получено % C = 72,70; % H = 4,83; % N = 8,42.

Для оценки влияния электроноакцепторных заместителей в лиганде на свойства эмиссионного материала по разработанной методике с выходом 68,4 % был синтезирован 5,7-дихлор-8-оксихинолят лития. После проведенной сублимационной очистки общий технологический выход уменьшился до 24,0 % от теории. Полученный продукт при освещении УФ-светом также

люминесцировал в синей области спектра (рисунок 3.9), однако его эмиссия была несколько меньше, чем у образцов с электронодонорными заместителями.

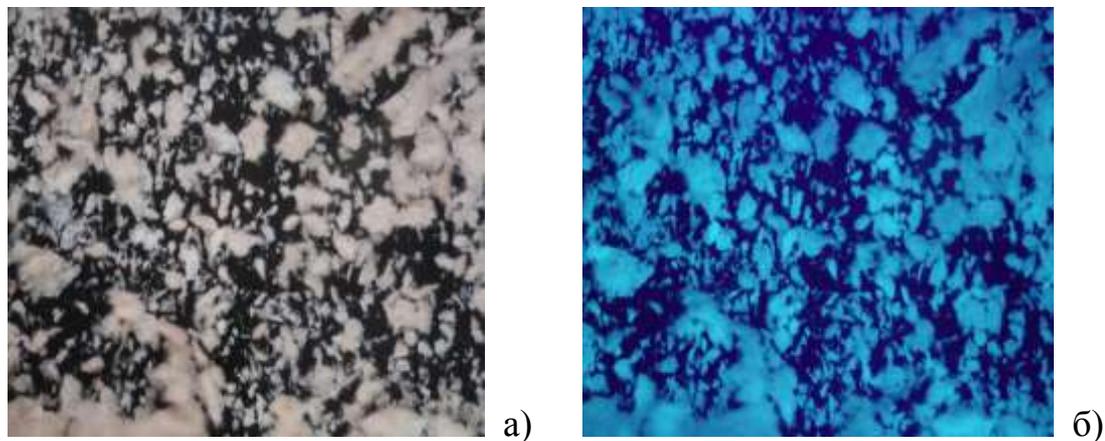


Рис. 3.9. Микрофотографии (x30) порошка 5,7-дихлор-8-оксихинолята лития в отраженном свете (а) и при УФ-облучении с длиной волны 365 нм (б).

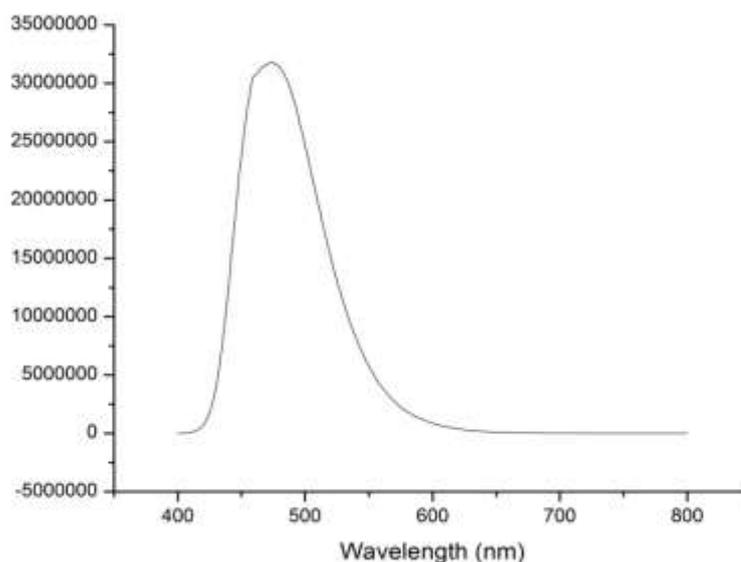


Рис. 3.10. Спектр люминесценции порошка 5,7-дихлор-8-оксихинолята лития.

Максимум полосы люминесценции соответствовал $\lambda_{\max} = 475$ нм, а вычисленные по спектральным данным координаты цветности CIE составили: $x = 0,1470$; $y = 0,2295$.

Несмотря на одинаковую процедуру очистки, результаты определения

содержания основного вещества в образце 5,7-дихлор-8-оксихинолята лития оказались несколько ниже, чем у других синтезированных координационных соединений лития (таблица 3.2). Причем основную часть примесей составляли неорганические соединения.

Таблица 3.2.

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

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

Анализ эмиссионных спектров показал, что при переходе от 8-оксихинолята лития к 8-оксихинальдинату положение максимума эмиссионной полосы практически не изменяется (449 нм и 450 нм соответственно), а интенсивность люминесценции возрастает в 3,5 раза. При введении в молекулу 8-оксихинолина двух атомов хлора приводит к существенному сдвигу эмиссионной полосы у 5,7-дихлор-8-оксихинолята лития в длинноволновую область (475 нм) и уменьшению интенсивности люминесценции в 10 раз. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными по влиянию заместителей в 8-оксихинолиновом лиганде на люминесцентные свойства три-(8-оксихинолята) алюминия [51]. Этот факт свидетельствует об идентичности механизмов светоизлучения рассматриваемых соединений. Следует отметить, что синтезированные

люминофоры имели высокие показатели чистоты, подтвержденные результатами анализа их порошков методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и оптической люминесцентной микроскопии.

С использованием гидроксидов других щелочных металлов был синтезирован полный ряд их возможных координационных соединений с 8-оксихинолином (8-оксихиноляты натрия, калия, рубидия и цезия). Для этого использовали разработанную для получения 8-оксихинолята лития методику. Следует отметить, что для 8-оксихинолятов калия, рубидия и цезия использование их гидроксидов в качестве исходного реагента стало единственным способом получения, т.к. синтезировать эти координационные соединения необходимого качества из хлоридов и нитратов не удалось (таблица 3.3).

Таблица 3.3.

Результаты синтеза и свойства 8-оксихинолятов щелочных металлов.

№ п/п	Наименование соединения	Выход, %	Полоса эмиссии $\lambda_{\max, \text{нм}}$	Чистота материала, % масс.	
				(OLM)	(ICP-MS)
1	8-оксихинолят лития	76,5	449,0	99,9805	99,9974
2	8-оксихинолят натрия	34,3	468,0	99,9914	99,9990
3	8-оксихинолят калия	85,2	469,0	99,9529	99,9657
4	8-оксихинолят рубидия	26,3	469,0	99,9513	99,9663
5	8-оксихинолят цезия	35,1	509,0	99,9812	99,9974
6	8-меркаптохинолят натрия	24,2	487,0	99,3271	99,5657

При синтезе 8-оксихинолятов рубидия и цезия в качестве реакционной среды использовали абсолютный изопропиловый спирт, т.к. в водно-спиртовой среде наблюдалось образование гидратированных продуктов желтого цвета с люминесценцией в зеленой области спектра.

На рисунке 3.11 приведены рассчитанные по спектральным данным координаты цветности для синтезированных координационных соединений лития и 8-оксихинолятов других щелочных металлов.

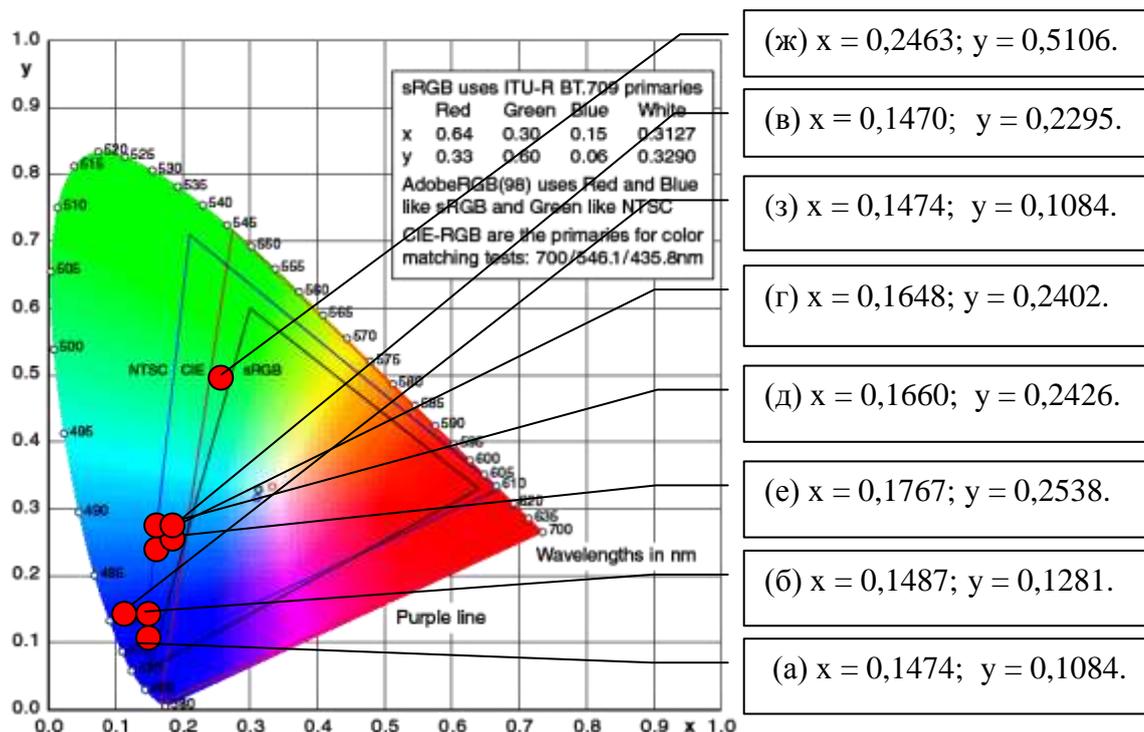


Рис. 3.11. Координаты цветности фотолюминесценции для порошков 8-оксихинолята лития (а); 8-оксихинальдината лития (б); 5,7-дихлор-8-оксихинолята лития (в); 8-оксихинолята натрия (г); 8-оксихинолята калия (д); 8-оксихинолята рубидия (е); 8-оксихинолята цезия (ж); 8-меркаптохинолята натрия (з).

Замена атома кислорода в 8-оксихинолине на серу при синтезе 8-меркаптохинолята натрия привело к резкому уменьшению технологического выхода целевого продукта и интенсивности люминесценции, сопровождающиеся уширением и сдвигом эмиссионной полосы в

длинноволновую область $\lambda_{\max} = 487$ нм (рисунок 3.12). При этом провести сублимационную очистку синтезированного продукта не удалось из-за сильного разложения соединения при термическом нагреве. Поэтому удаление примесей осуществляли трехкратной промывкой осадка 8-меркаптохинолята натрия изопропиловым спиртом и гексаном.

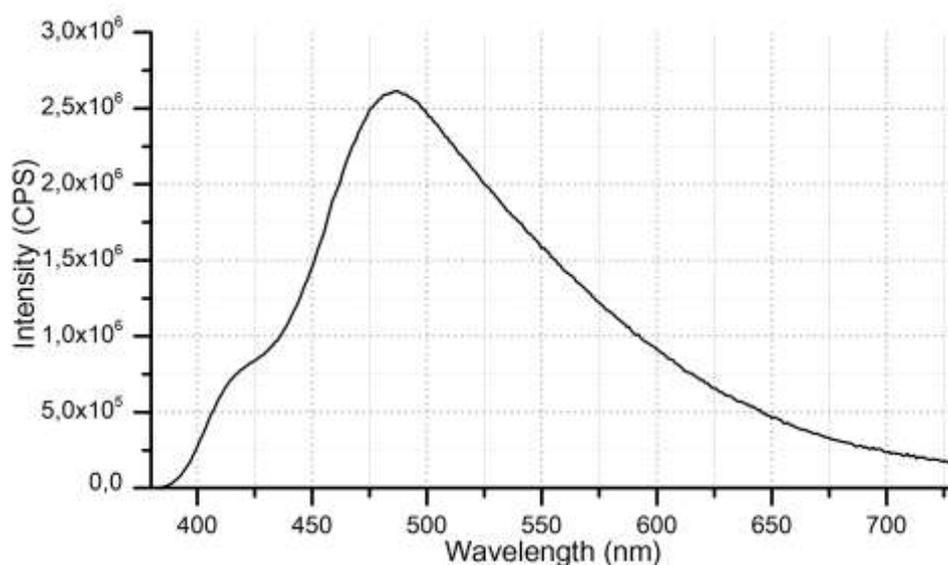


Рис. 3.12. Спектр люминесценции порошка 8-меркаптохинолята натрия (длина волны возбуждения 365 нм).

Для определения электролюминесцентных характеристик синтезированного 8-оксихинолята лития (LiQ) методом вакуумного термического испарения была изготовлена многослойная тестовая структура состава ИТО/TPD/(C-1)/LiF/Ag:Mg с использованием синтезированного электролюминофора в качестве материала эмиссионного слоя и проведены ее испытания [5]. Светотехнические характеристики исследуемой структуры определяли с помощью цветоанализатора Konica Minolta CA-310. Для нормального функционирования устройства использовались вспомогательные дырочно-проводящий (TPD) и электроно-инжекционный (LiF) слои. Формирование структуры производилось на стеклянной подложке, для обеспечения ее работоспособности осуществлялась защита от негативного воздействия паров воды и кислорода, содержащихся в воздухе

путем герметизации.. При напряжении питания 5,0-5,2 В яркость свечения электролюминесцентных ОСИД-структур составила 518,8-520,0 кд/м² (таблица 3.4). Рассчитанные по спектральным данным координаты цветности электролюминесценции тестовых структур соответствуют данным по фотолюминесценции порошков 8-оксихинолята лития, представленным на рисунке 3.11.



Рис. 3.13. Электролюминесценция тестовой ОСИД-структуры на основе 8-оксихинолята лития.

Таблица 3.4.

Светотехнические характеристики исследованных ОСИД-структур на основе 8-оксихинолята лития.

№	Рабочее напряжение, В	Яркость, кд/м ² (координаты цветности, CIE)	
		1	5,1 (структура 1)
2	5,1 (структура 1)	520,0	(x=0,1605;y= 0,1431)
3	9,0 (структура 2)	1600	(x=0,1381;y=0,1522)
4	12,0 (структура 2)	8200	(x=0,1363;y=0,1812)

Другая тестовая структура состава: ITO/MoO₃/TPD/(C-1)/CBP/LiF/Al показала на испытаниях более высокие свето-технические характеристики

(таблица 3.4). Яркость свечения составила 1600 кд/м² при напряжении питания 9,0 В и 8200 кд/м² при напряжении питания 12,0 В (рисунок 3.13).

Проведенные испытания показали возможность применения синтезированных координационных соединений лития для изготовления ОСИД-структур методом вакуумного термического испарения (напыления).

3.2 Получение координационных соединений цинка с органическими лигандами и их использования в ОСИД-технологии

Среди координационных соединений цинка с органическими лигандами было обнаружено значительное количество соединений, обладающих электролюминесцентными свойствами [1-15]. Интерес к синтезу и изучению свойств этих люминофоров объясняется высокой интенсивностью их свечения в видимой области спектра, химической и термической стабильностью, а также ценовой доступностью. Различные координационные соединения цинка успешно используются в органической электронике в качестве электролюминесцентных материалов для формирования эмиссионных слоев в органических светоизлучающих диодах (ОСИД) [1-15,26]. Среди этих соединений наиболее известны (рисунок 1.6) комплексы цинка с 8-оксихинолином (**C-5**); 8-оксихинальдином (**C-6**); 2-(2-гидроксифенил)бензоксазолом (**C-7**) и 2-(2-гидроксифенил)бензотиазолом (**C-8**). В электролюминесцентных структурах различной топологии цвет эмиссии этих электролюминесцентных материалов соответствует синезеленой и зеленой областям спектра. Кроме того, бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолят) цинка $\{Zn[BTZ]_2\}$, благодаря своим свойствам, используется в ОСИД-технологии также в качестве электроно-транспортного и матричного материалов [1-15].

В ходе проведенных исследований были изучены различные способы синтеза и очистки бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята)- и бис-(2-(2-гидроксифенил)бензоксазолята) цинка с целью дальнейшего использования

полученных электролюминесцентных материалов в ОСИД-технологии. Основными критериями оценки были высокий технологический выход целевого продукта и его качество, которое должно удовлетворять требованиям электронной промышленности.

Разработанная для синтеза 8-оксихинолятов щелочных металлов методика, основанная на использовании гидроксидов в качестве исходного реагента, не подходит для получения координационных соединений цинка из-за недостаточной растворимости гидроксида цинка в водных и спиртовых средах. Поэтому синтез большинства координационных соединений цинка основан на реакции взаимодействия его солей с лигандами в специально подобранной среде [26,30-37]. Для связывания выделяющейся кислоты реакцию часто проводят в присутствии органических или неорганических оснований, роль которых может играть молекула органического лиганда.

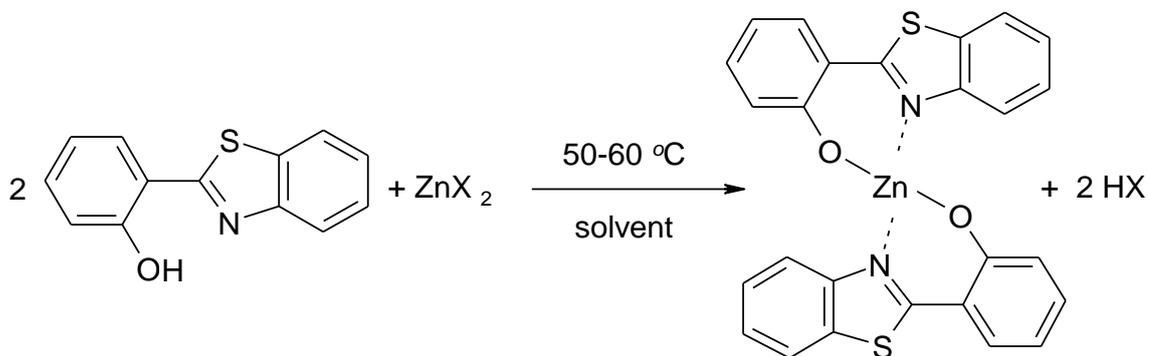


Рис. 3.14. Схема синтеза бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята) цинка $\{Zn[BTZ]_2\}$, где $X = Cl^-, NO_3^-, CH_3COO^-$.

На основании литературных данных получение бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята) цинка осуществляли путем взаимодействия 2-(2-гидроксифенил)бензотиазола с водными растворами различных солей цинка с в спиртовой среде (рисунок 3.14). Синтез проводили в подогреваемой четырехгорлой стеклянной колбе, снабженной перемешивающим устройством, обратным холодильником, капельной

воронкой и термометром. При температуре 50-60 °С и энергичном перемешивании к заранее приготовленному раствору лиганда добавляли раствор соли металла. Выделение осадка целевого продукта проводили методом вакуумного фильтрования. Синтезированный бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазол) цинка (II) промывали на фильтре, сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 40-50 °С, определяли технологический выход и анализировали. В качестве исходных реагентов для синтеза были использованы хлорид, нитрат и ацетат цинка; 2-(2-гидроксифенил)бензотиазол (BTZ), а также этанол или метанол в качестве реакционной среды. Полученные результаты синтезов представлены в таблице 3.5.

Применение сульфата и других солей цинка оказалось нецелесообразным в виду их низкой растворимости в водно-спиртовой реакционной среде (таблица 3.5). Наиболее подходящей средой для проведения рассматриваемой реакции оказались этиловый и метиловый спирты. Эти растворители хорошо растворяют исходный 2-(2-гидроксифенил)бензотиазол и в любых пропорциях смешиваются с водой. Этот момент очень важен на начальной стадии процесса, когда соответствующая соль цинка вводится в реакцию в виде водного раствора. Неправильно подобранная среда способствует быстрому высаживанию соли металла и органического лиганда из раствора вместе с осадком целевого продукта. В результате не только падает выход координационного соединения, а также происходит существенное его загрязнение исходными реагентами. Поэтому применение других органических растворителей (пропилового и изопропилового спирта, этилацетата, ацетона, ацетонитрила, ароматических и алифатических углеводородов) в качестве реакционной среды было признано невозможным из-за низкой растворимости в них исходных продуктов и неомогенных условий ведения реакции.

Для количественного определения содержания примесей в образцах порошков исследуемого координационного соединения был использован метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Исследование спектров люминесценции образцов бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята) цинка, полученных различными методами, проводили на спектрофлуориметре Flurolog 3 PL22 по разработанной методике.

Таблица 3.5.

Результаты синтеза и анализа образцов бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята) цинка.

№ опыта	Способ получения	Выход, %	Содержание вещества (ICP-MS), %
1	Реакция хлорида цинка с BTZ в этаноле	52,2	99,9512
2	Реакция хлорида цинка с BTZ в метаноле	56,5	99,9617
3	Реакция нитрата цинка с BTZ Т в этаноле	42,8	99,9144
4	Реакция нитрата цинка с BTZ в метаноле	45,7	99,9221
5	Реакция ацетата цинка с BTZ в этаноле	67,3	99,9511
6	Реакция ацетата цинка с BTZ в метаноле	72,7	99,9621
7	Реакция ацетата цинка с BOZ в метаноле	67,8	99,9564

Примечание: BTZ – 2-(2-гидроксифенил)бензотиазол; BOZ – 2-(2-гидроксифенил)бензоксазол.

Проведенный анализ экспериментальных данных показал, что по

величине технологического выхода и качеству конечного продукта наиболее перспективным является использование ацетата цинка с метиловым спиртом и хлорида цинка с метиловым или этиловым спиртом. Однако переход от метилового к этиловому спирту приводит к некоторому уменьшению выхода продукта, увеличению удельного расхода органического растворителя и снижению производительности реакционного оборудования из-за уменьшения рабочих концентраций реагентов.

Для использования в ОСИД-технологии синтезированный бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолят) цинка (**С-8**) должен иметь содержание основного вещества выше 99,90 % масс. Очистка полученных образцов целевого продукта проводилась ступенчато и включала ряд технологических операций. Выделенный из реакционной массы продукт после фильтрования промывали на фильтре изопропиловым спиртом и дистиллированной водой. Затем осадок люминофора перекристаллизовывали из метилового спирта, фильтровали, промывали на фильтре дистиллированной водой и сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 40-50 °С и остаточном давлении 30-40 мм.рт.ст.

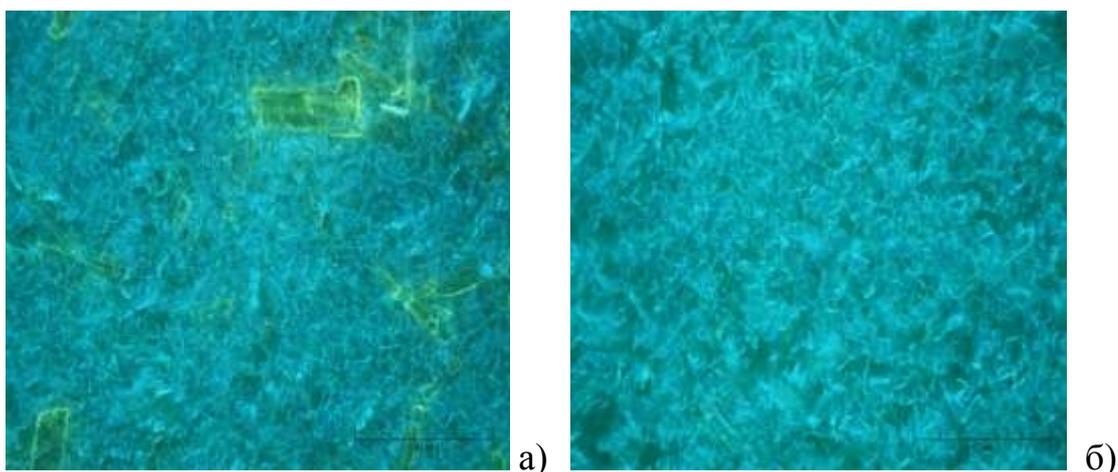


Рис.3.15. Микрофотографии (x50) порошка технического (а) и очищенного (б) бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята) цинка при облучении УФ-светом (365 нм).

После сушки синтезированный люминофор взвешивали, рассчитывали

технологический выход и анализировали на содержание примесей. К сожалению в этом случае невозможно было использовать метод оптической люминесцентной микроскопии, т.к. исходный 2-(2-гидроксифенил)бензотиазол при облучении УФ-светом люминесцирует в близкой с целевым продуктом области и его обнаружение в поле зрения оптического микроскопа становится невозможным (рисунок 3.15). Поэтому для определения содержания и состава примесей в синтезированном бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазоляте) цинка использовали только метод масс-спектрометрии (ICP-MS). Согласно результатам анализа очищенный перекристаллизацией продукт, полученный из ацетата цинка в среде метилового спирта с технологическим выходом 72,7 %, содержал не менее 99,9621 % масс. основного вещества. Этот показатель полностью соответствует требованиям, предъявляемым электронной промышленностью к ОСИД-материалам.

По разработанной методике кроме бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята) цинка был синтезирован с технологическим выходом 67,8 % его «кислородный» аналог.

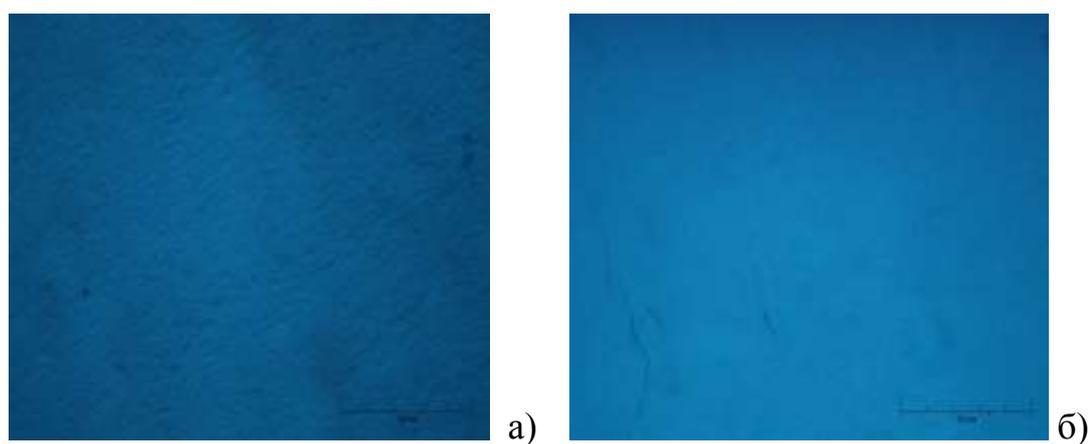


Рис. 3.16. Микрофотографии (x30) порошка технического (а) и очищенного (б) бис-(2-(2-гидроксифенил)бензоксазолята) цинка при облучении УФ-светом (365 нм).

Полученный порошок бис-(2-(2-гидроксифенил)бензоксазолята) цинка

{Zn(BOZ)₂} при облучении УФ-светом проявил люминесценцию в синей области спектра (рисунок 3.16). При изучении эмиссионных спектров синтезированных материалов было отмечено наличие максимумов с $\lambda_{\text{max}}=458$ нм в синей {Zn(BOZ)₂} и $\lambda_{\text{max}}=475$ нм сине-зеленой {Zn(BTZ)₂} областях спектра (рисунок 3.17 а и б).

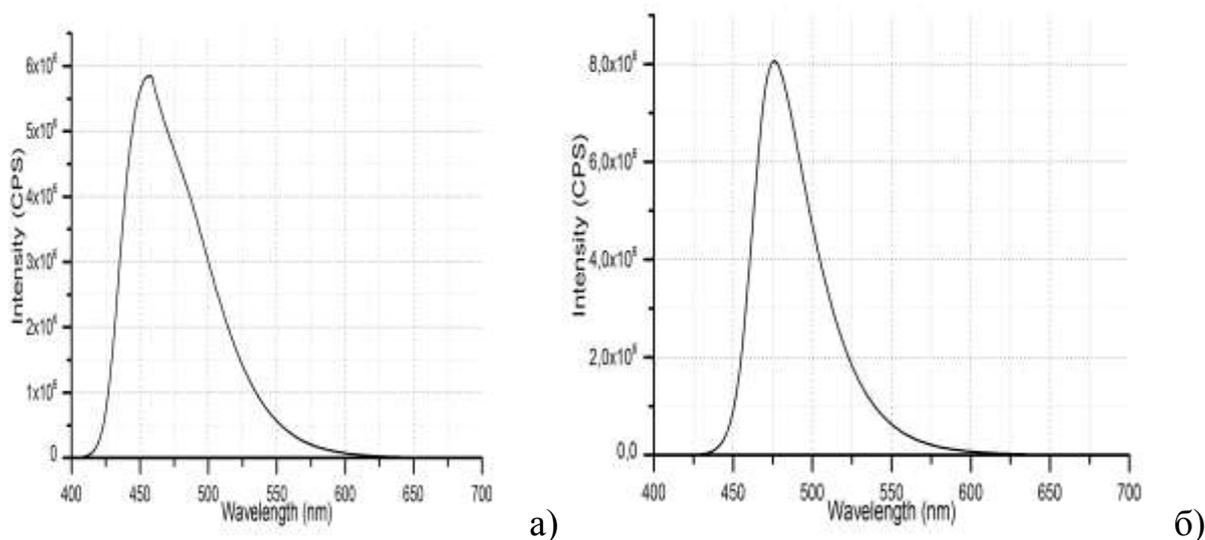


Рис.3.17. Спектр фотолюминесценции перекристаллизованных порошков бис-(2-(2-гидроксифенил)бензоксазолята) цинка (а) и бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята) цинка (б).

Рассчитанные по результатам спектральных исследований координаты цветности (CIE) для бис-(2-(2-гидроксифенил)бензоксазолята)- и бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята) цинка составили: $x=0,1086$; $y=0,1982$; и $x=0,1226$; $y=0,2548$ соответственно. Полученные результаты представлены на рисунке 3.18. По результатам анализа (ICP-MS) содержание основного вещества в порошке бис-(2-(2-гидроксифенил)бензоксазолята) цинка после проведенной очистки составило 99,9564 % масс. Анализ количественного содержания примесей в синтезированных комплексах цинка показал их пригодность для использования в производстве ОСИД-структур.

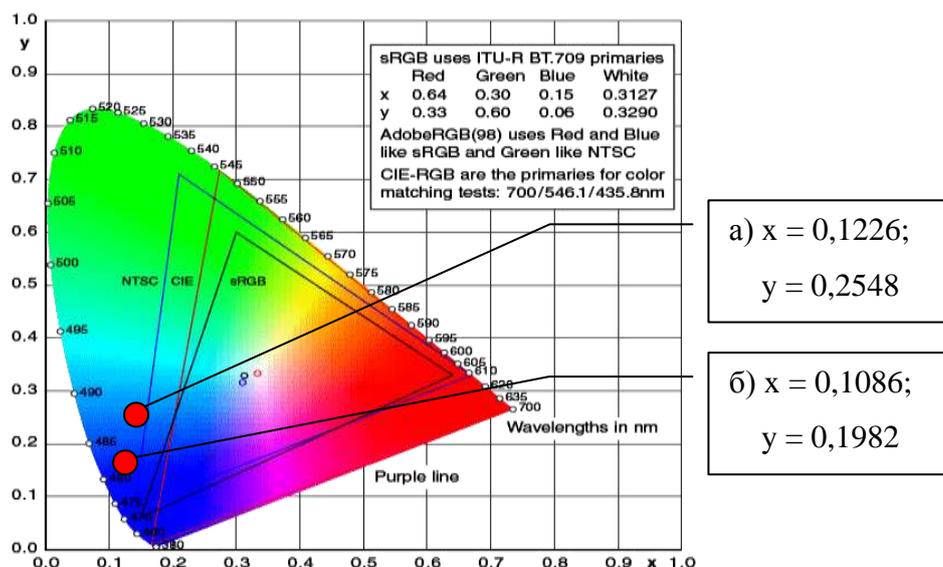


Рис.3.18. Координаты цветности порошков бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята)- (а) и бис-(2-(2-гидроксифенил)бензоксазолята) цинка (б).

Для подтверждения этой возможности была изготовлена методом вакуумного термического испарения (напыления) на установке УВН-71М тестовая ОСИД-структура следующей топологии: (ITO/ MoO₃ 1нм/ TPD 40нм/ Alq₃ 10нм/ C-8 40нм/ LiF 1.2 нм/Al 100 нм).

Таблица 3.6.

Результаты испытаний ОСИД-структуры, изготовленной с использованием бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята) цинка.

№ п/п	Напряжение питания, В	Потребляемый ток, мА	Яркость, кд/м ²
1	5,0	5,1	152,3
2	6,0	12,4	409,5
3	7,0	24,5	872,1
4	8,0	41,4	1524,0
5	9,0	62,6	2451,2
6	10,0	100,0	3416,0

Результаты испытаний тестовой структуры зеленого цвета свечения с использованием синтезированного бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята) цинка (С-8) в качестве материала для формирования электроно-транспортного слоя представлены в таблице 3.6. При напряжении питания 10,0 В ОСИД-структура показала максимальную яркость свечения 3416,0 кд/м².

На основании полученных результатов на кафедре «Химии и технологии кристаллов» РХТУ им. Д.И.Менделеева был разработан лабораторный регламент установки синтеза бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята)- и бис-(2-(2-гидроксифенил)бензоксазолята) цинка, проведен монтаж оборудования и организован выпуск экспериментальных образцов этих электролюминесцентных материалов (рисунок 3.19).



Рис. 3.19. Общий вид лабораторной установки синтеза бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята)- и бис-(2-(2-гидроксифенил)бензоксазолята) цинка.

Проведенные испытания экспериментальных образцов бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята)- и бис-(2-(2-гидроксифенил)бензоксазолята) цинка показали полное соответствие их технических характеристик требованиям ОСИД-технологии.

3.3 Разработка технологии высокочистых три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия

Координационные соединения металлов III группы с органическими лигандами нашли практическое применение в различных областях науки и техники [26]. Заметное место среди этих соединений занимают комплексы с 8-оксихинолином и его производными [1-15,26,224]. Так три-(8-оксихинолят) алюминия (III) в настоящее время применяется для формирования эмиссионных, матричных и электротранспортных слоев светоизлучающих устройств различного назначения [1-3,20]. В рамках создания отечественной технологии материалов для ОСИД-технологии был изучен процесс синтеза и очистки три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия.

Для получения этих координационных соединений был использован процесс взаимодействия хлоридов или нитратов соответствующих металлов с 8-оксихинолоном в органических и водно-органических средах:



где $M=Al, Ga, In$; $X=NO_3^-, Cl^-$.

Существуют различные варианты проведения этой реакции, отличающиеся использованием разных исходных веществ, реакционных сред, условий ведения процесса (рН-среды, температурный режим, перемешивание и т.д.), а также способам выделения и очистки получаемого продукта. Отработку вариантов синтеза проводили на примере получения три-(8-оксихинолята) алюминия (Alq_3). В эксперименте варьировались

растворитель, температура синтеза и показатель рН среды (таблица 3.7).

Таблица 3.7.

Условия и результаты синтеза три-(8-оксихинолята) алюминия.

№ опыта	Растворитель (температура раствора)	Показатель рН	Время синтеза, мин	Выход, %
A1	изо-С ₃ Н ₇ ОН (50°С)	7	30	80,0
A2	изо-С ₃ Н ₇ ОН (50°С)	10	30	64,2
A3	изо-С ₃ Н ₇ ОН (25°С)	7	60	90,1
A4	изо-С ₃ Н ₇ ОН (25°С)	10	60	74,5
A5	изо-С ₃ Н ₇ ОН (25°С)	7	1440	71,3
A6	Смесь изо-С ₃ Н ₇ ОН: С ₂ Н ₅ ОН=4:1 (25°С)	7	1440	71,1
A7	изо-С ₃ Н ₇ ОН (25°С)	10	1440	62,5
A8	Смесь изо-С ₃ Н ₇ ОН: С ₂ Н ₅ ОН=4:1 (25°С)	10	1440	61,4
A9	изо-С ₃ Н ₇ ОН (40°С)	7	30	83,2
A10	изо-С ₃ Н ₇ ОН (40°С)	10	30	69,3
A11	изо-С ₃ Н ₇ ОН (40°С)	7	60	86,3
A12	изо-С ₃ Н ₇ ОН (40°С)	10	60	70,2

Примечание. Выход рассчитывался на загрузку соли алюминия. Регулирование показателя рН среды осуществляли за счет добавления водного раствора аммиака в реакционную массу.

В ходе реакции комплексообразования наблюдали выпадение желто-зелёного осадка. Для полноты осаждения раствор отстаивали в темноте в течение 72 часов. После этого осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре Шотта и дважды промывали изопропиловым спиртом. После фильтрования осадок подсушивали на вакуум-фильтре в течение 30 минут и в вакуумном сушильном шкафу при температуре 50 °С и остаточном давлении 30-40 мм.рт.ст. в течение 6 часов.

После выделения и сушки осадка три-(8-оксихинолята) алюминия получали технический продукт, содержащий значительное количество примесей. Для его очистки были использованы несколько методик (таблица 3.8).

Таблица 3.8.

Методы очистки синтезированного три-(8-оксихинолята) алюминия.

№ п/п	Методы очистки
О1	Растворение Alq_3 в горячем этаноле с фильтрованием, упариванием 70 % растворителя, добавлением н-гексана, охлаждением и фильтрацией осадка целевого продукта. Выход 70-75 %.
О2	Растворение примесей в н-гексане при кипячении с последующим горячим фильтрованием целевого продукта. Выход 90-93%.
О3	Сублимационная очистка со ступенчатым нагревом до температуры 290°С с выдержкой при каждой температуре и давлении $P=10^{-3}$ Па. Режим нагрева является коммерческой информацией. Выход 30-35 %.
О4	Отгонка органических примесей при температуре 100°С и остаточном давлении $P=10^{-3}$ Па. Выход 85-90 %.

Наиболее простыми и доступными являются перекристаллизация материала из органических растворителей (метод О1) и экстракция примесей из целевого продукта (метод О2). Техника выполнения этих операций достаточно подробно описаны в многочисленных лабораторных практикумах по органической химии [172-173].

Сублимационное разделение в вакууме (метод очистки О3) является традиционным для ОСИД-технологии методом финишной очистки электролюминесцентных материалов. Эту операцию проводили в условиях динамического вакуума на изготовленной лабораторной установке. Для проведения эффективной очистки с возможностью легкой перезагрузки препарата была разработана конструкция специального кварцевого реактора (рисунок 3.20).

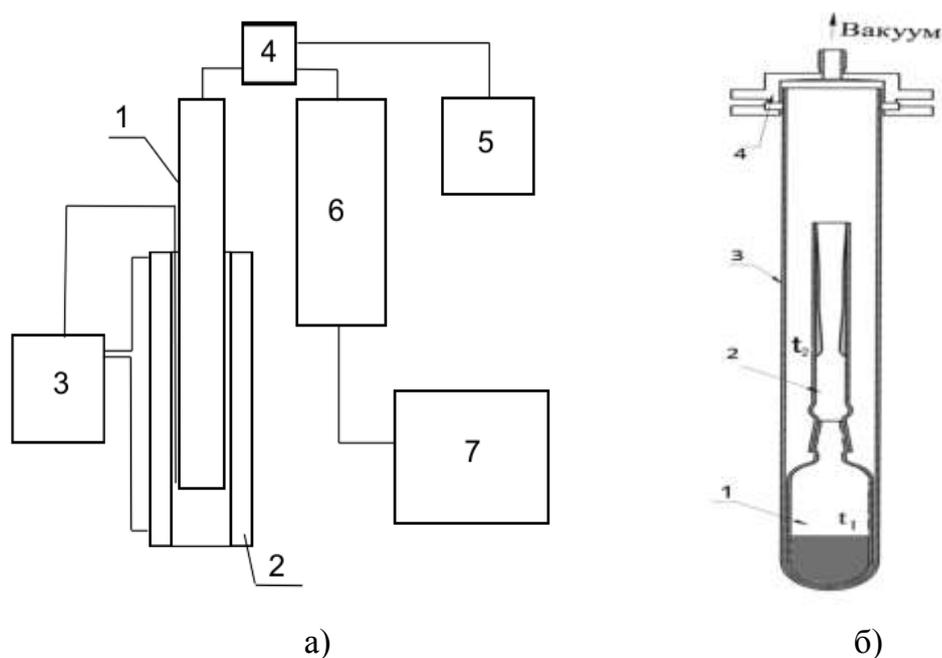


Рис.3.20. Схема установки для сублимационной очистки в условиях динамического вакуума (а): 1 – реактор; 2 – резистивная печь; 3 – термодат «Поликон-711»; 4 – лампа ПМТ-2; 5 – ионизационно-термопарный вакууметр ВИТ-2; 6 – стеклянный диффузионный насос; 7 – форвакуумный насос; и кварцевый реактор (б): 1 – загрузочная ампула; 2 – трубка-приёмник; 3 - внешняя рубашка реактора; 4 – грибовое уплотнение.

Загрузочная ампула представляла собою запаянную кварцевую трубку со шлифом длиной около 50 мм и диаметром 14-15 мм. Трубка-приёмник со шлифом была изготовлена из кварца и имела длину 300 мм и диаметр 14-15 мм. В качестве внешней рубашки реактора-сублиматора была использована кварцевая трубка длиной 600 мм и диаметром 40 мм. Для предотвращения выбросов и попадания порошка материала в насос при включении откачного поста, а также осаждения на трубке-приёмнике частично разложившегося органического продукта применяли кварцевое сито. Для этого вырезали из кварцевой ваты квадрат 20×20 мм; помещали его в химический стакан с 25 мл концентрированной азотной кислоты и кипятили в течение 15 минут. Затем вату пятикратно промывали бидистиллированной водой в количестве 100 мл и высушивали в вакуумном сушильном шкафу. Сито располагали в самом узком месте загрузочной ампулы. Для быстрого проведения монтажных или демонтажных работ использовали быстросъемное грибовое уплотнение.

Экспериментально было установлено, что для эффективной сублимационной очистки препаратов процесс необходимо проводить ступенчато в четыре стадии. Режимы ступенчатого нагрева и выдержки приведены в таблице 3.8. После того как давление в установке устанавливалось меньше 10^{-3} мм рт.ст. реактор последовательно (ступенчато) нагревали до температуры 290 °С с определенной выдержкой на каждой ступени нагрева. В случае наличия примеси исходного 8-оксихинолина при температуре 90 °С происходило его испарение и возгонка. Это вещество частично осаждалось на стенках трубки-приёмника и внешней рубашки реактора. При повышении температуры сначала со стенок трубки-приёмника удалялся осадившийся 8-оксихинолин, а при температуре дальнейшем нагреве начиналась сублимационная очистка порошка препарата.

Экспериментально было установлено, что оптимальная температура для

вакуумной сублимации Alq_3 составляет 290 ± 5 °С. Дальнейшее повышение температуры приводило к уменьшению выхода очищенного продукта за счёт увеличения доли процесса термического разложения люминофора. При более низких температурах скорость сублимации была крайне низкой (около 0,5 г за 9 часов работы установки). При этом чистота конечного препарата не изменялась. В процессе сублимации целевой продукт кристаллизовался на трубке-приёмнике в виде тонких игл с характерной огранкой (рисунок 3.22).

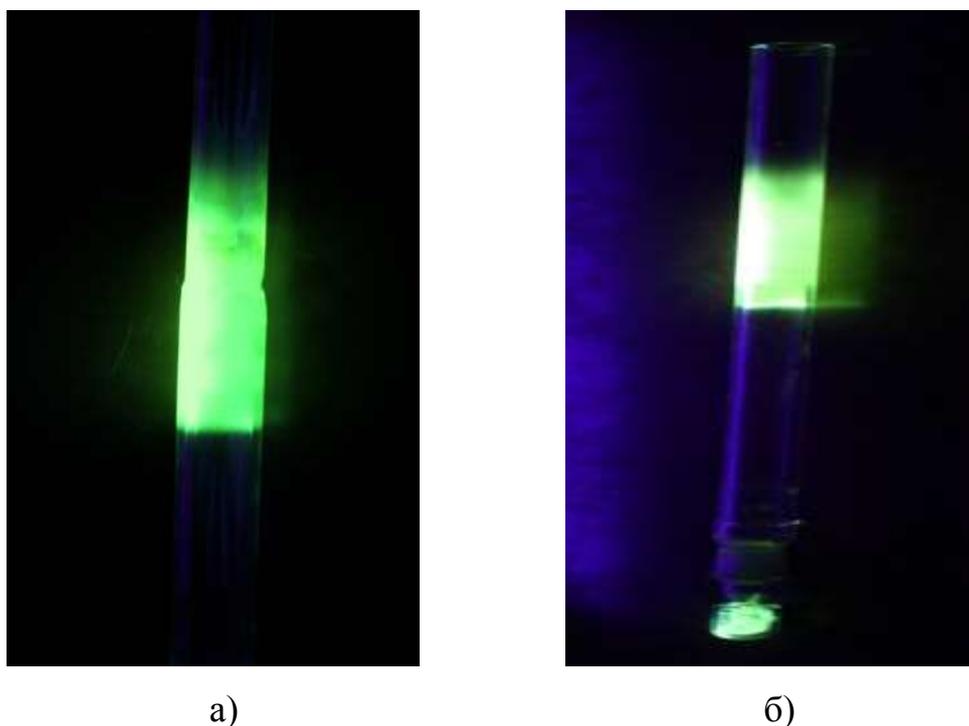


Рис.3.22. Сублимационная трубка-приёмник (а) и загрузочная ампула (б) с остатками люминофора Alq_3 при УФ-облучении с длиной волны 365 нм.

После проведения сублимационной очистки ампулу вскрывали и извлекали очищенный материал. Технологический выход три-(8-оксихинолята) алюминия на стадии сублимационной очистки долгое время не превышал 30,0 % от массы загруженного продукта. Относительно низкий выход продукта объясняется неизбежными потерями за счет частичного разложения материала в ходе пересублимации и его неполного извлечения из

реактора. Использование оптимальных загрузочных количеств, строгое соблюдение установленных норм технологического режима и усовершенствование конструкции сублиматора позволили добиться уменьшения потерь и необычайно высокого (72,3%) для координационных соединений металлов выхода очищенного продукта (таблица 3.9).

Таблица 3.9.

Технологический выход процесса сублимационной очистки три-(8-оксихинолята) алюминия Alq_3 для разных образцов материала.

№ опыта	Масса исходного материала, г	Масса остатка материала, г	Масса потерь материала, г	Масса очищенного материала, г	Выход продукта, %
1	1,10	0,83	0,19	0,08	7,3
2	0,26	0,15	0,06	0,05	19,2
3	0,84	0,56	0,10	0,18	21,4
4	0,52	0,27	0,09	0,16	30,8
5	0,47	0,04	0,09	0,34	72,3
6	0,55	0,05	0,11	0,39	70,9
7	0,57	0,06	0,10	0,41	71,9

Для определения состава синтезированных три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия был проведен элементный термический анализ (CHN-анализ). Согласно полученным результатам составы образцов Alq_3 , Gaq_3 и Inq_3 полностью соответствовали расчетным значениям для этих соединений (таблица 3.10).

Анализ порошков синтезированных материалов методом ИК-спектроскопии в таблетках KBr показал (рисунок 3.23 и таблица 3.11), что наблюдается полное совпадение частот характеристических колебаний с значениями, описанными в литературе.

Таблица 3.10.

Состав синтезированных препаратов по данным элементного термического анализа (CHN-анализа).

Вещество	Н % масс.		С % масс.		N % масс.	
	вычислено	определено	вычислено	определено	вычислено	определено
Alq₃	3,95	4,02	70,6	70,89	9,15	9,19
		4,06		71,27		9,24
		3,94		70,74		9,07
Gaq₃	3,61	3,69	64,6	65,21	8,37	8,32
		3,62		64,88		8,32
		3,59		65,05		8,37
Inq₃	3,32	3,31	59,3	59,33	7,68	7,57
		3,40		58,79		7,71
		3,36		59,56		7,74

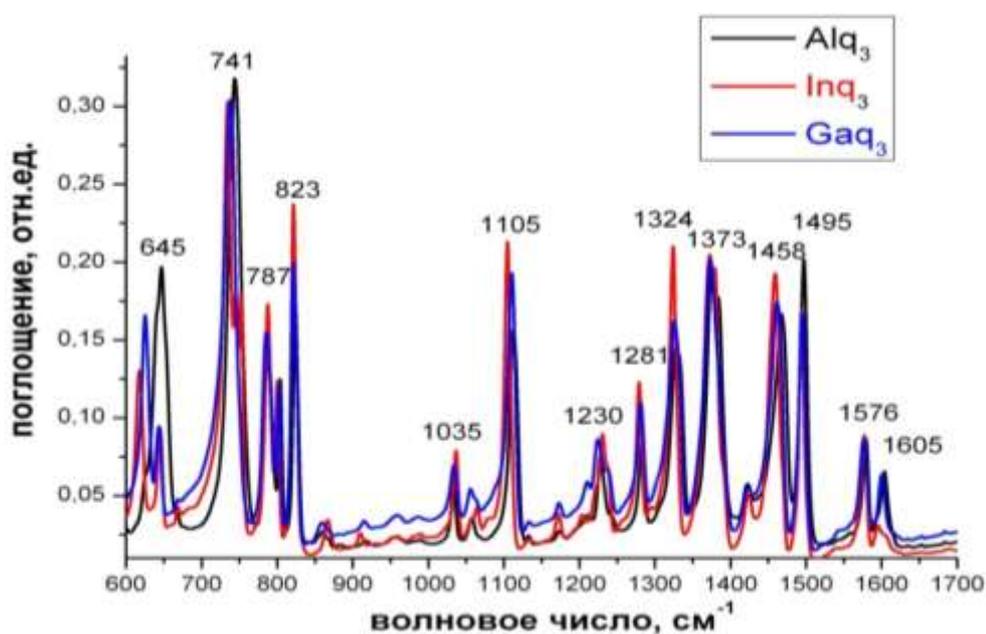


Рис.3.23. ИК-спектры очищенных порошков люминофоров Alq₃, Inq₃ и Gaq₃ в таблетках KBr.

Аналогичный результат был получен также при анализе спектров комбинационного рассеяния (рисунок 3.24). Кроме того фазовая

принадлежность синтезированных соединений структурной формуле была подтверждена результатами рентгенофазового анализа. В зависимости от условия синтеза согласно данным микроскопии и РФА анализа получали препараты с различной кристаллической структурой и дисперсностью.

Таблица 3.11.

Характеристические колебания функциональных групп Alq_3 , Inq_3 и Gaq_3 по экспериментальным и литературным данным.

$Alq_3, \text{см}^{-1}$		$Gaq_3, \text{см}^{-1}$		$Inq_3, \text{см}^{-1}$	
Эксперимент	[71]	Эксперимент	[49]	Эксперимент	[49]
645	650	645	647	645	647
741	749	739	738	739	738
787	789	785	782	786	782
823	825	821	818	823	818
1035	-	1033	1030	1035	1030
1105	1115	1109	1115	1103	1115
1230	1230	1225	1226	1230	1226
1281	1282	1281	1275	1280	1278
1324	1332	1324	1327	1324	1325
1373	1385	1373	1370	1371	1370
1458	1470	1460	1458	1456	1457
1495	1500	1495	1492	1495	1492
1576	1579	1576	1570	1576	1572
1605	1605	1605	1595	1600	1598

Таким образом, проведенное комплексное исследование показало, что в результате проведенного синтеза были получены три-(8-оксихиноляты) алюминия, галлия и индия. Использованный в работе метод вакуумной отгонки примесей (метод очистки О4) представлял собою упрощенный вариант сублимационной очистки. Его проводили в реакторе при остаточном давлении около 10^{-3} Па и температуре 90-100 °С.

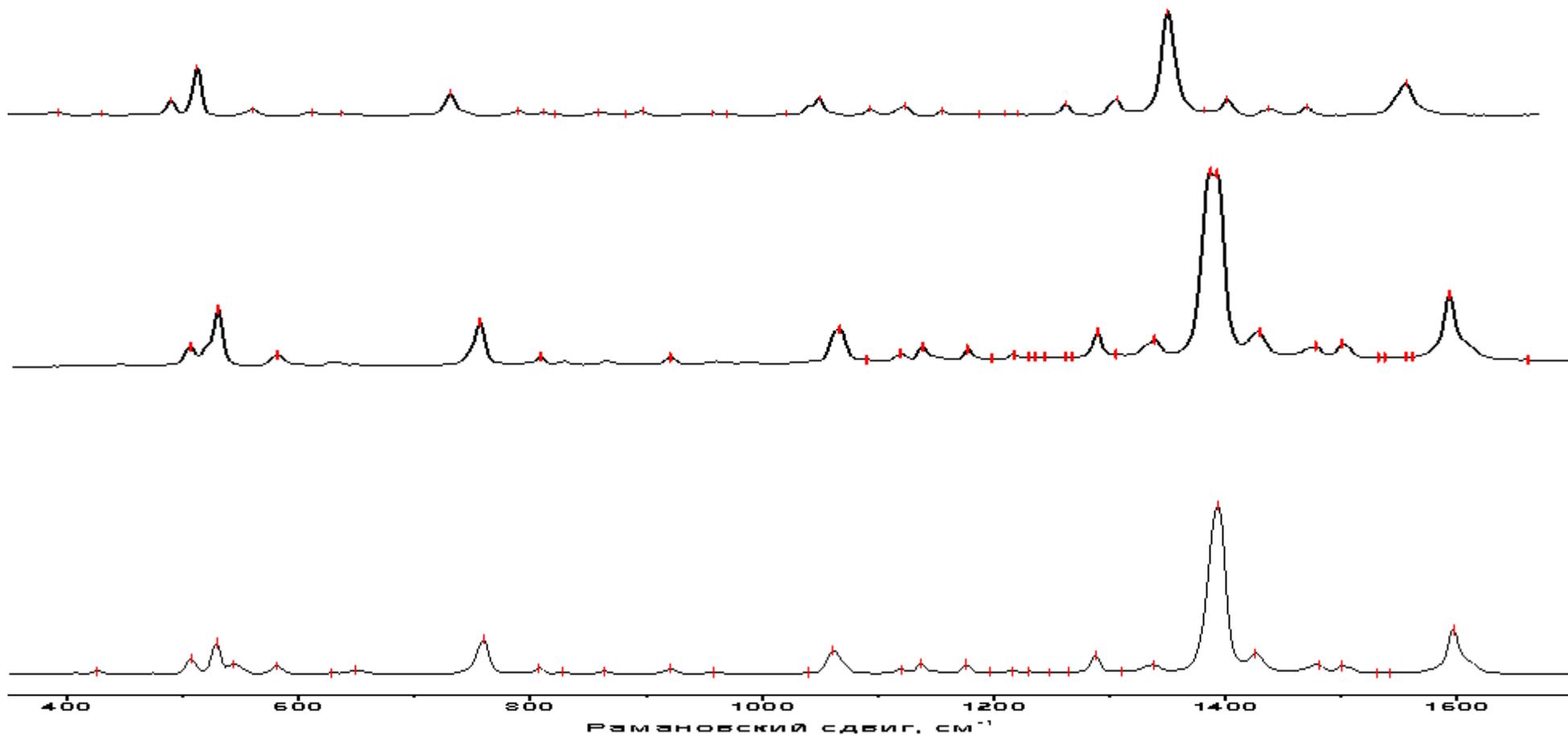


Рис. 3.24. Спектры комбинационного рассеяния света (сверху вниз) Alq_3 , Gaq_3 , Inq_3

При этом отгоняли все примесные органические соединения, а очищенный материал извлекали и проводили аналитические измерения. Этот метод очистки оказался достаточно эффективным в случае низкого содержания неорганических примесей в синтезированном координационном соединении. Выход целевого продукта значительно превышал соответствующие значения для сублимационной очистки, т.к. в процессе вакуумной отгонки не использовали высокотемпературные режимы. В результате процесс термического разложения 8-оксихинолятов металлов и унос очищенного продукта практически отсутствовали.

В ходе экспериментов было проведено более 100 опытов с различными комбинациями условий синтеза и методов очистки конечного продукта. Анализ качества синтезированных продуктов проводился методами оптической масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), люминесцентной микроскопии (OLM), люминесцентной спектроскопии (LS) и рентгенофазового анализа (РФА).

В результате исследования спектральных характеристик и данных рентгенофазового анализа было показано, что в зависимости от условий синтеза получаются две основные группы три-(8-оксихинолята) алюминия, обладающих определенными свойствами. Для первой группы продуктов, синтез которых проводили при $\text{pH}=10,0$; максимум пика фотолюминесценции соответствовал длине волны 511 ± 4 нм. Во втором случае синтез проводили при $\text{pH}=7,0$ и максимум пика фотолюминесценции соответствовал длине волны 500 ± 4 нм. Исходя из возможного полиморфизма три-(8-оксихинолята) алюминия и известных свойств отдельных фаз, можно было предположить, что первая группа в основном состоит из α - и β -модификаций, в то время как во второй группе уже заметно присутствие δ - (γ)- фазы, на основе *fac*-изомеров [67].

Условия синтеза и очистки

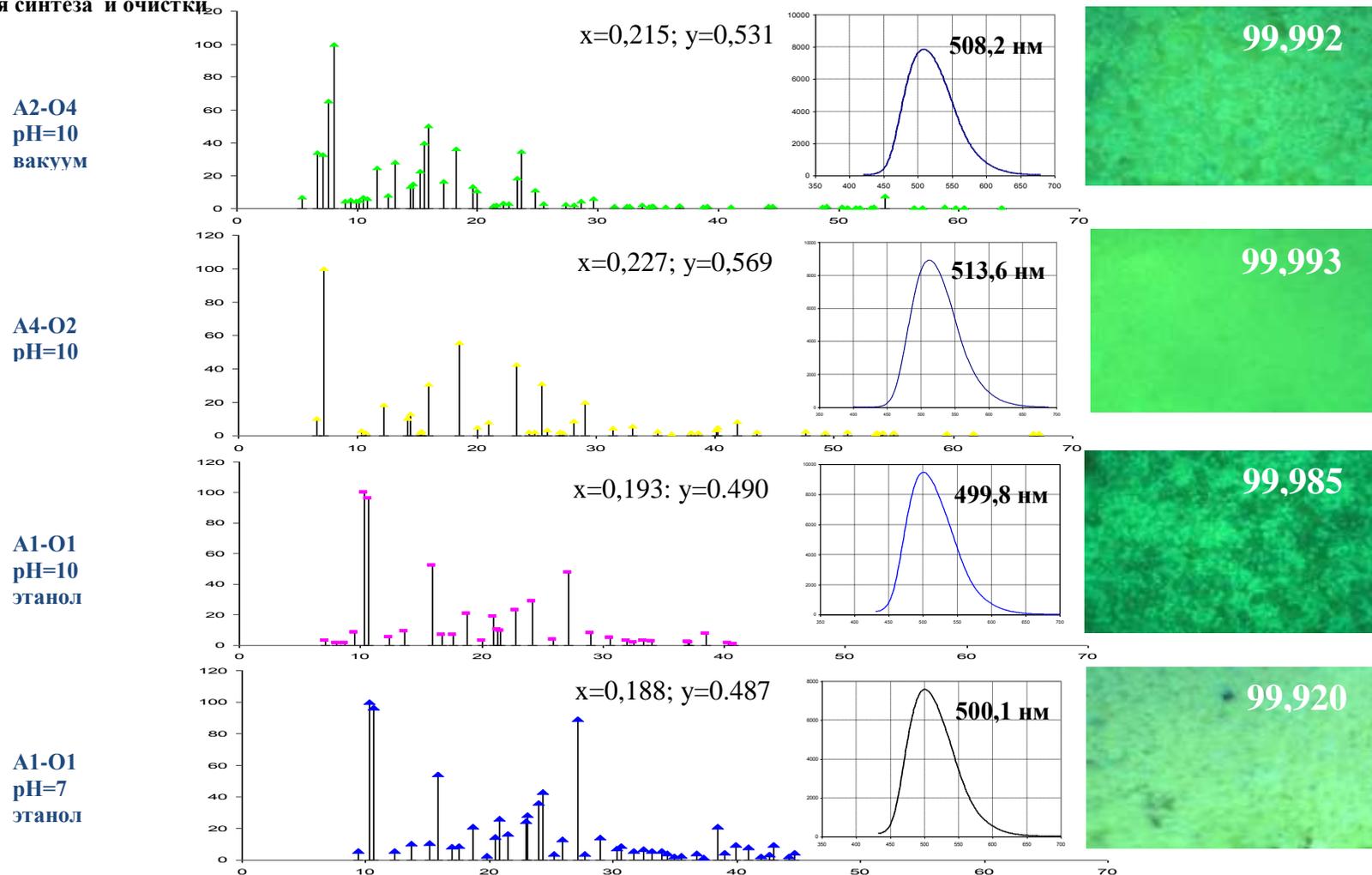


Рис.3.25. Характеристики образцов люминофора Alq₃, синтезированных и очищенных в различных условиях.

При этом по данным оптической люминесцентной микроскопии фазовая чистота люминофоров (рисунок 3.25) у образцов, очищенных экстракционным методом в н-гексане (O2), неожиданно оказалась выше, чем у препаратов, перекристаллизованных из этанола (O1), а интенсивность фотолюминесценции порошков возрастала при повышении температуры синтеза с 25,0 до 50 °С соответственно. Очевидно, этот факт связан с уменьшением количества примесных фаз в анализируемых образцах. Кроме того для экстракционной очистки был зарегистрирован самый высокий технологический выход.

По результатам исследований была разработана общая схема синтеза три-(8-оксихинолята) алюминия, где в качестве растворителя использовался изопропиловый спирт (изопропанол). Технологический процесс состоит из четырех основных стадий:

1. Стадия подготовки сырья (очистка 8-оксихинолина и изопропилового спирта)
2. Стадия синтеза (реакция синтеза и выделение полученного продукта фильтрованием)
3. Стадия очистки целевого продукта (промывка растворителем, очистка, выделение чистого продукта)
4. Стадия выпуска готового продукта (сушка, анализ качества и фасовка готового продукта)

Согласно схеме процесс синтеза необходимо вести при температуре $55\pm 5^\circ\text{C}$; показателе рН среды около 10,0 и непрерывном перемешивании. Для полноты выделения осадка целевого продукта реакционную смесь требуется выдерживать в течение 72 часов в темноте, а затем фильтровать и дважды промывать на фильтре изопропанолом и н-гексаном. Очистку синтезированного три-(8-оксихинолята) алюминия следует проводить методом экстракции примесей в н-гексане (O2). В случае необходимости

синтезированный продукт должен дополнительно очищаться методом сублимации в глубоком вакууме (ОЗ).

Выявленные на примере получения три-(8-оксихинолята) алюминия закономерности были использованы для синтеза три-(8-оксихинолятов) галлия и индия. В аналогичных условиях технологический выход на стадии синтеза составил 70,5% и 71,3 % для три-(8-оксихинолятов) галлия и индия соответственно.

В результате общая технологическая блок-схема получения три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия выглядит следующим образом (рисунок 3.26).



Рис.3.26. Общая блок-схема получения 8-оксихинолятов алюминия, галлия и индия.

Для выявления причин возможного загрязнения целевого продукта неорганическими примесями в рамках разработанной технологии была проведена серия опытов с исходными реактивами и материалами различной квалификации. При этом в целевом продукте на каждом этапе отслеживался путь всех имеющихся неорганических примесей методом масс-

спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

По результатам исследований было получено несколько групп материалов, отличающихся условиями синтеза и методами очистки конечного продукта:

- стандартный синтез с экстракционной и перекристаллизационной очисткой;
- синтез с последующей сублимационной очисткой;
- синтез с использованием одноразовых стекловолоконных фильтров, тефлонированной посуды и сублимационной очисткой.

Для оценки влияния различных технологических факторов на примесную чистоту конечного продукта провели анализ на содержание примесей в исходных, промежуточных и конечных материалах в точках отбора проб (т.1-т.5), показанных на рисунке 3.26.

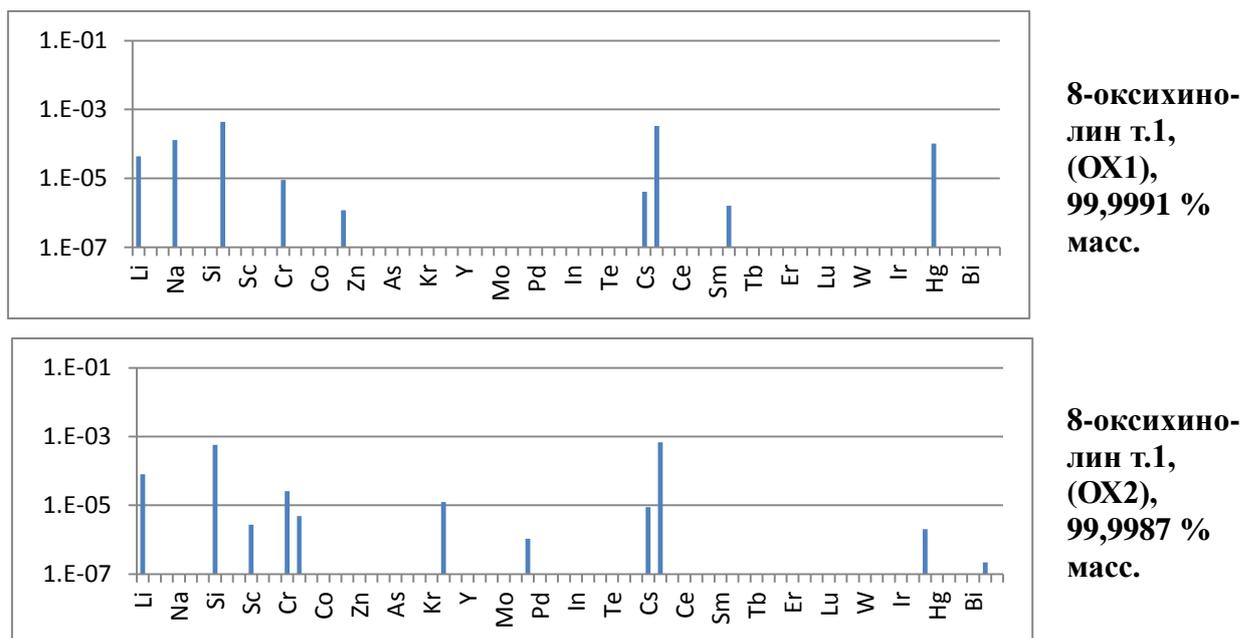


Рис. 3.27. Распределение неорганических примесей в образцах 8-оксихинолина по данным анализа ICP-MS (% масс.).

Анализ исходных порошков 8-оксихинолинов (образцы OX1 и OX2), используемых в синтезе, показал (рисунок 3.27), что по содержанию

основного вещества они отвечают необходимым требованиям. Однако по составу примесей препарат ОХ1 может служить источником загрязнения щелочными металлами (K, Na), а ОХ2 – кремнием. При этом оба материала могут приводить к увеличению содержания Ва в конечном продукте, т.к. его концентрация в исследованных образцах 8-оксихинолина составляла $(3-6) \cdot 10^{-4}$ % масс. Количественные результаты анализов приведены в Приложении 2.

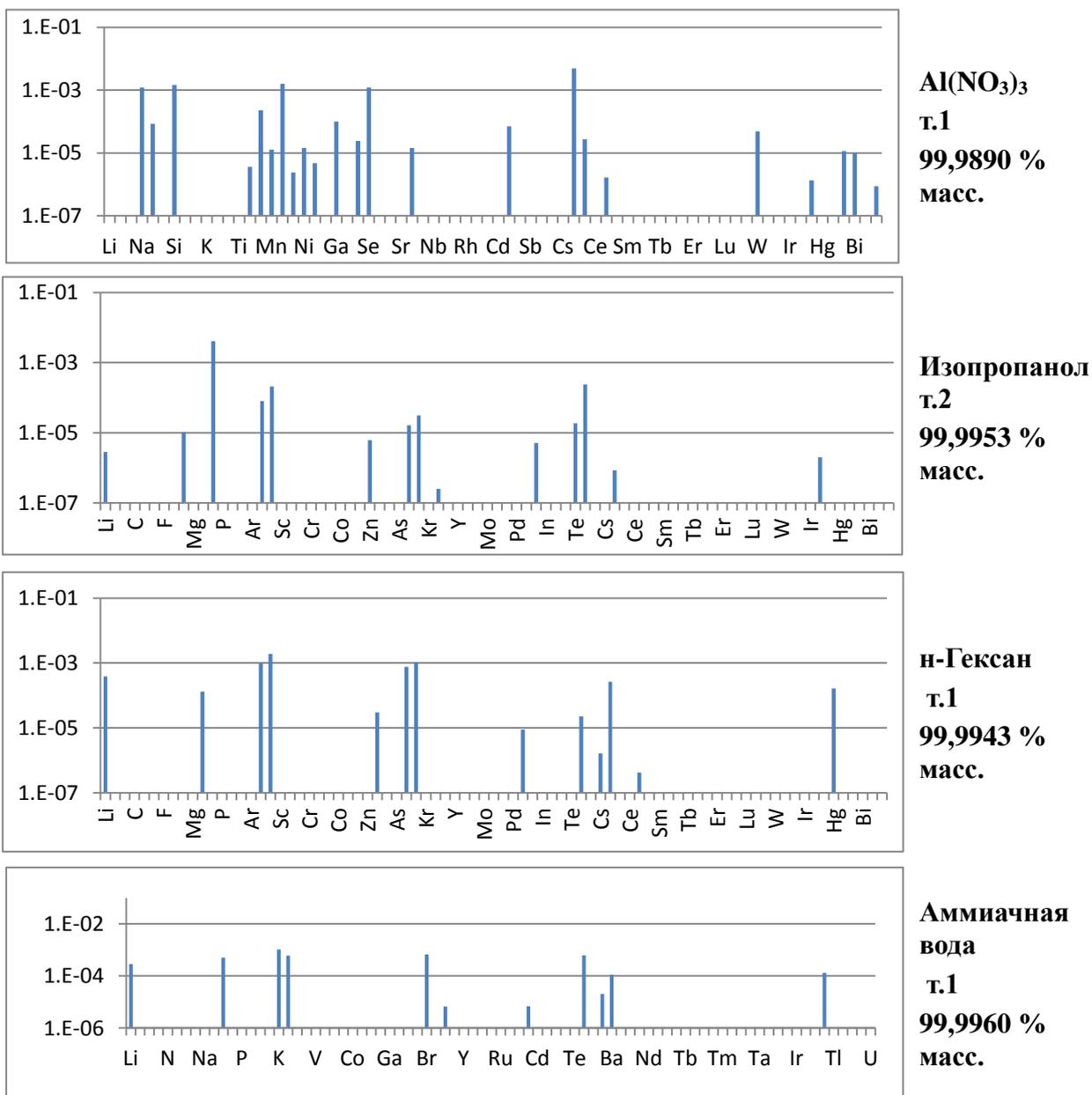


Рис. 3.28. Состав и распределение неорганических примесей в исходных продуктах синтеза по данным анализа ICP-MS (% масс).

Исходный нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ неожиданно показал хорошие результаты по содержанию основного вещества (99,9890 % масс.) даже без дополнительной очистки. Образец соли содержал в заметных количествах только примеси легких и средних по массе химических элементов (рисунок 3.28). Контроль качества используемых растворителей в рассматриваемой технологии имеет очень важное значение для управления процессом формирования примесного состава конечного вещества. Даже при низком содержании в исходном реагенте определенные примеси, из-за значительных объемов использования растворителя, могут переходить и накапливаться в целевом продукте. Так исходный изопропанол и н-гексан содержат в заметных количествах Ba, Mg, Br, K, Li. Введение в технологическую схему стадии очистки этих растворителей методом простой перегонки под атмосферным давлением уменьшило концентрацию основных примесей, но способствовало увеличению содержания кремния до уровня 4×10^{-3} % масс.

Использование в технологическом процессе стеклянных фильтров Шотта неожиданно сказалось на показателях чистоты конечного продукта. После фильтрования увеличивалось содержание средних по массе элементов в образцах материала, отобранных в точках 3 и 4 (рисунок 3.26). Применение одноразовых стекловолоконных фильтров (GF/B Whatman) позволило улучшить показатели примесного состава. Использование стеклянных стаканов для проведения реакции синтеза при повышенной температуре также приводило к загрязнению конечного продукта примесями Fe, Zn, Zr, Sr, Pd, Pb, от которых практически невозможно было избавиться экстракцией в н-гексане.

Исследования показали, что очистка продукта экстракцией приводит к незначительному концентрированию лёгких и средних элементов, снижая содержание тяжёлых элементов. Сравнение проб, отобранных из контрольных точек (т.3, т.4 и т.5), показало, что в процессе экстракции

снижалась концентрация «средне-тяжёлых» и «тяжёлых» примесей, а концентрация «лёгких» и «среднелёгких» возрастала. При дальнейшей сублимационной очистке данного материала происходило увеличение концентрации Si, K, Ca, Ba, W (10^{-3} - 10^{-2} % масс.).

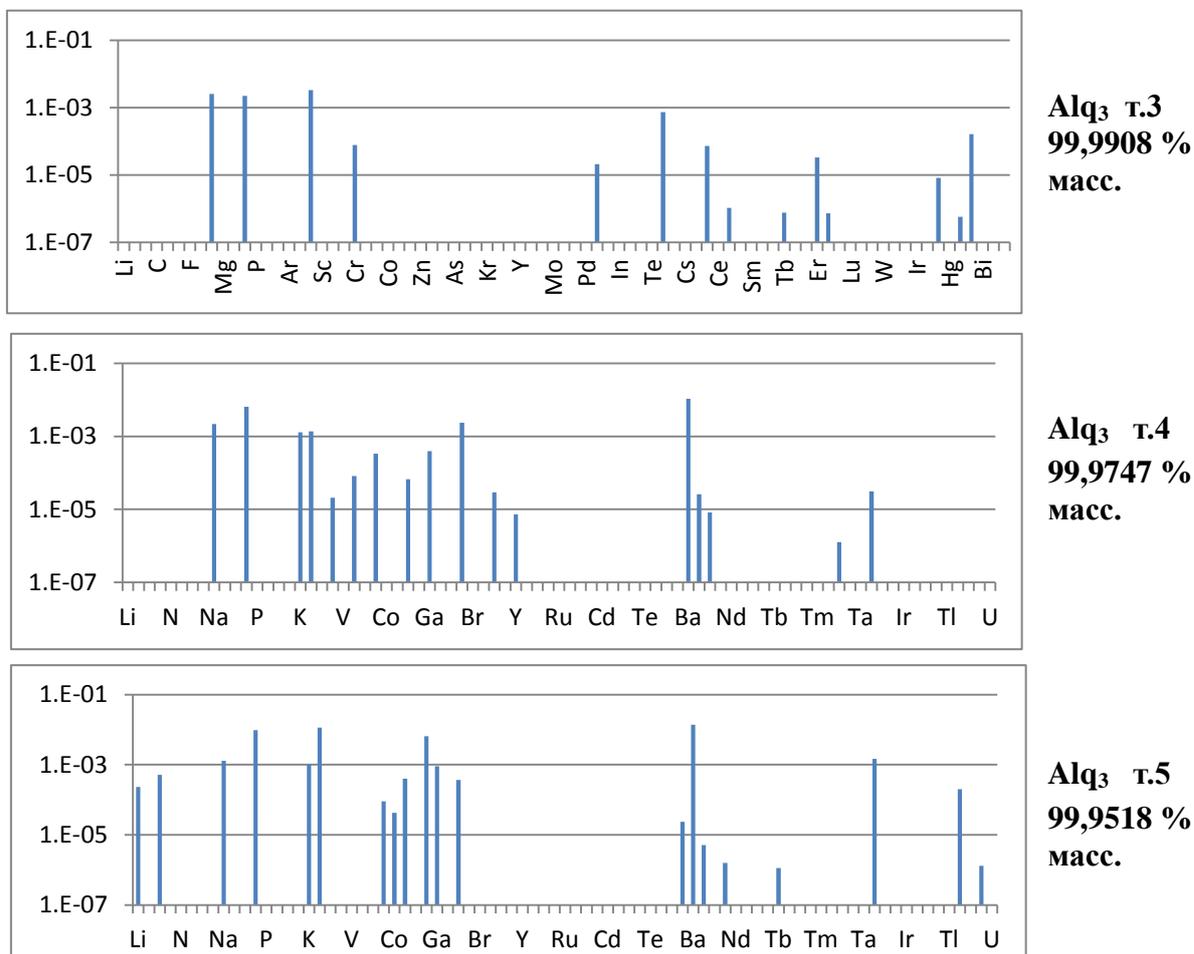


Рис. 3.29. Состав и распределение неорганических примесей в три-(8-оксихиноляте) алюминия по данным анализа ICP-MS, % масс.

Проведенными исследованиями было показано, что интенсивность фотолюминесценции порошков Alq₃ возрастает при повышении температуры реакционной массы во время синтеза с 25°C до 50-60°C. Это связано с уменьшением фазовых загрязнений в получаемом продукте за счет большей растворимости примесей (рисунок 3.29). Анализ полученных результатов подтвердил необходимость ведения процесса синтеза Alq₃ при температуре

55±5°C с непрерывным перемешиванием и последующим отстаиванием реакционной массы без освещения в течение 72 часов для полной кристаллизации синтезированного координационного соединения, а также обоснованность использования в качестве растворителя изопропанола.

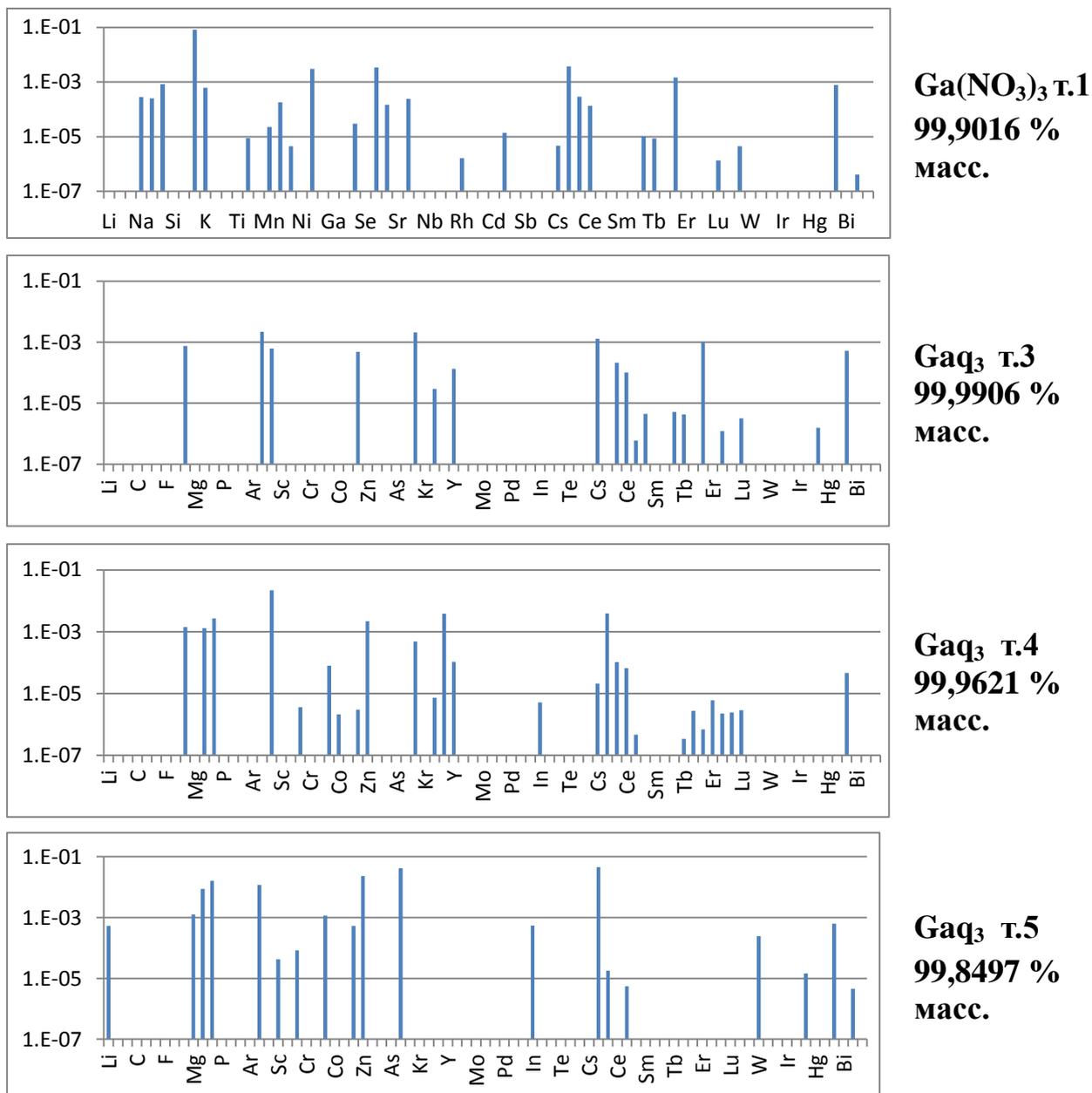
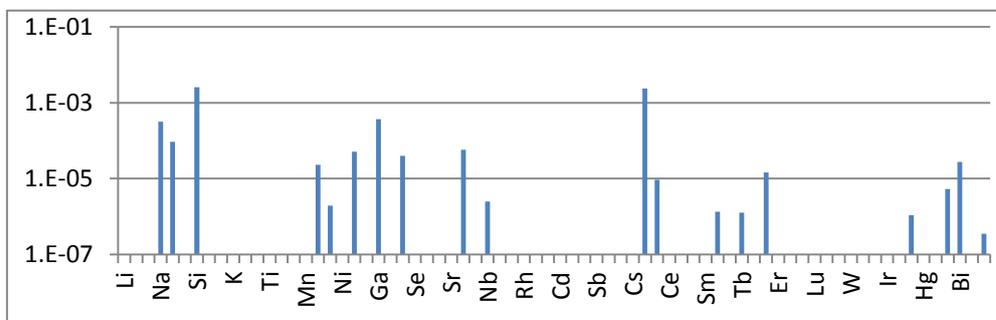
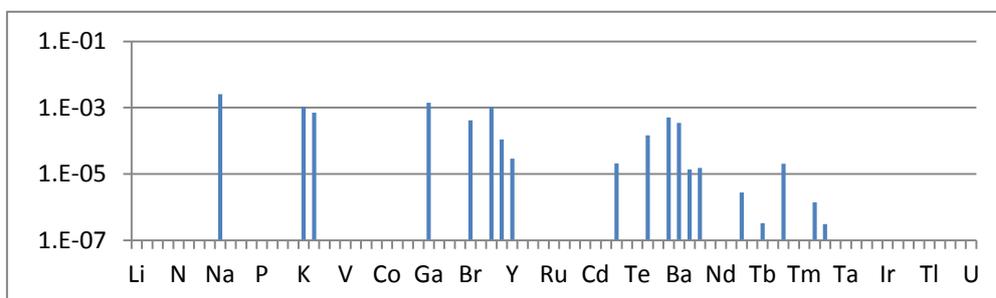


Рис.3.30. Состав и распределение неорганических примесей в порошке три-(8-оксихинолята)галлия Gaq₃ (% масс.).

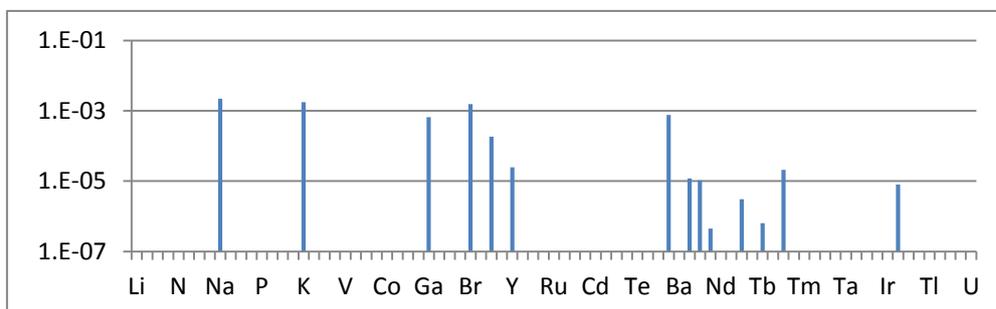
Экстракция примесей при синтезе GaI_3 и InI_3 также приводила к уменьшению «среднетяжёлых» и «тяжёлых» примесей, но способствовала концентрированию «лёгких» и «среднелёгких» элементов. В наибольших количествах присутствовали Si, Al, Ga, Zn, Ba (рисунки 3.30 и 3.31).



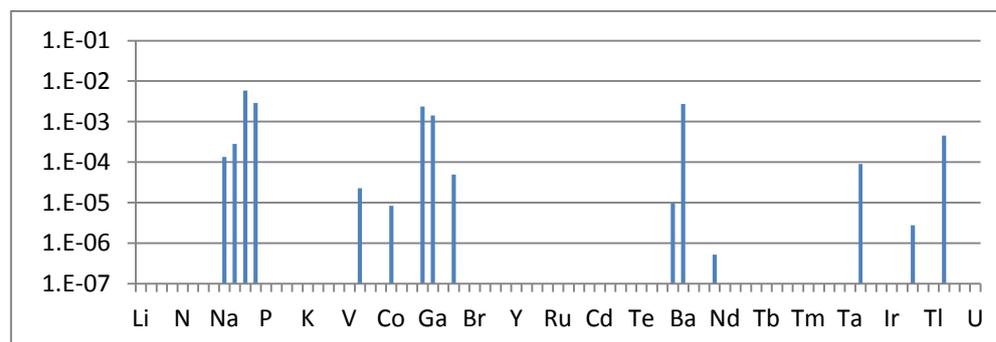
In(NO₃)₃ т.1
99,9941 %
масс.



InI₃ т.3
99,9952 %
масс.



InI₃ т.4
99,9916 %
масс.



InI₃ т.5
99,9837 %
масс.

Рис.3.31. Состав и распределение неорганических примесей в порошке три-(8-оксихинолята) индия InI_3 (% масс.).

Из анализа полученных данных по примесному содержанию металлов в полученных порошках электролюминофоров было установлено, что основные примеси, содержащиеся в исходных веществах, наследуются целевым продуктом. Для финишной очистки синтезированных конечных продуктов в технологическом процессе была предусмотрена операция их сублимационной очистки в вакууме (рисунок 3.26). В ходе вакуумной сублимации три-(8-оксихинолята) алюминия (Alq_3) наблюдалась его очистка в основном от 8-оксихинолина. При этом общая чистота препаратов по неорганическим примесям неожиданно ухудшалась, т.к. примеси «легких» (Li, Na, K) и некоторых других элементов (Si, Ca, Ba, W) концентрировались в очищенном продукте. Поэтому для повышения качественных показателей целевого люминофора на сублимационную очистку необходимо было подавать продукт с минимальным содержанием примесей «легких» элементов.

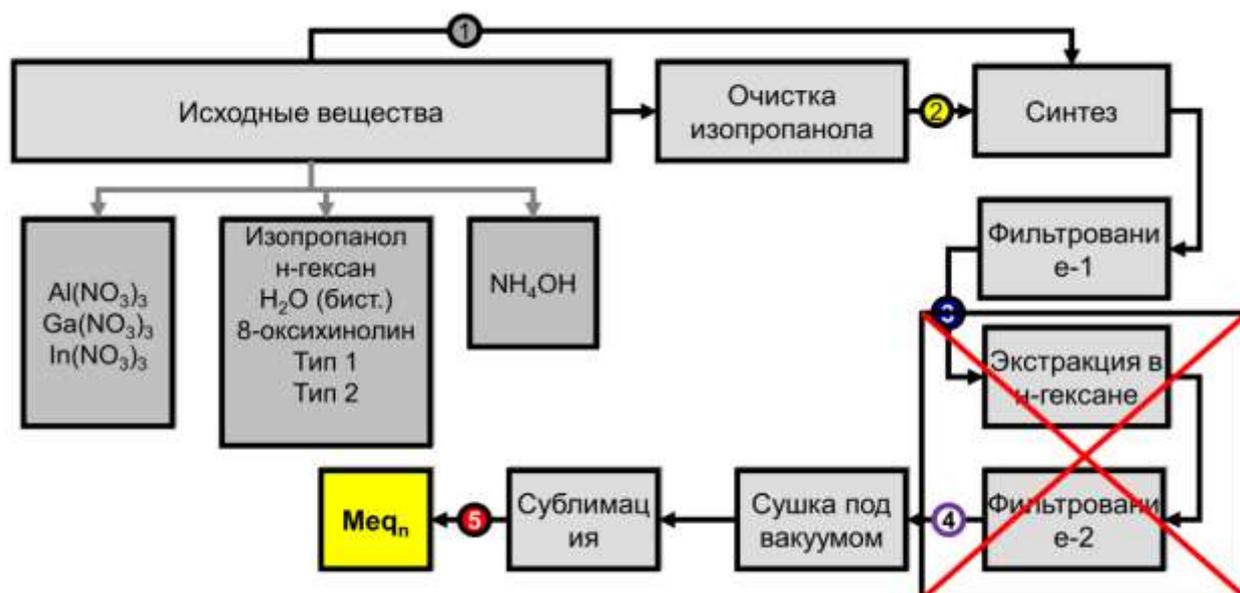
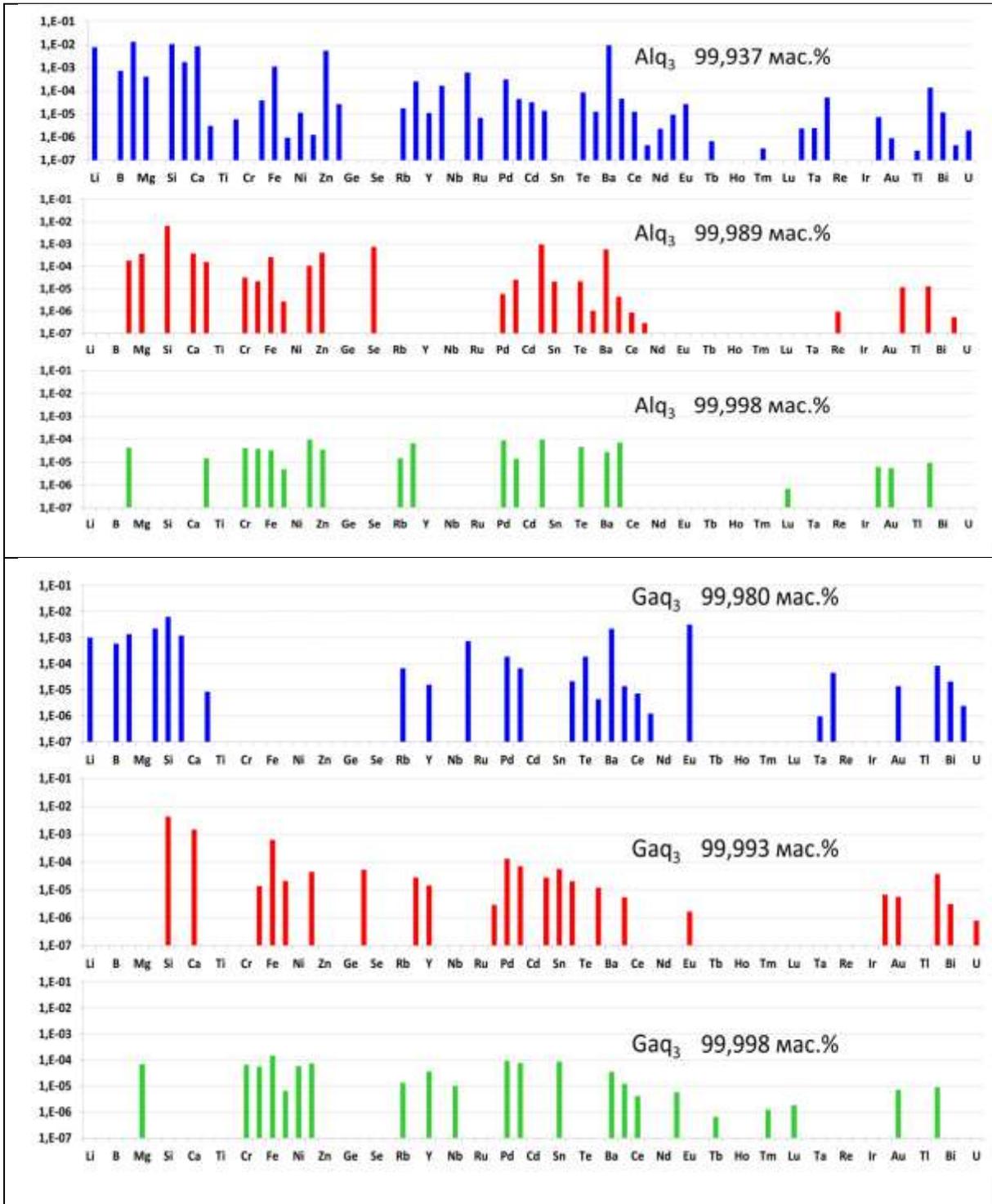


Рис.3.32. Оптимизированная схема получения высокочистых порошков 8-оксихинолятов металлов Meq_3 ($Me=Al, Ga, In$).

Однако на стадии экстракционной очистки координационного соединения н-гексаном, которая предназначалась для уменьшения содержания остаточного

8-оксихинолина и снижения нагрузки на последующие операции очистки, содержание «легких» примесей неожиданно увеличивалось. При этом на последующей операции сублимационной очистки также происходило эффективное разделение Alq_3 и остаточного 8-оксихинолина.



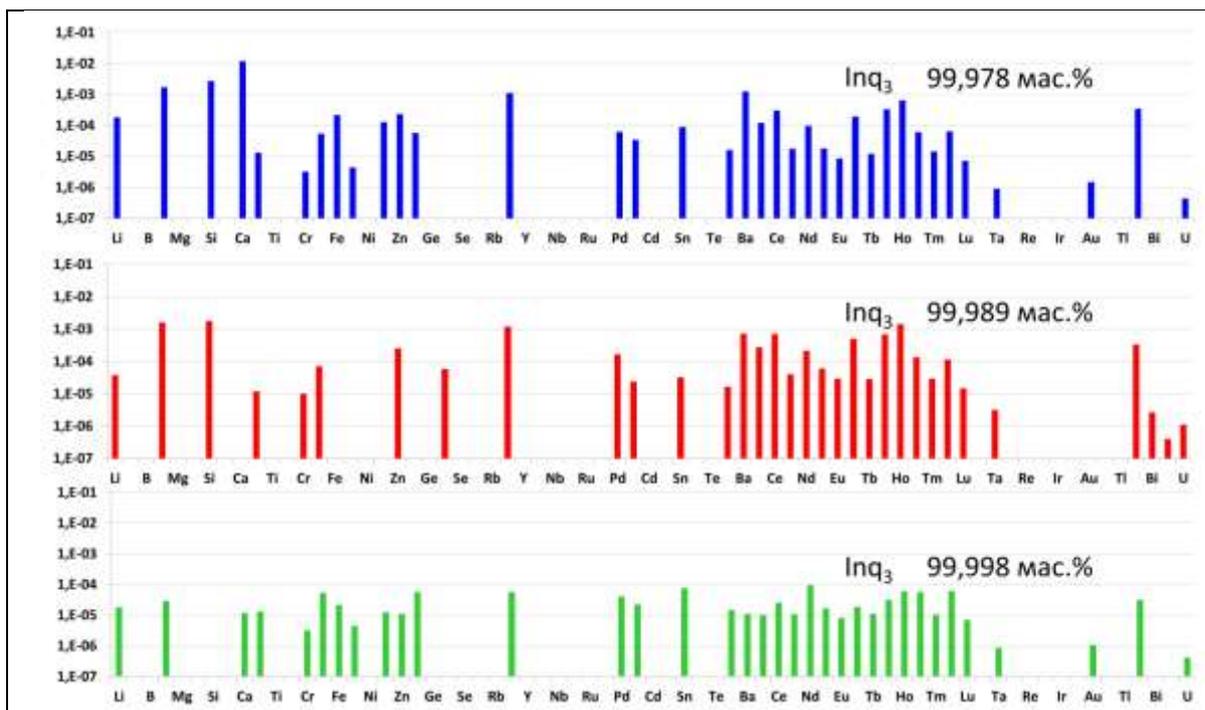


Рис. 3.33. Результаты анализа состава примесей в образцах Mq_3 ($M=Al, Ga, In$), полученных по схеме «растворного» синтеза с экстракцией (синие ряды); синтеза с сублимационной очисткой (красные ряды) и по оптимизированной схеме (зеленые ряды).

При этом 8-оксихинолин собирался в виде чистого продукта и мог использоваться в технологическом процессе повторно. В результате было показано, что необходимости в использовании стадии экстракции и последующего фильтрования нет. В оптимизированном варианте эти стадии были исключены из технологической схемы (рисунок 3.32). Масс-спектрометрический анализ порошков координационных соединений, полученных по оптимизированной схеме, показал, что чистота продуктов после сублимации существенно улучшилась (рисунок 3.33). По результатам исследований оптимизированная схема синтеза была предложена для дальнейшего промышленного получения высокочистых три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия.

На рисунке 3.34 представлены микрофотографии порошка

синтезированного по разработанной технологии три-(8-оксихинолята) алюминия, который проявил активную фотолюминесценцию в зеленой области спектра ($\lambda_{\max}=514,0$ нм).

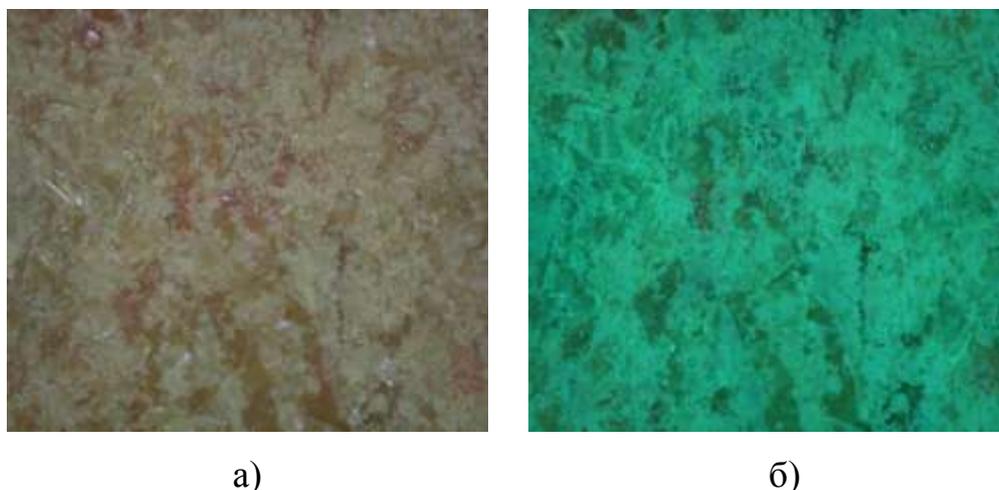


Рис. 3.34. Микрофотографии (x20) порошка очищенного три-(8-оксихинолята)алюминия в отраженном свете (а) и при УФ-облучении (б).

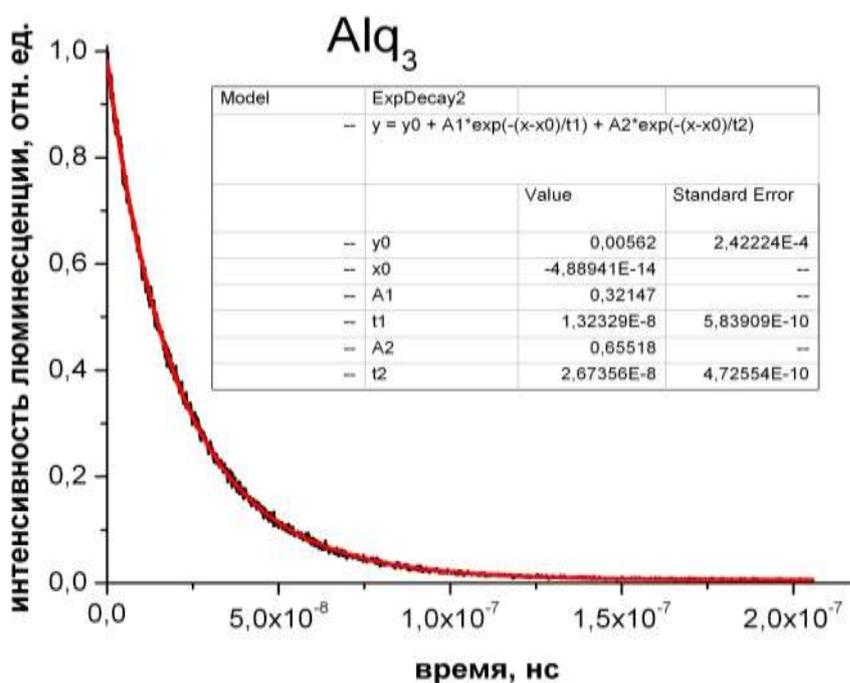


Рис.3.35 Кинетика затухания фотолюминесценции синтезированного образца три-(8-оксихинолята)алюминия Alq₃.

Экспериментальные исследования показали, что кинетика затухания

фотолюминесценции очищенных порошков Alq_3 представляет собою кривую, удовлетворительно описываемую двумя экспонентами (рисунок 3.35). При этом для материалов, полученных одним методом, наблюдалась хорошая воспроизводимость значений кинетических параметров.

Выявленные закономерности и разработанная схема синтеза были использованы для создания опытной установки получения три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия на базе опытных производств АО «ВНИИХТ» г. Москва (рисунок 3.36).



а)



б)

Рис.3.36. Реакционный узел (а) и узел выделения продукта (б) экспериментальной установки синтеза 8-оксихинолятов различных металлов в составе опытных производств АО «ВНИИХТ» г.Москва.

Установка включала в себя универсальные узлы синтеза и выделения конечного продукта с последующей его очисткой согласно оптимизированной схеме. Как следует из анализа примесного состава синтезированных образцов Alq_3 , Gaq_3 , Inq_3 (рисунок 3.33) полученные по разработанной технологии электролюминесцентные материалы имели чистоту по неорганическим примесям не менее 99,9980 % масс. Этот результат является рекордным для отечественных препаратов такого состава.

3.4. Исследование полиморфных переходов в три-(8-оксихинолятах) алюминия, галлия, индия

Приведенные в литературном обзоре многочисленные данные по полиморфизму 8-оксихинолятов алюминия, галлия и индия свидетельствуют о том, что в зависимости от условий синтеза и очистки могут получаться материалы с различным фазовым и изомерным составом. Возникающая при этом ситуация приводит к малопрогнозируемым люминесцентным характеристикам получаемого продукта. Эти факты нашли подтверждение при разработке технологии синтеза координационных соединений алюминия, галлия и индия из солей соответствующих металлов. Основной причиной отмеченных различий в литературных данных по полиморфизму рассматриваемых соединений может быть разный состав и содержание примесей в используемых материалах. Действительно опыт исследований неорганических соединений в этой области свидетельствуют о том, что на условия полиморфных переходов (температуры и парциальные давления) существенное значение могут оказывать другие вещества при их содержании более 0,01 % масс. Для исследования характеристик полиморфных переходов и свойств образующихся соединений Mq_3 ($M = Al, Ga, In$) в диссертационной работе использовались материалы с содержанием основного вещества 99,9980 % масс. при постоянном контроле на всех этапах эксперимента.

Известно, что 8-оксихиноляты различных металлов подвержены окислению на воздухе [144]. Процесс окисления существенно интенсифицирует освещение и присутствие следов воды. Поэтому для изучения явления полиморфизма три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия была разработана методика проведения измерений, исключая взаимодействие порошков исследуемых материалов с атмосферой. Общая схема эксперимента и его основные этапы приведены на рисунке 3.37.

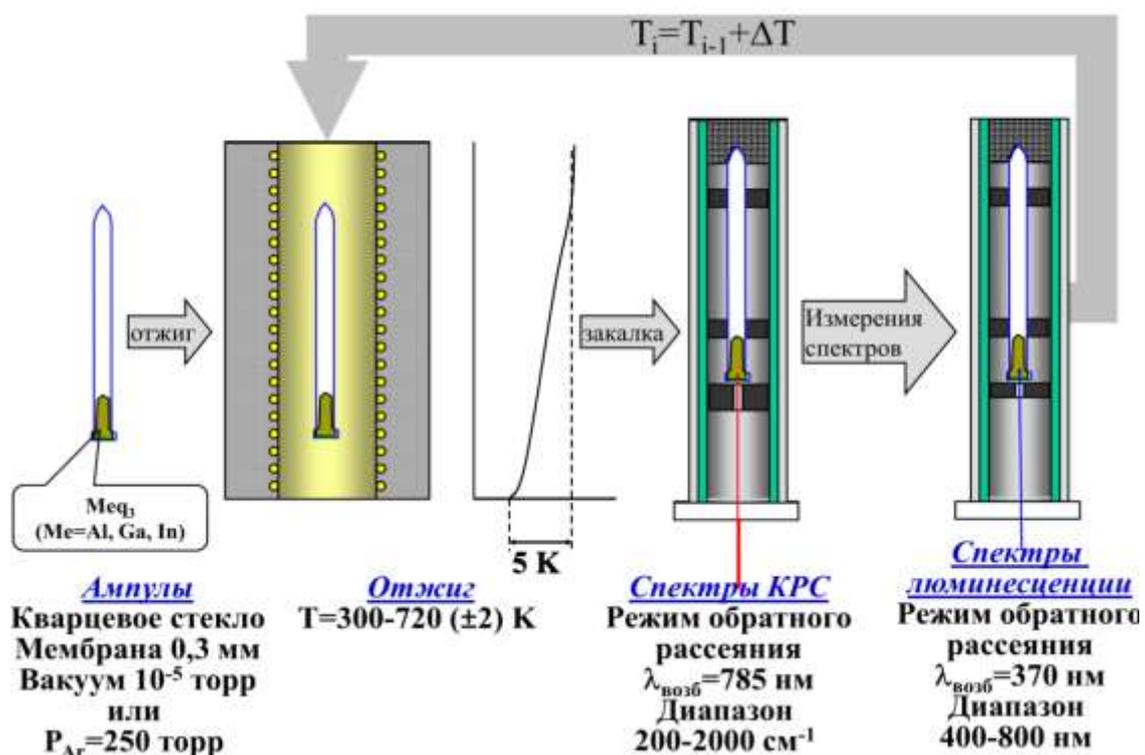


Рис.3.37 Схема процесса изучения полиморфных переходов в три-(8-оксихинолятах) алюминия, галлия, индия.

Перед началом исследований в ампулы из кварцевого стекла с внутренним диаметром 4 мм и длиной 80 мм приваривали дно из кварцевой мембраны толщиной 0,3 мм. Кварцевая мембрана позволяла без искажений снимать спектры фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света порошка исследуемого материала в режиме обратного отражения. Затем в тщательно помытые и высушенные под вакуумом ампулы загружали навеску образца Meq_3 ($M = Al, Ga, In$) ~ 20 мг. В процессе загрузки использовали специальные воронки, предотвращающие попадание порошка материала на стенки ампулы. В противном случае при отпайке ампул координационное соединение могло разлагаться под действием высокой температуры и продукты распада загрязняли исследуемый образец.

Загруженные ампулы присоединялись через грибковое уплотнение к вакуумному откачному посту и откачивались до давления остаточных газов

$<10^{-4}$ торр. Далее использовались два варианта пробоподготовки. В первом варианте ампулы с препаратом отпаивали сразу после вакуумирования. Во втором варианте объём ампулы с препаратом заполнялся аргоном ос.ч. до давления $P_{Ar}=250$ торр.

Запаянные ампулы с препаратом отжигались в однозонной печи при незначительном градиенте температуры, который предотвращал возгонку и сублимацию материала из одной части ампулы в другую. Отжиг проводили в интервале температур от 300 до 720 К при точности поддержания температуры $\pm 1,0$ К. Экспозиция при заданной температуре составляла в первой серии экспериментов 0,5 часа, а во второй - 1 час. После выдержки при заданной температуре проводили закалку ампулы с препаратом в воде со льдом.

Спектральные измерения проводили, помещая ампулы с препаратом в специально изготовленную измерительную ячейку, которая состояла из трубки из кварцевого стекла с внутренним диаметром 14 мм и длиной 160 мм, графтизированной изнутри и закрытой снаружи алюминиевой фольгой для подавления паразитных отражений и засветки. Аксиальное центрирование и позиционирование ампулы относительно выходных окон оптоволоконных зондов спектрометров осуществлялось с помощью системы внутренних кольцевых прокладок, изготовленных из тефлона. После размещения ампулы в измерительной ячейке верхнюю часть ячейки закрывали пробкой из черного поролона толщиной 10 мм. Воспроизводимость результатов спектральных измерений на одной и той же ампуле с одним препаратом была не хуже 5 % отн.

Регистрация спектров фотолюминесценции органических препаратов проводилась при комнатной температуре на спектрометре «Ocean Optics» (QE65000), диодный лазер с длиной волны излучения 370 нм. Спектры фотолюминесценции измеряли в диапазоне длин волн от 400 до 800 нм с

шагом 0,79 нм при накоплении сигнала в течение 30 секунд. Для численного описания спектров фотолюминесценции рассчитывали координаты цветности препаратов в системе МКО (X, Y, Z) и параметры пиков, используя функцию Peak Analyzer программного пакета Origin 8,0 Pro.

Измерения спектров фотолюминесценции препаратов Mq_3 , закаленных от различных температур, показали, что для всех трех соединений наблюдается смещение максимума фотолюминесценции в коротковолновую область по мере повышения температуры (рисунок 3.38). При этом наблюдался провал в интенсивности максимума длины волны фотолюминесценции. При приближении температуры к температуре плавления химических соединений наблюдается резкий спад интенсивности фотолюминесценции и смещение максимума в длинноволновую область.

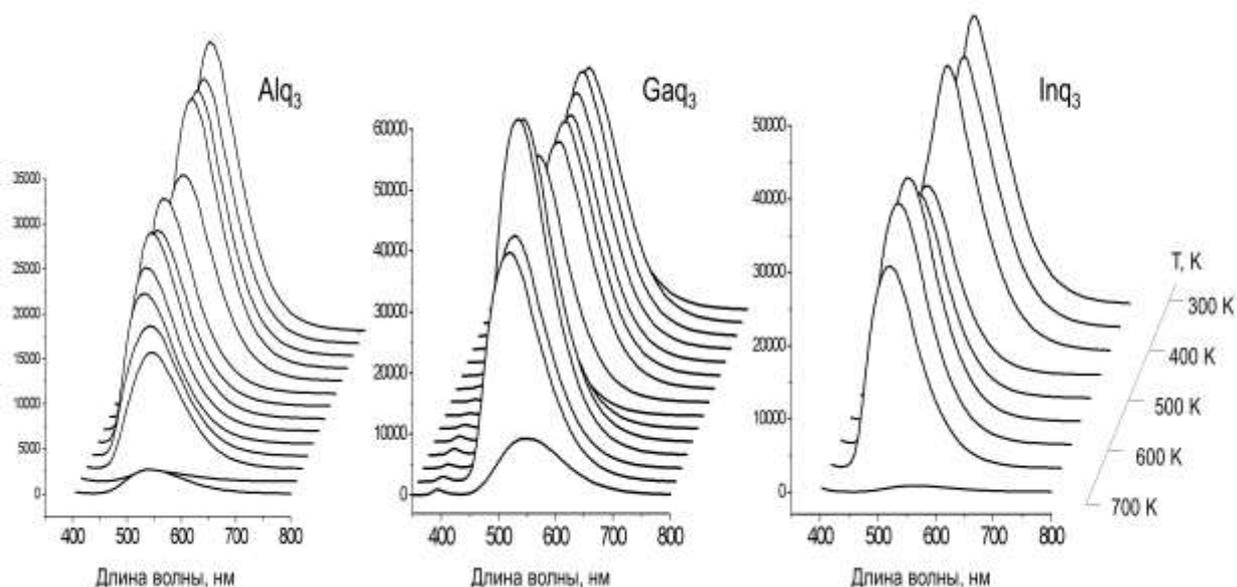


Рис.3.38. Спектры фотолюминесценции порошков препаратов Alq_3 , Gaq_3 и Inq_3 , закаленных после отжига в вакууме при разных температурах ($\lambda_{возб.}=370$ нм).

Построение зависимостей координат цветности и полуширины пика люминесценции на полувысоте (FMWH) позволило точнее определить

температуры, при которых наблюдались резкие изменения в свойствах исследуемых материалов (рисунок 3.39).

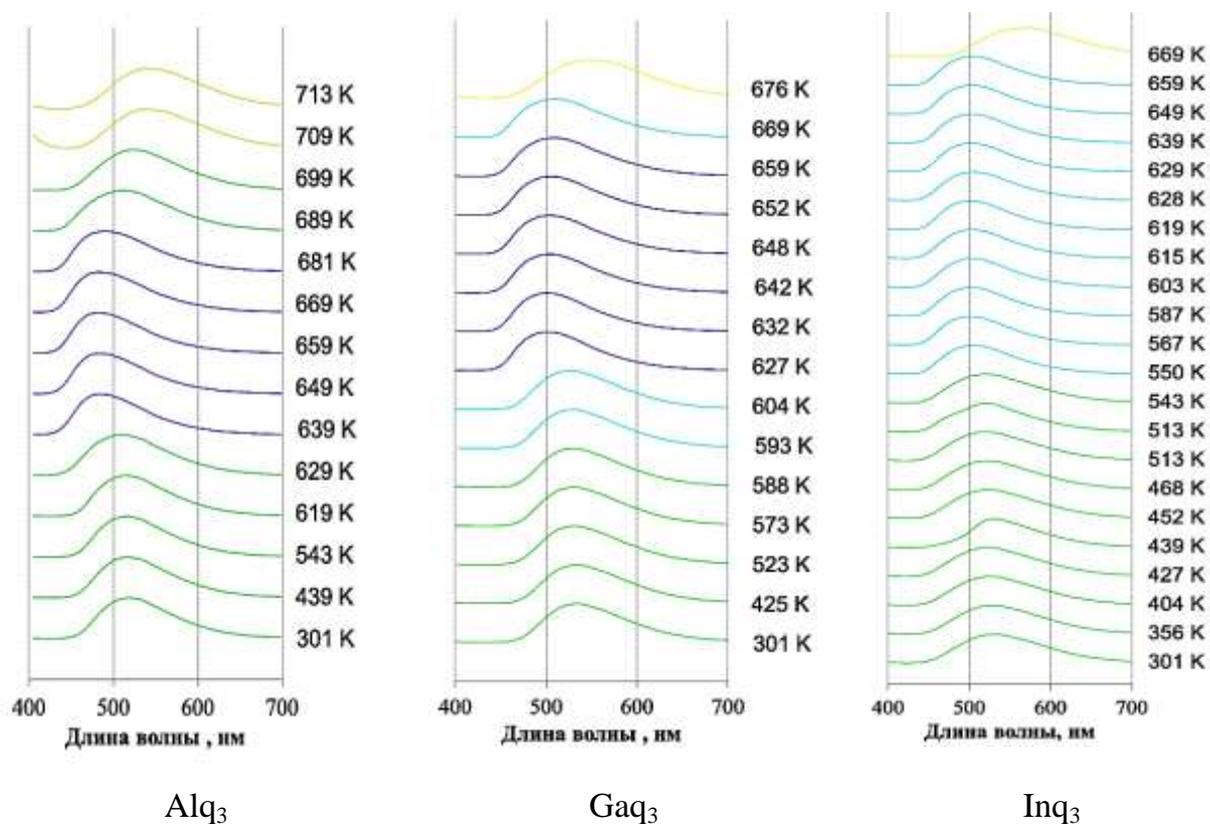


Рис. 3.39. Смещение длины волны максимума люминесценции препаратов Meq₃, закаленных в вакууме, в зависимости от температуры.

Согласно литературным данным изменение максимума люминесценции происходит при изменении кристаллической структуры порошковых препаратов. Проверка этого утверждения была сделана при анализе структурных характеристик методами комбинационного рассеяния света и порошковой рентгеновской дифракции.

Спектры комбинационного рассеяния (КРС) регистрировали по стандартной методике с использованием приборного комплекса «Ocean Optics». В литературе достаточно подробно представлены вибронные характеристики Meq₃, полученные как в результате теоретического расчета,

так и при экспериментальных исследованиях спектров КРС. При измерениях спектров комбинационного рассеяния КР на всех закаленных препаратах были отмечены заметные изменения в структуре отдельных пиков (рисунок 3.40), коррелирующие по температурным значениям с изменениями в спектрах фотолюминесценции.

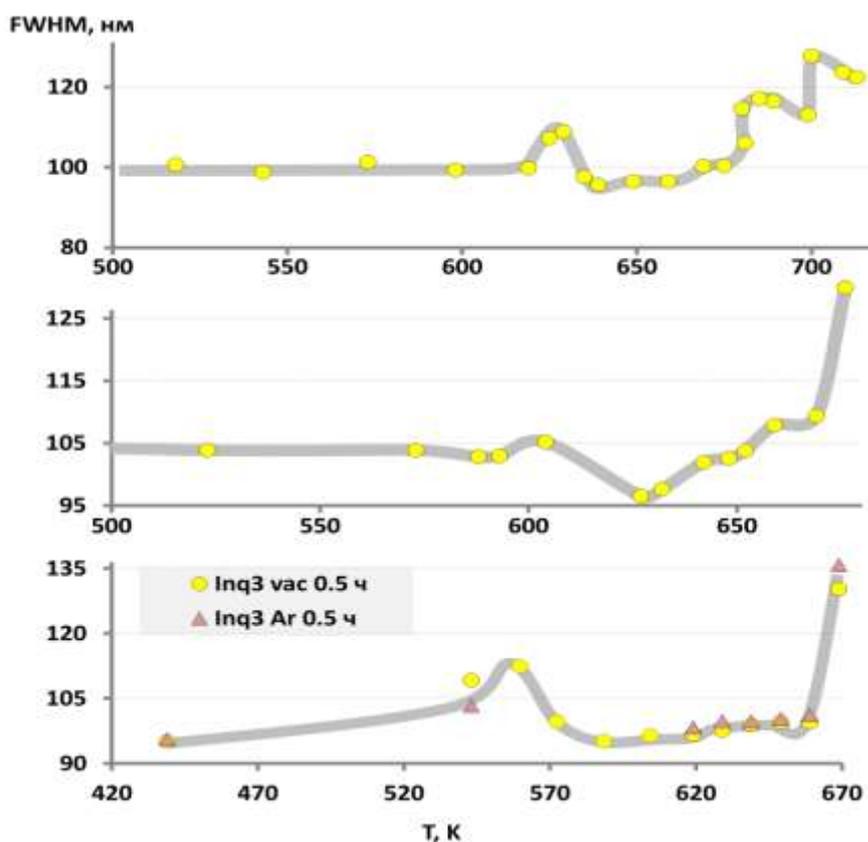


Рис.3.40. Зависимость полуширины максимума пика люминесценции на полувысоте (FWHM) для Alq₃ (верхний график), Gaq₃ (средний график), Inq₃ (нижний график), закаленных от разных температур.

В случае порошков три-(8-оксихинолята) алюминия (Alq₃) изменения, зафиксированные в спектрах КР закаленных препаратов представлены в таблице 3.12 и рисунке 3.41. Для три-(8-оксихинолятов) галлия и индия изменения в спектрах люминесценции закаленных препаратов представлены в таблицах 3.13 - 3.14 и рисунках 3.40-3.41.

Таблица 3.12.

Изменения в спектрах комбинационного рассеяния (КР) для закаленных образцов три-(8-оксихинолята)алюминия.

Интервал температур, К	Частота, см ⁻¹	Характер изменение
485-518	590	Исчезновение плеча и появление пика
485-518	810-805	Смещение пика
598-619	812	Исчезновение
619-625	524-534	Смещение пика
639-659	754	Изменение симметрии пика
659-669	573	Исчезновение пика
689-699	537	Исчезновение пика
689-699	757	Исчезновение пика
689-699		Общее сглаживание спектра

Таблица 3.13.

Изменения в спектрах комбинационного рассеяния (КР) для закаленных образцов три-(8-оксихинолята)галлия.

Интервал температур, К	Частота, см ⁻¹	Характер изменение
425-523	512,2	Появление плеча с дальнейшим формированием пика
523-573	1380-1388	Перераспределение интенсивностей с дальнейшим сильным расщеплением
588	1378	Расщепление пика
593-605	512,2	Исчезновение пика
593-605	440,3	Появление пика
605	1141	Появление пика
642-648	1471-1478	Исчезновение пика
642-648	1380-1388	Обратное перераспределение интенсивностей расщепленных пиков

Таблица 3.14.

Изменения в спектрах комбинационного рассеяния (КР) закаленных препаратов три-(δ -оксихинолята) индия.

Интервал температур, К	Частота, см^{-1}	Характер изменения
301-356	1424	Исчезновение пика
356	1383	Появление плеча
513-543	1383	Исчезновение плеча и симметризация пика
513-543	1424	Появление пика
550-615		Неупорядоченный спектр
615-619		Восстановление отчетливой структуры спектра КРС
659-669	1372	Исчезновение пика

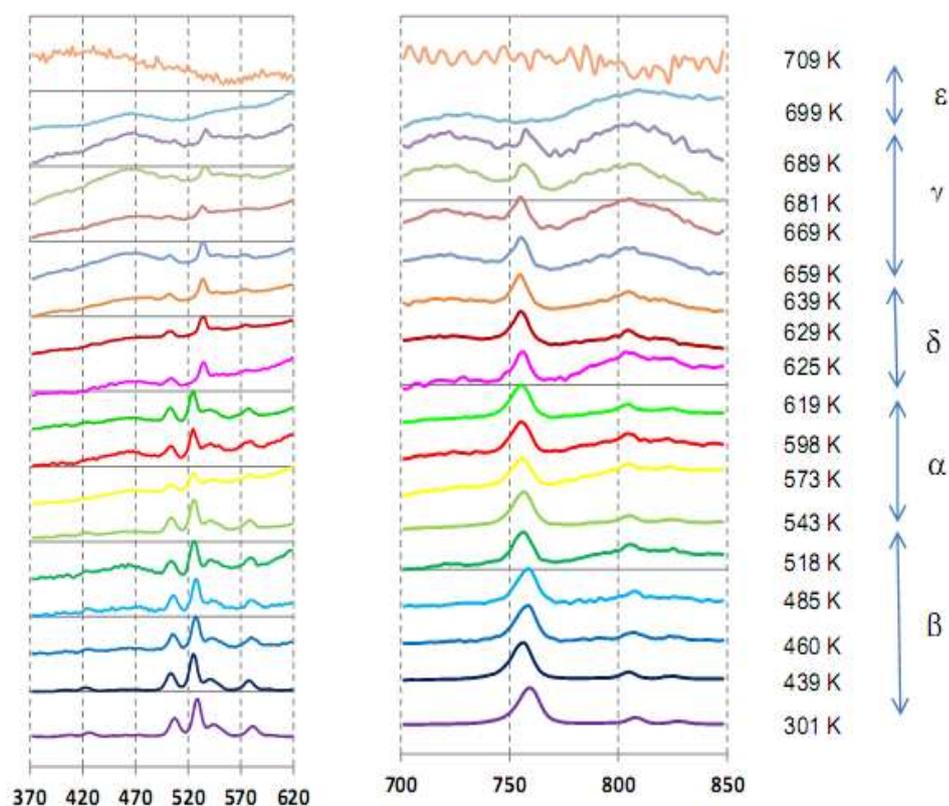


Рис. 3.41. Фрагменты спектров комбинационного рассеяния (КР) закаленных образцов Alq_3 .

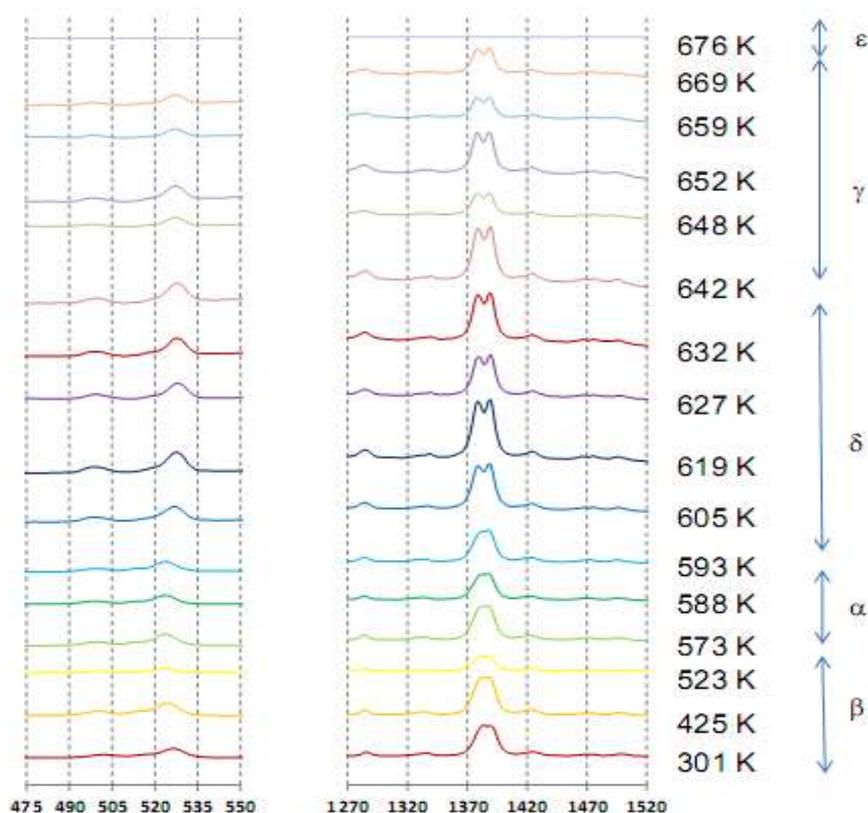


Рис. 3.42. Фрагменты спектров комбинационного рассеяния (КР) закаленных образцов Gaq_3 .

При этом структурные изменения всегда запаздывали (по температуре) по сравнению с изменениями в люминесцентных характеристиках. Это объясняется тем, что для полной перестройки структуры 1 часа выдержки при температуре было недостаточно.

Для подтверждения структурных трансформаций перед анализом РФА препараты отжигали от 12 до 16 часов. Эти результаты полностью подтверждают мнение о необходимости выдержки материалов в течение несколько часов для полного протекания полиморфных переходов.

В случае Inq_3 по мере повышения температуры отжига фиксировали следующие изменения в спектрах комбинационного рассеяния (КР) закаленных препаратов (таблица 3.14 и рисунок 3.43).

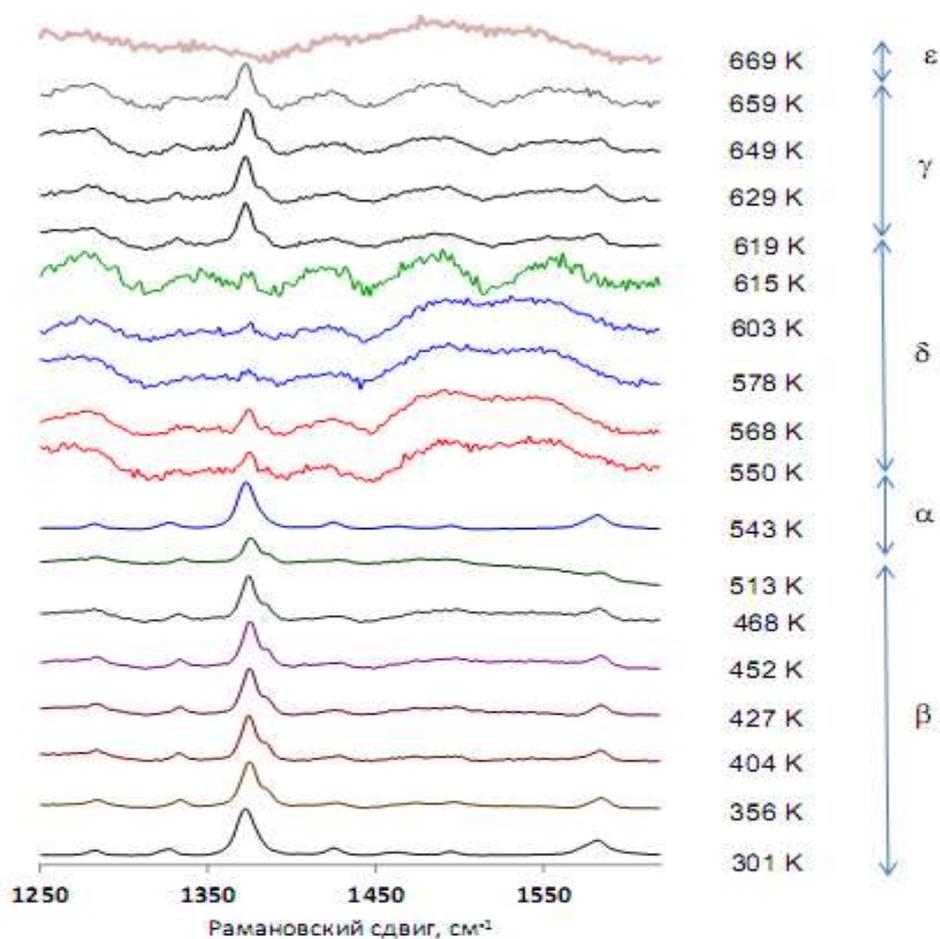


Рис. 3.43. Фрагменты спектров комбинационного рассеяния закаленных образцов Inq_3 .

Интервал температур 550-615 К, в котором спектры КР становились неупорядоченными, являются температурной областью существования фазы $\delta\text{-Inq}_3$. Образование этой фазы сопровождается изомерной перестройкой *mer-fac* на уровне отдельных молекул, образующих кристаллическую решетку.

При этом структурные изменения по данным КРС всегда запаздывали (по температуре) по сравнению с изменениями в люминесцентных характеристиках. Это объясняется недостатком времени выдержки при заданной температуре (1 час) для полной перестройки структуры. Для полного протекания полиморфных переходов необходима многочасовая выдержка материала [46].

Анализ кристаллической структуры полиморфных фаз на основе три-

(8-оксихинолятов) алюминия, галлия, индия проводили методом порошковой рентгеновской дифракции. Для анализа материалов различных полиморфных модификаций проводили отжиг образцов в запаяных вакуумированных ампулах в интервалах температур, определенных по данным люминесцентных и КРС исследований, в течение 12-16 часов.

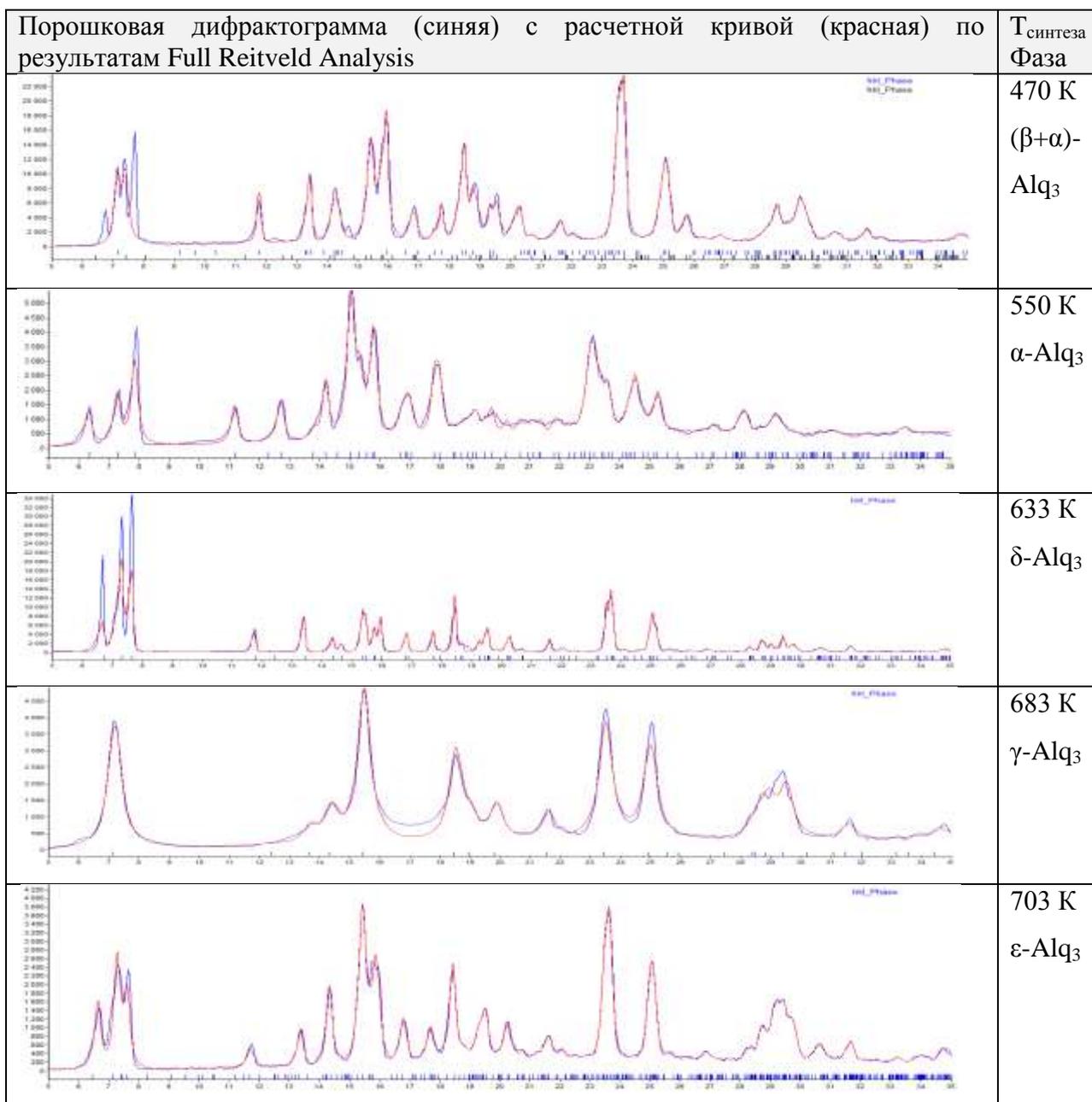


Рис.3.44. Дифрактограммы порошков Alq₃, синтезированных при различных температурах (синяя – эксперимент, красная – расчет).

Сравнительный анализ дифрактограмм показал, что при температуре 400 К была получена β -модификация Alq_3 ; при 470 К – смесь β - и α -модификаций; при 550 К – α -модификацию; при 633 К – δ -модификацию; при 683 – γ -модификацию. Непосредственно перед плавлением при температуре 703 К была получена ε -модификация Alq_3 . Расчет параметров решетки различных полиморфных модификаций Alq_3 (таблице 3.15) был проведен с помощью программы TOPAZ ver. 4.2 Bruker AXS и согласуется с данными работы [46]. Незначительные расхождения можно объяснить различиями в примесном составе препаратов и условиях регистрации дифрактограмм.

Таблица 3.15.

Параметры кристаллической решетки различных форм три-(8-оксихинолята) алюминия Alq_3 .

Фаза	α - Alq_3	β - Alq_3	δ - Alq_3	γ - Alq_3	ε - Alq_3
Простр. групп.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{3}$	$P\bar{1}$
a (Å)	6,2299(56)	8,6193(50)	6,1850(12)	14,289(7)	13,6032(3)
b (Å)	12,8962(91)	10,1537(77)	13,258(4)	14,289(7)	15,4198(5)
c (Å)	14,682(10)	13,115(11)	14,422(4)	6,494(5)	19,1028(5)
α (°)	70,274(4)	71,999(5)	66,11(2)	90	95,9061(12)
β (°)	89,586(8)	83,195(33)	88,49(2)	90	106,758(29)
γ (°)	82,39(5)	90,927(42)	84,12(2)	120	113,6792(23)
V	1099,7(5)	1081,6(1,4)	1075,5(5)	1148,3(1,4)	3402,8(2)
Z	2	2	2	2	6

Аналогичные расчеты были проведены для три-(8-оксихинолята) галлия Gaq_3 и три-(8-оксихинолята) индия Inq_3 . Полученные результаты приведены в таблицах 3.16 и 3.17 (значения в скобках показывают погрешность в расчетах определенного параметра).

Таблица 3.16.

Параметры кристаллической решетки различных форм три-(8-оксихинолята) галлия Gaq₃.

Фаза	α -Gaq ₃	β -Gaq ₃	δ -Gaq ₃	γ -Gaq ₃	ε -Gaq ₃
Простр. группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{3}$	$P\bar{1}$
a (Å)	6,1984 (13)	8,3865(15)	6,1158(18)	14,311(8)	13,6245(6)
b (Å)	12,8172 (26)	10,288(21)	13,205(32)	14,311(8)	15,4212(6)
c (Å)	14,649 (29)	13,189(18)	14,503(22)	6,513(6)	19,1125(7)
α (°)	110,980 (85)	108,56(31)	114,10(27)	90	113,951(13)
β (°)	88,40 (27)	97,28 (15)	88,36(13)	90	106,814(31)
γ (°)	97,84 (22)	89,89(21)	96,06(14)	120	95,6825(26)
V (Å ³)	1082,8(4,0)	1078,6(3,5)	1081,1(3,8)	1152,3(2)	3413,6(8)
Z	2	2	2	2	6

Таблица 3.17.

Параметры кристаллической решетки различных форм три-(8-оксихинолята) индия Inq₃.

Фаза	α -Inq ₃	β -Inq ₃	δ -Inq ₃	γ -Inq ₃	ε -Inq ₃
Простр. группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{3}$	$P\bar{1}$
a (Å)	6,2356 (14)	8,4744 (45)	6,2521 (23)	14,415(9)	13,6547 (5)
b (Å)	12,9561 (24)	10,3745 (32)	13,455 (9)	14,415(9)	15,6214 (7)
c (Å)	14,752 (28)	13,2314 (65)	14,568 (14)	6,581(6)	19,2588 (8)
α (°)	111,992 (84)	108,76 (30)	113,2 (5)	90	112,525 (14)
β (°)	89,55 (28)	97,730 (44)	87,3 (6)	90	104,227 (32)
γ (°)	89,64 (21)	90,552 (52)	95,2 (4)	120	97,1152 (22)
V (Å ³)	1102,9(3,5)	1089,76 (9)	1086,5(4,0)	1164,3(2,8)	3495,6 (1,6)
Z	2	2	2	2	6

Исследования методом РФА показали, что структура препаратов изменялась не так быстро, как это происходило с люминесцентными характеристиками. Следует особо отметить, что вплоть до расплавления не было замечено присутствия в образцах посторонних включений, которые были описываны в исследованиях других авторов [48-50,57,65]. Вероятно, это связано с отсутствием возможного влияния примесей, т.к. в исследовании использовались высокочистые люминесцентные материалы.

После закалки и выдержки люминофора в вакуумированной ампуле в течение 14 дней была отмечена обратная трансформация δ -Inq₃ в β -Inq₃. В случае три-(8-оксихинолята) алюминия подобной трансформации замечено не было. Это означает, что после закалки в случае получения δ -Alq₃ возможно его длительное хранение в вакуумированных ампулах.

Анализ данных об изменении спектральных и структурных характеристиках препаратов Alq₃, Gaq₃, Inq₃ в зависимости от температуры термообработки и сопоставление этих данных с известными сведениями о полиморфных модификациях в вышеперечисленных соединениях, позволил построить обобщенную картину трансформации фаз (рисунок 3.45).

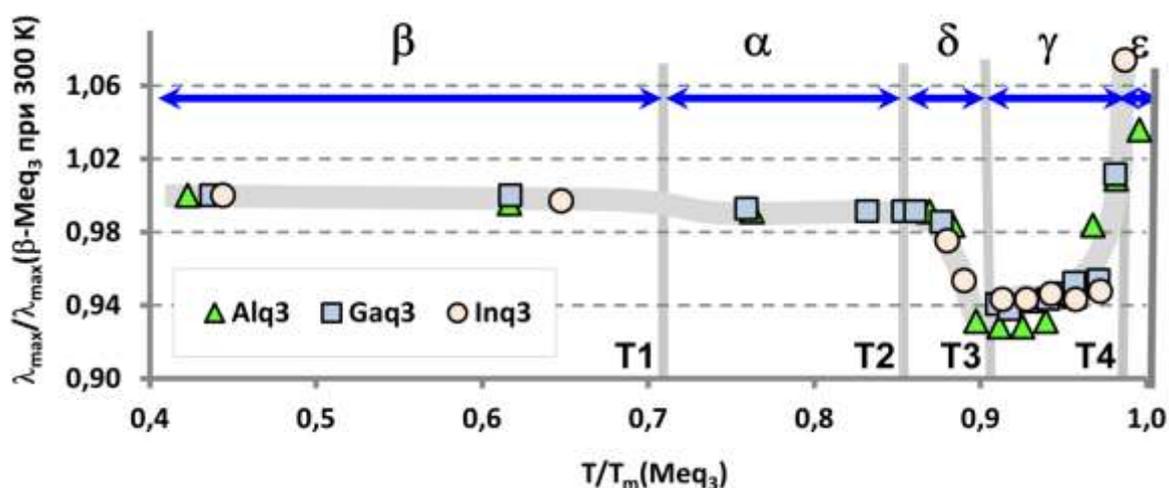


Рис.3.45. Зависимость относительной интенсивности максимума фотолюминесценции от относительной температуры для различных полиморфных модификаций Mq₃ (M=Al, Ga, In).

Согласно полученной картине в интервале от комнатной до температуры плавления порошковые препараты Mq_3 (где $M=Al, Ga, In$) последовательно формируют 5 структурных модификаций ($\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \varepsilon$) на базе меридиональных ($\beta, \alpha, \varepsilon$) и фронтальных (δ, γ) изомеров (рисунок 3.46). При этом наблюдается закономерное изменение длины волны максимума фотолюминесценции в ряду $Alq_3 \rightarrow Gaq_3 \rightarrow Inq_3$.

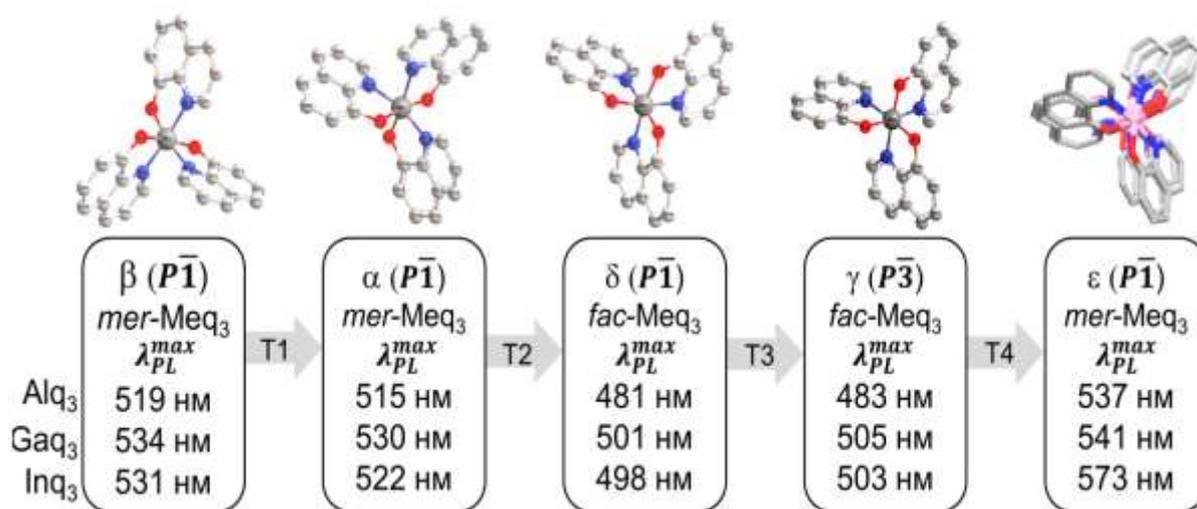


Рис. 3.46. Схема полиморфных переходов с указанием длины волны максимума люминесценции для высокочистых порошковых препаратов Mq_3 ($M= Al, Ga, In$). Температуры соответствующих полиморфных переходов приведены в таблице 3.18.

Экспериментально определенные температуры полиморфных переходов были нормированы относительно измеренных температур плавления индивидуальных препаратов. При этом были получены согласованные значения приведенных температур переходов для всех изученных соединений (таблица 3.18). По результатам проведенных исследований было предложено ввести в процесс синтеза высокочистой однофазной полиморфной модификации δ -оксихинолятов металлов Mq_3 (где $M= Al, Ga, In$) стадию отжига сублимированного препарата в вакуумированных ампулах.

Таблица 3.18.

Характеристические температуры полиморфных переходов в 8-оксихинолятах металлов Mq_3 ($M= Al, Ga, In$).

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

В результате внесенных изменений процесс получения электролюминесцентных материалов на основе три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия должен состоять из следующей последовательности технологических операций:

1. Проведение химической реакции координационного соединения в среде изопропанола при контролируемом значении pH реакционной среды.
2. Фильтрация и промывка осадка с использованием одноразовых стекловолоконных фильтров.
3. Вакуумная сушка порошка синтезированного люминесцентного материала.
4. Отгонка примеси 8-оксихинолина из синтезированного продукта под вакуумом.
5. Сублимационная очистка образца материала в глубоком вакууме.
6. Отжиг сублимированного препарата в вакуумированных ампулах в течение 12-16 часов.

3.5. Изготовление и тестирование ОСИД-структур с использованием три-(8-оксихинолята) алюминия

Для изготовления тестовых образцов ОСИД-структур использовали метод вакуумного термического испарения (напыления) [1-15]. Напыление проводилось на стеклянную подложку. Топология изготовленных структур представлена на рисунке 3.47.

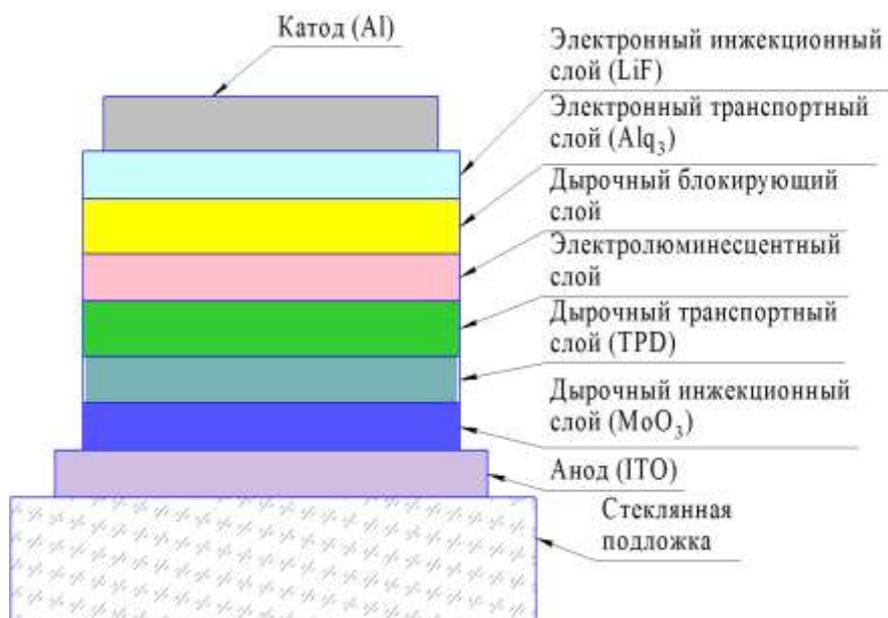


Рис.3.47. Топология функциональных слоев тестовой светоизлучающей диодной структуры с органическими эмиссионными материалами.

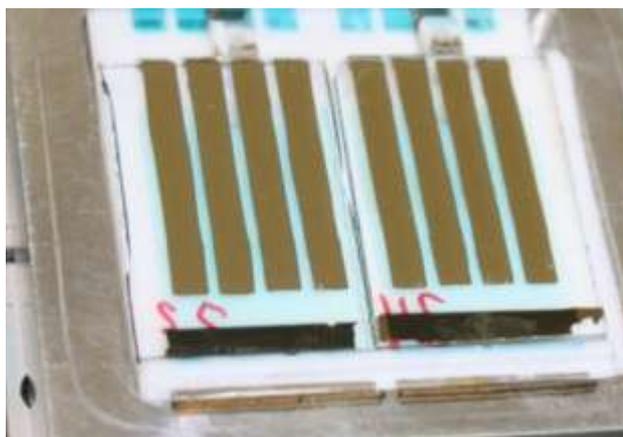


Рис.3.48. Фотография тестовой ОСИД-структуры с использованием три-(8-оксихинолята) алюминия.

Экспериментальные образцы представляли собой многослойные ОСИД-структуры с четырьмя независимыми катодами. Размер образца 20x30мм. Площадь активных элементов 0,525 см². Внешний вид образцов приведен на рисунке 3.48.

Процесс вакуумного термического напыления проводили на базе модернизированной промышленной установки УВН-71(рисунок 3.49).



а)



б)

Рис.3.49. Модернизированная установка вакуумного термического напыления УВН-71М: общий вид (а); резистивные испарители (б).

В рабочей камере были установлены 7 независимых испарителей для нанесения слоев структуры (рис. 3.49б). Испаритель для алюминия представлял собою вольфрамовую спираль, на витки которой помещали тонкие полоски алюминия. Испарители для LiF и MoO₃ состояли из танталовой и молибденовой лодочки, в углубление которых помещали испаряемое вещество. Органические слои напыляли из испарителей, на основе коаксиально расположенных цилиндров из кварцевого стекла, с резистивным нагревателем в виде спирали. Управление температурой испарителей осуществляли с помощью трехканального терморегулятора Термодат 13 К2. Испарители органических слоев и алюминия были оснащены специальными экранами, предотвращавшими распыление веществ

по объему рабочей камеры.

Позиционирование подложек над соответствующими испарителями осуществляли посредством шагового двигателя. Для формирования ОСИД-структур с точно заданными размерами рабочей области применяли механизм смены масок, управляемый с компьютера. Толщину напыляемых слоев контролировали датчиком толщины на основе кварцевых микровесов.

Для предотвращения влияния паров воды и кислорода воздуха на ход процесса формирования ОСИД-структур в мировой практике обычно используют технологические линии из непрерывной цепочки перчаточных боксов различного функционального назначения, связанных между собой системой шлюзов и оборудованных системой подачи и очистки инертного газа (азота или аргона).

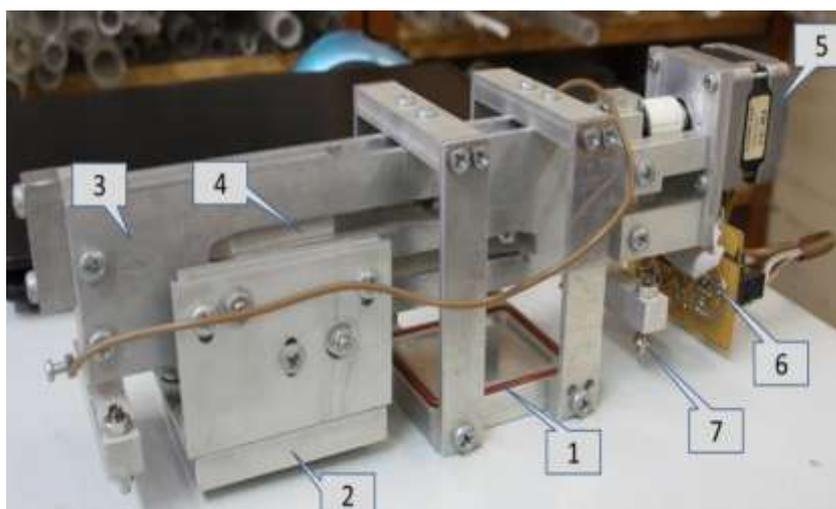


Рис.3.50. Общий вид и составные части мобильного контейнера для изготовления тестовых ОСИД-структур: 1–неподвижная крышка; 2–подвижный подложкодержатель; 3– направляющие; 4–толкатель; 5– шаговый двигатель; 6 – плата управления; 7 – регулируемые ножки.

Учитывая эти особенности организации процесса формирования органических светоизлучающих структур, на кафедре «Химии и технологии

кристаллов» РХТУ им. Д.И.Менделеева был разработан и изготовлен мобильный контейнер³, позволяющий вести все необходимые операции без использования сложного специализированного оборудования (рисунок 3.50).

Исходная подложка закреплялась в подложкодержателе (поз.2). Ее гермитизацию осуществляли посредством вакуумного прижима подвижного подложкодержателя к неподвижной крышке (поз.1) через резиновое уплотнение. Регулируемые ножки (поз.7) позволяли проводить быструю и точную установку контейнера в посадочное место напылительной установки. Отрывание контейнера и перемещение подложки в строго определенное положение над маской проводилось за счет направляющих (поз.3), толкателя (поз.4) и шагового двигателя (поз.5), снабженного платой управления (поз.6).

Принципиальная блок-схема последовательности технологических операций при формировании тестовых многослойных ОСИД-структур методом вакуумного термического испарения (напыления) приведена на рисунке 3.51.

В процессе исследований было показано, что скорость напыления органического эмиссионного материала влияет на качество изготовления ОСИД-структуры. Так снижение скорости напыления три-(8-оксихинолята) алюминия (Alq_3) ниже 0,1 нм/с позволяет получать слои (рисунок 3.52а), шероховатость которых сопоставима с шероховатостью подложки ($R_{ms} \approx 2,5$ нм). При более высоких скоростях напыления наблюдается сильная неоднородность слоев (рисунок 3.52б) и шероховатость возрастает до 30 нм (R_{ms}), что приводит к локальному пробою структуры. Поэтому при формировании структуры слои органических материалов напыляли со скоростями 0,05-0,01 нм/с; которые обеспечивали минимальную

³ Автор выражает благодарность ведущему инженеру А.В.Хомякову за разработку и изготовление конструкции мобильного контейнера и помощь при изготовлении тестовых ОСИД-структур

шероховатость при условии, что за время напыления органический материал успевал сформировать упорядоченную пленочную структуру (рисунок 3.52в).



Рис. 3.51. Принципиальная блок-схема технологического процесса формирования тестовых многослойных ОСИД-структур методом вакуумного термического испарения (напыления).

Кроме оптимизации скорости напыления эмиссионных слоев в каждом конкретном случае для формирования качественной ОСИД-структуры требуется тщательный подбор условий ведения технологического процесса.

Тестирование характеристик ОСИД-структур проводили с помощью фотометра-колориметр LumiCam 1300, который предназначен для контроля параметров светоизлучающих изделий (ЖК-дисплеев, ОСИД-устройств, осветительных систем) на их соответствие стандарту ISO/TR 9241-309:2008 «Ergonomics of human-system interaction - Part 309: Organic light-emitting diode

displays».

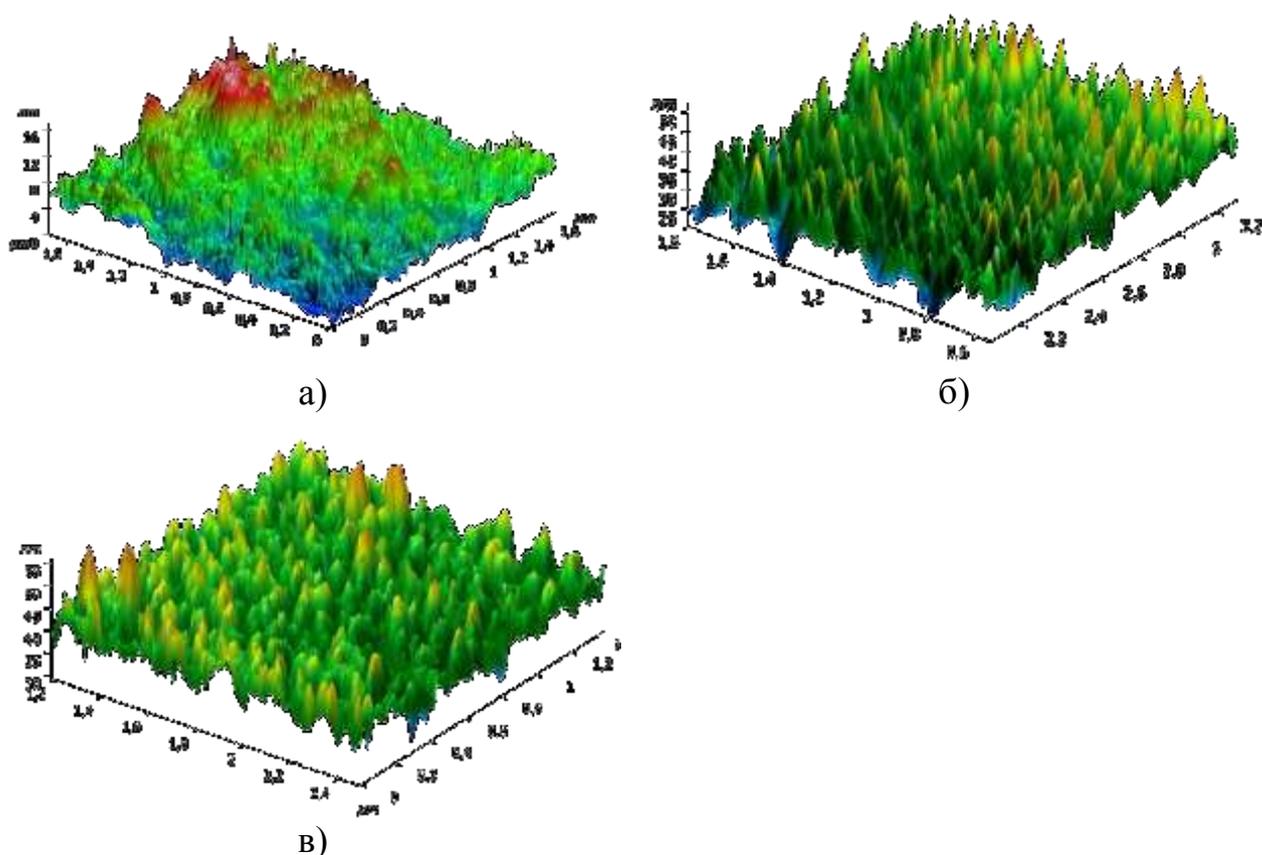


Рис. 3.52. Поверхность слоев Alq_3 в зависимости от скорости напыления: 1,5 (а) 0,3 (б) и 0,055 (в) нм/с.

При изготовлении многослойных ОСИД-структур в качестве анода использовали прозрачный проводящий электрод на основе твердого раствора оксида олова-оксида индия $In_2O_3-SnO_2$ (ITO). Для формирования дырочного транспортно слоя применяли N,N'-(дифенил)-N,N'-(ди-3-метилфенил) бензидин (TPD) и N,N'-бис(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидин (NPB). В качестве электронного транспортно слоя использовали синтезированный три-(8-оксихинолят) алюминия Alq_3 с чистотой 99,9997 % масс. Дырочный инжекционный слой изготавливали из фталоцианина меди (CuPc) или из оксида молибдена (MoO_3). Для изготовления электронного инжекционного слоя применяли фторид лития (LiF), а в качестве материала блокирующего дырочного слоя использовали 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин (BCP).

Наличие разработанной методики получения различных полиморфных модификаций Alq_3 позволило исследовать сравнительную эффективность их применения в изготовлении ОСИД-структур.

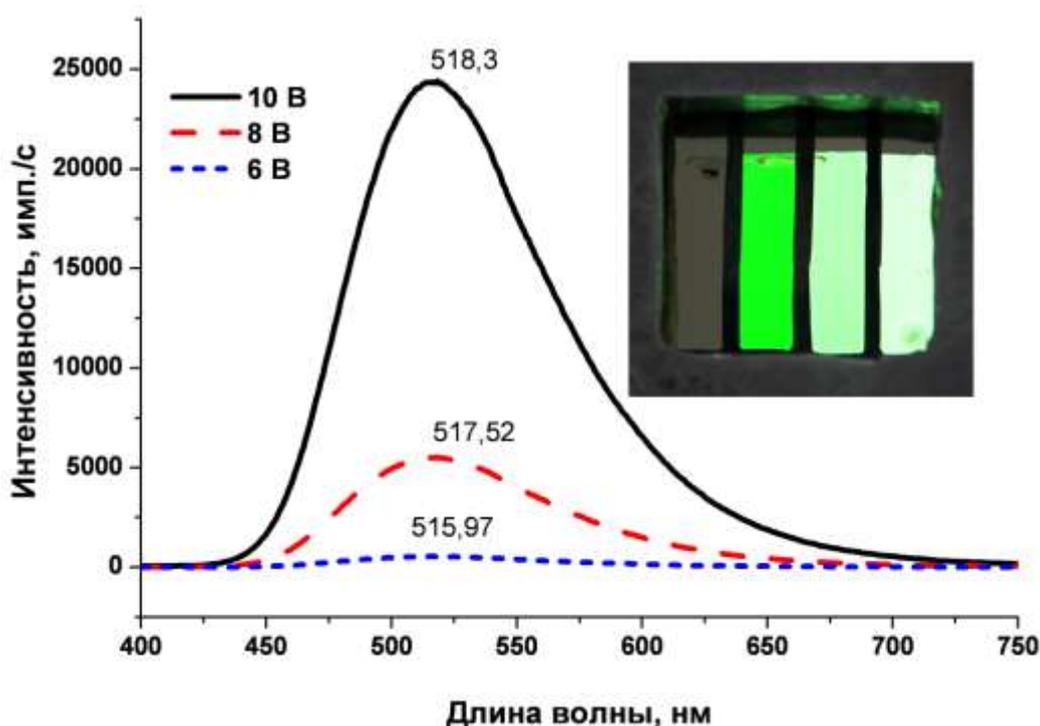


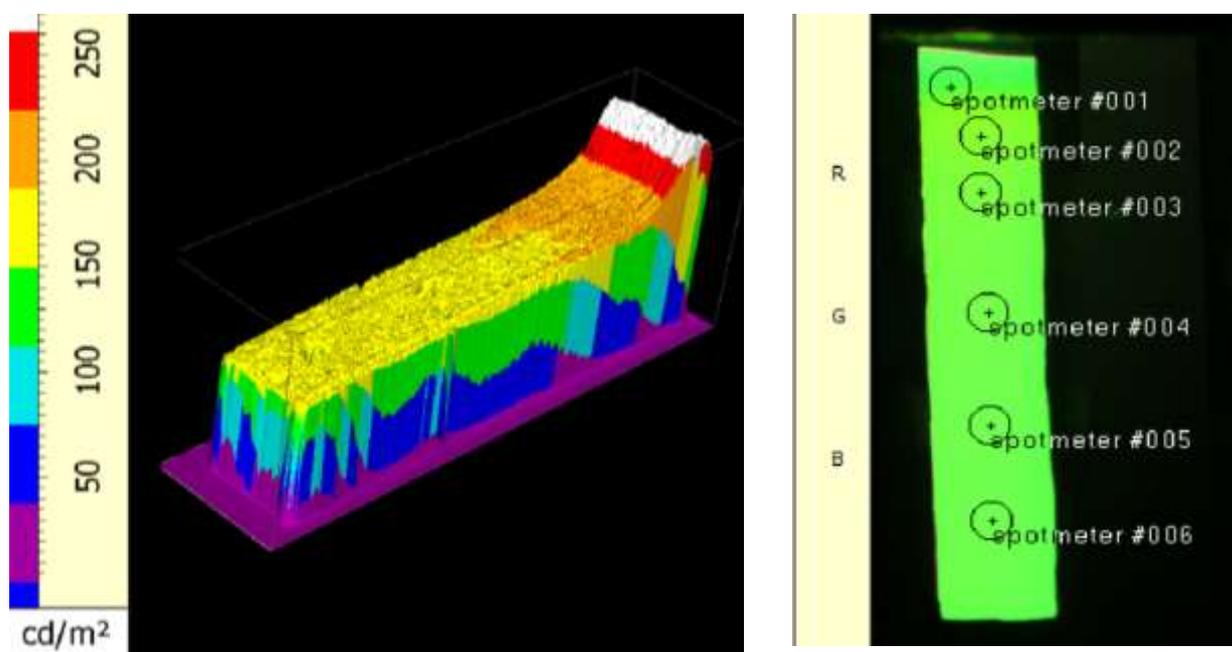
Рис. 3.53. Спектр электролюминесценции ОСИД-структуры ITO/ MoO_3 (1 нм)/TPD(40 нм)/ β - Alq_3 (40 нм)/ LiF(1,2 нм)/Al (100 нм) и вид эмиссии при различных напряжениях.



Рис.3.54. Цифровая индикаторная ОСИД-панель, изготовленная из синтезированного Alq_3 (яркость до пробоя 28000 кд/м^2).

При тестировании ОСИД-структуры (рисунки 3.53 и 3.54) на основе β -

Alq₃ было установлено, что в зависимости от напряжения питания изменяется не только яркость свечения, но и координаты электролюминесценции. Снижение напряжения питания приводило к незначительному смещению максимума электролюминесценции (около 3 нм) в коротковолновую область. При этом структуры демонстрировали неплохую однородность по площади напыления (рисунок 3.55). За исключением краевых эффектов, которым в работе не уделялось внимание, разброс значений регистрируемых параметров на остальных участках находился в пределах 8,0 %.



Name	Pos x,y	Avg	StdDev	Min	Max	#pixel	x	y	z	CCT	Ldom
	pixel	cd/m ²	cd/m ²	cd/m ²	cd/m ²	[#]	[1]	[1]	[1]	K ^o	nm
spotmeter #001	532 228	216.1	6.965	155.7	228.9	1456	0.3418	0.5053	0.1529	--	556.6
spotmeter #002	564 284	163.7	7.955	133.9	183.6	1456	0.3803	0.4875	0.1323	4554	565.3
spotmeter #003	564 348	146.1	2.270	135.6	150.8	1456	0.3711	0.4757	0.1532	4682	564.2
spotmeter #004	572 484	140.3	2.204	128.3	145.1	1456	0.3641	0.4693	0.1665	4822	563.0
spotmeter #005	574 612	134.1	1.624	126.5	137.9	1456	0.3605	0.4669	0.1725	4883	562.3
spotmeter #006	576 720	124.5	1.741	116.5	128.5	1456	0.3601	0.4653	0.1746	4891	562.2

Рис. 3.55. Светотехнические характеристики тестовой ОСИД-структуры ITO/TPD(40 нм)/ β -Alq₃(40 нм)/ LiF(1,2 нм)/Al(100 нм).

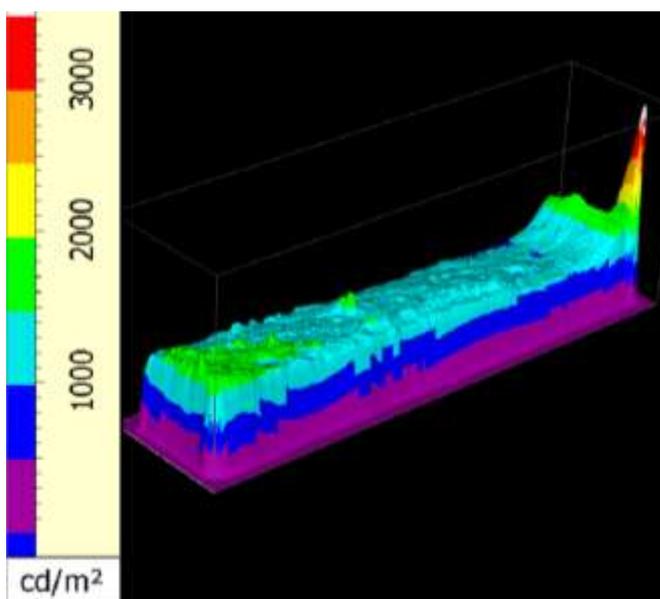
Таблица 3.19.

Характеристики тестовых ОСИД-структур зеленого цвета свечения на основе β - и δ -форм три-(8-оксихинолята) алюминия.

№ п/п	Структура	Напряжение, В		Яркость, кд/м ² (В)	Координаты цветности	
		зажига- ние	пробой		х	у
1	ITO/TPD 40 нм/ β -Alq ₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	4,5	14	160 (10)	0,342	0,505
2	ITO/CuPc 1 нм/TPD 40 нм/ β -Alq ₃ 30 нм/ BCP 5 нм/ β - Alq ₃ 10 nm/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	3,5	19	980 (10)	0,270	0,556
3	ITO/CuPc 1 нм/TPD 40 нм/ β -Alq ₃ 40 нм/ BCP 5 нм/ β - Alq ₃ 10 nm/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	3,4	16	1486 (8)	0,280	0,580
4	ITO/MoO ₃ 1 нм/TPD 40 нм/ β -Alq ₃ 40 нм/ BCP 5 нм/ β - Alq ₃ 10 nm LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	3,4	17	1490 (7)	0,320	0,633
5	ITO/MoO ₃ 1 нм/TPD 40 нм/ β -Alq ₃ 45 нм/ BCP 5 нм/ β - Alq ₃ 10 nm LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	3,15	16	1728 (8)	0,280	0,580
6	ITO/MoO ₃ 1 нм/TPD 40 нм/ δ -Alq ₃ 45 нм/ BCP 5 нм/ δ - Alq ₃ 10 nm LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	3,5	15	2206 (8)	0,309	0,594

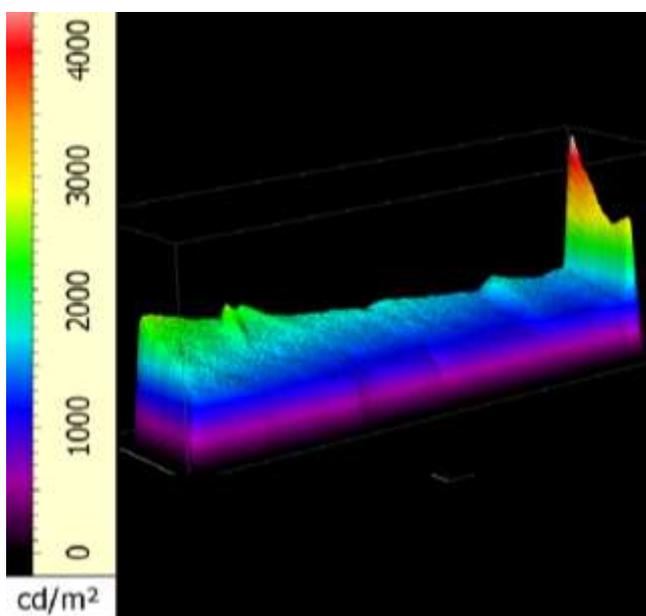
Оптимизация параметров структур (таблица 3.19) с целью согласования подвижностей электронов и дырок при использовании β -Alq₃ за счет введения блокирующего дырочного слоя BCP (структура № 3 таблица 3.19) позволила повысить яркость, но сместило цвет излучения. Замена материала дырочного инжекционного слоя CuPc на MoO₃ привела к незначительному

увеличению яркости свечения ОСИД-структуры.



Target				
Avg	StdDev	Min	Max	Area
cd/m ²	cd/m ²	cd/m ²	cd/m ²	mm ²
1486	172.5	1354	3841	16.75

Рис.3.56. Яркостные характеристики ОСИД-структуры топологии: ITO/CuPc(1 нм)/TPD(40 нм)/ β -Alq₃(40 нм)/BCP(5 нм)/ β -Alq₃(10 нм)/LiF(1,2 нм)/Al(100 нм), испытанной при напряжении питания 8,0 В.



Target				
Avg	StdDev	Min	Max	Area
cd/m ²	cd/m ²	cd/m ²	cd/m ²	mm ²
1728	367.0	1348	4457	32.56

Рис.3.57. Яркостные характеристики ОСИД-структуры оптимизированной топологии ITO/MoO₃(1 нм)/TPD(40 нм)/ β -Alq₃ (45 нм)/BCP(5 нм)/ β -Alq₃(10 нм)/LiF(1,2 нм)/Al(100 нм), испытанной при напряжении питания 8,0 В.

Замена β -Alq₃ на δ -Alq₃ привело к заметному возрастанию яркости (структура № 6 таблица 3.16) при высокой однородности яркости свечения (рисунок 3.58). При этом неоднородность яркостных параметров по площади анализируемого образца оказалась около 6 % отн., что приближается к промышленному стандарту для светоизлучающих устройств подобного класса.

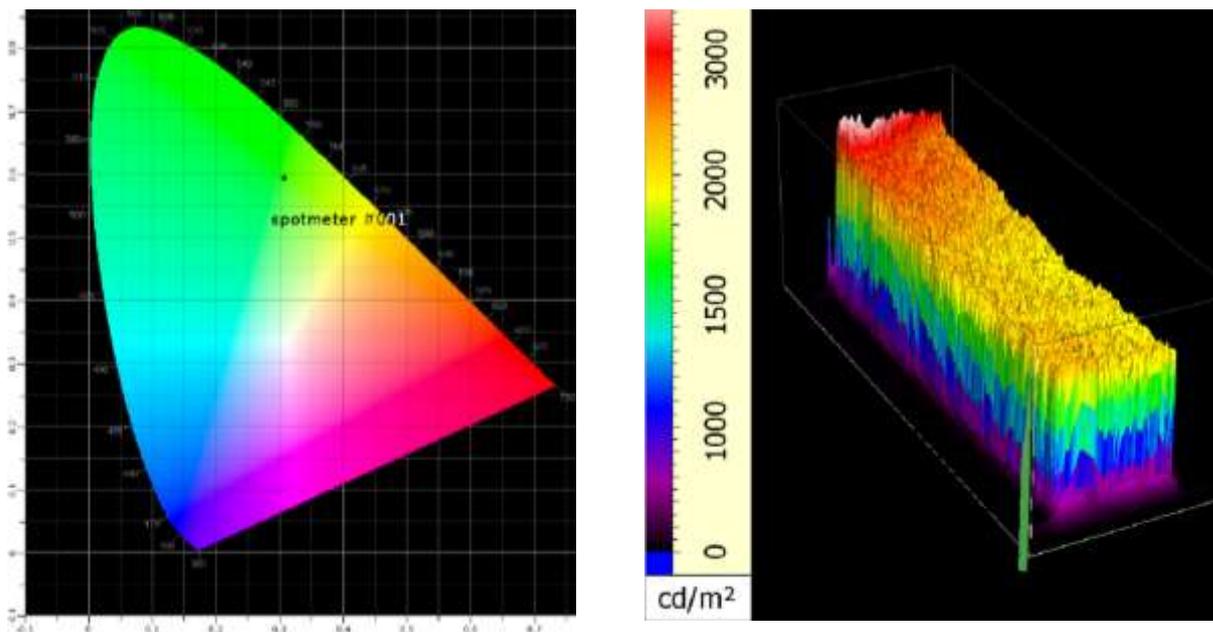


Рис.3.58. Координаты цветности и светотехнические характеристики ОСИД-структуры зеленого цвета свечения с оптимизированной топологией: ITO/MoO₃(1 нм)/TPD(40 нм)/ δ -Alq₃(45 нм)/BCP(5 нм)/ δ -Alq₃(10 нм)/ LiF 1,2 нм/Al(100 нм), испытанной при напряжении питания 8,0 В.

Таким образом можно утверждать, что для получения высоких светотехнических параметров ОСИД устройств материалы светоизлучающих и транспортных слоев (органические и координационные соединения) должны иметь не только максимальную примесную чистоту, но и учитывать возможные полиморфные модификации используемых материалов. Такой подход приводит к повышению номинальных значений параметров и его

выравниванию по апертуре прибора.

Люминесцентные возможности индивидуального люминофора Alq_3 имогут быть существенно расширены за счет его использования в качестве активного эмиттера в различных гибридных материалах [157-159]. При этом могут меняться не только яркостные, но и цветовые характеристики материала.

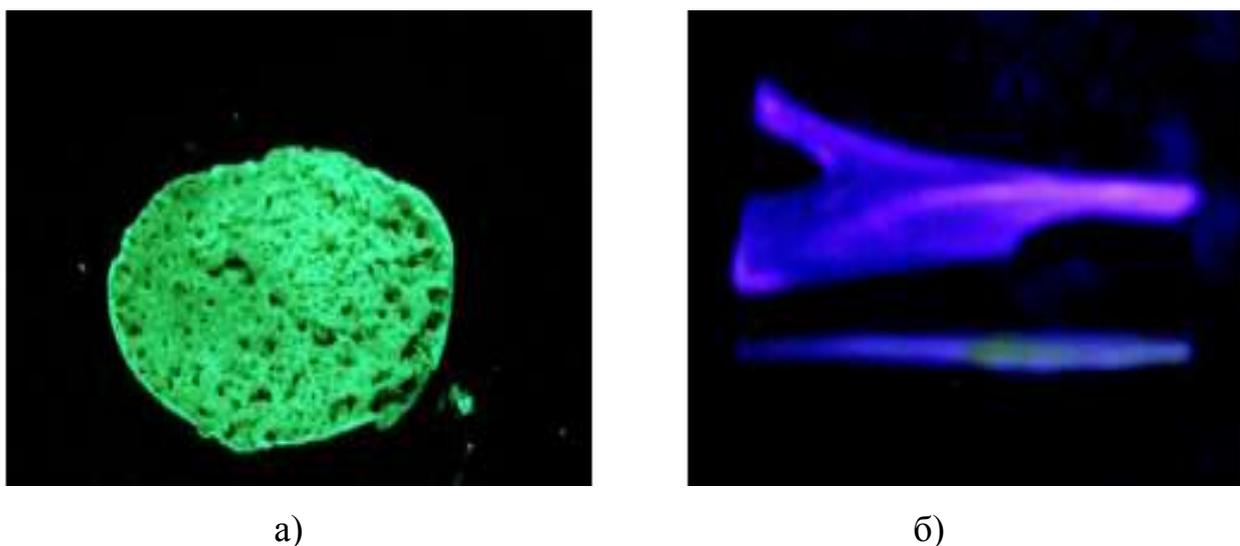


Рис. 3.59. Расплавленный порошок исходного Alq_3 (а) и гибридный материал $\text{Alq}_3(0,1 \text{ \% масс.})-\text{B}_2\text{O}_3$ (б) при УФ-облучении ($\lambda = 365 \text{ нм}$).

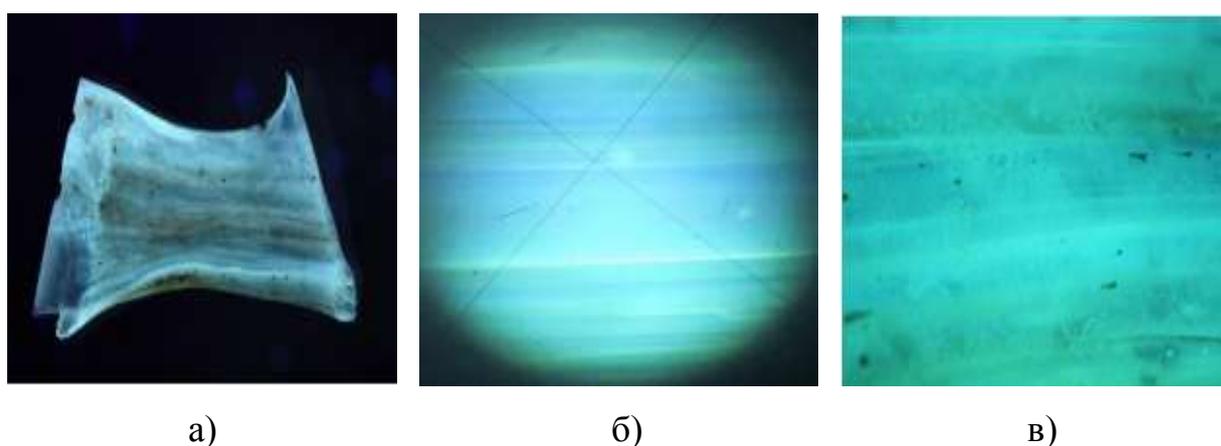


Рис. 3.60. Гибридный материал на основе $\text{Gaq}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ при УФ-освещении ($\lambda = 365 \text{ нм}$): общий вид (а); увеличение 72-кратное (б) и 200-кратное (в).

В результате появляется принципиальная возможность формирования набора электролюминесцентных соединений различного цвета свечения, необходимого для производства полноцветных светоизлучающих устройств, только за счет использования Alq_3 в качестве исходного светоизлучающего компонента. Примеры использования три-(8-оксихинолятов) алюминия и галлия в композиционных материалах на основе боратных матриц приведены на рисунках 3.59 и 3.60.

3.6 Выводы по третьему разделу

1. Разработана технология получения и изучены свойства электролюминесцентных материалов на основе производных 8-оксихинолина и щелочных металлов для использования в ОСИД-технологии. На примере комплексов лития показано влияние электронных свойств заместителей в лиганде на эмиссионные свойства синтезированных материалов.
2. Исследованы процессы синтеза координационных соединений цинка с органическими лигандами из различных солей металла. Сделаны выводы о преимуществах использования реакции ацетата цинка с лигандами в среде метилового спирта.
3. Экспериментально исследованы особенности получения три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия. Установлены закономерности процесса формирования примесного состава в конечном продукте на различных этапах синтеза. Предложена технология синтеза и очистки этих соединений и технологическая схема соответствующего производства. Проведены исследования по оптимизации технологического процесса и создана опытная установка для получения экспериментальных образцов электролюминесцентных материалов в АО «ВНИИХТ» г.Москва.
4. Установлены закономерности полиморфных переходов для высокочистых порошков комплексов 8-оксихинолина с алюминием, галлием и индием при

изменении температуры от комнатной до температуры плавления каждого индивидуального соединения.

5. По результатам люминесцентного анализа, спектров комбинационного рассеяния света и рентгенофазового анализа построена обобщенная картина, согласно которой существует единая последовательность полиморфных переходов ($\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \varepsilon$) для всех изученных соединений.

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

7. Методом вакуумного термического испарения (напыления) при использовании синтезированных образцов 8-оксихинолята лития, бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята) цинка и три-(8-оксихинолята) алюминия изготовлены тестовые многослойные ОСИД-структуры, обладающие эффективной электролюминесценцией в синей и зеленой областях спектра, и изучены их светотехнические характеристики.

8. Установлено, что яркость и однородность электролюминесценции многослойных ОСИД-структур с использованием три-(8-оксихинолята) алюминия зависит от скорости формирования эмиссионного слоя и исходной полиморфной модификации Alq_3 . Применение δ -модификации три-(8-оксихинолята) алюминия позволило получить структуры с улучшенными светотехническими характеристиками.

9. Синтезированные образцы координационных соединений металлов I-III групп могут быть использованы для изготовления гибридных структур на основе боратных матриц, которые существенно расширяют возможности светоизлучающих материалов.

4 ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

В настоящее время на мировом рынке эмиссионных материалов, обеспечивающих производство органических светоизлучающих диодов (ОСИД) и электронных устройств на их основе, доминирующее место занимают координационные соединения редких (РМ) и редкоземельных (РЗМ) металлов. Использование именно этих материалов определяет современный уровень развития ОСИД-технологии. К сожалению, сегодня практически все потребности российских предприятий и организаций в этих материалах удовлетворяются за счет импорта. Поэтому разработка технологии синтеза координационных соединений РМ и РЗМ, а также создание производства эмиссионных материалов на их основе является актуальной задачей, имеющей большое практическое значение для развития отечественной электроники.

4.1 Синтез и свойства эмиссионных материалов на основе координационных соединений редкоземельных металлов (РЗМ)

Благодаря своим уникальным люминесцентным свойствам, координационные соединения редкоземельных металлов (РЗМ) широко используются не только в электронной отрасли, но и в других областях науки и техники [1-15]. Наличие узкополосной эмиссии в различных областях спектра с высокой интенсивностью свечения, химическая и термическая стабильность, а также разнообразные механизмы процессов возбуждения светоизлучения делают эти координационные соединения наиболее востребованными материалами при селективном извлечении РЗМ и их аналитическом определении, в медицинской диагностике сложных

заболеваний, для маркировки объектов, а также в электронных приборах различного назначения [1-15, 81-90].

Люминесценция большинства координационных соединений РЗМ является металл-центрированной и определяется природой соответствующего металла [1-15]. В качестве органических лигандов в них могут быть использованы различные вещества, однако особое значение имеют комплексы с ароматическими β -дикетонами. Дело в том, что наибольшая эффективность различных типов люминесценции наблюдается именно при использовании β -дикетонов, имеющих ароматические заместители в своей структуре [84-88]. Большинство β -дикетонатных комплексов лантанидов являются стабильными материалами, обеспечивающими требуемый ресурс работы ОСИД-устройств с сохранением люминесцентных характеристик. Дополнительное использование 1,10-фенантролина в качестве нейтрального лиганда приводит к увеличению эффективности свечения и позволяет решать несколько важных технологических задач. Этот диамин при взаимодействии с ионом европия, находящимся в координации с дикетонами, вытесняет молекулы воды из внутренней координационной сферы комплекса, увеличивая интенсивность свечения [3,84]. Образующиеся при этом люминофоры обладают низкой растворимостью в водной среде, что упрощает их выделение из реакционной массы. Кроме того, отпадает необходимость применения специально осушенных растворителей и для проведения синтеза можно использовать водные и водно-органические среды. Это упрощает технологию, приводит к увеличению выхода целевого продукта на стадии его выделения и улучшает его эмиссионные показатели.

Несмотря на существующие потребности, технология и производство координационных соединений РЗМ с органическими лигандами на территории России отсутствует.

4.1.1 Разработка технологии синтеза эмиссионных материалов на основе координационных соединений европия с 1,10-фенантролином и β -дикетонами

За последнее десятилетие электролюминесцентными материалами на основе иридия из области промышленного применения ОСИД-технологии были вытеснены почти все координационные соединения тербия и других редкоземельных металлов. В настоящее время только координационные соединения европия с 1,10-фенантролином и ароматическими β -дикетонами имеют практическое значение в производстве ОСИД-структур [1-15, 19-22].

В качестве целевых продуктов для разработки технологии получения соответствующих эмиссионных материалов были взяты 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетонат) европия (ТТАЕ) и 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетонат) европия (БФАЕ), которые являются наиболее известными и востребованными электролюминесцентными соединениями в ряду разнолигандных комплексов этого редкоземельного металла.

Среди описанных в литературе методов синтеза этих соединений наиболее известным и доступным является взаимодействие растворов солей европия (III) с 1,10-фенантролином и ароматическими β -дикетонами в присутствии органического или неорганического основания [81-108]. Основываясь на имеющихся сведениях, были проведены работы по разработке отечественной технологии синтеза координационных соединений европия, используемых в ОСИД-производстве.

Основываясь на литературных данных, реакцию проводили в водно-спиртовой среде. В результате синтеза технический целевой продукт получился с высоким выходом, но требовал дополнительной очистки, т.к. был загрязнен исходными веществами и значительным количеством побочных соединений. Действительно, в случае использования гексагидрата хлорида европия (III) и гидроксида калия в качестве неорганического

основания, на одну молекулу образующегося координационного соединения приходится три молекулы хлористого калия. Кроме того из-за неполной конверсии исходного сырья конечный продукт содержал некоторое количество непрореагировавших лигандов. Поэтому, несмотря на технологическую простоту метода и доступность исходных компонентов, получение этим способом электролюминесцентных материалов, пригодных для изготовления ОСИД-устройств, представляет большие сложности.

Обычно для очистки от органических и неорганических примесей используют промывки осадка люминофора различными растворителями, перекристаллизацию, осаждение и сублимационную очистку в вакууме [1-15]. Выбор методики синтеза и очистки осуществляется в зависимости от варианта дальнейшего использования координационного соединения и требований, предъявляемых к нему. Для технологии изготовления органических светоизлучающих устройств (ОСИД) рекомендуемая чистота исходного эмиссионного материала должна быть не ниже 99,90 % масс. При этом содержание неорганических и органических примесей в люминофоре должно быть не более 0,05 % масс.

Важным моментом для получения качественной продукции может оказаться не только общее содержание, но и состав примесей. Поэтому для достижения необходимых показателей качества синтезированный материал подвергается многоступенчатой очистке, финишной стадией которой часто является сублимационное разделение компонентов в глубоком вакууме. В результате реализации такого подхода технологический выход конечного продукта на стадии очистки для координационных соединений РЗМ обычно составляет только 10-20 % от теории. При этом окончательный ответ о пригодности синтезированного электролюминесцентного материала можно получить только после изготовления тестовых ОСИД-структур и проведения соответствующих испытаний.

На первом этапе исследований был проведен комплекс экспериментов по определению условий синтеза 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната)- и 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия с целью получения максимального выхода и чистоты целевого продукта. Согласно полученным результатам реакция синтеза протекает по схеме, представленной на рисунке 4.1.

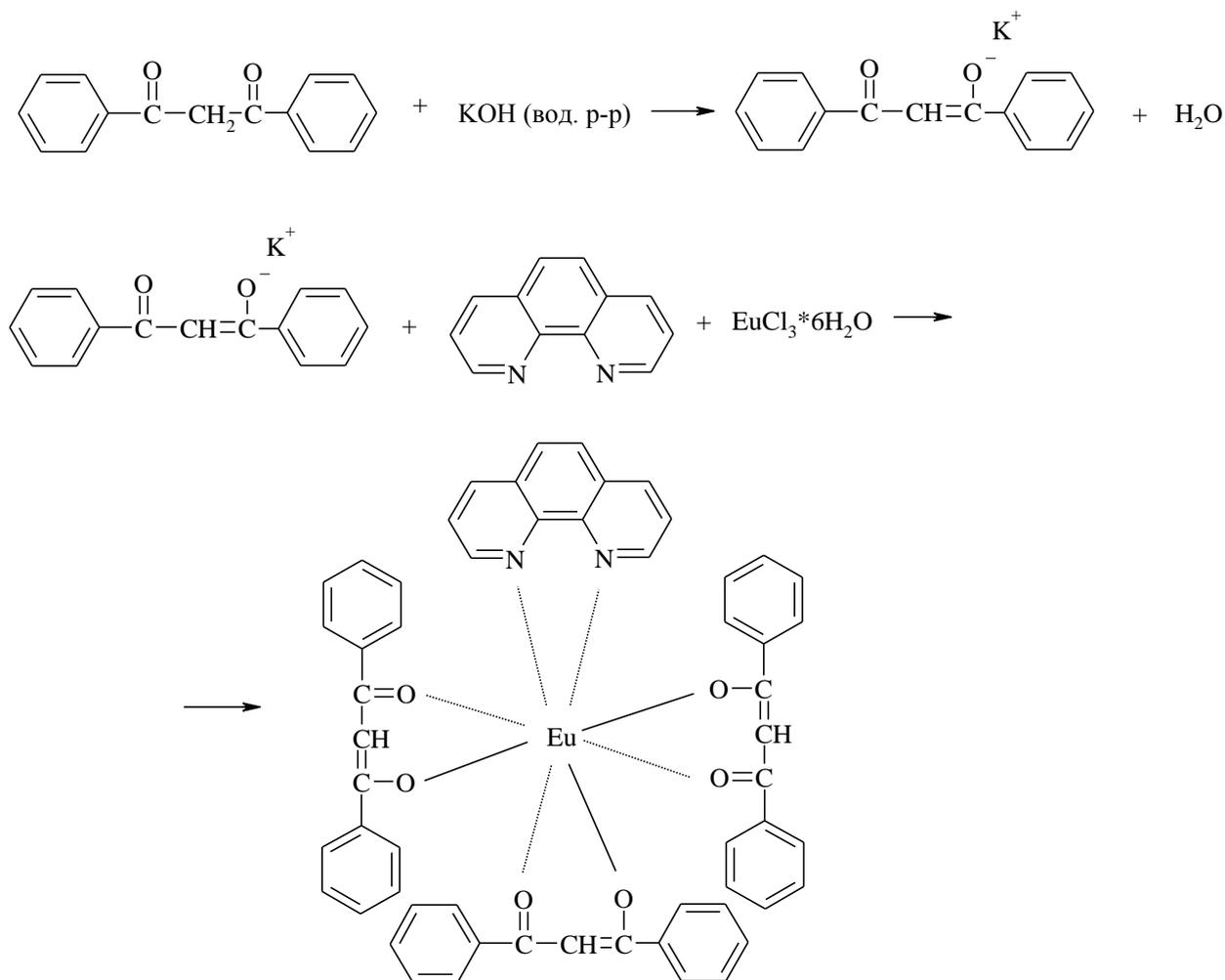


Рис. 4.1. Схема синтеза 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ) из 1,10-фенантролина и бензоилфенилацетона (1,3-дифенилпропан-1,3-диона).

В качестве исходных реагентов в рассматриваемом синтезе были использованы гексагидраты хлорида и нитрата европия (III). Однако в случае

применения нитрата в конечном продукте реакции присутствовали координационные соединения европия с сохранившейся нитратной группой, наличие которых было подтверждено ИК-анализом (полосы валентных колебаний в области 1565 и 1378 см^{-1}). Причиной этого явления является неполное замещение нитратных групп в исходном реагенте на молекулу органического лиганда. Возможность наличия таких структур подтверждается образованием 1,10-фенантролин-тринитрата европия (III) в результате взаимодействия исходной соли с 1,10-фенантролином без использования других органических комплексообразователей [84-88].

Дальнейшие исследования показали, что, несмотря на хорошие технологические характеристики синтеза, наличие подобных примесей в эмиссионном материале негативно сказывается на формировании тонкопленочного электролюминесцентного слоя в ОСИД-структуре.

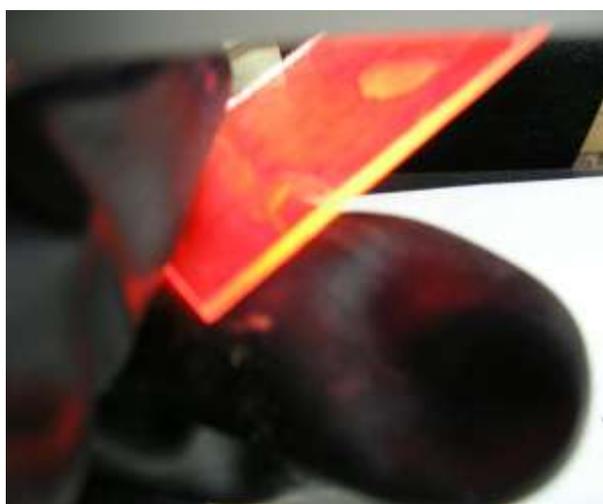


Рис 4.2. Образование дефектов в процессе формирования тонкопленочного эмиссионного слоя (УФ-освещение) при использовании 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ), полученного из гексагидрата нитрата европия.

Образующаяся в ходе вакуумного термического испарения пленка при наличии таких примесей имела большое количество дефектов в виде пятен

(рисунок 4.2). При этом в случае использования гексагидрата хлорида европия подобных дефектов обнаружено не было.

В рассматриваемой реакции кроме гексагидрата возможно применение безводного хлорида европия (III). Исследования показали, что существенной разницы в конечных результатах при использовании гидратированной и безводной соли не наблюдается. Однако для безводного хлорида европия (III) процесс приготовления водно-спиртового раствора занимал значительно больше времени и стоимость безводной соли в 4 раза превышает стоимость соответствующего гексагидрата. При этом ни увеличения выхода, ни улучшения качества конечного продукта не наблюдалось. Поэтому в разрабатываемой технологии предпочтение было отдано гексагидрату хлорида европия (III).

В ходе исследований было показано, что одним из важнейших условий получения качественного координационного соединения РЗМ с высоким выходом является необходимость проведения реакции комплексообразования в гомогенной среде на начальном этапе процесса. Поэтому при полной определенности в исходных реагентах выбор соответствующего растворителя является важным моментом для выполнения этого условия в разрабатываемой технологии. В качестве реакционной среды при проведении экспериментов использовали этиловый спирт. Для приготовления исходных растворов гексагидрата хлорида европия применяли соответствующие водно-спиртовые смеси.

Низкая растворимость конечных продуктов реакции в спиртовых средах способствовала более полному их выделению из реакционной массы после окончания химического взаимодействия. Применение других органических растворителей или их смесей показало, что по причине низкой растворимости в них исходных соединений и невозможности создания гомогенных условий в ходе реакции их использование не дает требуемых

результатов.

В ходе исследований было определено, что температурные условия синтеза комплексных соединений европия могут оказывать существенное влияние на качество получаемого продукта. Увеличение температуры реакционной массы (вплоть до температуры кипения растворителя) должно было способствовать увеличению скорости химической реакции и удерживанию исходных реагентов в растворенном состоянии, обеспечивая гомогенность системы. Однако оказалось, что это условие имеет определенные ограничения. При подъеме температуры реакционной массы выше 70 °С были отмечены случаи получения некондиционного конечного продукта в виде слипшихся комков (рисунок 4.3).



Рис.4.3. Фотографии некондиционного продукта в виде слипшихся комков, полученного при температуре синтеза европиевых комплексов выше 70,0 °С.

В таком виде его выделение и дальнейшая очистка были затруднены из-за забивки фильтра. При этом синтез 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ) оказался более чувствителен к этому фактору, чем процесс получения 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ). Отмеченный результат может быть объяснен низкой температурой плавления промежуточных продуктов неполного комплексообразования с применением теноилтрифторацетона

($t_{пл.}=42,5-43,2^{\circ}\text{C}$), которые выпадают из раствора вместе с целевым продуктом и в расплавленном состоянии способствуют его комкованию и загрязнению. В результате температурный режим синтеза БФАЕ был ограничен предельным значением 60°C ; а для получения ТТАЕ - 50°C . Использование указанных ограничений температурного режима в дальнейшем гарантировало получение кондиционных конечных продуктов.

Оказалось, что интенсивность перемешивания реакционной массы также оказывает влияние на выход и качество синтезируемого продукта (рисунок 4.4).

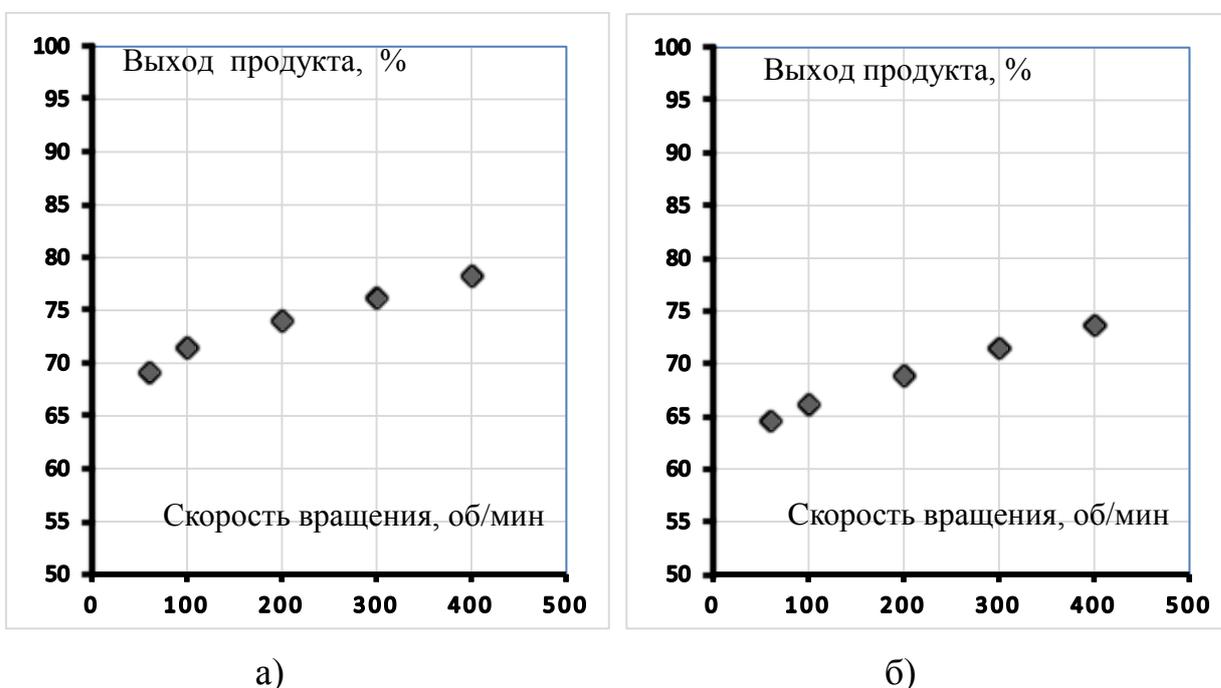


Рис. 4.4. Зависимость выхода координационного соединения от скорости вращения перемешивающего устройства: 1,10-фенантролин-три-(бензоил-фенилацетоната) европия (а); 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (б).

Этот факт можно отнести к очевидным и прогнозируемым явлениям. Действительно на начальной стадии синтеза все компоненты реакционной массы находятся в растворенном состоянии, но при смешении быстро начинает выпадать осадок целевого продукта и гомогенность системы

нарушается. Реакционная масса быстро густеет и становится плохо перемешиваемой. Изменение скорости вращения якорной мешалки с 60 об/мин до 400 об/мин приводит к увеличению выхода 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия с 69,2 % до 78,3 %. Аналогичные действия при синтезе 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия увеличивали выход целевого продукта с 64,6 % до 73,7 %. Интенсификация перемешивания создает условия большей доступности реагентов для взаимодействия в суспензионной системе, особенно при высоких степенях превращения (рисунок 4.4). Выявленные закономерности даже без использования критериальных зависимостей позволили довольно точно оценить влияние гидродинамики процесса синтеза на выход конечного продукта в условиях лабораторного эксперимента.

При определении оптимальных значений начальных концентраций исходных реагентов следовало учитывать, что высокие концентрации приводят не только к повышению производительности оборудования, но и к увеличению количества осадка образующегося целевого продукта. При этом суспензия координационного соединения европия становится малоподвижной и плохо перемешивается. В этом случае наблюдалось явление, описанное при изучении интенсивности перемешивания реакционной массы на показатели синтеза. Так при высоких концентрациях реагентов происходило заклинивание мешалки с ее остановкой. Прекращение перемешивания приводило к снижению выхода целевого продукта и его качественных показателей за счет уменьшения степени превращения исходного сырья. В тоже время применение разбавленных растворов реагентов сопровождалось снижением производительности оборудования и увеличением неизбежных потерь конечного продукта из-за его растворимости в больших объемах используемого растворителя. Особенно явно это проявилось в случае получения 1,10-фенантролин-три-

(теноилтрифторацетоната) европия, который имеет более высокую растворимость в этиловом спирте, чем его бензоилфенилацетонатный аналог.

Необходимым условием осуществления рассматриваемой реакции комплексообразования является наличие неорганического или органического основания, необходимого для связывания выделяющегося хлористого водорода и перевода β -дикетона в реакционноспособную енольную форму. В ходе исследований были использованы спиртовые и водно-спиртовые растворы гидроксидов различных металлов, аммиака, триэтиламина и пиридина. В итоге наиболее технологичным оказалось применение гидроксидов калия и натрия. При близких значениях выходных характеристик синтеза предпочтительным признано использование гранулированного гидроксида калия из-за меньшего содержания примесей и более высокой растворимости в реакционной среде. Водно-спиртовые растворы гидроксидов готовили для получения енольной формы β -дикетонов непосредственно перед проведением основной реакции.

После исследования основных закономерностей процесса синтеза вышеуказанных люминесцентных материалов была разработана базовая лабораторная технология, которая включала несколько последовательных операций. Так для осуществления технологического процесса предварительно готовили 10 % раствор гидроксида натрия или калия в дистиллированной (деионизированной) воде, водно-спиртовой раствор гексагидрата хлорида европия (III) и раствор смеси 1,10-фенантролина с β -дикетоном в этиловом спирте. Для последующего перевода теноилтрифторацетона или фенилбензоилацетона из кетонной в енольную форму к полученному спиртовому раствору 1,10-фенантролина и β -дикетона добавляли расчетное количество 10 % водного раствора гидроксида щелочного металла. Затем к реакционной смеси при перемешивании и температуре 40-50 °С постепенно приливали водно-

спиртовой раствор гексагидрата хлорида европия. Выпавший осадок технического целевого продукта выделяли из реакционной массы методом фильтрования под вакуумом с промывкой на фильтре этиловым спиртом и дистиллированной водой.

Для дальнейшего использования полученный материал необходимо было очистить от имеющихся примесей. Проведенный анализ показал, что применение сублимационной очистки технического продукта на этом этапе является нецелесообразным из-за высокого содержания примесей (1,5-2,0 % масс.). Поэтому было предложено исследовать возможность предварительной очистки рассматриваемых координационных соединений европия методом препаративной колоночной хроматографии. Его применение должно было обеспечить высокий технологический выход очищенного целевого продукта при выполнении требований по качественным показателям. Однако уже на предварительном этапе исследований стало ясно, что этот метод невозможно использовать по причине низкой стабильности рассматриваемых координационных соединений в условиях хроматографирования. В результате на выходе из хроматографической колонки получали набор растворов органических лигандов.

Тогда для предварительной очистки синтезированного материала было предложено использовать метод перекристаллизации. При этом важнейшим моментом явился подбор соответствующего органического растворителя. В результате проведенных экспериментов показано, что в качестве среды для процесса перекристаллизации могут быть использованы этилацетат, ацетон и их смеси с этиловым или изопропиловым спиртом. Применение других растворителей оказалось невозможным по причине низкой растворимости в них очищаемых соединений даже при высокой температуре. При этом часто вместо получения очищенного соединения наблюдалось ухудшение

качественных показателей целевого продукта.

Кроме перекристаллизации были попытки использовать для очистки процесс осаждения растворенного в этилацетате целевого координационного соединения н-гексаном. Однако проведенные эксперименты оказались менее удачными и не привели к необходимому результату.

Наилучшие результаты были достигнуты при перекристаллизации с использованием смеси этилацетат-этиловый спирт в соотношении от 1:2 до 1:3 по объему. В результате технологический выход очищенного продукта составил около 70,0-75,0 % от теории. Перекристаллизованный люминофор фильтровали под вакуумом, промывали этиловым спиртом, отжимали на фильтре и сушили при температуре 30-40 °С в вакуумном сушильном шкафу.

Для изучения процесса распределения примесей в ходе осуществления технологического процесса синтеза 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната)- и 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия был проведен их анализ на различных технологических стадиях методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), оптической люминесцентной микроскопии (OLM) и люминесцентной спектроскопии (LS).

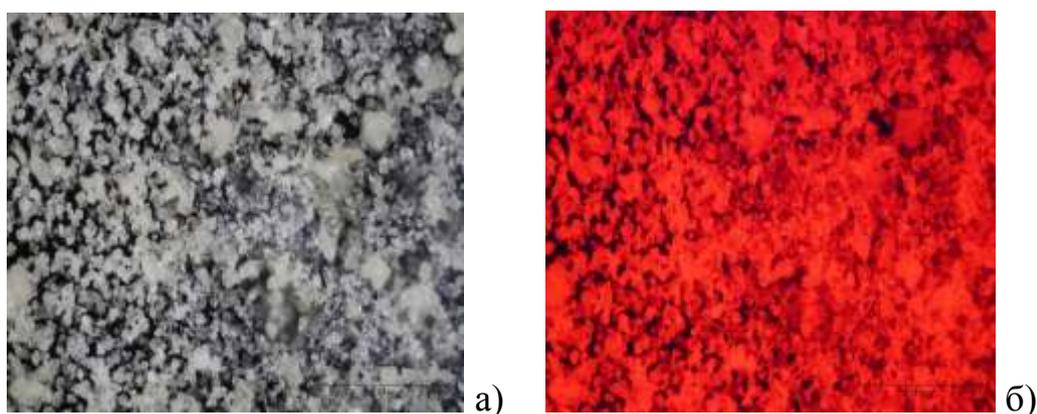


Рис.4.5. Микрофотографии (x30) перекристаллизованного порошка 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ) в отраженном (а) и при УФ-облучении с длиной волны 365 нм (б).

При облучении УФ-светом порошков технического и очищенного

перекристаллизацией люминофора наблюдалась интенсивная фотолюминесценция в красной области спектра (рисунки 4.5 и 4.6), характерная для координационных соединений европия с органическими лигандами.

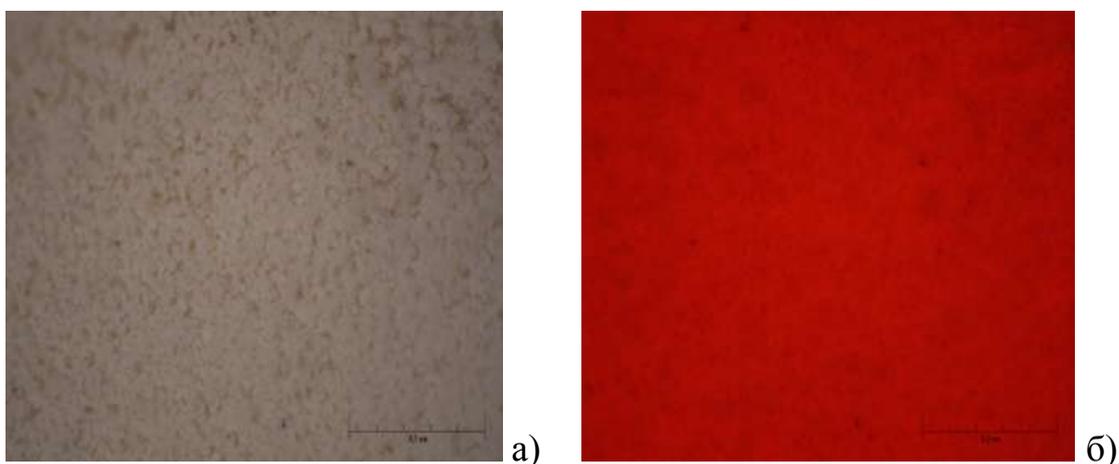


Рис.4.6. Микрофотографии (x30) перекристаллизованного порошка 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната)европия (ТТАЕ) в отраженном (а) и при УФ-облучении с длиной волны 365 нм (б).

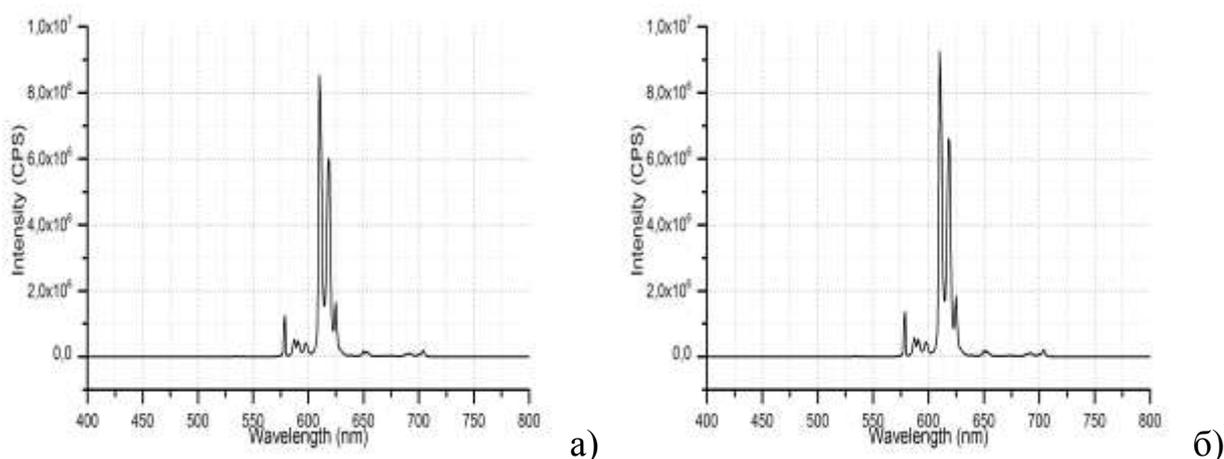


Рис.4.7. Спектр люминесценции технического (а) и перекристаллизованного (б) 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ).

Анализ примесей в порошке технического БФАЕ методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и оптической люминесцентной микроскопии показал, что их содержание составляет 1,4782

% масс. (ICP-MS) и 1,8689 % масс. (OLM). После однократной перекристаллизации количество примесей в исследуемом соединении уменьшилась до 0,088 % масс.(ICP-MS) и 0,098 % масс. (OLM) соответственно. Аналогичная динамика была обнаружена при анализе примесей в ТТАЕ, где их содержание в техническом продукте составило 1,4765 % масс. (ICP-MS) и 1,8682 % масс. (OLM), а после однократной перекристаллизации - 0,085 % масс.(ICP-MS) и 0,094 % масс. (OLM) соответственно.

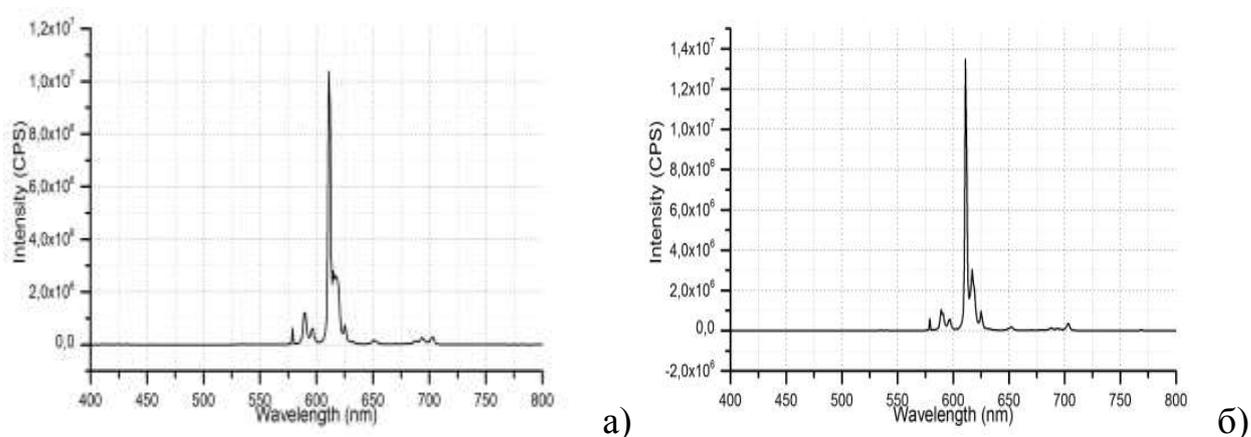


Рис.4.8. Спектр люминесценции технического (а) и перекристаллизованного (б) 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ).

При исследовании спектров люминесценции было обнаружено, что интенсивность свечения у очищенных порошков на 25 % выше, чем у технических продуктов (рисунки 4.7 и 4.8) при сохранении положения полосы максимума люминесценции (612 ± 1 нм) для 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ) и (611 ± 1 нм) для 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ).

Таким образом, по результатам аналитического контроля после первой перекристаллизации содержание неорганических (метод ICP-MS) и нелюминесцирующих (метод OLM) примесей в обоих синтезированных соединениях превышало 0,05 % масс. Поэтому целевой продукт не обладал

достаточной степенью чистоты и для его финишной очистки использовали сублимационное разделение в высоком вакууме. Для этого координационное соединение загружали в лабораторную сублимационную установку (рис.4.9) и проводили процесс его очистки при температуре 185-190 °С для БФАЕ и 235-240 °С для ТТАЕ. Выход сублиматора на рабочий температурный режим проводили ступенчато, предварительно выдерживая образец в течение 1,5-2 часов при температуре 80-90 °С для отделения органических примесей.

После сублимационной очистки полученные образцы электролюминесцентных материалов содержали 99,9877 % масс. (ICP-MS) и 99,9901 % масс. (ICP-MS) основного вещества соответственно.



Рис. 4.9. Общий вид сублимационной установки (а) и внутренняя трубка сублиматора (б) при очистке 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ).

Согласно разработанной технологии получение 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ) и его теноилтрифтор-ацетонатного аналога (ТТАЕ) включало 12 основных стадий (рисунок 4.10).







Рис. 4.10. Блок-схема технологического процесса синтеза 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ).

Технологический выход очищенного продукта на стадии сублимационной очистки составил только 20,0-22,0 % от величины загрузки исходного соединения. С учетом значений выходов на стадиях химического взаимодействия, выделения, промывок, перекристаллизации и финишной очистки общий технологический выход процесса не превышал 12,0 % от теоретического. С учетом высокой стоимости исходного сырья и конечных координационных соединений европия этот результат нельзя было назвать удовлетворительным.

Логическим продолжением работ стало использование вместо сублимационной очистки повторной перекристаллизации целевого продукта из того же смесового растворителя. После вторичной перекристаллизации количество примесей в исследуемом соединении уменьшилась до 0,0475 % масс. (ICP-MS) и 0,0478 % масс. (OLM) соответственно. Таким образом, было показано, что общая концентрация определенных каждым методом примесей в исследуемых образцах не превышает 0,05 % масс.; а содержание основного вещества составляет более 99,95% масс.

Исследование спектральных характеристик показало, что повторная перекристаллизация исследуемых материалов приводит к заметному изменению интенсивности люминесценции при сохранении положения максимума эмиссионной полосы (рисунок 4.11).

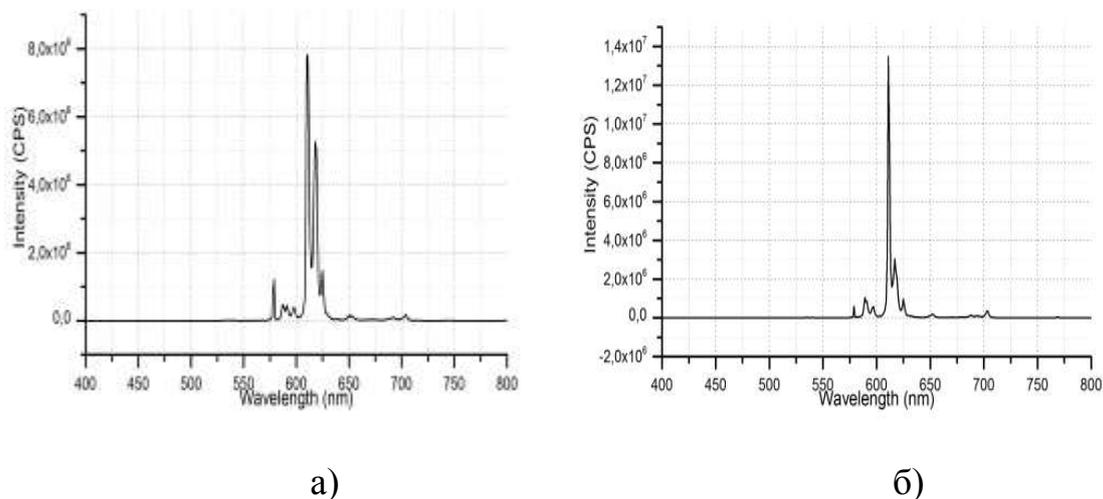
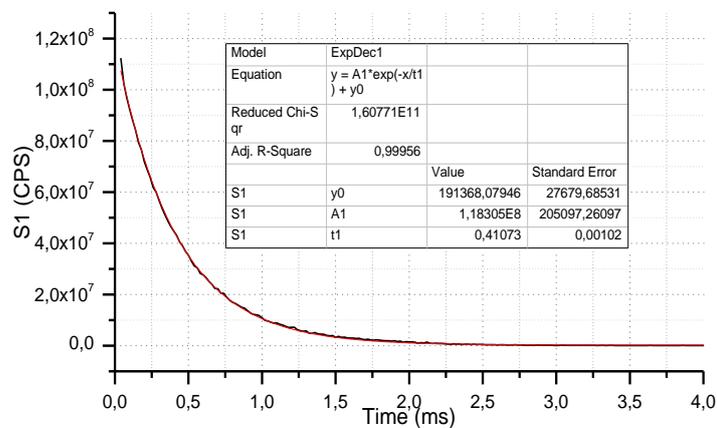


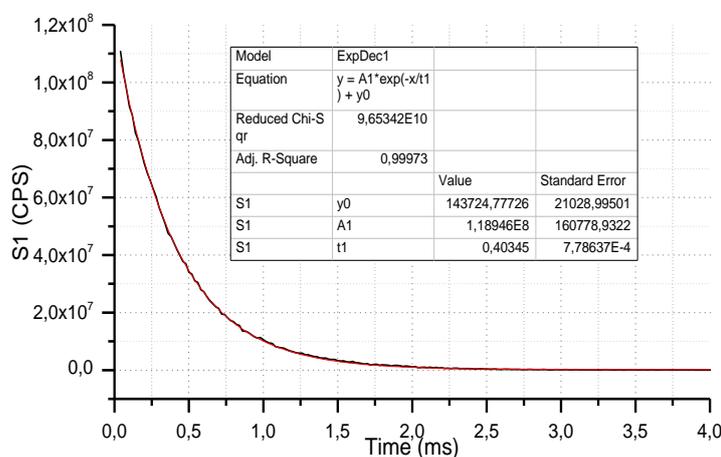
Рис.4.11. Спектры люминесценции порошков 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (а) и 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (б) после повторной перекристаллизации.

Для подтверждения результатов спектральных исследований и рассмотрения динамики изменения параметров фотолюминесценции синтезированных координационных соединений была исследована кинетика затухания эмиссионного процесса для технических, очищенных однократной

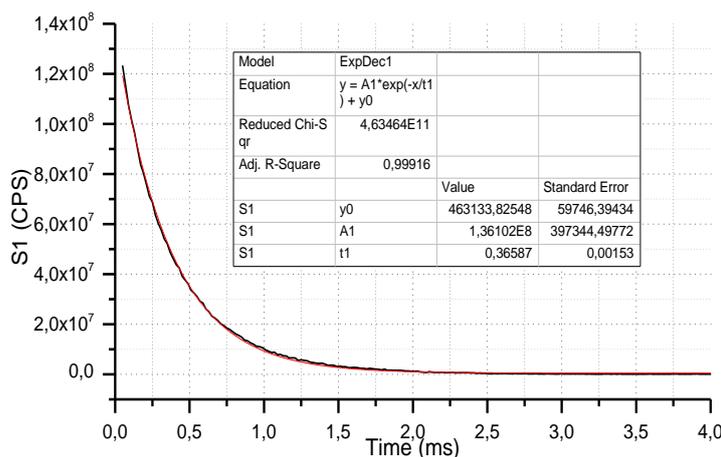
и двойной перекристаллизацией порошков БФАЕ (рисунок 4.12) и ТТАЕ (рисунок 4.13).



а)

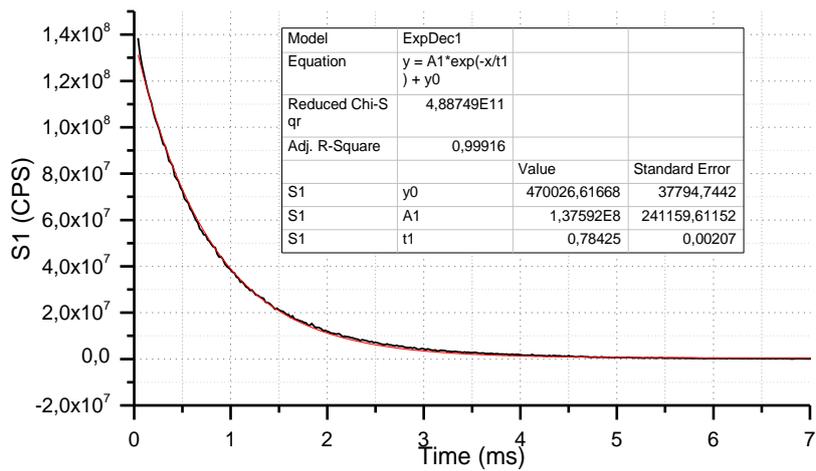


б)

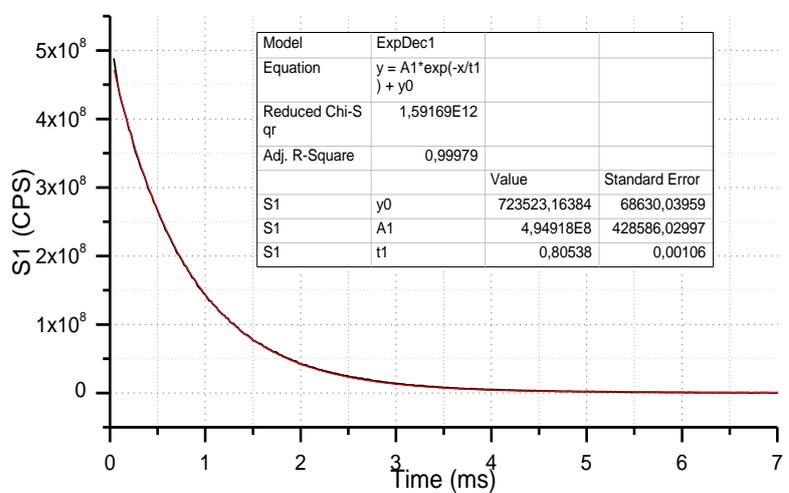


в)

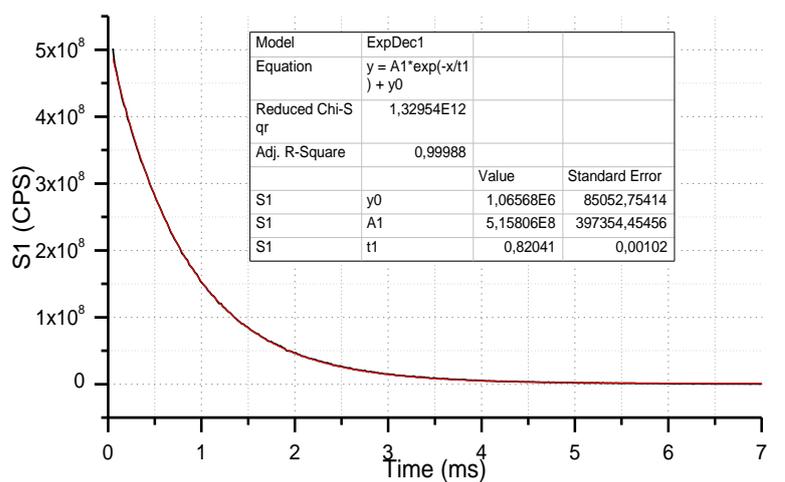
Рис. 4.12. Кинетика затухания люминесценции технического (а); после однократной (б) и после повторной перекристаллизации (в) порошков 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ).



a)



б)



в)

Рис.4.13. Кинетика затухания люминесценции технического (а); после однократной (б) и после повторной перекристаллизации (в) порошков 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ).

Проведенный анализ показал, что при переходе от технического продукта к очищенному БФАЕ происходит планомерное изменение скорости затухания люминесценции за счет увеличения предэкспоненциального множителя A_1 ($1,18 \times 10^8$; $1,19 \times 10^8$; $1,36 \times 10^8$) и начальной скорости Y_0 ($1,44 \times 10^6$; $1,91 \times 10^6$; $4,63 \times 10^6$). Примечательно, что разница между полученными значениями эмиссии для технического и однократно перекристаллизованного материала оказалась значительно меньше, чем у однократно и повторно перекристаллизованного соединения. При этом зарегистрированное методом ICP-MS изменение содержание примесей существенно выше в первом случае.

Для кинетики фотолюминесценции 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ) были зарегистрированы закономерности {предэкспоненциальный множитель A_1 ($1,38 \times 10^8$; $4,95 \times 10^8$; $5,16 \times 10^8$) и начальная скорость Y_0 ($4,70 \times 10^6$; $7,26 \times 10^6$; $1,07 \times 10^7$)}, более соответствующие динамике изменения содержания примесей в исследуемых образцах.

В результате предложенных технологических решений синтезированные образцы 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната)- и (1,10-фенантролин)-три-(теноилтрифторацетоната) европия после двойной перекристаллизации по показателям чистоты полностью соответствовали требованиям, предъявляемым к материалам, используемым в производстве ОСИД-устройств. При этом общий технологический выход для стадий синтеза и очистки бензоилфенилацетонатного комплекса составил 56,2 %; а для теноилтрифторацетонатного производного – 48,3 % от теоретического.

Детальный анализ результатов, полученных методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) для образцов координационных соединений с различных стадий технологического

процесса показал, что существует несколько групп основных примесей, определяющих качественный уровень синтезированного люминофора. К ним относятся некоторые металлы I и II групп периодической системы, сопутствующие европию лантаниды, железо и мышьяк. При этом после стадии первой перекристаллизации основной примесью является именно мышьяк и его содержание превышает суммарное содержание всех остальных примесей. В результате проведенных исследований было установлено, что мышьяк попадает в конечный продукт с 1,10-фенантролином, при синтезе которого в качестве катализатора используются различные соединения этого химического элемента. В тоже время было отмечено, что в ходе процесса сушки синтезированных люминофоров после проведенных перекристаллизаций, содержание мышьяка в образцах заметно уменьшается. Для изучения этого явления было проведено исследование влияния процесса нагрева на содержание примесей в образцах порошков БФАЕ и ТТАЕ.

Для этого в открытые стеклянные пробирки загружали около 1 г образца исследуемого координационного соединения. Пробирку с содержимым помещали в вакуумный сушильный шкаф «ШСВ-65/3,5Г9», снабженный терморегулятором и вакууметром. После откачки системы включали нагрев шкафа и выдерживали образец материала в определенных условиях в течение заданного времени. Пробу образца анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Полученные результаты представлены в таблице 4.1. Их подробный сравнительный анализ показал, что для предварительно высушенного после перекристаллизации образца 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ) его нагрев в течение 24 часов при температуре 70 °С и остаточном давлении 40 мм.рт.ст. в вакуумном сушильном шкафу (таблица 4.1, опыт А) приводит к снижению содержания соединений мышьяка в 4-5 раз.

Таблица 4.1.

Результаты анализов порошков БФАЕ и ТТАЕ в процессе термообработки.

Элемент	Содержание элемента, % масс.					
	(1,10-фенантролин)-три-(бензоил-фенилацетонат)европия (III)			(1,10-фенантролин)-три-(теноил-трифторацетонат)европия (III)		
	В исходном	Опыт А	Опыт Б	В исходном	Опыт А	Опыт Б
Li	3,55E-05	3,77E-05	8,61E-06	1,22E-05	1,41E-05	1,49E-05
Na	8,15E-04	9,17 E-04	5,67E-04	7,08 E-04	7,33 E04	7,58 E-04
Al	2,81E-03	2,90E-03	2,99E-03	4,31E-03	4,55E-03	4,58E-03
K	1,12E-07	1,20E-07	1,25E-07	5,15E-07	5,88E-07	5,95E-07
Fe	2,15E-06	3,32E-06	3,52E-06	5,53E-07	5,61E-07	5,81E-07
Zn	1,00E-07	1,05E-07	1,08E-07	1,12E-07	1,28E-07	1,35E-07
As	7,99E-02	2,18E-02	1,16E-02	8,05E-02	1,50E-02	1,18E-02
Se	1,10E-07	1,15E-07	1,19E-07	1,50E-07	1,76E-07	1,89E-07
Y	6,16 E-05	6,55 E-05	6,62E-05	8,55 E-05	8,77E-05	8,87E-05
La	4,17E-05	4,55E-05	4,61E-05	1,51E-06	1,78E-06	1,85E-06
Ce	1,14 E-03	1,33 E-03	1,45E-03	2,60E-07	2,82E-07	2,94E-07
Pr	2,87E-06	2,99E-06	3,22E-06	3,88E-06	3,99E-06	4,21E-06
Nd	1,61E-06	1,77E-06	1,81E-06	1,12E-06	1,44E-06	1,51E-06
Sm	4,51E-04	4,65E-04	4,72E-04	5,77E-04	6,10E-04	6,13E-04
Eu	Базовый элемент					
Gd	2,81E-04	2,96E-04	3,11E-04	3,18E-04	3,43E-04	3,78E-04
Tb	1,07E-04	1,27E-04	1,31E-04	1,14E-04	1,37E-04	1,51E-04
Dy	1,01E-05	1,12E-05	1,18E-05	1,10E-07	1,33E-07	1,41E-07
Ho	1,70E-05	2,30E-05	2,45E-05	2,05E-05	2,22E-05	2,31E-05
Er	1,77E-04	1,91E-04	2,17E-04	4,12E-04	4,23E-04	4,44E-04
Tm	1,54E-03	1,77E-03	1,84E-03	1,60E-03	1,88E-03	1,96E-03
Yb	1,10E-07	1,19E-07	1,26E-07	1,12E-05	1,27E-05	1,32E-05
Lu	8,44E-07	8,65E-07	8,77E-07	6,35E-07	6,62E-07	6,88E-07
Ta	2,28 E-07	2,35 E-07	2,36E-07	2,11E-07	2,45E-07	2,54E-07
Содержание вещества, % масс.	99,9121	99,9702	99,9801	99,9111	99,9762	99,9791

Аналогичный результат (таблица 4.1, опыт А) был отмечен при исследовании образцов 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ). Увеличение температуры до 120 °С приводит более эффективному удалению примесей из образцов люминофоров. Так термообработка в течение 5 часов при этой температуре привело к уменьшению содержания в 6-7 раз для обоих образцов (таблица 4.1, опыт Б). При этом общее содержание неорганических примесей в анализируемых электролюминесцентных материалах после термообработки составило менее 0,03 % масс.

К сожалению, очистить этим способом от примеси мышьяка исходный 1,10-фенантролин не удалось из-за его высокой летучести при повышенной температуре. Однако, даже без предварительной очистки 1,10-фенантролина, введение в технологический процесс стадии термообработки синтезированного люминофора после его однократной перекристаллизации приводит к получению кондиционного продукта с содержанием основного вещества не менее 99,95 % масс., а после двойной перекристаллизации гарантированно позволяет отказаться от финишной операции сублимационной очистки.

Проведенный сравнительный анализ сублимированных и очищенных с применением термообработки дважды перекристаллизованных образцов электролюминесцентных материалов на основе (1,10-фенантролин)-три-(бензоилфенилацетоната) европия в процессе изготовления ОСИД-структур методом вакуумного термического испарения (напыления) показал их полную идентичность.

Выявленные закономерности потребовали внесения изменений в технологический процесс синтеза (1,10-фенантролин)-три-(бензоилфенилацетоната) европия и его теноилтрифторацетонатного аналога. В результате отказа от использования вакуумной сублимационной очистки все производство стало состоять из 11 основных операций (рисунок 4.14).





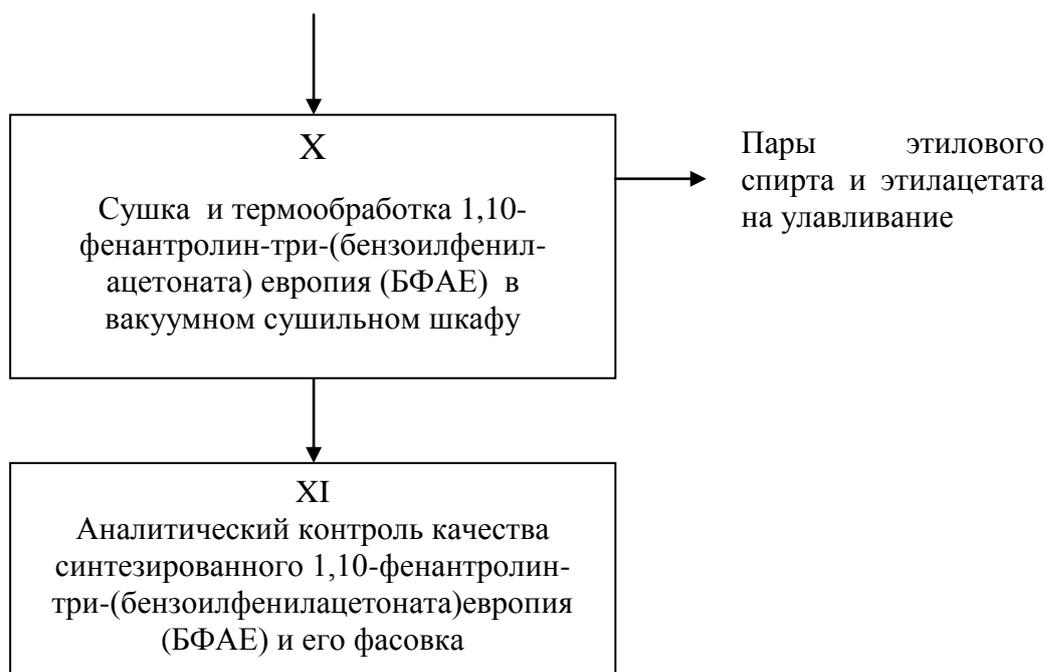


Рис.4.14. Усовершенствованная блок-схема технологического процесса синтеза 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ).

На основании полученных экспериментальных результатов была составлена технологическая документация (КД), проведен выбор оборудования и разработана технологическая схема опытного производства соответствующих электролюминесцентных материалов в АО «ВНИИХТ» г. Москва (рисунок 4.15). После проведенного монтажа оборудования и проверки его работоспособности на деионизированной воде были разработаны технологические инструкции и регламенты синтезов 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ) и 1,10-фенантролин-три-(теноил-трифторацетоната) европия (ТТАЕ).

Использованное в опытной установке оборудование и его характеристики представлены в таблице 4.2. Основной комплект оборудования представляет собою универсальный реакционный блок QVF-50 с дополнением «Simax», изготовленные из термостойкого стекла.

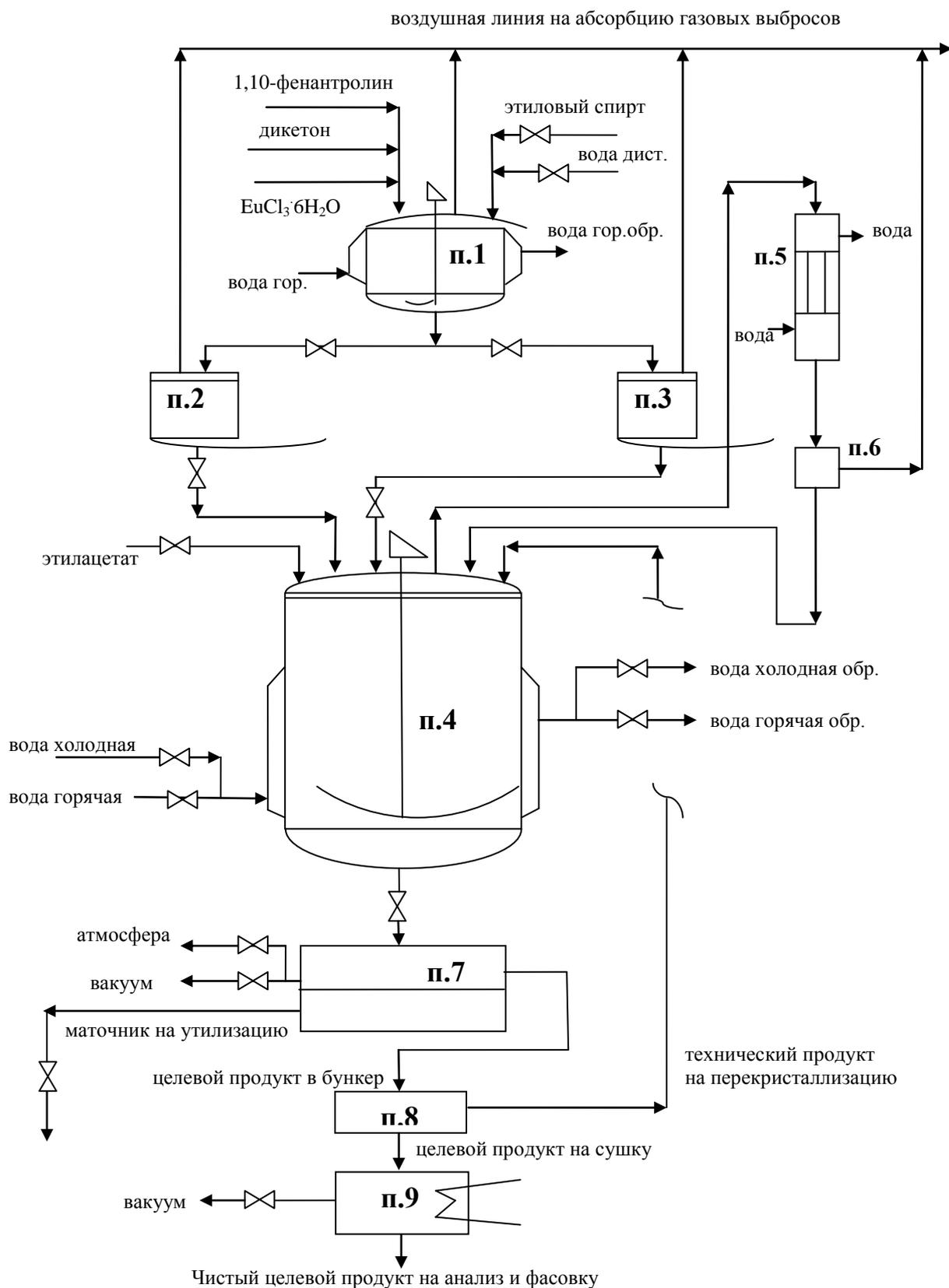


Рис. 4.15. Технологическая схема опытного производства координационных соединений европия с ароматическими β -дикетонами и 1,10-фенантролином.

Таблица 4.2.

Наименование и характеристики технологического оборудования опытной установки синтеза координационных соединений европия с ароматическими β -дикетонами и 1,10-фенантролином.

№ п/п	Наименование оборудования	Характеристики оборудования	Кол-во, шт
п.1	Реактор QVF-10 с мешалкой и рубашкой для обогрева	Стеклоанный, объем 10 л	1
п.2	Мерник QVF-10 для дозирования реагентов	Стеклоанный, объем 10 л	1
п.3	Мерник QVF-10 для дозирования реагентов	Стеклоанный, объем 10 л	1
п.4	Реактор QVF-50 с мешалкой и рубашкой для обогрева	Стеклоанный, объем 50 л	1
п.5	Холодильник QVF-1 водяной универсальный	Стеклоанный со шлифами	1
п.6	Фазоделитель QVF-2	Стеклоанный со шлифами	1
п.7	Фильтр Шотта «Simax S1» для фильтрации под вакуумом стекланный	С керамической мембраной, диаметр 300 мм	1
п.8	Бункер для осадка QVF-5	Стеклоанный, объем 5,0 л	1
п.9	Вакуумный сушильный шкаф «ШСВ-65/3,5Г9»	Электрообогрев, нерж.сталь	1

Для проведения синтезов и выпуска опытных партий координационных соединений европия был рассчитан материальный баланс

производства 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната)- и (1,10-фенантролин)-три-(теноилтрифторацетоната) европия с учетом операционного количества реагентов по всей цепочке технологических стадий процесса (таблице 4.3).

Таблица 4.3.

Материальный баланс производства 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ).

№ стадии	Наименование компонента	Приход компонента, кг	Расход компонента, кг
I. Подготовка оборудования	-	-	-
II. Приготовление водного раствора гидроксида калия	Гидроксид калия гран. (90 %) в т.ч. примеси Вода дистиллированная Водный раствор гидроксида калия	0,2630 (0,0263) 2,1000 -	- - 2,3630
	Итого:	2,3630	2,3630
III. Приготовление водно-спиртового раствора гексагидрата хлорида европия (III)	Этиловый спирт (96 %) Гексагидрат хлорида европия (III) Вода дистиллированная Водно-спиртовый раствор гексагидрата хлорида европия (III)	5,5495 (7,031 л) 0,5024 0,5000 -	- - - 6,5519
	Итого:	6,5519	6,5519
IV. Приготовление спиртового раствора 1,10-	Бензоилфенилацетон (98 %) (дибензоилметан), в т.ч. примеси	0,9411 (0,0186)	-

фенантролина и бензоилфенилаце- тона	1,10-фенантролин (99 %), в т.ч. примеси Этиловый спирт (96 %) Спиртовой раствор 1,10-фенантролина и бензоилфенилацетона	0,2496 (0,0025) 11,0990 (14,062 л) -	- -
	Итого:	12,2897	12,2897
V. Синтез енольной формы бензоилфенилаце- тона(бензоилфе- нилацетоната калия)	Спиртовой раствор 1,10-фенантролина и бензоилфенилацетона, в т.ч. примеси Водный раствор гидроксида калия, в т.ч. примеси Водно-спиртовой раствор енольной формы бензоилфенилацетона и 1,10- фенантролина, в т.ч. примеси	12,2897 (0,0211) 2,3630 (0,0263) -	- -
	Итого:	14,6527	14,6527
VI. Синтез 1,10- фенантролин-три- (бензоилфенил- ацетоната) европия (БФАЕ)	Водно-спиртовой раствор енольной формы бензоилфенилацетона и 1,10- фенантролина, в т.ч. примеси Водно-спиртовой раствор гексагидрата хлорида европия (III) Суспензия 1,10-фенантролин-три- (бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ) в водно-спиртовом растворе, в т.ч. примеси	14,6527 (0,0764) 6,5519 -	- -
	Итого:	21,2046	21,2046

<p>VII.</p> <p>Выделение осадка технического 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия из реакционной массы методом фильтрования</p>	<p>Суспензия 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ) в водно-спиртовом растворе, в т.ч. примеси</p> <p>Этиловый спирт (96 %) на промывку</p> <p>Паста технического 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия, в т.ч. целевой продукт</p> <p>примеси</p> <p>вода</p> <p>этиловый спирт</p> <p>Маточный раствор после фильтрования, в т.ч. целевой продукт</p> <p>примеси</p> <p>вода</p> <p>этиловый спирт</p>	<p>21,2046</p> <p>(0,3890)</p> <p>3,0000</p> <p>-</p> <p>-</p> <p>-</p> <p>-</p>	<p>-</p> <p>-</p> <p>1,1312</p> <p>(0,8269)</p> <p>(0,1346)</p> <p>(0,0302)</p> <p>(0,1395)</p> <p>23,0734</p> <p>(0,5194)</p> <p>(0,2544)</p> <p>(3,5766)</p> <p>(18,7230)</p>
	Итого:	24,2046	24,2046
<p>VIII.</p> <p>Очистка технического 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия методом перекристаллизации из смеси этилацетата с этанолом</p>	<p>Паста технического 1,10-фенантролин-три-(бензоил-фенилацетоната) европия (БФАЕ)</p> <p>Этилацетат</p> <p>Этиловый спирт</p> <p>Суспензия 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ) в смеси этанол-этилацетат</p>	<p>1,1312</p> <p>5,2000</p> <p>14,0000</p> <p>-</p>	<p>-</p> <p>-</p> <p>-</p> <p>20,3312</p>
	Итого:	20,3312	20,3312

<p>IX.</p> <p>Выделение осадка перекристаллизованного 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ) методом фильтрации</p>	<p>Суспензия 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия в смеси этилацетата с этанолом</p> <p>Паста перекристаллизованного (1,10-фенантролин)-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ), в т.ч.</p> <p>целевой продукт</p> <p>примеси</p> <p>этилацетат</p> <p>Маточный раствор после фильтрации, в т.ч.</p> <p>целевой продукт</p> <p>примеси</p> <p>вода-этиловый спирт</p> <p>этилацетат</p>	<p>20,3312</p> <p>-</p> <p>4,8000</p> <p>-</p> <p>25,1312</p>	<p>-</p> <p>0,5882</p> <p>(0,4900)</p> <p>(0,0100)</p> <p>(0,0882)</p> <p>24,5430</p> <p>(0,3369)</p> <p>(0,1246)</p> <p>(5,3697)</p> <p>(18,7118)</p> <p>25,1312</p>
	Итого:	25,1312	25,1312
<p>X.</p> <p>Сушка и термообработка осадка перекристаллизованного люминофора в вакуумном сушильном шкафу</p>	<p>Паста перекристаллизованного 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ)</p> <p>1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетонат) европия (БФАЕ)</p> <p>Примеси</p> <p>Этилацетат</p>	<p>0,5882</p> <p>-</p> <p>-</p> <p>-</p> <p>0,5882</p>	<p>-</p> <p>0,5000</p> <p>(0,0100)</p> <p>0,0882</p> <p>0,5882</p>
	Итого:	0,5882	0,5882
<p>XI.</p> <p>Аналитический контроль продукта и его фасовка</p>			
	Итого:	0,5882	0,5882
	Всего:	128,0171	128,0171

В ходе проведенных технологических расчетов и экспериментальных исследований было показано, что при осуществлении технологического процесса синтеза 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия образуется значительное количество сточных водно-спиртовых и этилацетатных растворов.

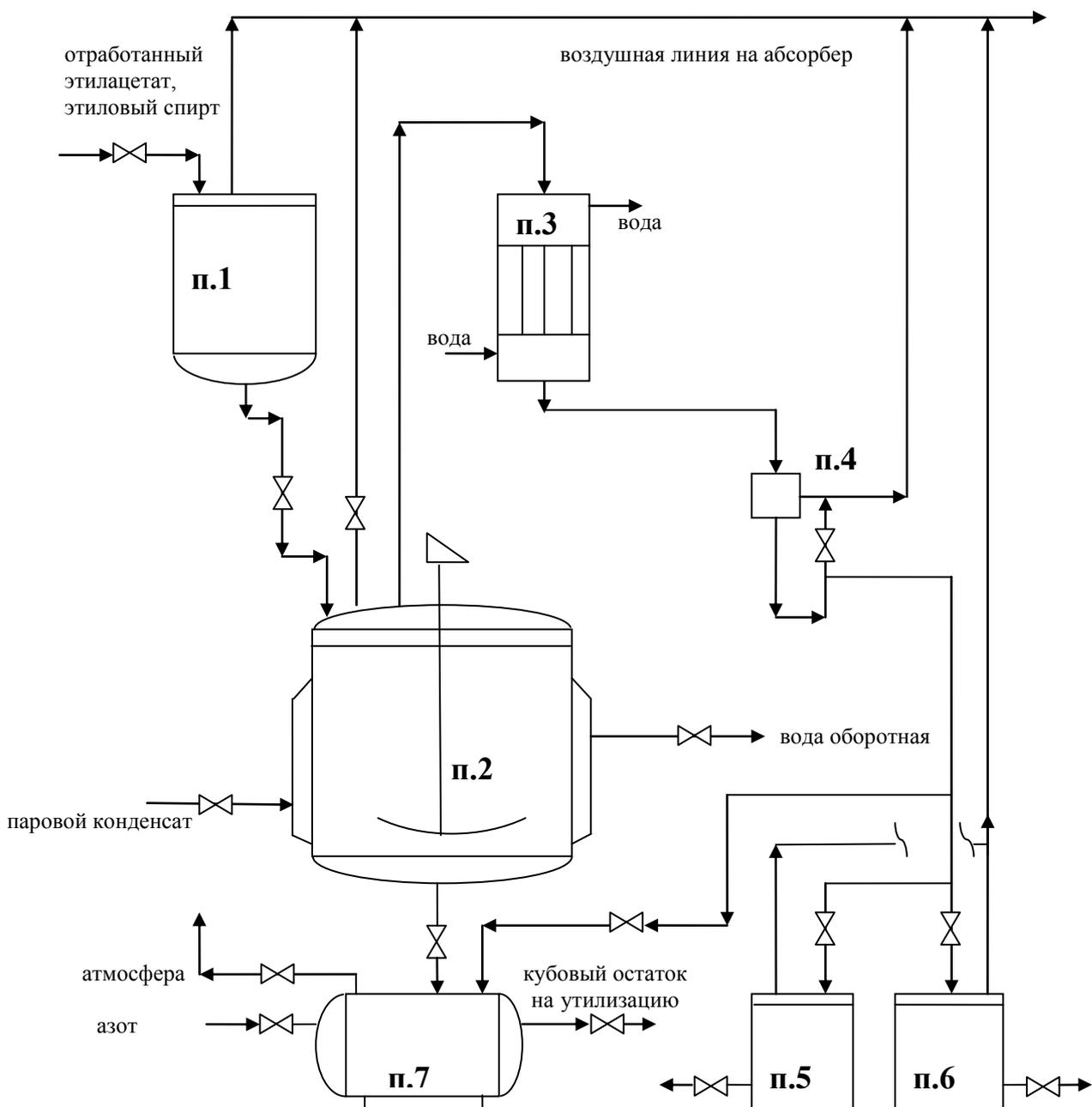


Рис. 4.16. Технологическая схема установки регенерации отработанных растворителей.

В целях уменьшения отходов производства и нагрузки на очистные сооружения, улучшения экологических показателей и снижения себестоимости конечного продукта было предложено в разработанной технологии осуществлять процесс регенерации этилового спирта и этилацетата из отработанных растворов с последующим рециклом очищенных материалов в производственный процесс. Для этого была разработана технологическая схема и осуществлен монтаж специализированного оборудования установки регенерации отработанных растворителей (рисунок 4.16).

Согласно операционной технологической документации отработанный раствор органического растворителя в количестве 35,0 л загружали через мерник (п.1) в стеклянный реактор объемом 50,0 л с перемешивающим устройством и рубашкой для обогрева (п.2). Системой трубопроводов реактор (п.2) соединен с универсальным водяным холодильником (п.3), фазоделителем (п.4), сборниками регенерированного этилацетата (п.5), этилового спирта (п.6), кубовой жидкости и промежуточных фракций (п.7). Процесс регенерации представлял собою простую перегонку жидкости. Для этого в рубашку реактора (п.2) при работающем перемешивающем устройстве подавали паровой конденсат с температурой 85-90 °С. Реакционную массу доводили до кипения, после чего пары органического растворителя конденсировались в водяном холодильнике и направлялись в соответствующую емкость (п.5) и (п.6). За ходом процесса следили по температуре кипения и количеству отбираемого конденсата. Первые 2-2,5 л дистиллята и 7,5-8 л кубового остатка собирали в емкость (п.7). Остальное количество дистиллята (регенерированный этиловый спирт или этилацетат) собирали в емкости (п.5 или п.6) откуда его возвращали в технологический процесс синтеза 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ). Таким образом, регенерировали до 70,0 % отработанного

этилацетата и этилового спирта. Наименование и характеристики технологического оборудования установки регенерации отработанных растворителей представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4.

Наименование и характеристики технологического оборудования установки регенерации отработанных растворителей.

№ п/п	Наименование оборудования	Характеристики оборудования	Кол-во, шт
п.1	Мерник QVF для загрузки отработанного растворителя	Стекланный, объем 10,0 л	1
п.2	Реактор QVF с мешалкой и рубашкой для обогрева	Стекланный, объем 50,0 л	1
п.3	Холодильник QVF водяной универсальный	Стекланный со шлифами	1
п.4	Фазоделитель QVF	Стекланный со шлифами	1
п.5	Мерник QVF для сбора очищенного этилацетата	Стекланный, объем 10,0 л	1
п.6	Мерник QVF для сбора очищенного этилового спирта	Стекланный, объем 10,0 л	1
п.7	Емкость кубового остатка и промежуточных фракций	Полиэтилен, объем 20,0 л	1

При этом процессы регенерации разных органических растворителей осуществляли на одном оборудовании. Этому способствует организационная структура процесса синтеза, где в качестве отходов производства образуются два вида растворов: водно-этанольные и этанол-этилацетатные. Регенерированные растворители возвращали в технологический процесс, а

кубовые остатки и промежуточные фракции перегонки направляли на дальнейшую утилизацию. В таблице 4.5 представлен материальный баланс операции регенерации отработанных органических растворителей.

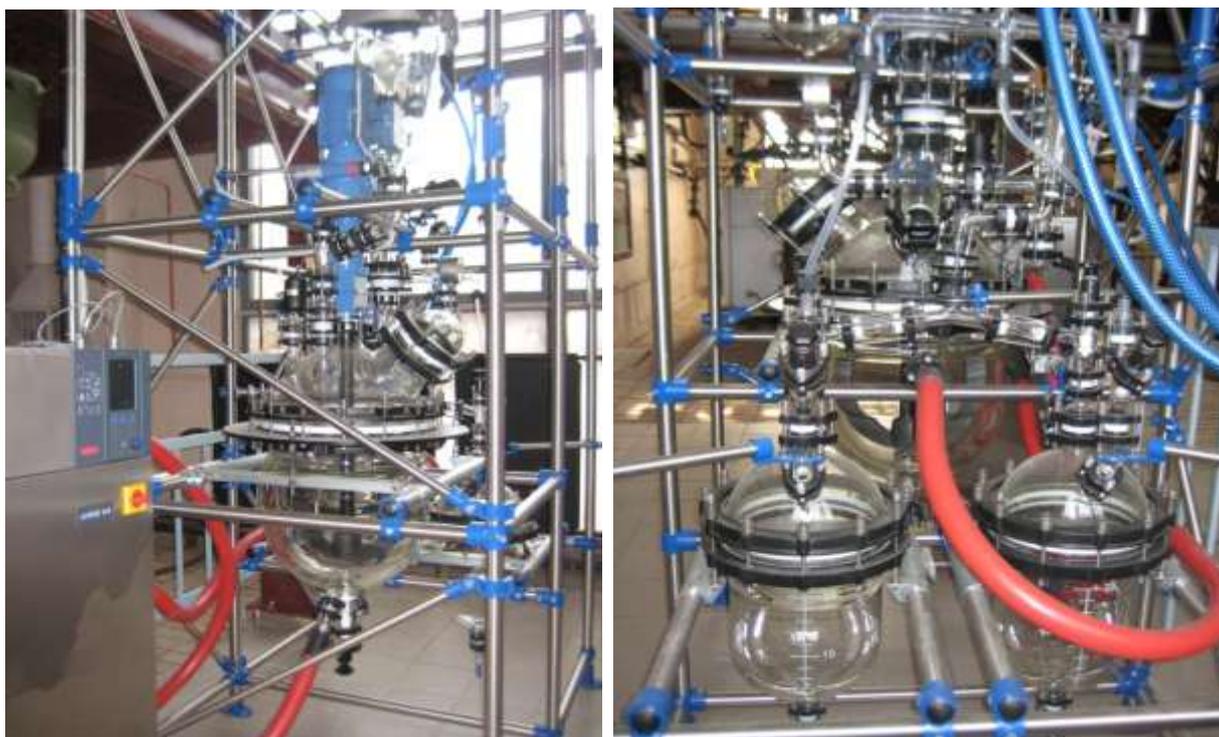
Таблица 4.5.

Материальный баланс операции регенерации органических растворителей.

№ п/п	Наименование продукта	Загружено продукта, кг	Получено продукта, кг
1	Отработанный раствор этилацетата (35 л), в т.ч. этилацетат	32,383 31,549	-
2	Этилацетат регенерированный	-	22,084
3	Кубовый остаток от регенерации этилацетата, включая некондиционные фракции	-	10,299
Итого:		32,383	32,383
4	Отработанный этанольный раствор (35 л), в т.ч. этиловый спирт	28,593 24,018	-
5	Этиловый спирт регенерированный	-	17,513
6	Кубовый остаток от регенерации этилового спирта, включая некондиционные фракции	-	11,080
Итого:		28,593	28,593

Согласно разработанной схеме газовые выбросы опытного производства формируются из паров органических растворителей, унесенных в абгазную линию. Расчеты показали, что при исправном конденсационном оборудовании их доля не превышает 1 % масс. от общего количества используемых этилацетата и этилового спирта (около 2,5 кг этилацетата и 2,0 кг этилового спирта соответственно). Перед сбросом в

атмосферу абгазы проходят систему очистки, состоящую из скруббера и угольных адсорбционных фильтров. Специальными испытаниями было показано, что концентрация вредных веществ в газовых выбросах опытной установки синтеза координационных соединений европия не превышает экологических норм.



а)

б)

Рис. 4.17. Реакционный узел (а) и общий вид опытного производства (б) электролюминесцентных материалов на основе координационных соединений европия (III) с 1,10-фенантролином и ароматическими β -дикетонами в АО «ВНИИХТ» г.Москва.

По разработанной технологии на оборудовании опытной установки (рисунок 4.17) был произведен выпуск экспериментальной и опытной партии 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ) и 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ). Полученные образцы материалов были проанализированы для определения их качества. В итоге по всем заявленным показателям синтезированные

электролюминесцентные соединения полностью соответствовали требованиям, предъявляемым к эмиссионным материалам в ОСИД-технологии (таблица 4.6).

Таблица 4.6.

Результаты испытаний образцов опытной партии 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ) и 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ).

№ п/п	Наименование материала, маркировка и количество	Чистота материала по неорганическим примесям, % вес.	Чистота материала по органическим примесям, % вес.
1	1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетонат) европия; (БФАЕ); 150,0 г (экспериментальная партия)	99,9612	99,9602
		99,9614	99,9602
		99,9615	99,9601
2	1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетонат) европия; (БФАЕ); 500,0 г (опытная партия)	99,9645	99,9620
		99,9637	99,9621
		99,9643	99,9624
3	1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетонат) европия; [ТТАЕ]; 150,0 г (экспериментальная партия)	99,9652	99,9627
		99,9647	99,9625
		99,9642	99,9622
4	1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетонат) европия; [ТТАЕ]; 500,0 г (опытная партия)	99,9632	99,9620
		99,9623	99,9615
		99,9624	99,9611

Разработанная технология синтеза разнолигандных координационных соединений европия и опыт эксплуатации опытной установки позволили предложить новый способ получения 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия без использования дополнительного органического или неорганического основания. Как было уже отмечено, наличие основания необходимо для осуществления перехода β -дикетона из кето-формы в енольную форму. В технологической цепочке этот процесс является промежуточной стадией реакции образования целевого координационного соединения европия, т.к. β -дикетон реагирует с ионом РЗМ только в енольной форме. При этом в ходе реакции из используемого основания образуется соответствующая соль. Эта соль неизбежно загрязняет конечный продукт реакции и приводит к необходимости использования дополнительных стадий очистки, которые существенно снижают выход целевого продукта.

Присутствие сильных электроноакцепторных групп в β -дикетонах существенно влияет на сдвиг кето-енольного равновесия в сторону образования енольной формы. Так в высокополярных органических растворителях бензоилфенилацетон (1,3-дифенилпропан-1,3-дион или дибензоилметан) может существовать на 50 % в енольной форме и на 50 % в кето-форме. В аналогичных условиях теноилтрифторацетон полностью находится в енольной форме [84-85]. Таким образом, для перевода в енольную форму теноилтрифторацетона на начальной стадии реакции не требуется применения дополнительного основания. Однако в ходе взаимодействия хлоридов РЗМ с 1,10-фенантролином и β -дикетоном выделяется хлористый водород, который в отсутствие дополнительного основания не связывается в соль и сдвигает кето-енольное равновесие в сторону образования неактивной кето-формы. При этом существует возможность за счет правильной организации процесса обеспечить удаление

из зоны реакции выделяющийся хлористый водород с целью получения координационного соединения РЗМ.

Поставленная задача была решена за счет осуществления синтеза 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ) в этиловом спирте из 1,10-фенантролина (1 мольная часть), теноилтрифторацетона (3 мольной части) и гексагидрата хлорида европия (1 мольная часть) в отсутствие дополнительного органического или неорганического основания. Для этого после смешения и перемешивания растворов исходных соединений в этиловом спирте в течение 1 часа при температуре 40 ± 5 °С удаление из реакционной массы выделяющегося хлористого водорода проводили за счет отгонки под вакуумом водоструйного насоса (остаточное давление 20-30 мм.рт.ст.) части органического растворителя с растворенным в нем хлористым водородом. Процессу вывода хлористого водорода из зоны реакции способствовало образование комплексов этилового спирта с хлористым водородом состава 1:1 [156].

В процессе отгонки в реакционную массу добавляли этиловый спирт для восполнения убыли растворителя. Образующуюся суспензию целевого продукта фильтровали на фильтре Шотта, промывается холодным этиловым спиртом и сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 30-50 °С и остаточном давлении 40-50 мм.рт.ст. Полученный осадок люминофора анализировали для подтверждения строения и показателей чистоты синтезированного материала.

Разработанный способ получения 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ) является малоотходным процессом, характеризующимся высоким технологическим выходом конечного продукта реакции (не менее 98,0%) и высокими показателями его качества (содержание основного вещества не менее 99,9 % вес.).

Из микрофотографии (рисунок 4.18) видно, что кристаллы

синтезированного материала мелкие и не имеют отчетливой огранки. Их свечение при возбуждении УФ-светом равномерное, что свидетельствует о низком содержании нелюминесцирующих микропримесей, которое по данным оптической люминесцентной микроскопии составило менее 0,05 % масс.

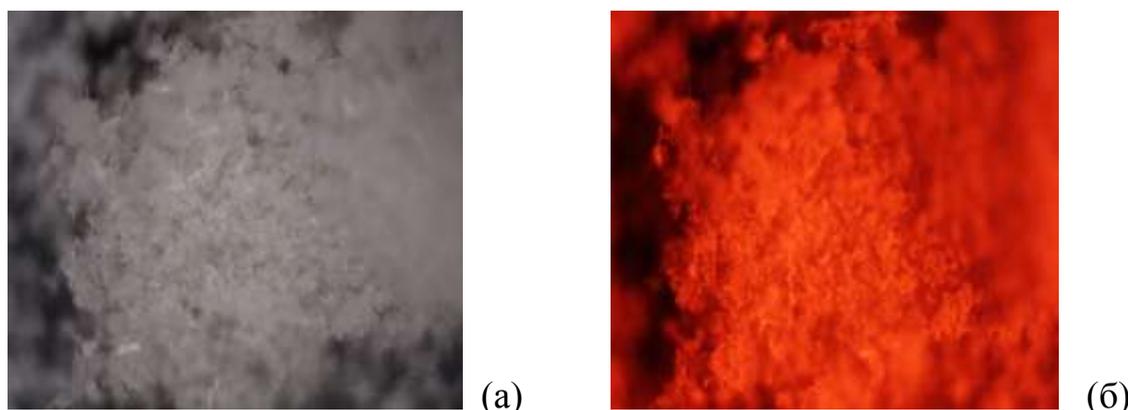


Рис. 4.18. Микрофотографии (x30) синтезированного без использования дополнительного основания 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетонат)европия (ТТАЕ) в отраженном свете (а) и при УФ-облучении (б).

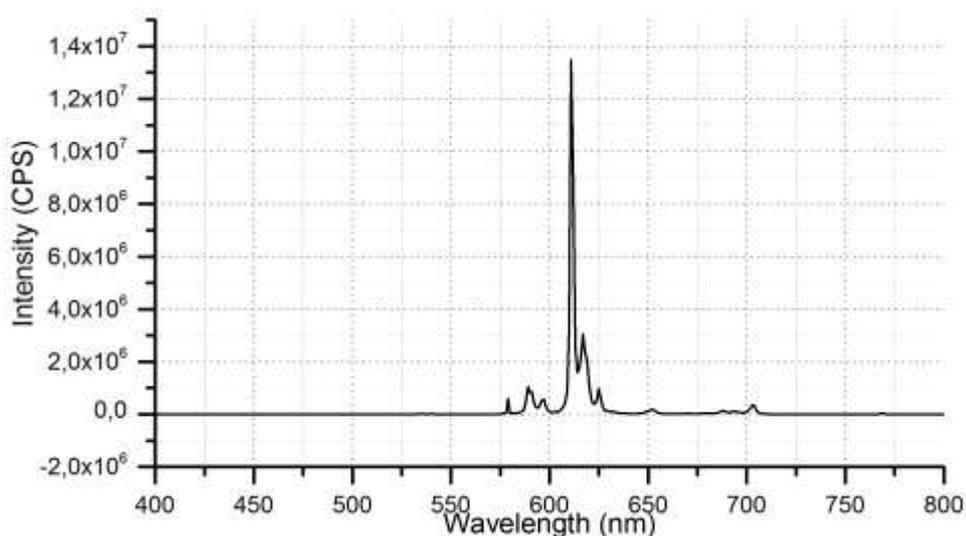


Рис. 4.19. Спектр фотолюминесценции порошка 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ), синтезированного без использования дополнительного основания.

Характеристики спектров люминесценции образцов синтезированного

материала (ТТАЕ) полностью соответствовали требованиям ОСИД-технологии ($\lambda_{\max} = 611$ нм) и практически не отличались от значений, полученных для образцов, синтезированных ранее с применением дополнительного основания (рисунок 4.19).

По данным анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) содержание неорганических примесей в синтезированном образце составило 0,0486 % масс. Проведенный на приборе «Perkin Elmer 2020» элементный термический анализ показал хорошее соответствие полученных результатов с расчетными величинами:

вычислено в %: С – 43,42; Н – 2,03; N – 2,82;

получено в %: С – 43,41; Н – 2,08; N – 2,80.

Таким образом синтезированный 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетонат) европия (ТТАЕ) по показателям качества не уступает образцам этого материала, полученных другими методами, и полностью соответствует требованиям ОСИД-технологии. На разработанный способ получения 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетонат) европия (ТТАЕ) без использования дополнительного основания получен патент РФ № 2584208 С1.

Кроме 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия и 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия в данной работе был синтезирован ряд координационных соединений РЗМ с различными алифатическими и ароматическими лигандами. При этом варьировались заместители не только в β -дикетонах и в 1,10-фенантролине, но и сам ион редкоземельного металла. Несмотря на то, что получение новых соединений не являлось главной задачей диссертационного исследования, в ходе проведенных экспериментов были синтезированы 12 новых, ранее не описанных химических веществ и изучены их свойства.

В первую очередь по разработанной технологии были получены

разнолигандные комплексы европия и самария с бензоилфенилацетоном; теноилтрифторацетоном; 4,7-дифенил-1,10-фенантролином и 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролином.

Выбор в качестве нейтрального лиганда 4,7-дифенил-1,10-фенантролина и 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина был сделан, исходя из литературных данных о положительном влиянии этих соединений на люминесцентные характеристики синтезируемых комплексов европия.

Выход технического целевого продукта (таблица 4.7) в зависимости от природы лиганда и редкоземельного металла составил 72,2 % для 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ДФТТАЕ); 70,1 % для 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) самария (ДФТТАС); 75,0 % для 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (ДФБФАЕ) и 71,3 % для 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) самария (ДФБФАС).

Очистку технических продуктов проводили с помощью двойной перекристаллизации из смеси этилового спирта с этилацетатом. Все полученные после очистки материалы имели содержание основного вещества выше 99,95 % масс. (ICP-MS).

Введение в молекулу 4,7-дифенил-1,10-фенантролина двух метильных групп существенно влияет на реакционную способность нейтрального лиганда и выход координационного соединения РЗМ. Так для европиевых комплексов выход на стадии синтеза составил от 52,8 % до 57,2 %; а для самариевого – 47,8 % от теории. Это существенно ниже полученных на 1,10-фенантролине результатов.

Таблица 4.7.

Свойства синтезированных координационных соединений европия и самария с использованием 1,10-фенантролина; 4,7-дифенил-1,10-фенантролина и 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина.

№ п/п	Название соединения	Выход, %	$\lambda_{L \max}$, нм
1	4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетонат) европия	72,2	612
2	4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетонат) европия	75,0	612
3	4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетонат) самария	71,3	562, 601 и 651
4	1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетонат) самария (ТТАС)	65,1	561, 602 и 652
5	1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетонат) самария	70,5	561, 601 и 651
6	4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетонат) самария	70,1	562, 602 и 652
7	2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетонат) европия	57,2	611
8	2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(бензоифенилацетонат) европия	52,8	612
9	2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетонат) самария	47,8	562, 603 и 651
10	1,10-фенантролин-три-(нафтаноилтрифторацетонат) европия	51,9	613
11	1,10-фенантролин-три-(нафтаноилтрифторацетонат) самария	46,3	562, 601 и 652

Согласно разработанной технологии полученные образцы люминофоров очищали двойной перекристаллизацией из смеси этилацетата с этиловым спиртом с последующей сушкой в вакуумном сушильном шкафу.

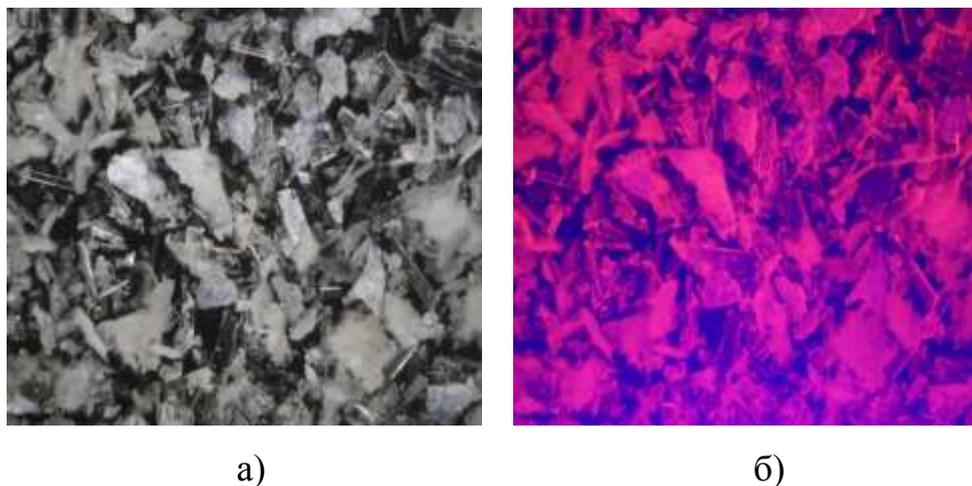


Рис.4.20. Микрофотографии (x50) 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифтор-ацетоната) самария в отраженном свете (а) и при УФ-облучении (б).

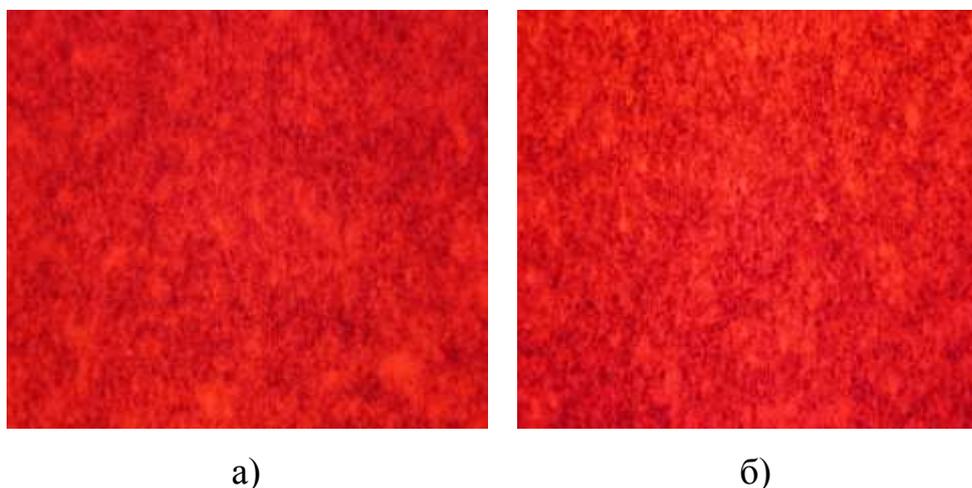


Рис. 4.21. Микрофотографии (x20) порошка 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (а) и 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (б) при облучении УФ-светом.

При облучении порошков синтезированных люминофоров в УФ-свете наблюдалась интенсивная фотолюминесценция в красной области спектра

(рисунки 4.20 - 4.22).

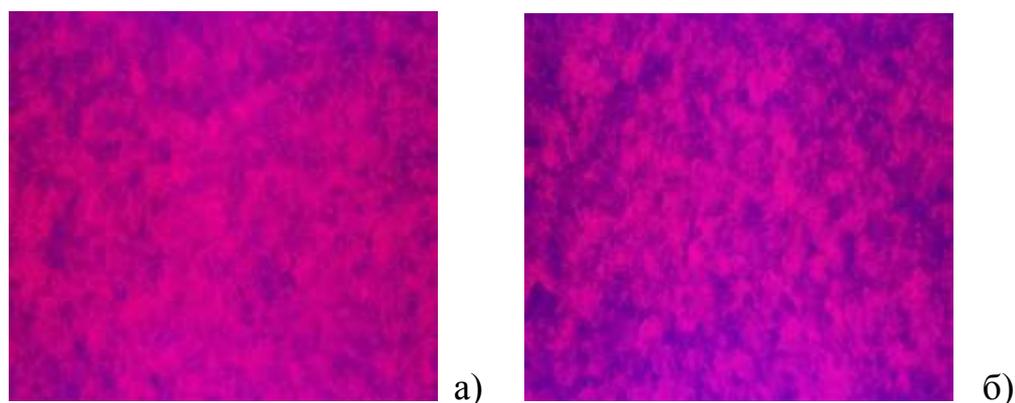


Рис.4.22. Микрофотографии (x30) порошка 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) самария (а) и 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) самария (б) при облучении УФ-светом с длиной волны 365 нм.

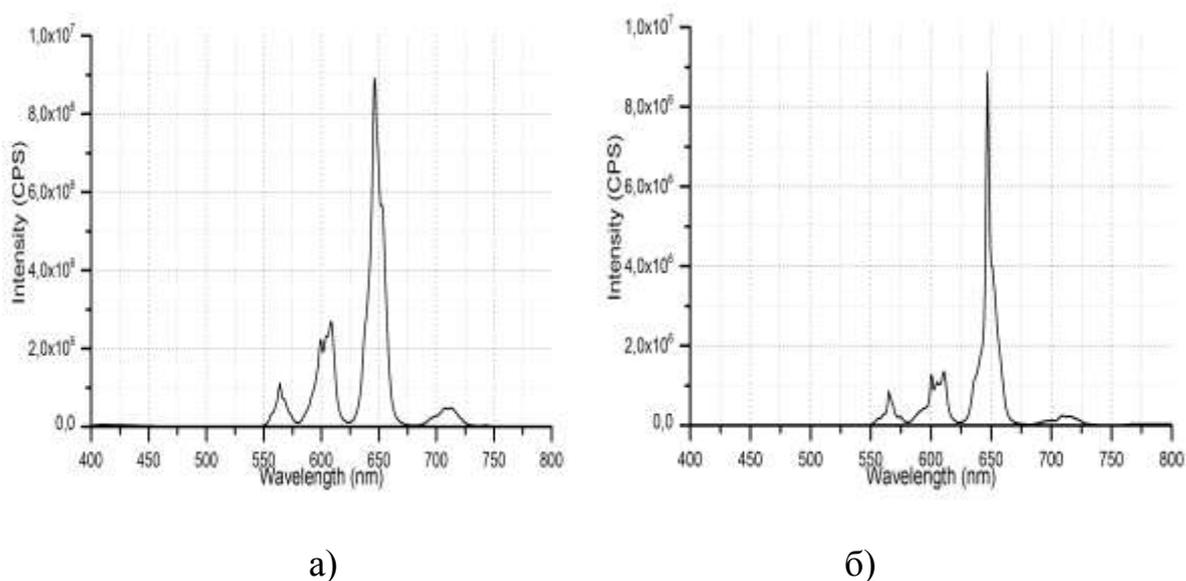


Рис. 4.23. Спектр люминесценции порошка 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) самария (а) и 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) самария (б).

На рисунке 4.23 представлен спектр люминесценции порошков 1,10-

фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) самария (БФАС) и 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) самария (ДФБФАС). При замене европия (III) на самарий (III) в аналогичном координационном соединении отмечалось резкое снижение интенсивности люминесценции при возбуждении УФ-светом. Следует отметить, что синтезированные 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетонат) европия и 4,7-дифенил-(1,10-фенантролин)-три-(бензоилфенилацетонат) европия по интенсивности фотолюминесценции в 1,5 раза превышают соответствующие значения для аналогичных люминофоров на основе незамещенного 1,10-фенантролина. Эти результаты связаны с увеличением ароматичности лигандной части молекулы и полностью соответствуют имеющимся литературным данным по использованию 4,7-дифенил-1,10-фенантролина в координационных соединениях РЗМ.

При замене 4,7-дифенил-1,10-фенантролина на 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин спектральные характеристики синтезированных координационных соединений европия и самария практически не изменились, однако резко уменьшился технологический выход конечных продуктов (таблица 4.7). Очевидно, этот факт связан с увеличением стерических затруднений взаимодействию реагентов из-за введения двух метильных групп в состав лиганда, а также потерями целевого соединения из-за его повышенной растворимости в используемых при перекристаллизации растворителях. Действительно введение в молекулу лигандов метильных и фенильных заместителей существенно увеличивает растворимость координационного соединения РЗМ в органических средах [78-83]. По сравнению с незамещенным 1,10-фенантролином однотипные координационные соединения европия с 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролином имели более высокую интенсивность свечения, которая

наблюдалась даже визуально (рисунок 4.24). Как и в случае 4,7-дифенил-1,10-фенантролина этот эффект связан с общим увеличением ароматичности нейтрального лиганда.



Рис.4.24. Образцы 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (а) и 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (б) при УФ-облучении (365 нм).

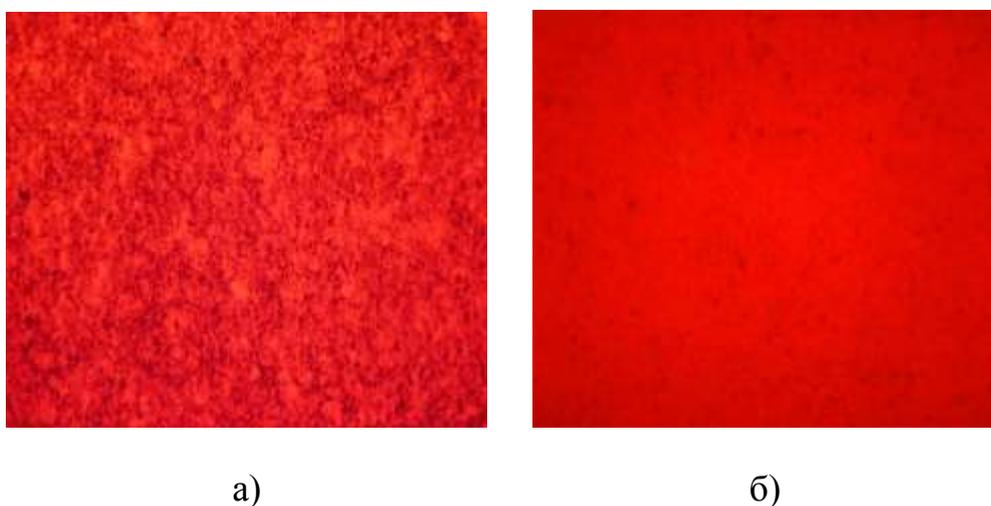


Рис.4.25. Микрофотографии (x20) порошка 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (а) и 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (б) при облучении УФ-светом (365 нм).

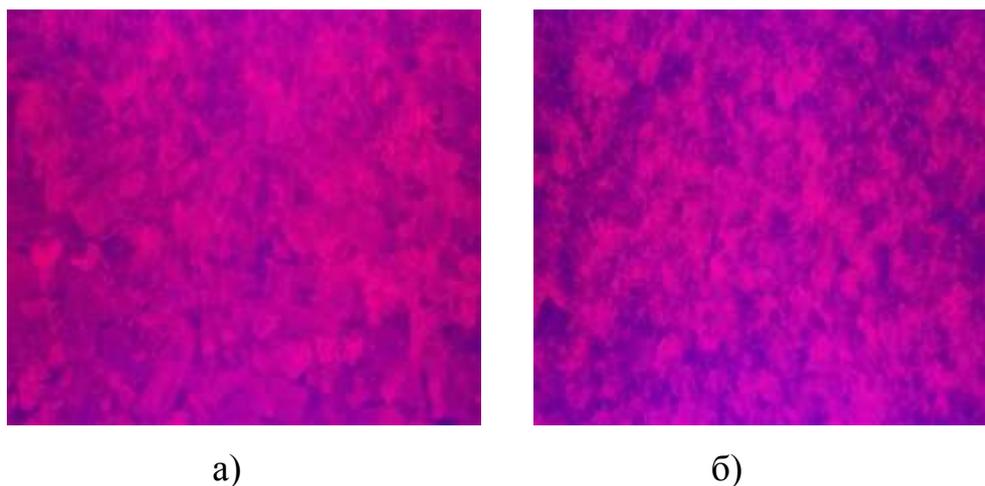


Рис. 4.26. Микрофотографии (x30) порошка 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) самария (а) и 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) самария (б) при УФ-облучении (365 нм).

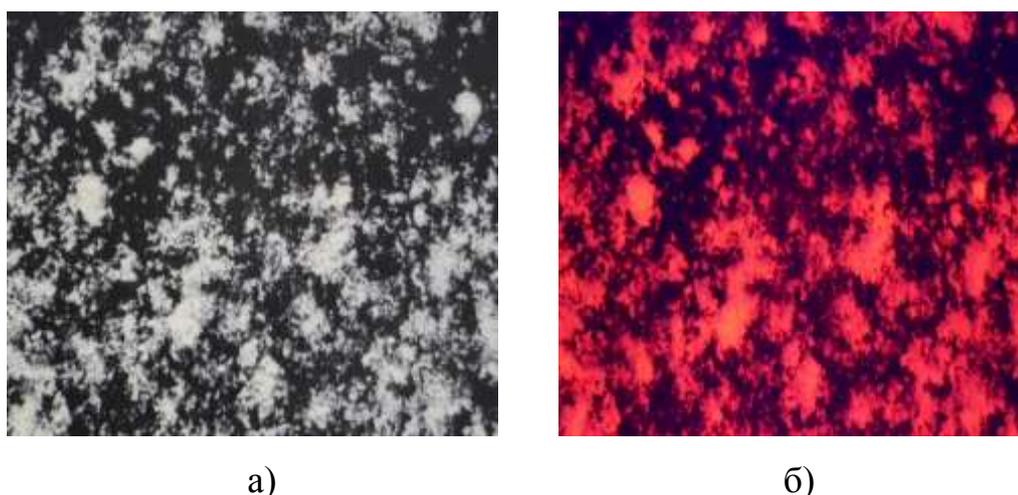


Рис. 4.27. Микрофотографии (x30) образца 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия в отраженном свете (а) и при УФ-облучении с длиной волны 365 нм (б).

Синтез 1,10-фенантролин-три-(нафтаноилтрифторацетоната) самария был проведен в связи с имеющимися в литературе сведениями о увеличении эффективности электролюминесценции ОСИД-структур при использовании эмиссионных материалов, в которых бензоилфенилацетонатный лиганд заменен на нафтаноильный аналог. Микрофотографии полученного

соединения приведены на рисунке 4.28.

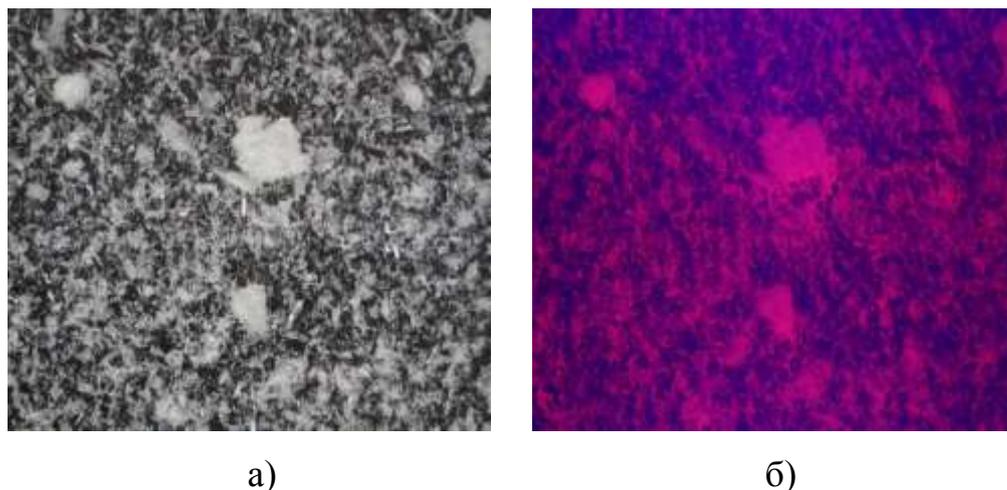


Рис.4.28. Микрофотографии (x30) образца 1,10-фенантролин-три-(нафтаноилтрифторацетоната) самария в отраженном свете (а) и при УФ-облучении (б) с длиной волны 309 нм. (СIE: x=0,5753, y=0,3811).

Рассчитанные по спектрам люминесценции координаты цветности синтезированных координационных соединений европия (III) и самария (III) с ароматическими β -дикетонами и производными 1,10-фенантролина приведены на рисунке 4.29.

При переходе от координационных соединений европия и самария с ароматическими β -дикетонами к соединениям с алифатическими β -дикетонами наблюдалось снижение технологического выхода целевых продуктов. Кроме того при исследовании люминесцентных свойств синтезированных материалов было отмечено существенное уменьшение интенсивности эмиссии, что хорошо согласуется с литературными данными о влиянии их строения на светоизлучающие характеристики [81-88].

При использовании разработанной технологии синтеза для алифатических β -дикетонатов наблюдались также определенные сложности с выделением и очисткой целевых продуктов, т.к. возрастала вероятность получения их плохо кристаллизующихся осадков. Это было связано с изменением агрегатного состояния исходных β -дикетонов и температурами

плавления образующихся комплексов (таблица 4.8).

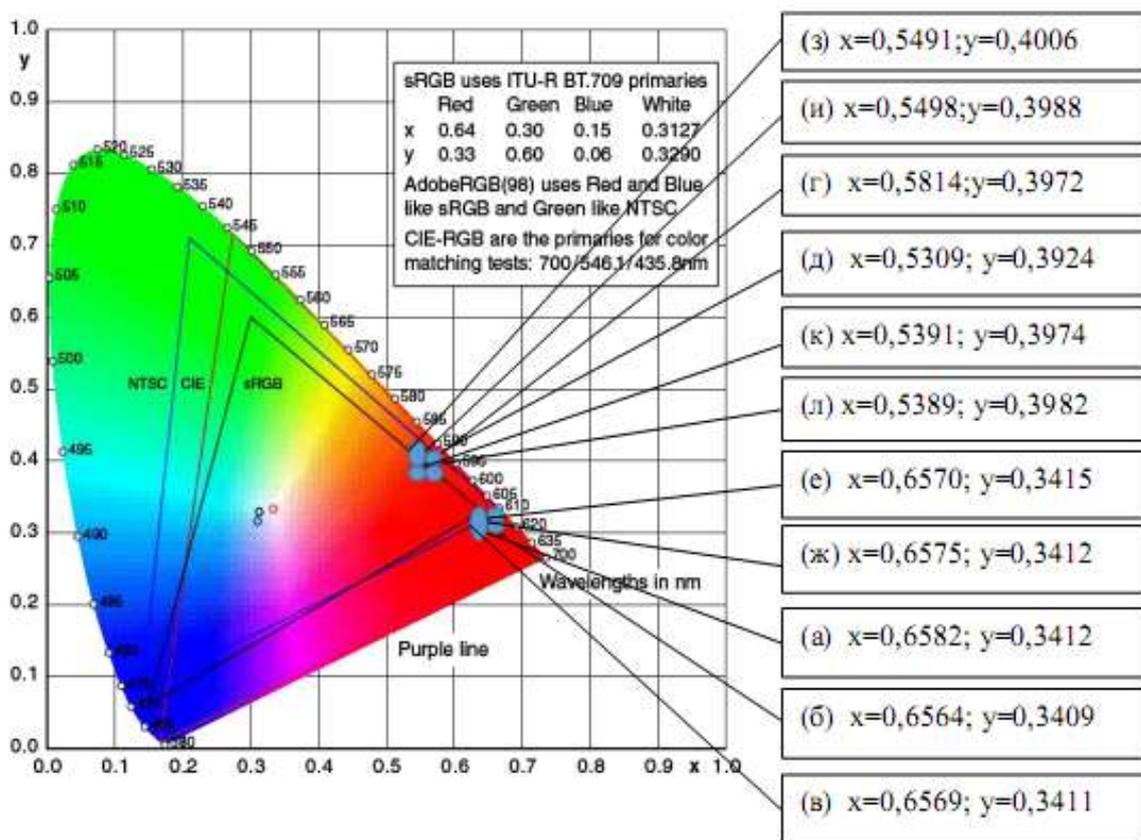


Рис. 4.29. Координаты цветности порошков синтезированных люминофоров: 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (а); 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (б); 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (в); 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) самария (г); 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) самария (д); 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (е); 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (ж); 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) самария (з); 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) самария (и); 1,10-фенантролин-три-(нафтаноилтрифторацетоната) самария (к); 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) самария (л).

Таблица 4.8.

Свойства синтезированных координационных соединений европия (III) с использованием алифатических β -дикетонатов.

№ п/п	Название соединения	Температура плавления, °С	Выход, %	$\lambda_{L \max}$, нм
1	1,10-фенантролин-три-(1,1- дифторацетилацетонат) европия	>260 с разложением	63,9	612
2	1,10-фенантролин-три-(1,1,1- трифторпентан-2,4-дионат) европия	>260 с разложением	30,4	612
3	1,10-фенантролин-три-(1,1,1- трифтор-5-метилгексан-2,4- дионат) европия	191-192	28,4	611
4	1,10-фенантролин-три-(1,1,1- трифтор-5,5-диметилгексан- 2,4-дионат) европия	196-198	91,7	612
5	1,10-фенантролин-три- (2,2,6,6-тетраметилгептан- 3,5-дионат) европия	>260 с разложением	11,8	611
6	1,10-фенантролин-три- (гептан-3,5-дионат) европия	211-212	82,6	611
7	1,10-фенантролин-три-(2,6- диметилгептан-3,5-дионат) европия	216-217	95,4	612

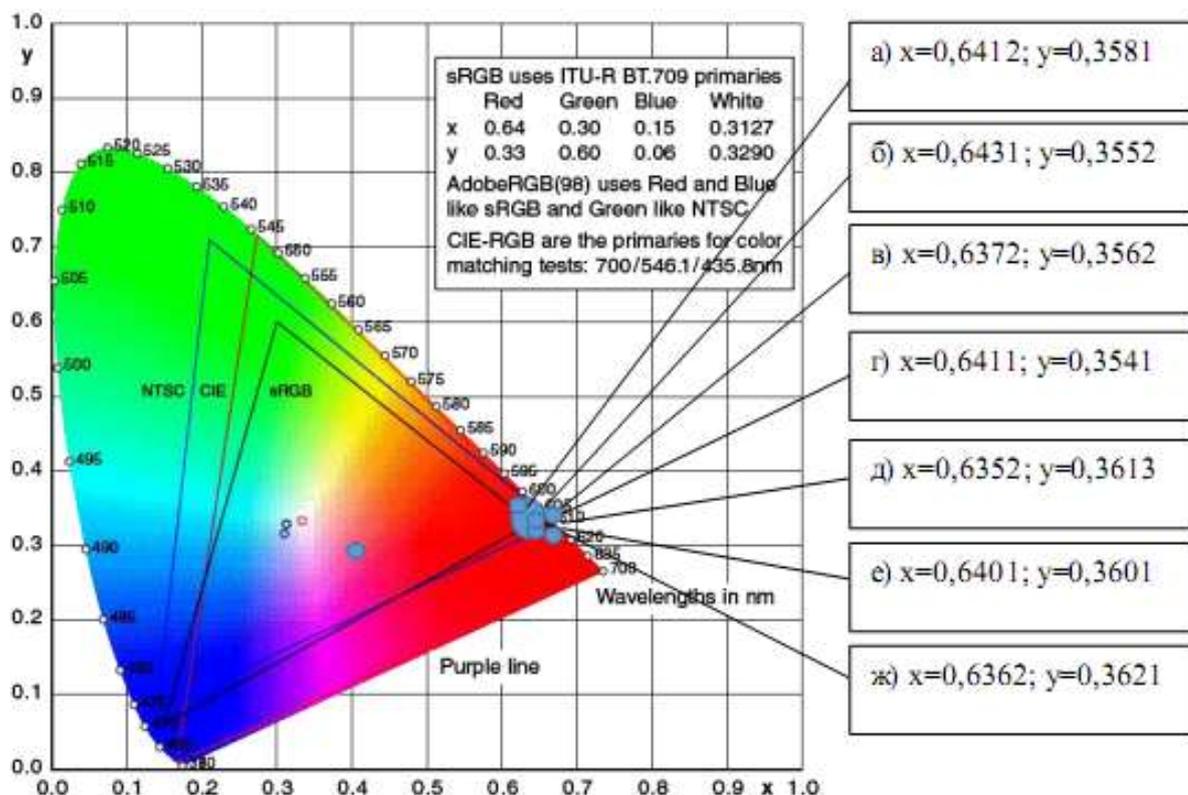


Рис. 4.30. Координаты цветности порошков комплексов европия (III) с 1,10-фенантролином и алифатическими β -дикетонами: 1,10-фенантролин-три-(1,1-дифторацетилацетонат) европия (а); 1,10-фенантролин-три-(1,1,1-трифторпентан-2,4-дионат) европия (б); 1,10-фенантролин-три-(1,1,1-трифтор-5-метилгексан-2,4-дионат) европия (в); 1,10-фенантролин-три-(1,1,1-трифтор-5,5-диметилгексан-2,4-дионат) европия (г); 1,10-фенантролин-три-(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат) европия (д); 1,10-фенантролин-три-(гептан-3,5-дионат) европия (е); 1,10-фенантролин-три-(2,6-диметилгептан-3,5-дионат) европия (ж).

Видно, что все синтезированные соединения с участием алифатических β -дикетонов обладают фотолюминесценцией в красной области спектра (рисунок 4.30). Их координаты цветности мало отличаются друг от друга и составляют единую группу материалов. Полученные результаты хорошо согласуются с аналогичными характеристиками других координационных соединений европия (III).

На рисунке 4.31 в качестве примера приведены микрофотографии порошка 1,10-фенантролин-три-(1,1,1-трифтор-5,5-диметилгексан-2,4-дионата) европия в отраженном свете и при УФ-облучении.

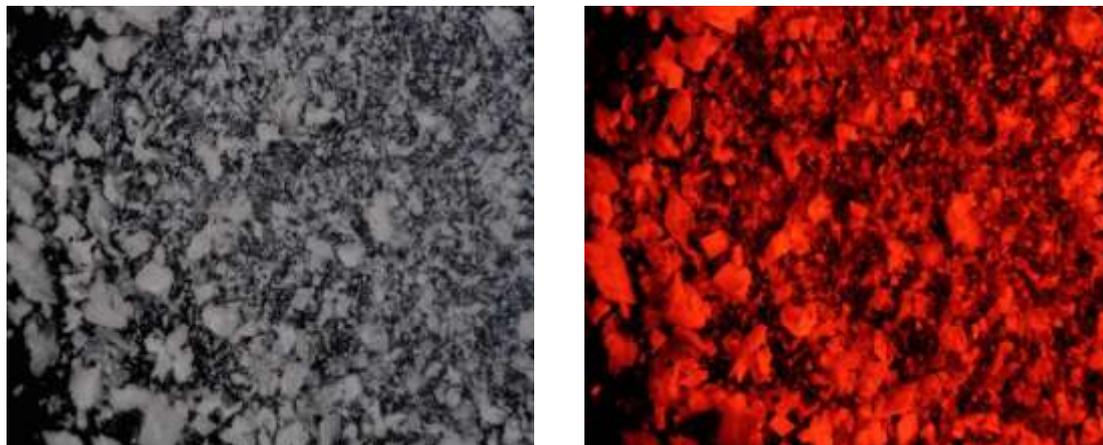


Рис. 4.31. Микрофотографии (x50) порошка 1,10-фенантролин-три-(1,1,1-трифтор-5,5-диметилгексан-2,4-дионата) европия в отраженном (а) и УФ-свете с длиной волны 365 нм (б).

Анализ результатов синтеза показал, что для одноступенчатых соединений близкого строения наблюдается широкий диапазон изменения значений технологического выхода (таблица 4.8). Так для 1,10-фенантролин-три-(1,1,1-трифтор-5-метилгексан-2,4-дионат) европия выход конечного продукта составил 28,4 %; а для 1,10-фенантролин-три-(1,1,1-трифтор-5,5-диметилгексан-2,4-дионат) европия – 91,7 % от теории. Очевидно, этот факт связан с разными величинами потерь координационного соединения в ходе синтеза и очистки, например, за счет разной растворимости в реакционной среде.

8-Оксихинолин и его производные, также как и β -дикетоны, являются известными бидентатными лигандами. Полученные данные по синтезу 8-оксихинолятов лития, цинка, алюминия и других металлов позволили выдвинуть предположение о возможности синтеза новых координационных

соединений европия и самария с заменой β -дикетонатов на 8-оксихинолин.



Рис. 4.32. Микрофотографии (x30) 1,10-фенантролин-три-(8-оксихинолята) европия в отраженном свете (а) и УФ-облучении с длиной волны 365 нм (б).

Как в случае β -дикетонатов РЗМ реакцию с 8-оксихинолином проводили по разработанной технологии при температуре 40-50 °С в среде этилового спирта. Полученный осадок координационного соединения отфильтровывали на стеклянном фильтре Шотта и промывали н-гексаном. Выход целевого продукта составил 85,1 % от теоретического. При облучении образца синтезированного соединения УФ-светом (365 нм) наблюдалась интенсивная фотолюминесценция в красной области спектра (рисунок 4.32).

Очистка полученного препарата проводилась перекристаллизацией из смеси этиловый спирт-этилацетат. Чистота полученного (1,10-фенантролин)-три-(8-оксихинолята) европия $[\text{Euq}_3(\text{Phen})]$ контролировалась методами ICP-MS и OLM. После проведенной очистки наблюдалось увеличение содержания основного вещества в синтезированном соединении с 95,6818 % до 99,9523 % масс. Аналогичным образом был проведен синтез (1,10-фенантролин)-три-(8-оксихинолята) самария $[\text{Smq}_3(\text{Phen})]$. При этом выход целевого продукта составил 82,0 % от теоретического. В УФ-свете наблюдалась более слабая, чем у европиевого аналога, фотолюминесценция полученного продукта в красной области спектра. Дальнейшую очистку материала также проводили методом перекристаллизации из смеси этилового

спирта с этилацетатом. Итоговый технологический выход после очистки продукта составил 55,2 % при содержании основного вещества 99,9515 % масс.

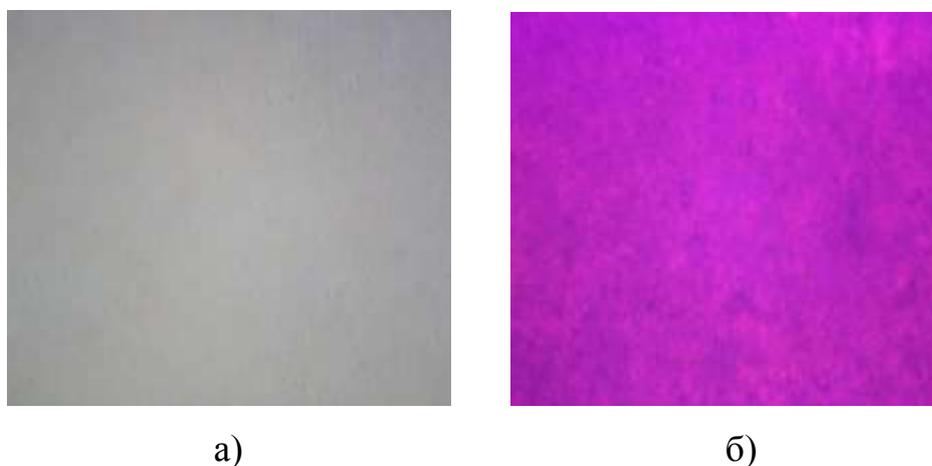


Рис. 4.33. Микрофотографии (x30) 1,10-фенантролин-три-(8-оксихинолята) самария в отраженном свете (а) и УФ-облучении с длиной волны 365 нм (б).

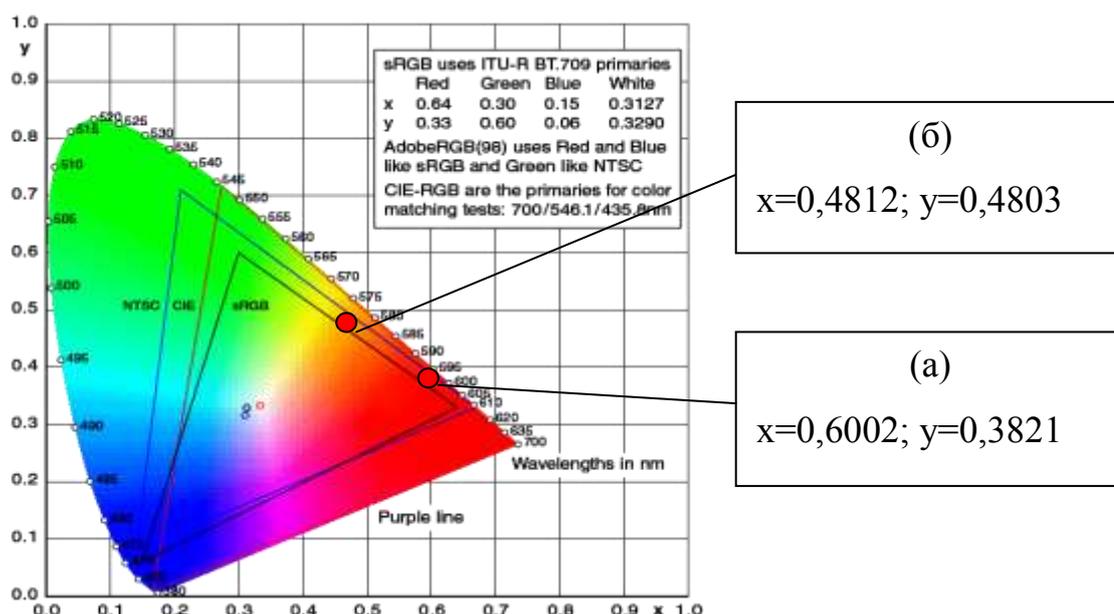


Рис. 4.34. Координаты цветности для 1,10-фенантролин-три-(8-оксихинолята) европия (а) и 1,10-фенантролин-три-(8-оксихинолята) самария (б).

Среди эмиссионных материалов на основе РЗМ существуют соединения, которые деградируют с достаточно высокой скоростью в присутствии кислорода воздуха и воды. Поэтому они являются удобными объектами для изучения влияния различных факторов окружающей среды на

стабильность светоизлучающего материала. Такими соединениями являются синтезированные 1,10-фенантролин-три-(8-оксихинолят) европия и 1,10-фенантролин-три-(8-оксихинолят) самария.

Для определения закономерностей процесса деградации координационных соединений РЗМ было исследовано поведение трех образцов каждого из этих электролюминофоров в различных условиях. Так для 1,10-фенантролин-три-(8-оксихинолята) европия один образец подвергался воздействию кислорода воздуха при облучении дневным светом. Второй образец также имел контакт с кислородом воздуха, но без освещения. Третий образец находился в вакуум-эксикаторе и воздействию солнечного света на него не контролировалось. Все эксперименты проводили при температуре окружающей среды 25 ± 2 °С.

Для определения количественных показателей чистоты материала и динамики их возможного изменения использовался метод люминесцентной микроскопии (OLM). Измерения производились с помощью оптического микроскопа Stereo Discovery V.12, снабженного фотоаппаратом Canon EOS 450D и УФ-излучателем. Результаты измерений автоматически передавались на компьютер и обрабатывались по специальной программе. В итоге определялось содержание нелюминесцирующих микропримесей в исследуемом объекте. По условиям эксперимента воздействию факторов окружающей среды и дальнейшему анализу подвергался только поверхностный слой образца.

Было показано, что наиболее интенсивно деградировал образец, находящийся в контакте с кислородом воздуха при облучении дневным светом (рисунок 4.35). Действительно для этого образца уже на начальном этапе воздействия наблюдалось интенсивное уменьшение содержания основного вещества. Более стабильным был образец, не подвергавшийся облучению светом. Таким образом, процессы окисления, вследствие которых

происходит основное разрушение материала, интенсифицировались под действием света. Этот результат хорошо согласуется с литературными данными о большей скорости фото-химического окисления по сравнению с обычным химическим окислением большинства органических материалов [17-18]. Примечательно, что третий образец 1,10-фенантролин-три-(8-оксихинолята) европия, находившийся в вакууме, практически не разрушался в течение всего эксперимента, несмотря на воздействие светового излучения.

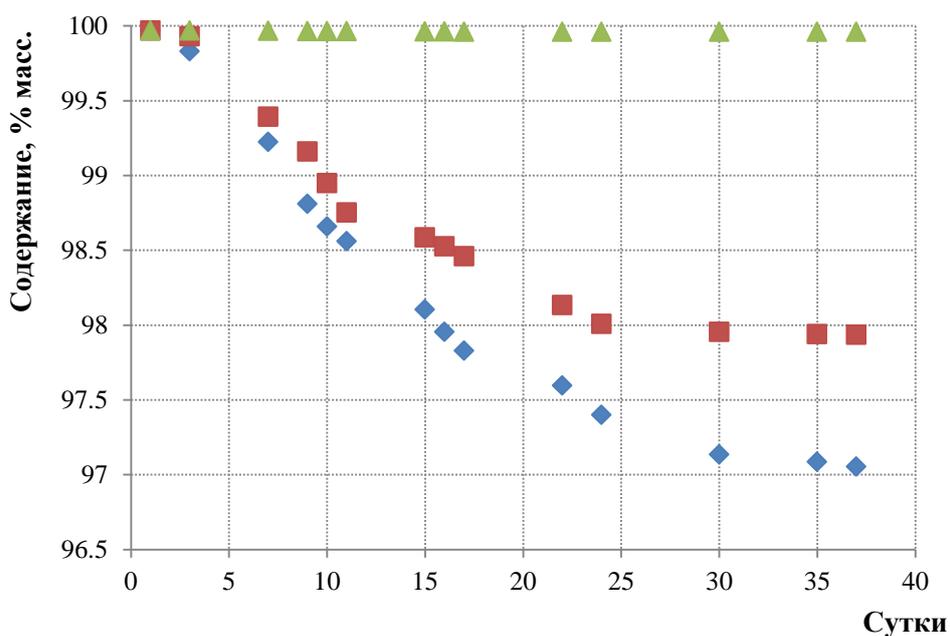


Рис. 4.35. Зависимость изменения содержания основного вещества в образцах 1,10-фенантролин-три-(8-оксихинолята) европия от времени: деградация на воздухе при освещении (внизу); деградация на воздухе без освещения (в середине); деградация в условиях вакуума (вверху).

Синтезированный 1,10-фенантролин-три-(8-оксихинолят) самария является близким по свойствам 1,10-фенантролин-три-(8-оксихиноляту) европия. Поэтому сравнение влияния факторов окружающей среды на стабильность этих материалов в одинаковых условиях проведения испытаний дает информацию о влиянии природы металла на устойчивость соответствующего координационного соединения. Условия эксперимента и

общий вид полученных деградационных зависимостей аналогичен зависимостям для 1,10-фенантролин-три-(8-оксихинолята) европия (рисунок 4.36).

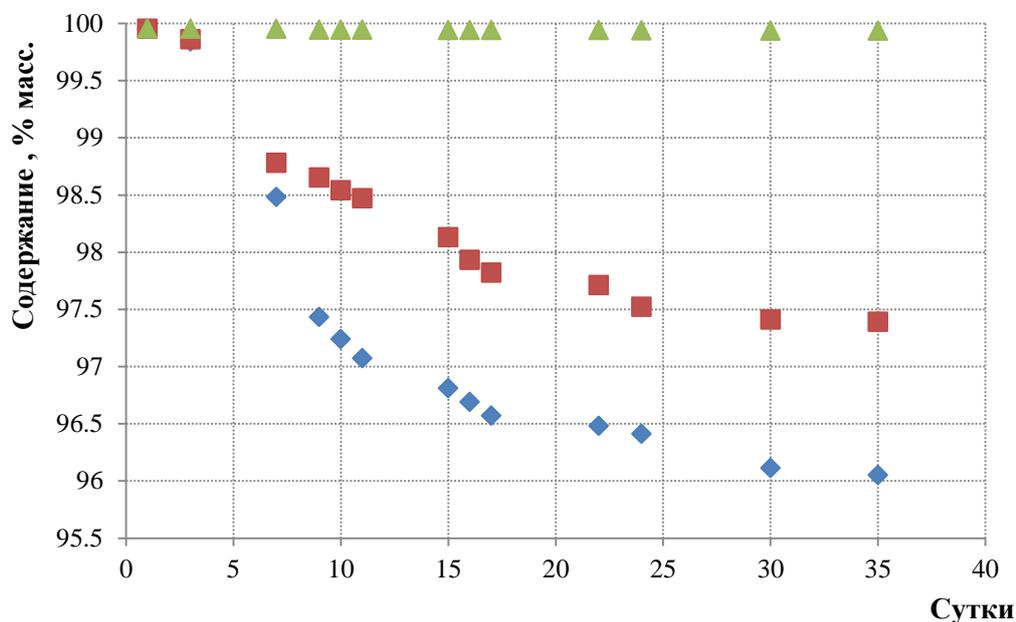


Рис. 4.36. Зависимость изменения содержания основного вещества в образцах 1,10-фенантролин-три-(8-оксихинолята) самария от времени: деградация на воздухе при освещении (внизу); деградация на воздухе без освещения (в середине); деградация в условиях вакуума (вверху).

Действительно образец 1,10-фенантролин-три-(8-оксихинолята) самария, подвергавшийся воздействию кислорода воздуха при освещении, деградировал намного быстрее, чем образец без освещения и содержащийся в вакуумном эксикаторе. Это полностью соответствует данным полученным для 1,10-фенантролин-три-(8-оксихинолята) европия. Однако было отмечено, что в случае использования координационного соединения самария скорость разложения была на 25-30 % выше, чем в случае соответствующего соединения европия. Выявленная закономерность уменьшения содержания основного вещества характерна для всех образцов подвергавшихся воздействию кислорода. Только в случае образца, находившегося под вакуумом, не наблюдалось изменение состава во времени (рисунки 4.36-

4.37). Таким образом, для предотвращения потери кондиционных свойств за счет процессов окисления исследованные люминесцентные материалы должны храниться в герметичной посуде из темного стекла в инертной атмосфере или под вакуумом.

Исследование возможных путей деградации металлоорганических электролюминесцентных материалов под действием внешних факторов является важной научной и технологической задачей. Знание причин и механизмов возможного нарушения кондиционных свойств люминесцентной продукции из-за химических и физических воздействий окружающей среды позволяет сделать не только правильные выводы о необходимых условиях хранения и эксплуатации исследуемого материала, но также прогнозировать устойчивость вновь разрабатываемых органических соединений различного состава, строения и назначения [1-15]. Исследованные процессы деградации 1,10-фенантролин-три-(8-оксихинолята) европия и 1,10-фенантролин-три-(8-оксихинолята) самария под воздействием различных факторов окружающей среды показали важное практическое значение этой проблемы. Замена 8-оксихинолина на β -дикетоны в лигандной части молекулы люминофора приводит к значительному увеличению устойчивости рассматриваемых соединений. Например, если для 1,10-фенантролин-три-(8-оксихинолята) европия заметные изменения в качестве продукта происходят за несколько дней, то для аналогичных β -дикетонатных комплексов европия (III) подобные изменения могут быть зарегистрированы только через несколько месяцев. Важной положительной особенностью 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ) и 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ), является их высокая химическая и термическая стабильность. С другой стороны это положительное свойство существенно затрудняет получение количественной информации о процессах деградации из-за длительности их протекания. Необходимость в таких

сведениях возникла в ходе разработки технологии синтеза этих материалов и создания соответствующего опытного производства. Выводы о влиянии освещения и кислорода воздуха на скорость деградиационных процессов, сделанные при исследовании 1,10-фенантролин-три-(8-оксихинолята)европия, были использованы для выбора условий испытаний β -дикетонатных комплексов.

В результате были исследованы образцы 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната)европия (БФАЕ) и 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ) в условиях длительного хранения при температуре 22 ± 2 °С и естественной влажности. Испытания проходили в течение 1 года. Качество порошков анализируемых образцов контролировалось методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), оптической люминесцентной микроскопии (OLM) и люминесцентной спектроскопии (LS). Согласно техническим требованиям содержание основного вещества, определенное методами ICP-MS и OLM в порошках испытываемых образцов должно быть не менее 99,95 мас.%, а положение максимума люминесценции, определенное методом LS, должно соответствовать длине волны $\lambda_{\max} = 612 \pm 2$ нм.

Для проведения эксперимента в пузырьки из темного стекла загружали по 0,3 г порошка соответствующего люминофора, характеристики которого были предварительно исследованы и удовлетворяли необходимым требованиям по чистоте. Один пузырек после загрузки образца заполняли сухим аргоном и плотно закрывали крышкой с силиконовым септом, другой - закрывали пластмассовой крышкой без герметизирующего септа. Неплотная посадка крышки обеспечивала свободный доступ воздуха к поверхности люминофора, одновременно предотвращая загрязнение образца посторонними механическими частицами.

Таблица 4.9.

Результаты годовых испытаний порошков 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ) и 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ) при температуре 22 ± 2 °С.

Результаты измерений	
до испытаний	после испытаний
1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетонат) европия (БФАЕ) (герметичная упаковка с аргоном)	
99,9525 % (ICP-MS)	99,9502 % (ICP-MS)
99,9522 % (OLM)	99,9510 % (OLM)
$\lambda_{\max} = 612$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 613$ нм (LS)
1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетонат) европия (ТТАЕ) (герметичная упаковка с аргоном)	
99,9511 % (ICP-MS)	99,9505 % (ICP-MS)
99,9520 % (OLM)	99,9512 % (OLM)
$\lambda_{\max} = 611$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 612$ нм (LS)
1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетонат) европия (БФАЕ) (негерметичная упаковка)	
99,9525 % (ICP-MS)	99,9450 % (ICP-MS)
99,9522 % (OLM)	99,9312 % (OLM)
$\lambda_{\max} = 612$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 614$ нм (LS)
1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетонат) европия (ТТАЕ) (негерметичная упаковка)	
99,9511 % (ICP-MS)	99,9427 % (ICP-MS)
99,9520 % (OLM)	99,9322 % (OLM)
$\lambda_{\max} = 611$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 613$ нм (LS)

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

люминесцентная спектроскопия).

Через 365 дней содержимое пузырьков было проанализировано. Использование негерметичной упаковки привело к снижению показателя содержания основного вещества ниже допустимого предела. Применение стеклянной тары из темного стекла с силиконовым септом и заполнение аргоном позволило сохранить кондиционные свойства исследованных материалов. Результаты анализов представлены в таблице 4.9.

Для исследования влияния повышенной температуры на процессы естественной деградации порошков БФАЕ и ТТАЕ были проведены эксперименты с использованием климатической установки «Temperature and climatic test system WKL 100/40» производства Германии. Образцы люминофоров с известными показателями качества в количестве 0,5 г помещали в пузырьки из темного стекла и помещали их на 28 суток в климатическую камеру с температурой $90 \pm 1^\circ\text{C}$.

Для предотвращения попадания посторонних загрязнений в материал образца пузырьки неплотно закрывали пластмассовыми крышками. В случае контрольных образцов пузырьки заполняли аргоном и были использованы крышки с силиконовыми септами. Под действием кислорода воздуха и температуры в образцах люминофоров проходили процессы деградации. Через 14 и 28 суток все образцы были проанализированы для определения их качественных показателей. Данные анализов приведены в таблице 4.10.

Отмечено, что параметры, характеризующие качество порошков обоих исследованных люминофоров при годовых испытаниях, находящихся в упаковке из темного стекла под атмосферой аргона, изменились незначительно и остались в рамках допустимых значений. В тоже время для образцов, подверженных воздействию кислорода воздуха, изменение параметров было более заметным. В результате по показателям содержания органических примесей и люминесцентным характеристикам испытываемых

образцов полученные значения превысили допустимые величины (таблица 4.10).

Таблица 4.10.

Результаты деградационных испытаний образцов порошков 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ) и 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ) в климатической камере при температуре $90 \pm 1^\circ\text{C}$.

Результаты измерений		
До испытаний	Через 14 суток	Через 28 суток
БФАЕ (герметичная упаковка, аргон)		
99,9525 % (ICP-MS)	99,9528 % (ICP-MS)	99,9531 % (ICP-MS)
99,9522 % (OLM)	99,9523 % (OLM)	99,9519 % (OLM)
$\lambda_{\max} = 612$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 612$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 612$ нм (LS)
ТТАЕ (герметичная упаковка, аргон)		
99,9525 % (ICP-MS)	99,9771 % (ICP-MS)	99,9765 % (ICP-MS)
99,9522 % (OLM)	99,9410 % (OLM)	99,9402 % (OLM)
$\lambda_{\max} = 612$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 615$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 615$ нм (LS)
БФАЕ (негерметичная упаковка)		
99,9511 % (ICP-MS)	99,9515 % (ICP-MS)	99,9522 % (ICP-MS)
99,9520 % (OLM)	99,9518 % (OLM)	99,9485 % (OLM)
$\lambda_{\max} = 611$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 611$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 612$ нм (LS)
ТТАЕ (негерметичная упаковка)		
99,9511 % (ICP-MS)	99,9801 % (ICP-MS)	99,9788 % (ICP-MS)
99,9520 % (OLM)	99,9432 % (OLM)	99,9421 % (OLM)
$\lambda_{\max} = 611$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 614$ нм (LS)	$\lambda_{\max} = 614$ нм (LS)

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

Было отмечено, что содержание неорганических примесей, определенное методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, в исследуемых образцах люминофоров с доступом кислорода после климатических испытаний несколько уменьшилось (таблица 4.10). Одновременно заметно увеличилось количество примесей, зарегистрированных методом оптической люминесцентной микроскопии, а также ухудшились показатели фотолюминесценции порошков исследуемых люминофоров. Действительно, в ходе эксперимента часть летучих примесей могла покинуть исследуемый образец (этот эффект наблюдается при термообработке исследуемых соединений). Однако в этом случае должны были наблюдаться однонаправленные изменения в результатах анализов различными методами.

Объяснить наблюдаемое явление можно следующим образом. При проведении анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой расчет процентного содержания примесей осуществляется относительно точной навески образца и привязан к молекулярной массе основного компонента. При этом элементы кислород, углерод, азот, водород количественно не оцениваются и в расчете содержания примесей не учитываются. Если окислительные процессы протекают без разложения исходных соединений, то продукты окисления могут иметь молекулярный вес больше, чем исходный люминофор. При неизменном количестве и составе исходных примесей их содержание в виду увеличения общего веса образца в ходе окисления будет уменьшаться, а качественные показатели согласно другим методам контроля – ухудшаться. Этот вывод подтверждается найденными для β -дикетонов промежуточными продуктами их недеструктивного окисления – соответствующими гидропероксидами [1].

Таким образом, увеличение температуры окружающей среды в присутствии кислорода воздуха приводит к ускорению деградационных

процессов, а при длительной экспозиции к потере кондиционных свойств испытуемых люминофоров. Во всех случаях длительное хранение исследуемых образцов необходимо проводить в герметичной стеклянной таре из темного стекла, заполненной инертным газом. Приведенные аргументы еще раз свидетельствуют о том, что для полноценного вывода о качестве контролируемого образца люминесцентного препарата необходимо ориентироваться на данные параллельных методов анализа: масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, оптической люминесцентной микроскопии и люминесцентной спектроскопии. Только соответствие результатов всех видов этих измерений предъявляемым требованиям свидетельствует о высоких качественных показателях исследуемого продукта. При необходимости использования сырья, потерявшего согласно анализу кондиционные качества, или при переходе на новые партии люминесцентных материалов окончательный вывод об их пригодности можно сделать лишь после изготовления и анализа тестовых ОСИД-структур.

Для получения бездефектной наноразмерной пленки электролюминофора методом вакуумного термического испарения (напыления) порошок исходного материала должен обладать необходимыми техническими характеристиками. К ним относятся высокая летучесть в вакууме, термическая и химическая стабильность вещества, величина удельной поверхности порошков и распределение пор по размерам в используемых люминофорах. Эти свойства эмиссионного материала существенно влияют на выбор режима формирования тонкопленочной структуры [1-10]. Действительно при изготовлении тестовых ОСИД-структур на образцах синтезированного 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ) были отмечены случаи неравномерности скорости

напыления, связанные со скачками остаточного давления в вакуумной системе оборудования. При этом у его бензоилфенилацетонатного аналога (БФАЕ) этого эффекта практически не наблюдалось. Для выяснения причин этого явления были проведены исследования по определению величины удельной поверхности и возможной пористости порошков указанных координационных соединений европия. Эти сведения в научно-технической литературе отсутствовали.

В качестве образцов были использованы порошки технического и очищенного перекристаллизацией из смеси этилацетата с этиловым спиртом БФАЕ и ТТАЕ. Величину удельной поверхности и распределение пор в порошках синтезированных координационных соединений европия определяли из изотерм адсорбции азота при температуре 77,3 К. Измерения проводили на приборе ASAP 2020. Перед измерениями образцы люминофоров выдерживали в течение 20 часов при температуре 383 К при остаточном давлении 1×10^{-3} мм.рт.ст. Распределение пор по размеру определяли по методу ВЖН из адсорбционной ветви изотермы адсорбции.

Величина удельной поверхности порошка 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ) представляет собой сумму наружных поверхностей всех частиц, имеющих в единице его объема или массы, которая зависит от размера, формы и микроструктуры частиц исследуемого материала. Полученные результаты исследований приведены в таблице 4.11. Изотермы адсорбции азота для технического и очищенного перекристаллизацией продукта представлены на рисунке 4.37.

Таблица 4.11.

Результаты определения величины удельной поверхности порошков 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната)- и 1,10-фенантроли-(бензоилфенилацетоната) европия.

№ п/п	Название соединения	Удельная поверхность образцов, м ² /г
1	1,10-фенантролин-три-(теноилтрифтор-ацетонат) европия технический	7,61
		7,60
2	1,10-фенантролин-три-(теноилтрифтор-ацетонат) европия, очищенный однократной перекристаллизацией	7,49
		7,49
3	1,10-фенантролин-три-(теноилтрифтор-ацетонат) европия, очищенный двукратной перекристаллизацией	7,47
		7,46
4	1,10-фенантролин-три-(бензоилфенил-ацетонат) европия технический	2,50
		2,51
5	1,10-фенантролин-три-(бензоилфенил-ацетонат) европия, очищенный однократной перекристаллизацией	3,05
		3,04
6	1,10-фенантролин-три-(бензоилфенил-ацетонат) европия, очищенный двукратной перекристаллизацией	3,07
		3,08

Обращает на себя внимание необычный характер изотермы адсорбции для порошка технического 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ), на которой наблюдается вертикальный участок в области относительных давлений 0,82-0,84. Обнаруженный эффект хорошо воспроизводился при использовании других образцов порошка технической квалификации. Подобное поведение может быть объяснено заполнением пор азотом в очень узком диапазоне их распределения по размеру. Десорбционная ветвь также характеризуется необычным для процесса физической адсорбции поведением. При снижении относительного давления

ниже 0,8 количество адсорбированного азота практически не изменяется.

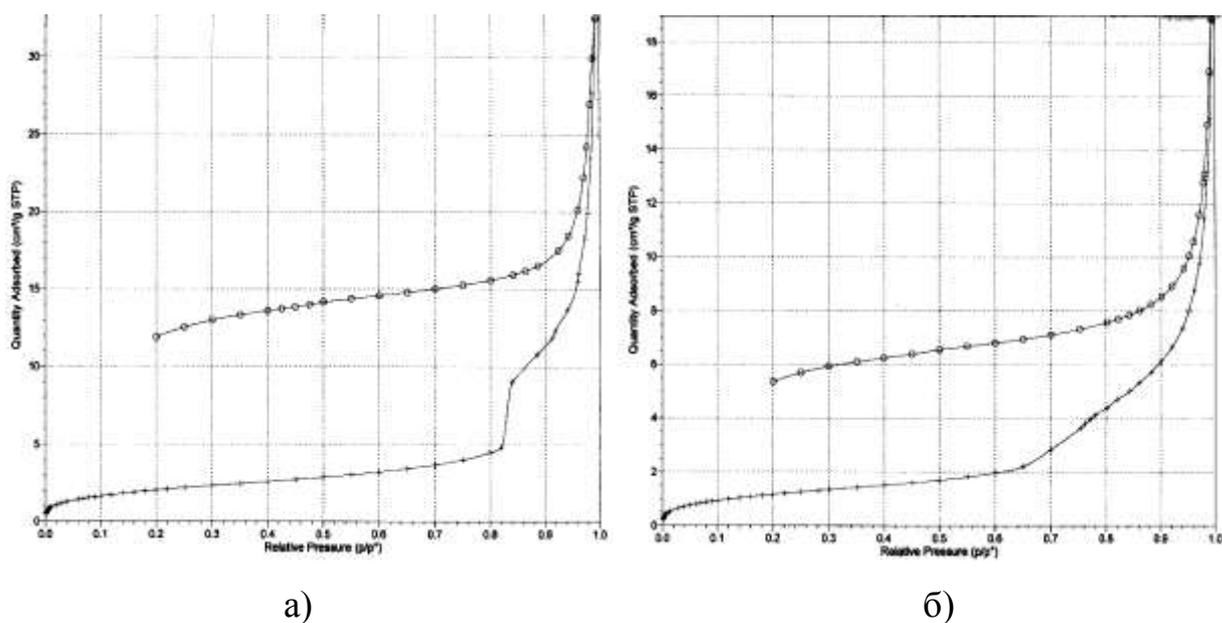


Рис.4.37. Изотермы адсорбции и десорбции азота порошками технического (а) и перекристаллизованного (б) 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната)европия (ТТАЕ).

Это свидетельствует о наличии определенного активационного барьера для десорбции азота с поверхности исследуемого порошка люминофора. Распределение пор по размерам (рисунок 4.38а) для порошка технического 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ) подтверждает сделанное заключение. Этот образец обладает значительным количеством пор с размерами 9-11 нм, заполнение которых в соответствии с уравнением Кельвина, происходит в области значений относительных давлений 0,80-0,85. Наличие именно этого эффекта объясняет наблюдаемые на практике отклонения в скорости напыления эмиссионных слоев (рис.4.38а).

После перекристаллизации поведение порошка 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия меняется. Обнаружено, что удельная поверхность анализируемого вещества после очистки уменьшается на 13 %.

Резкого скачка на изотерме адсорбции не наблюдается (рисунок 4.38б), но при этом поведение материала при десорбции азота полностью сохраняется.

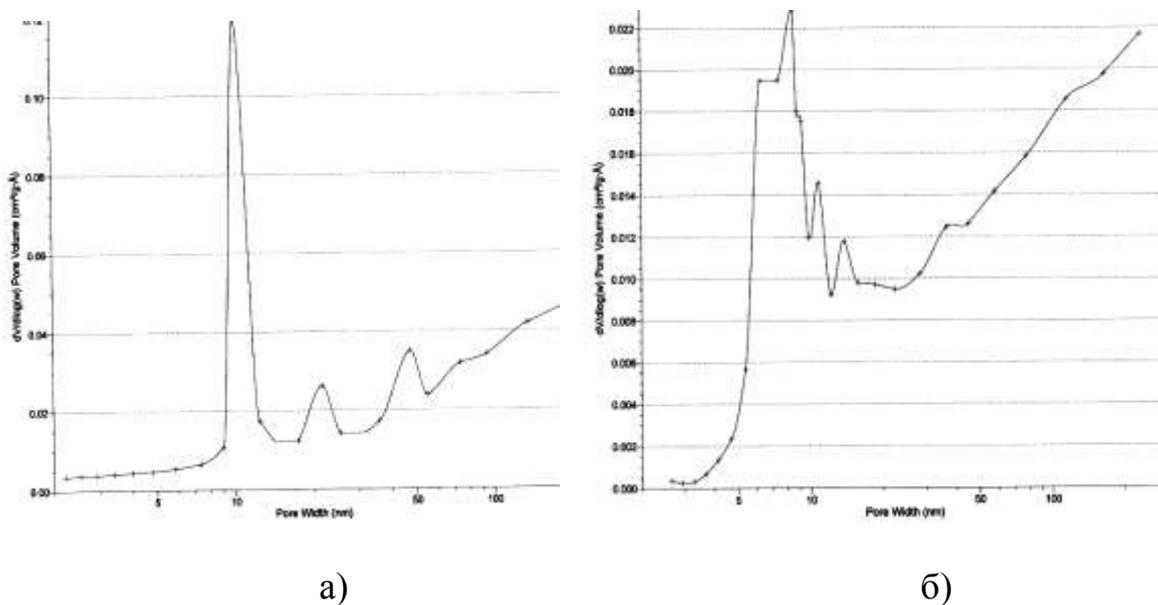


Рис.4.38. Распределение пор по размерам в порошках технического (а) и перекристаллизованного (б) 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ).

Рассчитанное для перекристаллизованного образца люминофора распределение пор (рисунок 4.39б) показывает наличие более широкого диапазона варьирования их размеров.

Совершенно иная картина наблюдалась при исследовании порошков 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ). В этом случае никаких аномальных эффектов при адсорбции и десорбции азота не наблюдалось (рисунок 4.39). Поведение порошков технического и очищенного перекристаллизацией материала практически не отличалось. Однако после перекристаллизации удельная поверхность образцов выросла на 22,0 % и при повторной перекристаллизации практически не менялась.

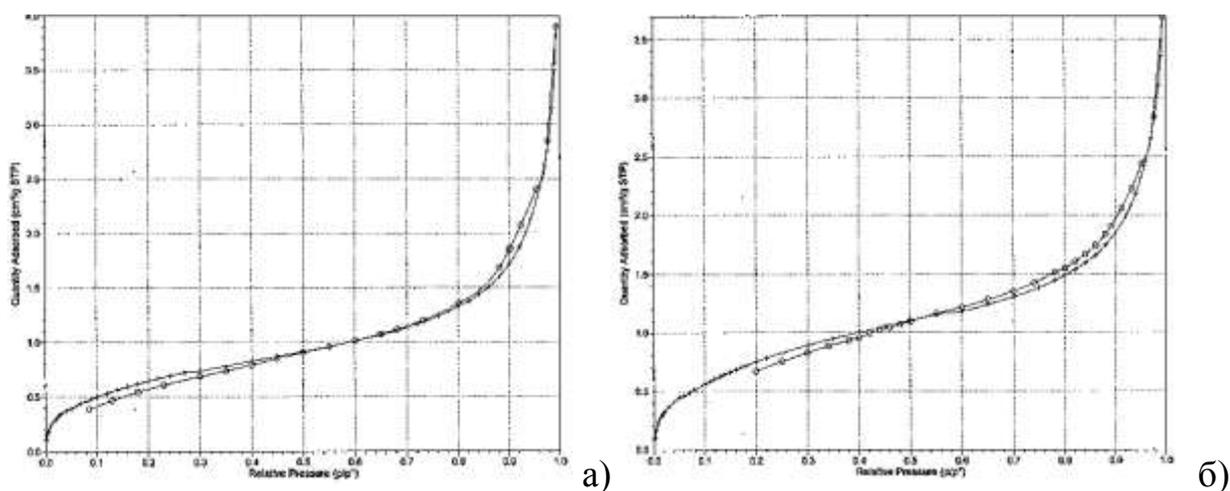


Рис.4.39. Изотермы адсорбции и десорбции азота порошками технического (а) и перекристаллизованного (б) 1,10-фенантролин-три-(бензоил-фенилацетоната) европия (БФАЕ).

Исходя из полученных результатов, было предложено использовать процесс предварительной выдержки 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ) в вакууме при температуре 50-70 °С в течение 2-3 часов перед началом формирования эмиссионного слоя. Этот прием позволил избежать негативных изменений в скорости термического напыления электролюминесцентного материала.

4.1.2 Изготовление и тестирование ОСИД-структур с использованием синтезированных координационных соединений европия и самария

Конечная цель исследований, составляющих содержание данной диссертационной работы – разработка отечественных технологий синтеза эмиссионных и вспомогательных материалов для создания соответствующей компонентной базы в производстве органических светоизлучающих устройств. В настоящее время именно координационные соединения редких (РМ) и редкоземельных металлов (РЗМ) с органическими лигандами являются наиболее востребованными материалами для промышленного изготовления светоизлучающих слоев в ОСИД-устройствах [1-15]. Анализ

рынка мировой электроники показывает, что в перспективе до 2020 года для промышленного производства ОСИД-устройств будут в основном использоваться вакуумно-термические технологии формирования органических эмиссионных структур.

Для подтверждения кондиционных свойств синтезированных образцов (1,10-фенантролин)-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ) и (1,10-фенант-ролин)-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ) были изготовлены методом вакуумного термического испарения (напыления) тестовые электролюминесцентные структуры. Режимы формирования слоев для испытываемых соединений определялись индивидуально.

Известно, что ОСИД-структуры на основе органических люминофоров РМ и РЗМ обладают высокими эксплуатационными характеристиками при использовании их в качестве допантов в соответствующую органическую матрицу (система гость-хозяин). Поэтому при изготовлении тестовых образцов использовалась именно эта схема формирования эмиссионного слоя. Для повышения эффективности электролюминесценции структуры применяли также вспомогательные транспортные и инжекционные органические материалы.

Так при температуре 190-200 °С была изготовлена ОСИД-структура состава: $\text{CuPc}(6\text{нм})/\text{ТАРС}(35\text{нм})/\text{ТСТА}(7\text{нм})/\underline{\text{БФАЕ}}(20\text{нм})/\text{Vphen}(25\text{нм})/\text{LiF}(1\text{нм})/\text{Al}$. В ходе напыления поддерживалась постоянная скорость формирования эмиссионного слоя люминофора в наноразмерной структуре (около 0,5Å/с).

В процессе испытаний для изготовленной структуры был зарегистрирован спектр ее электролюминесценции (рисунок 4.40), который соответствовал спектру фотолуминесценции (рисунок 4.7) порошка использованного 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ). В обоих случаях максимум полосы светоизлучения находился на

длине волны 612 нм.

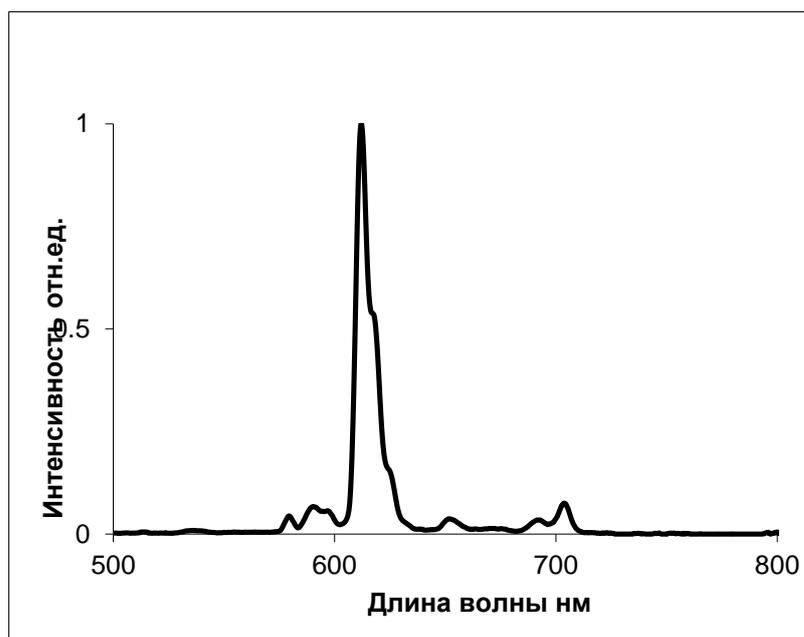


Рис. 4.40. Спектр электролюминесценции 1,10-фенантролин-три-(бензоил-фенилацетоната) европия (БФАЕ).

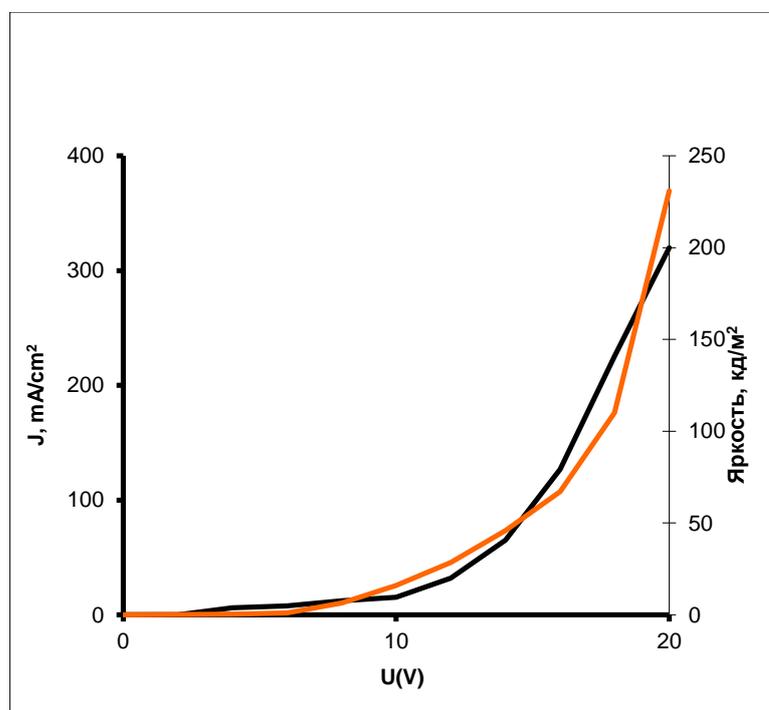


Рис. 4.41. Вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики ОСИД-структуры на основе 1,10-фенантролин-три-(бензоифенилацетоната) европия (БФАЕ).

Для определения характеристик тестовой ОСИД-структуры были получены вольт-амперные и вольт-яркостные зависимости исследуемого устройства (рисунок 4.41). Из представленных данных видно, что заметная электролюминесценция рассматриваемой структуры начинается при напряжении питания выше 6,0 В и достигает яркости 200 кд/м² при напряжении 19,0 В и плотности тока 320 мА/см².

Аналогичным образом при температуре 230-240 °С была изготовлена ОСИД-структура состава: CuPc(6нм)/ТАРС(35нм)/ТСТА(7нм)/ТТАЕ(20нм)/Vphen(25нм)/LiF(1нм)/Al. Скорость формирования эмиссионного слоя была такой же, как и при использовании бензоилфенилацетонатного комплекса (около 0,5А/с).

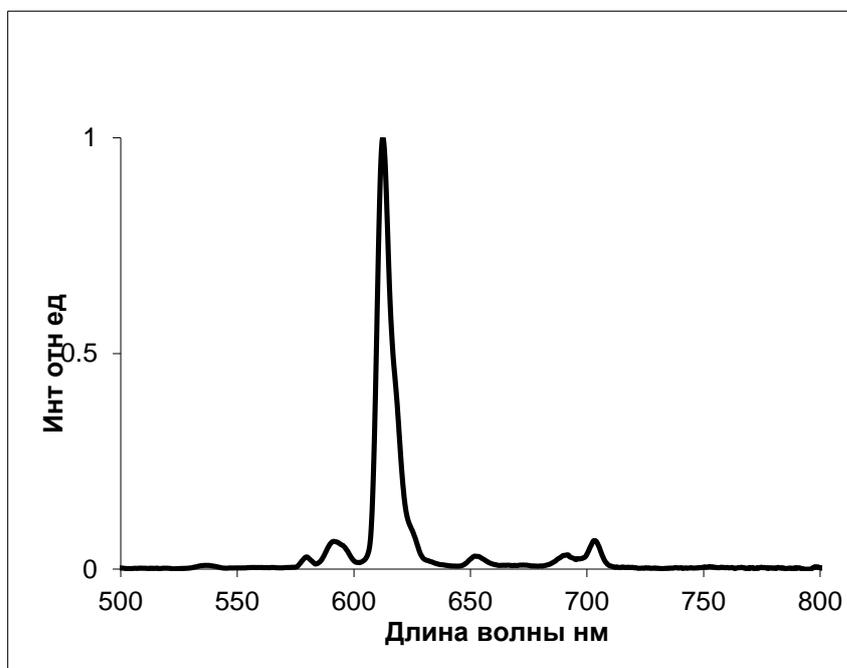


Рис. 4.42. Спектр электролюминесценции ОСИД-структуры на основе 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ).

Полученный во время испытаний спектр электролюминесценции тестовой ОСИД-структуры (рисунок 4.42) полностью соответствовал спектру фотолюминесценции (рисунок 4.8) порошка использованного люминофора (ТТАЕ) с максимумом эмиссионной полосы при 612 нм. Анализ полученных

вольт-амперных и вольт-яркостных характеристик тестовой ОСИД-структуры для 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ) показал (рис.4.43), что они имеют лучшие показатели, чем у 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ).

Из представленных данных видно, что заметная электролюминесценция рассматриваемой структуры начинается при напряжении питания 7,0 В и достигает яркости 100 кд/м² при напряжении 15,0 В и плотности тока 65 мА/см² (рисунок 4.43).

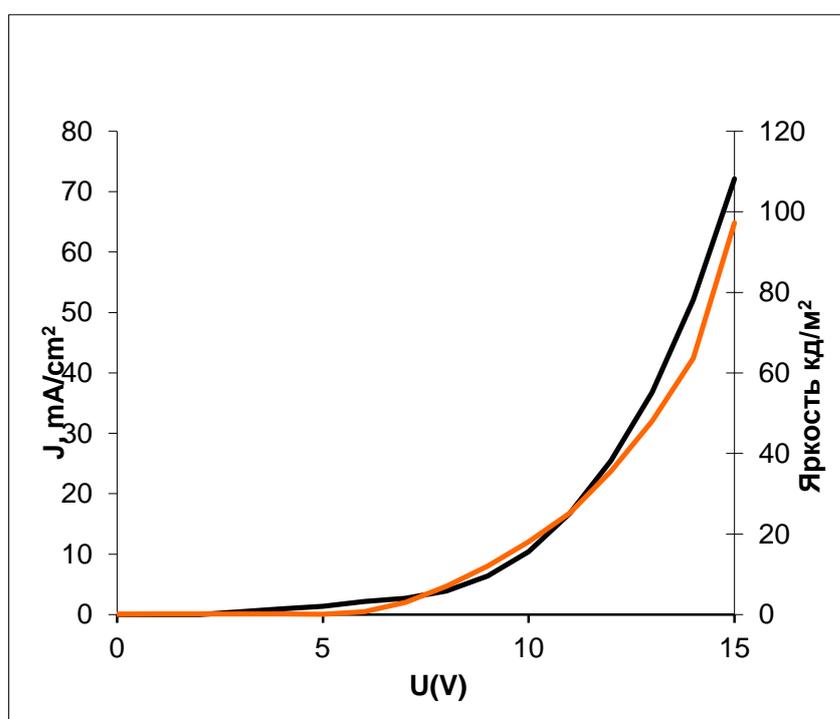


Рис.4.43. Вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики ОСИД-структуры на основе 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ).

Для проведения испытаний самариевых соединений был использован синтезированный и очищенный по разработанной технологии 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетонат) самария (БФАС) с содержанием основного вещества 99,9677 % масс. Методом вакуумного термического испарения (напыления) при температуре 230-240 °С и скорости напыления

около 0,5А/с была изготовлена и исследована ОСИД-структура состава: CuPc(6нм)/ТАРС(35нм)/ТСТА(7нм)/БФАС(20нм)/Vphen(25нм)/LiF(1нм)/Al.

Во время испытаний для тестовой структуры был зарегистрирован спектр электролюминесценции (рисунок 4.44), который также соответствовал спектру фотолюминесценции (рисунок 4.23а) порошка 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) самария (БФАС), в котором присутствовали характерные для соединений самария (III) три полосы эмиссии в видимой области (около 570 нм, 610 нм и 650 нм).

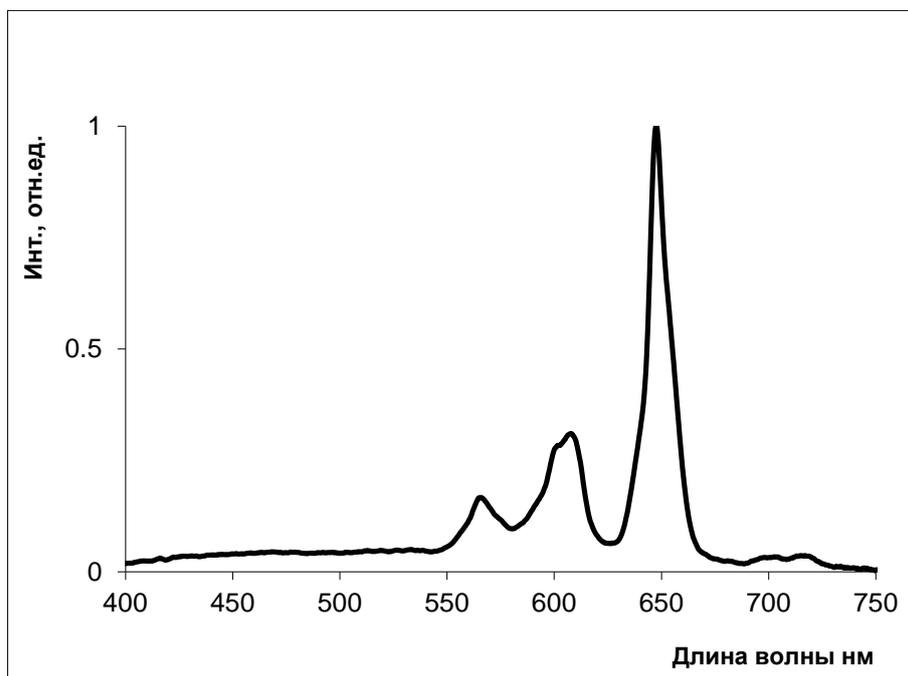


Рис. 4.44. Спектр электролюминесценции ОСИД-структуры на основе 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) самария (БФАС).

Для определения характеристик тестовой ОСИД-структуры были получены вольт-амперные и вольт-яркостные зависимости исследуемого устройства (рисунок 4.45). Из представленных данных видно, что в отличие от европейских соединений заметная электролюминесценция рассматриваемой структуры начинается при напряжении питания выше 10 В и достигает яркости 100 кд/м² при напряжении 20 В. При этом синхронно с увеличением яркости свечения растет и потребляемый ток (рисунок 4.45).

Следует отметить, что значения напряжения зажигания и плотности тока для всех тестовых образцов превышают величины, характерные для современных ОСИД-устройств. Однако они являются обычными для неоптимизированных ОСИД-структур с использованием эмиссионных материалов на основе координационных соединений РЗМ. Вероятно, тестовая ОСИД-структура может быть дополнительно оптимизирована за счет подбора вспомогательных слоев, позволяющих увеличить эффективность ее работы.

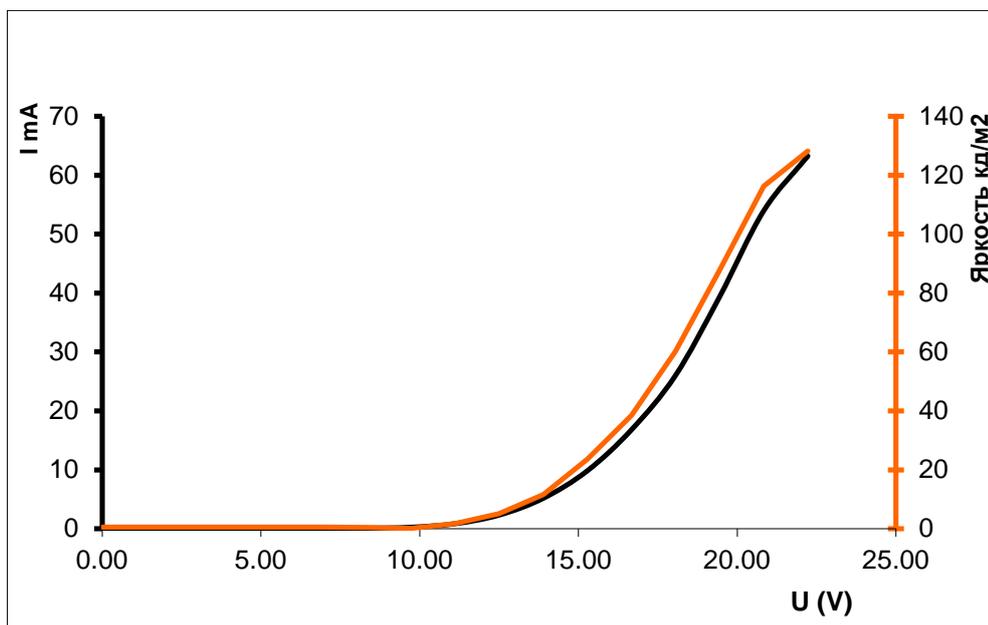


Рис. 4.45. Вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики ОСИД-структуры на основе 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) самария (БФАС).

Эти выводы были подтверждены во время изготовления тестовых образцов (тест-купонов) на кремниевой подложке с использованием 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия в качестве материала для формирования эмиссионного слоя. Процесс осуществлялся на промышленной многокамерной кластерной установке Helisys (ANS Inc.) в ОАО «ЦНИИ «Циклон» г.Москва. Проведенная оптимизация ОСИД-структуры позволила получить яркость свечения $643,2 \text{ кд/м}^2$ при напряжении

питания 18,0 В. При этом координаты цветности электролюминесценции составили: $x=0,6051$; $y=0,3522$; что соответствовало красному цвету свечения (таблица 4.12).

Таблица 4.12.

Результаты измерения световых характеристик тестовых образцов ОСИД-структур (тест-купонов), изготовленных из опытной партии материала 1,10-фенантролин-(теноилтрифторацетонат) европия (ТТАЕ).

№ тестового образца	Наименование параметра, ед. изм.	Условное обозначение параметра	Норма параметра по ТУ	Результаты измерения	Решение по результатам
568-29	Яркость ОСИД, кд/м ²	L _{v6}	не менее 500	643,2	Соответствует
568-49				626,3	Соответствует
568-67				613,4	Соответствует
568-99				598,2	Соответствует
568-29	Координаты цветности ОСИД по СИЕ	x;y	x=0,63±0,07 y=0,33±0,07	x=0,6051 y=0,3522	Соответствует
568-49				x=0,5988 y=0,3615	Соответствует
568-67				x=0,6043 y=0,3605	Соответствует
568-99				x=0,6050 y=0,3527	Соответствует

Полученные результаты испытаний электролюминесцентных структур позволяют утверждать, что синтезированные по разработанной технологии координационные соединения европия (БФАЕ и ТТАЕ) и самария (БФАС) могут быть использованы в ОСИД-технологии для изготовления эмиссионных слоев.

4.2 Синтез и свойства координационных соединений иридия

В настоящее время самыми востребованными материалами для промышленного изготовления светоизлучающих слоев в ОСИД-устройствах являются координационные соединения иридия Ir (III). С использованием этих электролюминофоров методом вакуумного термического испарения (напыления) были получены наиболее яркие и эффективные органические светодиоды и полноцветные устройства отображения информации [1-15], которые определяют современный уровень технических достижений в этой области. В Российской Федерации производство этих материалов отсутствует не только по причине недоступности исходного сырья, но и из-за отсутствия отечественной технологии синтеза подобных соединений. Поэтому все потребности российских производств органических светоизлучающих диодов и дисплеев удовлетворяются за счет импорта.

При работе с электролюминесцентными соединениями иридия существуют не только технические сложности, связанные с технологией их получения и применения. Эти материалы обладают высокой конечной стоимостью (1000-2500 \$ за 1 грамм). Поэтому любая неудачная попытка синтеза и полученный при этом некондиционный продукт приводит к резкому возрастанию затрат на производство или проведение научных исследований. По этой причине технология электролюминесцентных материалов на основе комплексов иридия, начиная с ее лабораторного этапа, должна быть детально отработана с целью минимизации материальных затрат при дальнейшем производстве. Любые достижения и новаторские решения, способные увеличить глубину переработки исходного сырья или выход конечного продукта при сохранении его потребительских свойств, имеют в этом случае огромное практическое значение.

Интересным моментом в применении координационных соединений Ir (III) в ОСИД-производстве является тот факт, что лучшие результаты были

зарегистрированы на материалах, содержащих 2-фенилпиридиновые фрагменты с хелатообразующей группой N,C-Ir. Лиганды с N,N-Ir N,O-Ir N,S-Ir группами в этом случае оказались менее перспективными. В отличие от комплексов редкоземельных элементов, где цвет эмиссии определяется природой металла и практически не зависит от строения лигандной части, координационные соединения иридия имеют более сложный механизм формирования светоизлучения. Так введение различных заместителей в фенилпиридиновые лиганды, варьирование свойств вещества-матрицы и комбинирование вспомогательных слоев позволяет изменять цвет свечения практически во всем диапазоне видимого спектра [1-15, 129-167, 170-202].

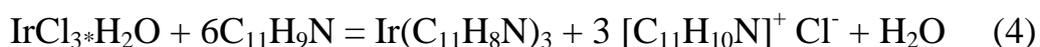
Как уже отмечалось, методы синтеза органических соединений иридия (III) имеют ряд общих моментов с получением соответствующих соединений на основе редкоземельных металлов (РЗМ). Так в качестве исходного реагента для синтеза комплексов используется моногидрат хлорида иридия. Для связывания выделяющегося в ходе реакции хлористого водорода, как и в случае РЗМ, используют дополнительное основание, роль которого часто играют молекулы органического лиганда, имеющие основные свойства.

Сегодня известно около тысячи различных координационных соединений иридия, которые можно разделить на две основные группы. Это монолигандные и гетеролигандные (разнолигандные) комплексы, отличающиеся не только строением, но и способами получения.

Согласно имеющимся литературным данным важной особенностью синтеза координационных соединений иридия является его стадийность [1-15]. Процесс комплексообразования всегда включает две основные стадии, предусматривающие образование промежуточного интермедиата и его дальнейшее превращение в конечный продукт реакции. Таким образом, рассматриваемое химическое превращение не является элементарной реакцией и относится к группе сложных последовательных химических

превращений. Промежуточное соединение представляет собою димер, полученный из двух молекул хлорида иридия и четырех молекул лиганда. Этот интермедиат в виду его низкой реакционной способности может быть выделен из реакционной массы и использован для дальнейших синтезов с целью получения гомо- или гетеролигандных комплексов [1-15, 130-167].

В литературе имеются сведения, что в случае гомолигандных координационных соединений конечный продукт может быть синтезирован без выделения промежуточного димера [153-155]:



где $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N})$ – (2-фенилпиридин); $\text{Ir}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N})_3$ [ФПИ или $\text{Ir}(\text{PPy})_3$] – три-(2-фенилпиридинат) иридия; $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – моногидрат хлорида иридия; HCl – хлористый водород; H_2O – вода.

Однако реализация этого варианта синтеза без использования специальных методов и катализаторов является малоперспективной, а способ подачи информации не раскрывает присутствующую стадийность процесса. Такой вывод можно сделать, даже не прибегая к эксперименту, а только анализируя условия реакционного взаимодействия компонентов при двухстадийной реализации технологического процесса, включающего выделение промежуточного продукта. Эти условия на разных стадиях настолько отличаются, что провести реакцию с заметным выходом без выделения промежуточного продукта не представляется возможным. Однако полностью отвергать такую возможность без экспериментальной проверки было нельзя.

Согласно литературным данным три-(2-фенилпиридинат) иридия (ФПИ) является самым известным и исследованным эмиссионным материалом среди координационных соединений иридия. Показатели его электролюминесценции на сегодняшний день являются рекордными среди иридиевых люминофоров (100000 кд/м^2). Для проверки гипотезы о

возможности проведения реакции комплексообразования без промежуточного выделения интермедиата были проведены исследования синтеза три-(2-фенилпиридината) иридия [ФПИ или $\text{Ir}(\text{PPy})_3$] из хлорида иридия и 2-фенилпиридина.

В результате было показано, что при кипячении смеси безводного хлорида иридия с 2-фенилпиридином в диосане в течение 30 часов, несмотря на полное соответствие условий синтеза прототипу, не было замечено образование заметных количеств целевого соединения (рисунок 4.46). В качестве основного продукта реакции был идентифицирован соответствующий промежуточный димер. В процессе эксперимента создавалось впечатление, что для реализации процесса необходимо использовать более жесткие условия.

Применение вместо диоксана этилцеллозолява позволило поднять температуру синтеза до $120\text{ }^\circ\text{C}$. Однако добиться существенного изменения в составе получаемых конечных продуктов также не удалось.

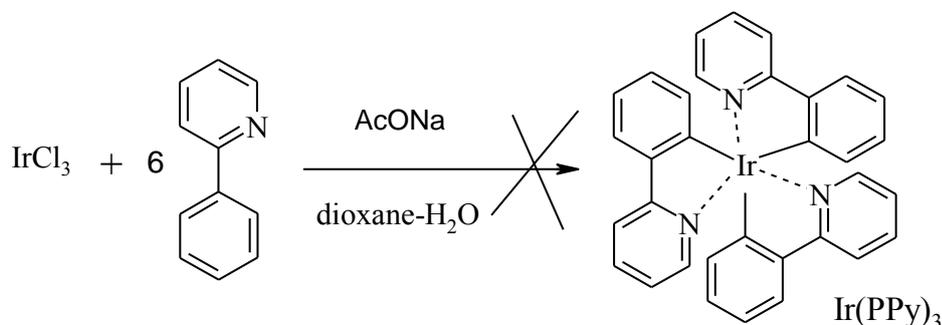


Рис. 4.46. Схема синтеза три-(2-фенилпиридината) иридия [ФПИ или $\text{Ir}(\text{PPy})_3$] без выделения промежуточного продукта с использованием безводного хлорида иридия.

Из-за разницы в условиях реализации химических превращений на первой и второй стадиях процесса комплексообразования и имеющихся активационных барьеров конечный продукт в рамках рассмотренной одностадийной схемы не образуется.

При использовании в качестве исходного реагента моногидрата

хлорида иридия был получен аналогичный результат. В продуктах реакции находился только промежуточный димер, а целевое координационное соединение отсутствовало. Поэтому для получения три-(2-фенилпиридината) иридия вместо одностадийного синтеза, была рассмотрена классическая двухстадийная схема, предусматривающая выделение образующегося интермедиата и его взаимодействие с очередной молекулой 2-фенилпиридина:



где $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N})$ – (2-фенилпиридин); $\text{Ir}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N})_3$ – три-(2-фенилпиридинат) иридия; $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – моногидрат хлорида иридия; $\text{Ir}_2(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N})_4\text{Cl}_2$ – промежуточный димер; $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}^+\text{H})\text{Cl}^-$ - хлоргидрат 2-фенилпиридина; H_2O – вода.

При этом потребовалось подробно исследовать и оптимизировать различные варианты реализации стадии образования и дальнейшего использования промежуточного димера (рисунок 4.47).

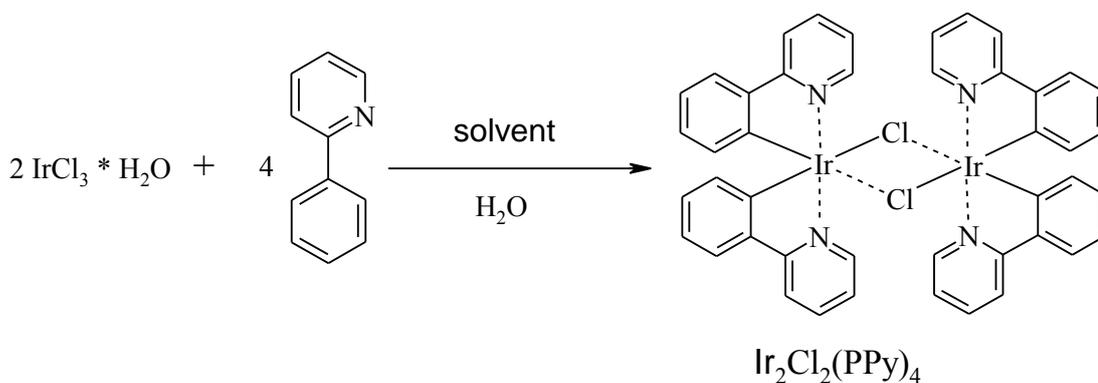


Рис. 4.47. Схема образования промежуточного биядерного (димерного) продукта $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{PPy})_4]$.

Для синтеза интермедиата смесь моногидрата хлорида иридия (0,2 ммоль) и 2-фенилпиридина (0,8 ммоль) в смеси этилцеллозольв-вода (3:1) кипятили в атмосфере аргона в течение 23 часов. После фильтрования, промывки и сушки был получен ярко-желтый порошок промежуточного

продукта $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{PPy})_4]$ с выходом 89,0 % от теоретического. Однако, несмотря на достаточно высокий выход промежуточного продукта, он обладал слабой реакционной способностью. Дальнейшее его взаимодействие с 2-фенилпиридином приводило к низкому выходу три-(2-фенилпиридината) иридия (25,0-30,0%) и образованию большого числа побочных продуктов. Поэтому для превращения в конечное координационное соединение димер было предложено перевести в более реакционный полупродукт. Несмотря на появление дополнительной стадии, такой подход должен был привести к увеличению выхода целевого комплекса при последующем взаимодействии нового интермедиата с 2-фенилпиридином.

Для получения конечного три-(2-фенилпиридината) иридия $[\text{Ir}(\text{PPy})_3]$ промежуточный продукт $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{ppy})_4]$ при перемешивании обрабатывали в атмосфере аргона смесью 2-фенилпиридина и трифлата серебра в этилцеллозольве при температуре 100-105 °С в течение 15 часов (рисунок 4.48).

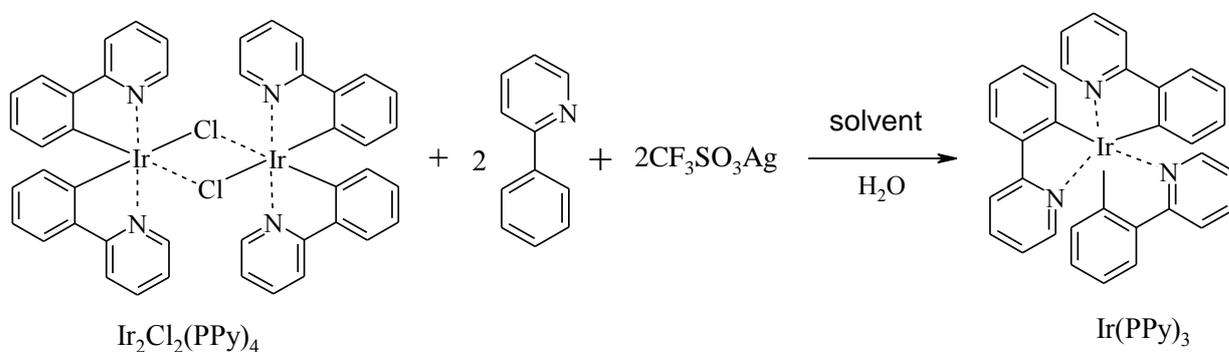


Рис. 4.48. Схема синтеза три-(2-фенилпиридината) иридия $[\text{Ir}(\text{PPy})_3]$ из промежуточного димера $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{ppy})_4]$ при использовании трифлата серебра.

Присутствие трифлата серебра приводило к распаду димера с образованием осадка хлорида серебра и трифлата координационного соединения иридия. Этот продукт без выделения взаимодействовал с 2-фенилпиридином и давал конечный три-(2-фенилпиридинат) иридия. Синтезированный целевой продукт очищали методом препаративной

колоночной хроматографии (SiO_2 40/60; элюент хлористый метилен:гексан=2:1). В результате выход конечного соединения после очистки составил 63,3 % от теории. Однако согласно данным ТСХ и ^1H ЯМР-спектроскопии содержание основного вещества в нем составляло около 80-85 % масс.

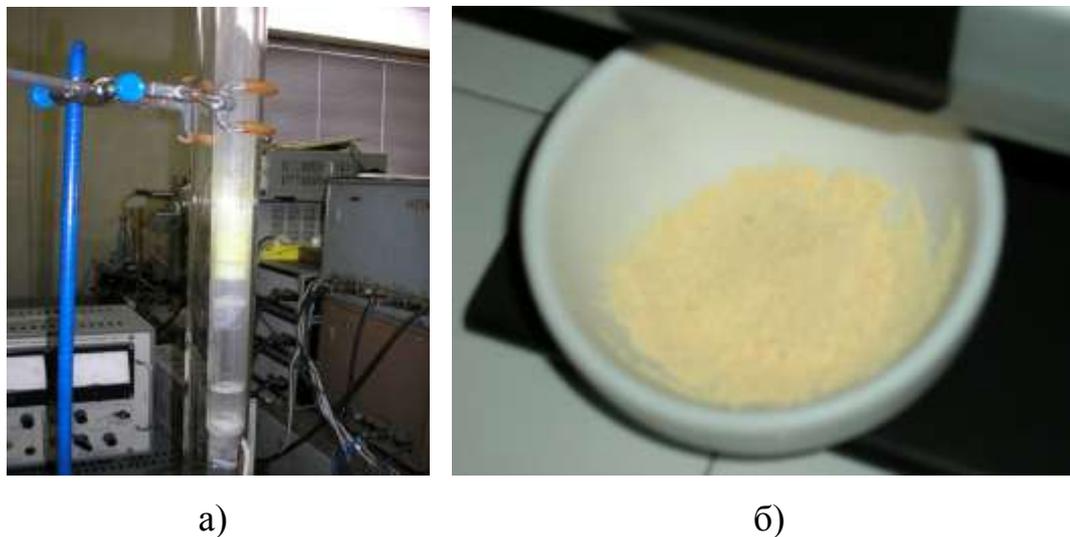


Рис. 4.49. Сублимационная очистка три-(2-фенилпиридината) иридия $[\text{Ir}(\text{PPy})_3]$ в вакууме: общий вид установки (а) и очищенный продукт (б).

Для получения более качественного три-(2-фенилпиридината) иридия потребовалось проведение его дополнительной сублимационной очистки в вакууме (рисунок 4.49). Это привело к существенному снижению технологического выхода целевого продукта, который составил 28,2 % от теории.

Кроме трифлата серебра в качестве реагента на второй стадии синтеза был также использован тетрафторборат серебра (AgBF_4). Для этого смесь $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{ppy})_4]$; 2-фенилпиридина и тетрафторбората серебра в этилцеллозольве нагревали при перемешивании в атмосфере аргона при температуре 130-135 °С в течение 16 часов. После очистки методом препаративной колоночной хроматографии был получен порошок конечного продукта желтого цвета с выходом 48,2 % от теоретического. Синтезированное соединение обладало желто-зеленым свечением при облучении УФ-светом (рисунок 4.50).

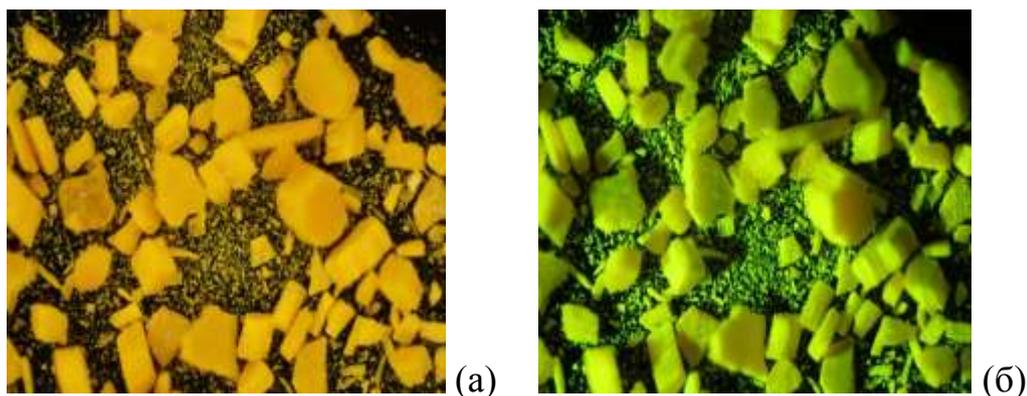
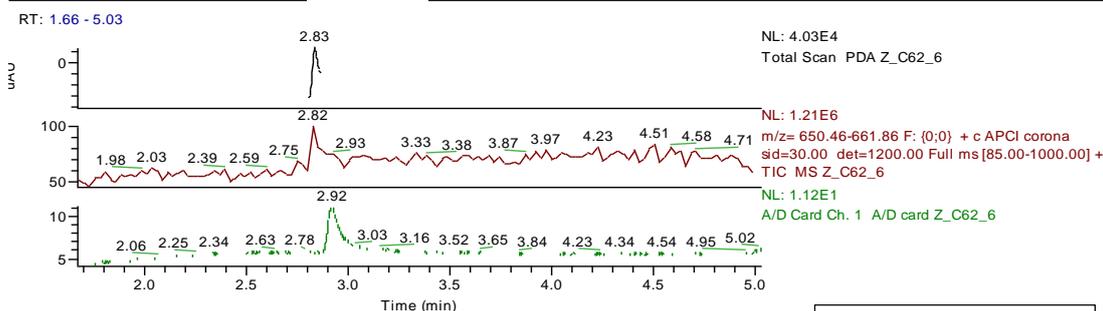


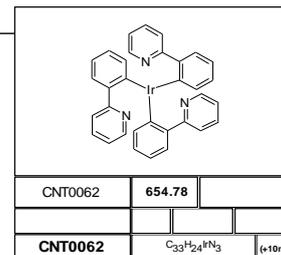
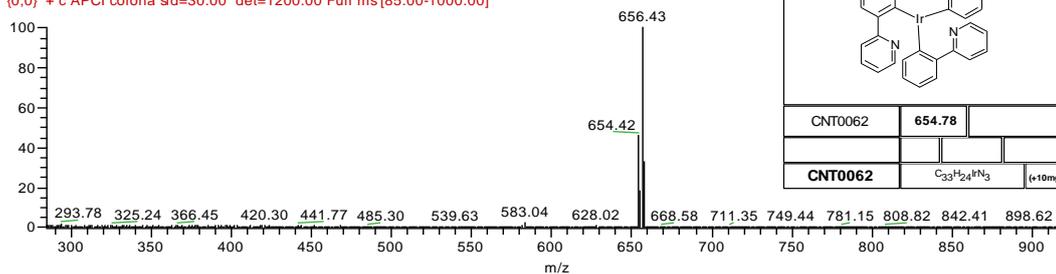
Рис.4.50. Микрофотографии образца порошка три-(2-фенилпиридината) иридия [ФПИ или Ir(ppy)₃], синтезированного с использованием тетрафторбората серебра, в отраженном свете (а) и УФ-облучении (б).

Для сравнения качественных показателей были зарегистрированы спектры LCMS (рисунок 4.51) и ¹H-ЯМР (рисунок 4.52) для синтезированного три-(2-фенилпиридината) иридия и аналогичного коммерческого соединения, изготовленного известной фирмой «Lumtec» (Тайвань). Проведенный сравнительный анализ показал, что синтезированный образец ФПИ даже без сублимационной очистки соответствует качественным показателям аналогичного коммерческого материала. Для более точного определения количества и состава примесей в исследуемом соединении были проведены анализы методами (ICP-MS) и (OLM). В результате содержание неорганических примесей в анализируемом продукте (ICP-MS) составило 0,0323 % масс., а нелюминесцирующих примесей (OLM) - 0,0411 % масс.

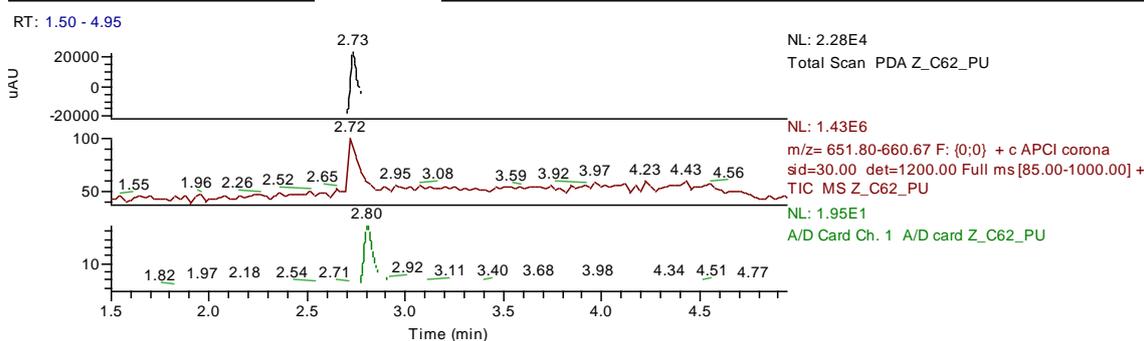
Несмотря на несколько более высокое содержание примесей в рассматриваемом образце три-(2-фенилпиридината) иридия по сравнению с материалом, очищенным сублимацией, его качественные показатели полностью соответствуют требованиям ОСИД-технологии.



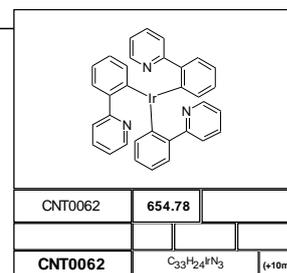
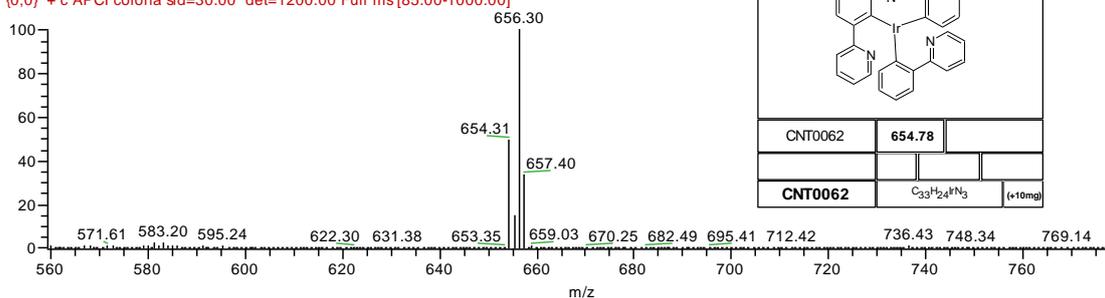
Z_C62_6 #223 RT: 2.82 AV: 1 NL: 8.59E4
F: {0;0} + c APCI corona sid=30.00 det=1200.00 Full ms [85.00-1000.00]



a)



Z_C62_PU #209-229 RT: 2.65-2.90 AV: 11 NL: 3.51E4
F: {0;0} + c APCI corona sid=30.00 det=1200.00 Full ms [85.00-1000.00]



b)

Рис.4.51. LCMS-спектры синтезированного (а) и коммерческого (б) «Lumtec» (Тайвань) три-(2-фенилпиридината) иридия [ФПИ или Ir(PPy)₃].

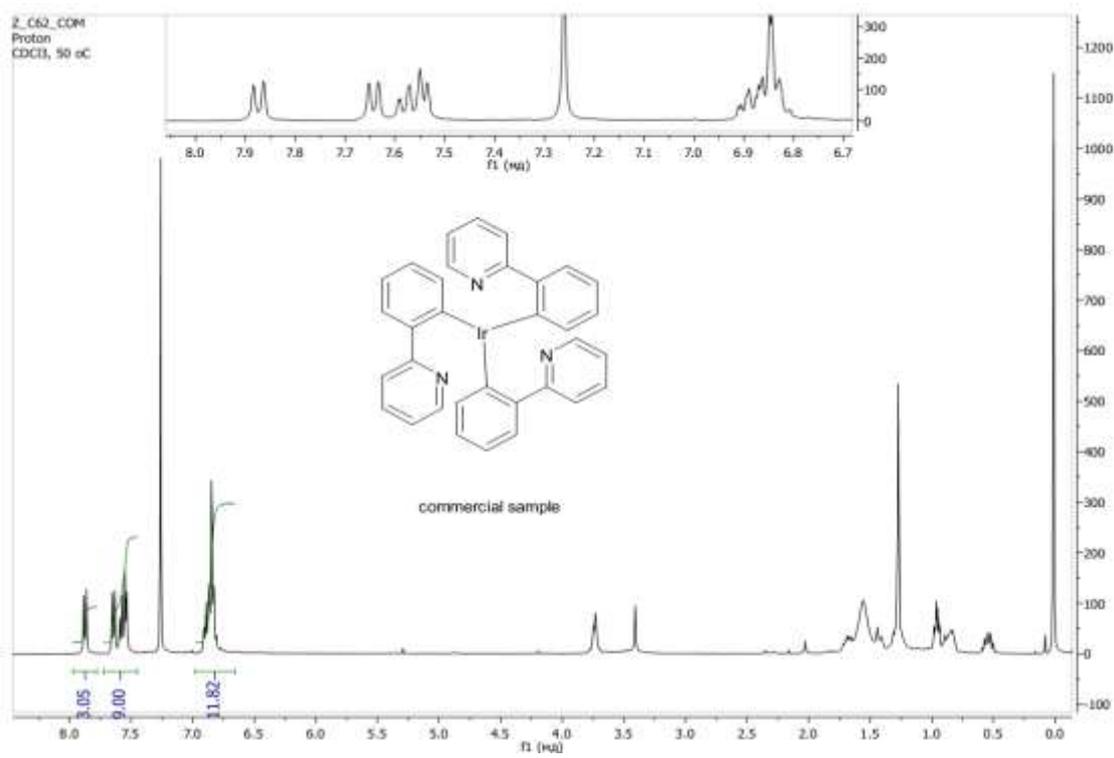
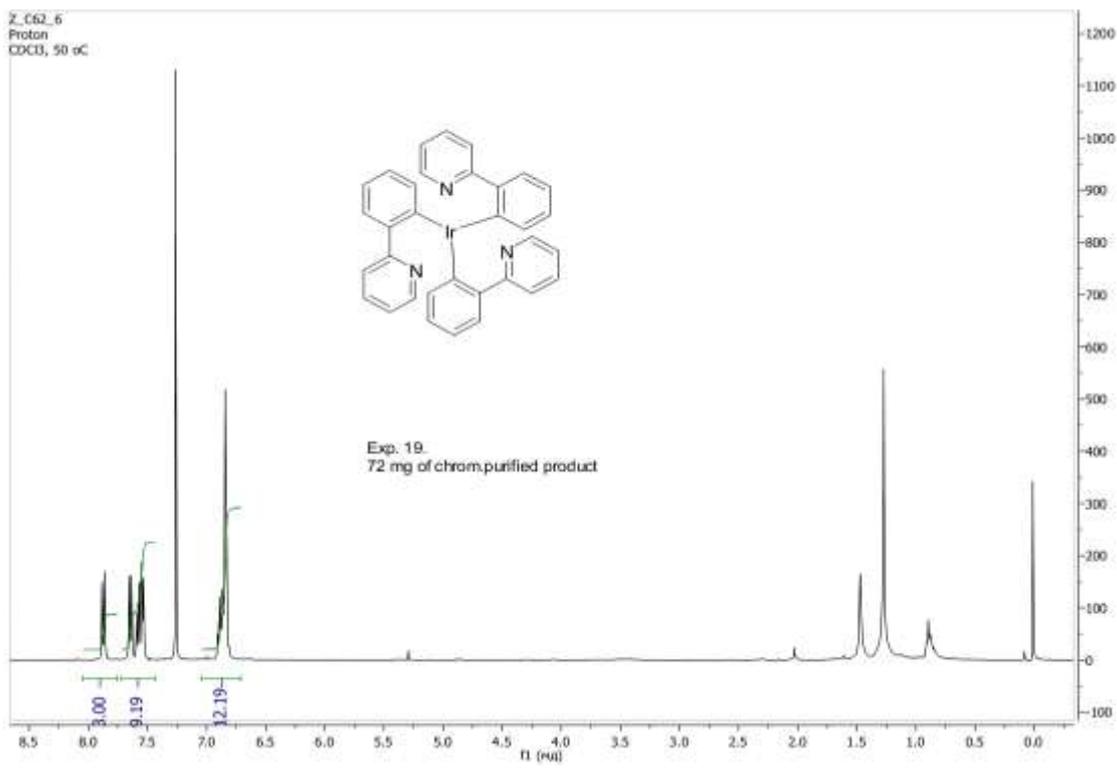


Рис.4.52. Спектры ^1H -ЯМР (CDCl_3 , 400 MHz) синтезированного (а) и коммерческого (б) «Lumtec» (Тайвань) три-(2-фенилпиридината) иридия $\{\delta_{\text{H}}$, м.д.: 6,80-6,92 (m, 12H), 7,51-7,60 (m, 6H), 7,64 (d, 3H), 7,87 (d, 3H)\}.

При этом из-за отказа от сублимационной очистки технологический выход конечного продукта увеличился с 28,2 % до 48,2 % соответственно.

Одним из современных методов инициирования химических реакций является микроволновое излучение [230-242]. Полученные различными исследователями результаты свидетельствуют о том, что этот вид инициирования способен сократить время рассматриваемой химической реакции в несколько раз при сохранении величины технологического выхода и качественных показателей конечной продукции. В научно-технической литературе имеется лишь одно сообщение о его влиянии на время взаимодействия промежуточного биядерного комплекса с третьим лигандом при синтезе гетеролигандных координационных соединений иридия [161].



а)

б)

Рис.4.53. Синтез в комплексе микроволнового инициирования СЕМ Explorer 48 NP-1002: общий вид установки (а) и продукт синтеза с использованием безводного хлорида иридия (б).

В тоже время этот вопрос детально не изучен, а влияние микроволнового излучения на скорость образования самого промежуточного димера вообще не исследовалось. Сокращение времени реакции образования биядерного интермедиата может существенно улучшить технологические

показатели процесса.

Для решения этого вопроса была проведена серия соответствующих экспериментов по синтезу $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{ppy})_4]$ с одинаковыми нагрузками исходных реагентов, но разной продолжительностью индукционного нагрева реакционной смеси (рисунок 4.53). Проведение этих исследований стало возможным благодаря разработанной методике количественного выделения интермедиата из реакционной массы. Полученные результаты приведены в таблице 4.13.

Таблица 4.13.

Результаты исследования влияния микроволнового инициирования на скорость реакции образования димерного промежуточного продукта $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{ppy})_4]$ при температуре 120,0 °С.

№ опыта	Время реакции, час	Выход продукта, %
1	0,25	61,1
2	0,5	63,2
3	1,0	63,3
4	5,0	62,0
5	10,0	53,2

Проведенные эксперименты показали, что зависимость выхода димерного промежуточного продукта от времени индукционного нагрева имеет экстремальный характер. Уже через 15 минут выход интермедиата составляет 61,1 % и достигает максимального значения 63,3 % при микроволновом инициировании в течение 1 часа. Затем выход димера

начинает уменьшаться и после 10 часового взаимодействия составил 53,2 %. К сожалению, не удалось точно определить причину наблюдаемого эффекта снижения выхода интермедиата и отсутствия роста выхода продукта выше 63,3%; т.к. это потребовало бы разработки специальных аналитических методик. Однако наличие в продуктах реакции следов полного комплекса три-(2-фенилпиридината) иридия и некоторых неидентифицированных соединений позволяет предположить, что наблюдаемый результат связан с протеканием классической последовательной реакции. Именно в этом случае накопление промежуточного димера приводит к его дальнейшему расходованию на получение три-(2-фенилпиридината) иридия и зависимость выхода интермедиата от времени имеет экстремальный характер.

При сравнении полученных данных с результатами опытов без микроволнового инициирования следует отметить, что применение индукционного воздействия приводит к значительному выигрышу во времени, однако сопровождается снижением технологического выхода промежуточного димерного продукта с 83,3 % до 63,3 %. С учетом высокой стоимости иридиевых соединений значение выхода продукта является решающим фактором в выборе методики синтеза.

Для оценки влияния количеств реагентов на выход конечного продукта были в 4 раза увеличены загрузки всех исходных веществ. В результате при индукционном нагреве в микроволновой установке в течение 1 часа при 120 °С в атмосфере аргона промежуточный продукт был получен с выходом 63,2 % от теоретического. Таким образом, масштабирование не привело к изменению выхода димерного интермедиата.

Исследование влияния микроволнового инициирования на реакцию димерного промежуточного комплекса с 2-фенилпиридином и технологический выход образующегося три-(2-фенилпиридината) иридия проводили с использованием предварительно синтезированного

интермедиата $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{ppy})_4]$ и тетрафторбората серебра в этилцеллозольве при температуре $120,0\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона. После проведения реакции выделенный конечный продукт очищали с помощью препаративной колоночной хроматографии (SiO_2 40/60; элюент хлористый метилен:гексан=2:1). Затем растворитель отгоняли и получали желтый порошок три-(2-фенилпиридината) иридия, который сушили в вакууме при температуре $50,0\text{ }^\circ\text{C}$. Полученные результаты приведены в таблице 4.14.

Таблица 4.14.

Влияние микроволнового инициирования на реакцию димерного промежуточного комплекса с 2-фенилпиридином (температура $120\text{ }^\circ\text{C}$; аргон).

№ опыта	Время реакции, ч	Выход продукта, %
1	1,0	25,3
2	3,0	48,2
3	6,0	41,0
4	12,0	36,2

Максимальный выход (48,2 %) конечного продукта для синтеза три-(2-фенилпиридината) иридия при микроволновом инициировании наблюдался через 3 часа после начала реакции. При этом полученные результаты были полностью аналогичными для протекания этой реакции без микроволнового нагрева в течение 16 часов. Затем величина технологического выхода конечного продукта несколько снижалась и через 12 часов составила 36,2 %. Этот факт можно объяснить протеканием процессов частичного разложения конечного соединения под действием микроволнового излучения и

образованием побочных продуктов реакции.

Таким образом, использование микроволнового инициирования на второй стадии позволило в 5 раз уменьшить время реакции при сохранении характеристик конечного продукта.

Для получения высокочистого продукта синтезированные образцы три-(2-фенилпиридината) иридия помещали в загрузочную камеру лабораторного сублиматора и очищали методом сублимационной очистки при температуре 300-320 °С в глубоком динамическом вакууме (остаточное давление 10^{-5} Па). Технологический выход на стадии очистки составил 18,5-23,2 % от теории в зависимости от способа получения технического продукта и качества его предварительной очистки. Лучший результат был получен для материала, предварительно очищенного методом препаративной хроматографии. Анализ сублимированного порошка три-(2-фенилпиридината) иридия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой показал содержание основного вещества 99,9984 % масс.

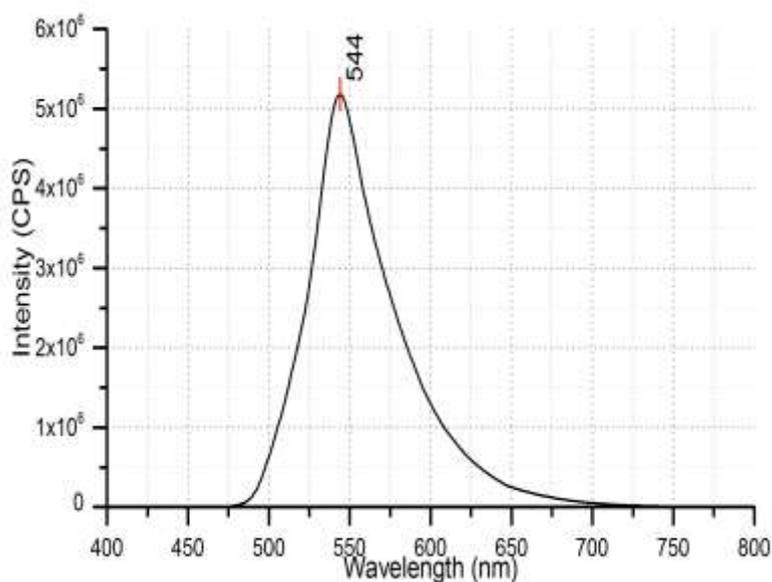


Рис. 4.54. Спектр фотолюминесценции порошка три-(2-фенилпиридината) иридия после сублимационной очистки в вакууме.

Для изучения спектральных свойств синтезированного соединения

были зарегистрированы спектры фотолюминесценции порошка три-(2-фенилпиридината) иридия. Регистрация спектров осуществляли на приборе «HORIBA Jobin Yvon Fluorolog-3 FL 3-22» при длине волны возбуждающего излучения 370 нм. Полученные результаты представлены на рисунке 4.54. Анализ показал, что синтезированный продукт обладает фотолюминесценцией с максимумом при 544 нм. В растворе тетрагидрофурана (ТГФ) максимум люминесценции за счет сольватации смещается в коротковолновую область и соответствует длине волны 514 нм.

Рассчитанные координаты цветности порошка синтезированного три-(2-фенилпиридината) иридия (CIE: $x=0,3617$; $y=0,6140$) представлены на рисунке 4.55 и соответствуют зеленому цвету эмиссии.

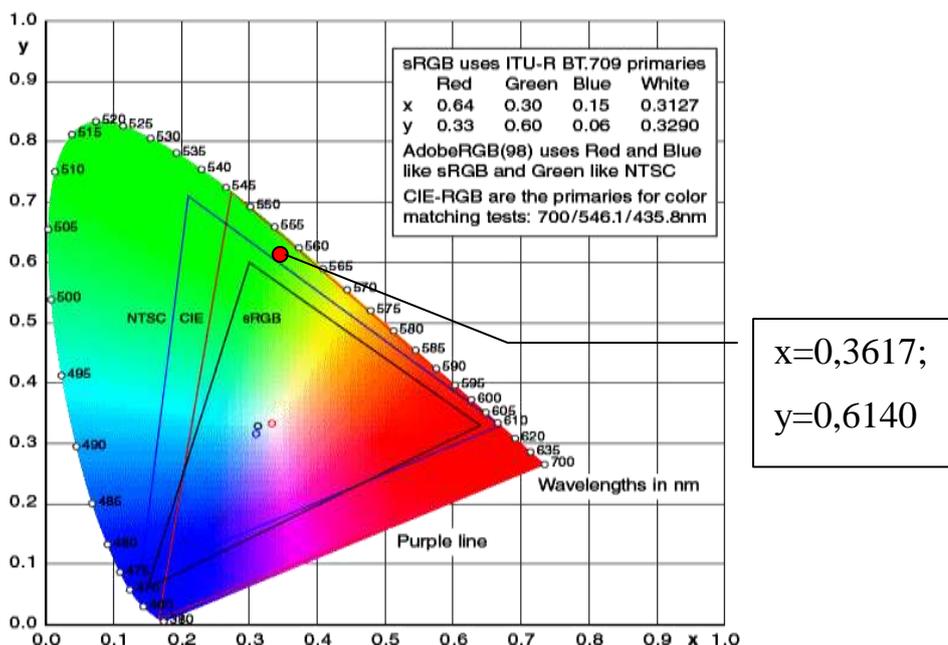


Рис. 4.55. Координаты цветности для порошка три-(2-фенилпиридината) иридия, очищенного методом сублимации в вакууме.

Для подтверждения состава синтезированного и очищенного методом сублимации порошка три-(2-фенилпиридината) иридия был проведен элементный термический анализ. В ходе анализа были получены следующие результаты: вычислено в %: C – 60,53; H – 3,70; N – 6,42;

получено в %: C – 60,61; H – 3,68; N – 6,37.

Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных величин процентного содержания основных элементов свидетельствует о достоверности строения синтезированного образца три-(2-фенилпиридината) иридия (ФПИ).

Выявленное в ходе проведенных экспериментов активное влияние микроволнового инициирования на обе стадии реакции образования ФПИ показало принципиальную возможность осуществления этой реакции без выделения промежуточного продукта. Кроме того использованное оборудование вместе с микроволновым излучением позволяло вести синтез при повышенной температуре и давлении (рисунок 4.52), что могло существенно повлиять на реализацию предполагаемого маршрута реакции. Поддержание определенных условий процесса проходило в автоматическом режиме за счет микропроцессорного регулирования.

При проведении реакции в среде аргона и смесевом растворителе диоксан-вода при температуре 135 °С и давлении 3,5 ата в течение 3 часов с использованием микроволнового инициирования был получен объемный ярко-желтый осадок. После фильтрования, промывки спиртом и диэтиловым эфиром из маточного раствора путем экстрагирования хлороформом было получено еще некоторое количество продукта. Объединенный продукт сушили и подвергли хроматографической очистке на колонке (SiO_2 40/60; элюент хлористый метилен:гексан=2:1). В результате с выходом 65,1 % от теории был выделен ярко-желтый продукт, проявивший желто-зеленое свечение при облучении УФ-светом. Анализ продукта методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии (LCMS) показал (рисунок 4.56), что в хроматограмме присутствуют два сигнала с соотношением интенсивностей $\sim 0,7:1$; соответствующие разным продуктам с одинаковой молекулярной массой. Действительно масс-детектор зарегистрировал набор продуктов с молекулярными весами: 654,40; 655,45; 656,41 и 657,46 у.е. Следует

отметить, что природный иридий состоит из двух основных изотопов ^{191}Ir (37,3 %) и ^{193}Ir (62,7 %). Соотношение интенсивностей сигналов и зарядо-массовое распределение, полученные в ходе анализа соответствуют три-(2-фенилпиридинату) иридия ($M_v=654,78$ у.е.) для двух основных изотопов этого металла (654,40 у.е. и 656,41 у.е.) и их протонированным формам (655,45 у.е. и 657,46 у.е.). Однако это зарядовое распределение присутствовало в обоих зарегистрированных продуктах (рисунок 4.56).

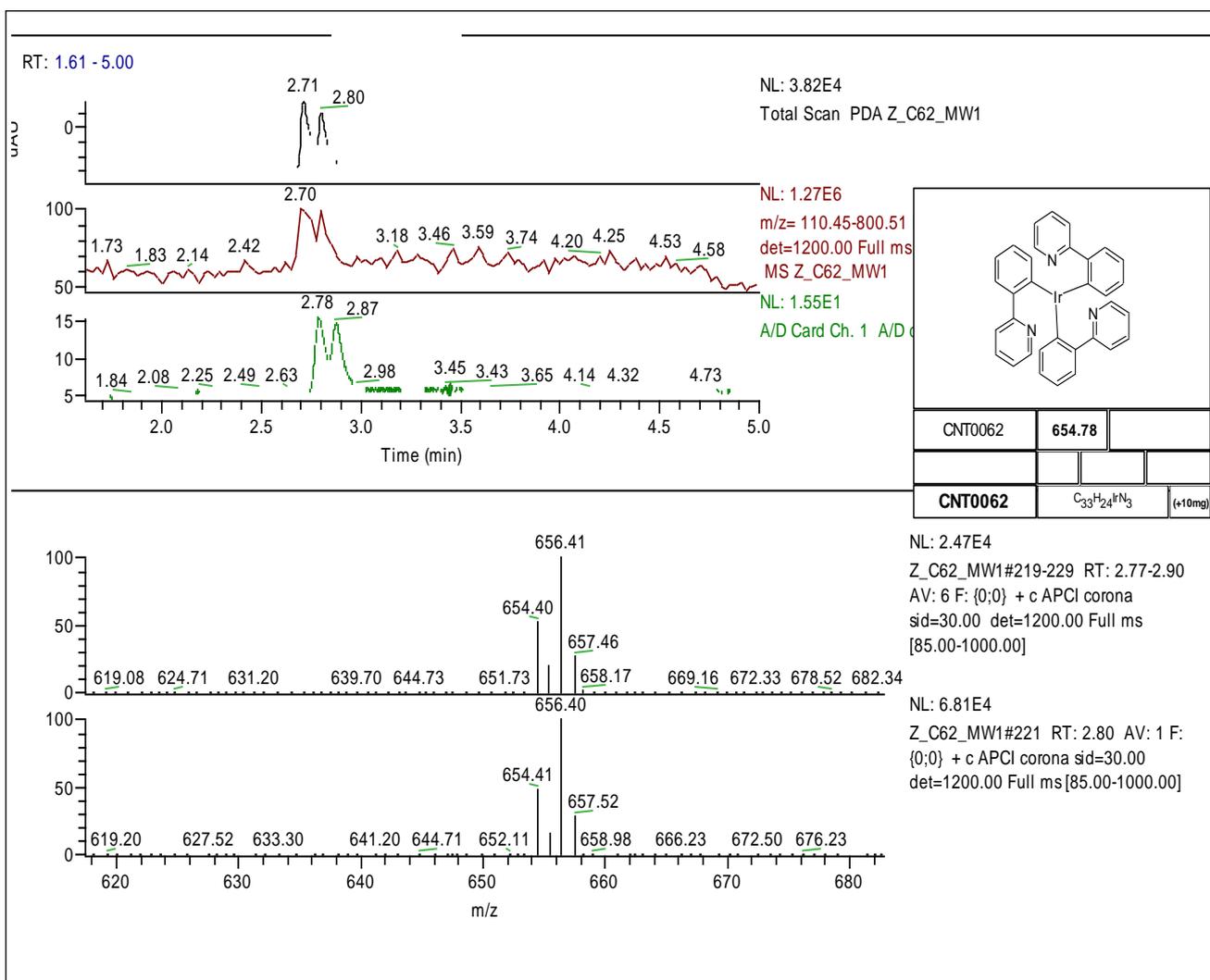


Рис. 4.56. Результаты LCMS-анализа образца три-(2-фенилпиридината) иридия (ФПИ), полученного в одностадийном синтезе при микроволновом иницировании из безводного хлорида иридия.

Очевидно, этот факт связан с образованием смеси меридианального и фронтального пространственных изомеров три-(2-фенилпиридината) иридия (*mer-* и *fac-*) в ходе реакции безводного хлорида иридия с 2-фенилпиридином, которые затем были разделены в процессе LCMS-анализа [135].

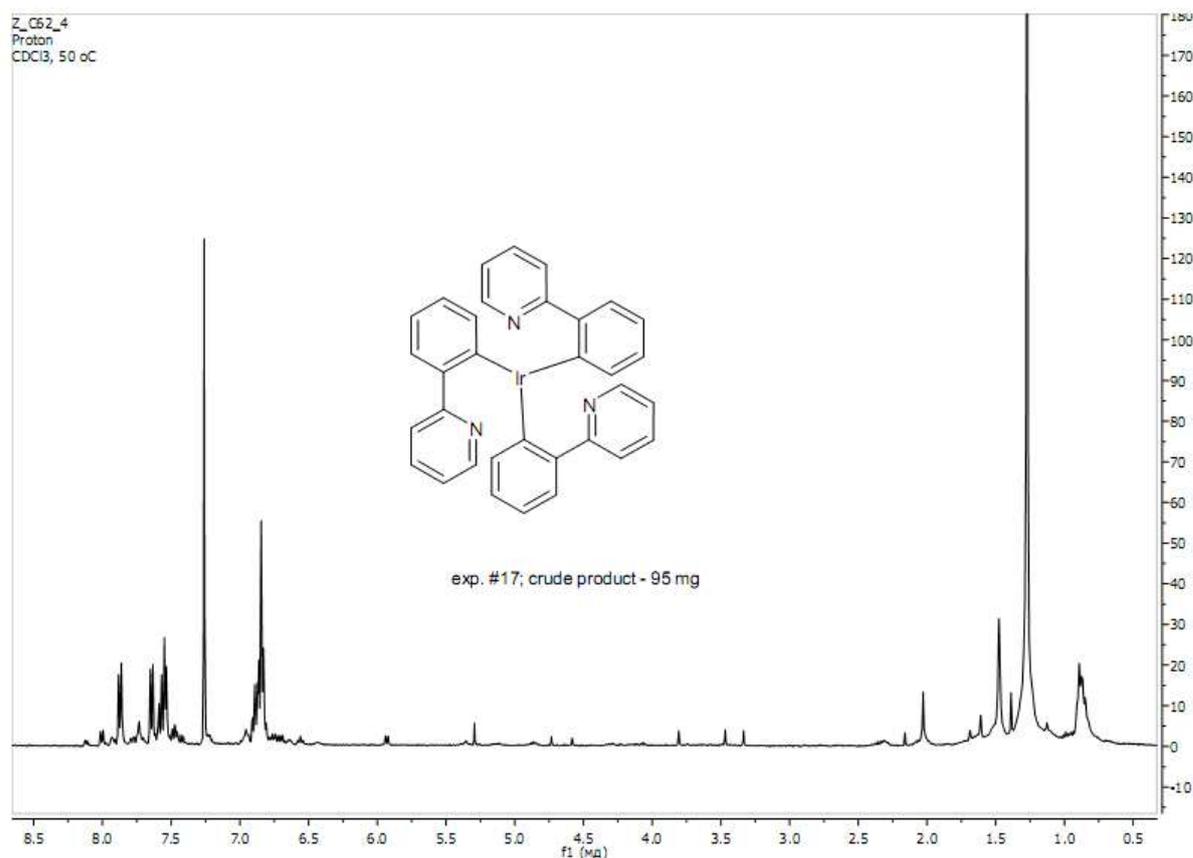


Рис. 4.57. Результаты анализа образца три-(2-фенилпиридината) иридия, полученного в одностадийном синтезе при микроволновом иницировании из безводного хлорида иридия методом ¹H ЯМР-спектроскопии в CDCl₃.

Сигналов, соответствующих другим возможным соединениям, обнаружено не было. Согласно данным ТСХ и ¹H-ЯМР-спектроскопии в CDCl₃ анализируемый образец синтезированного материала представлял собою три-(2-фенилпиридината) иридия (ФПИ).

Технологический выход на стадии сублимационной очистки составил

22,7 %. После сублимационной очистки в вакууме был проведен повторный LCMS-анализ синтезированного материала, который показал наличие только фронтального изомера (рисунок 4.58).

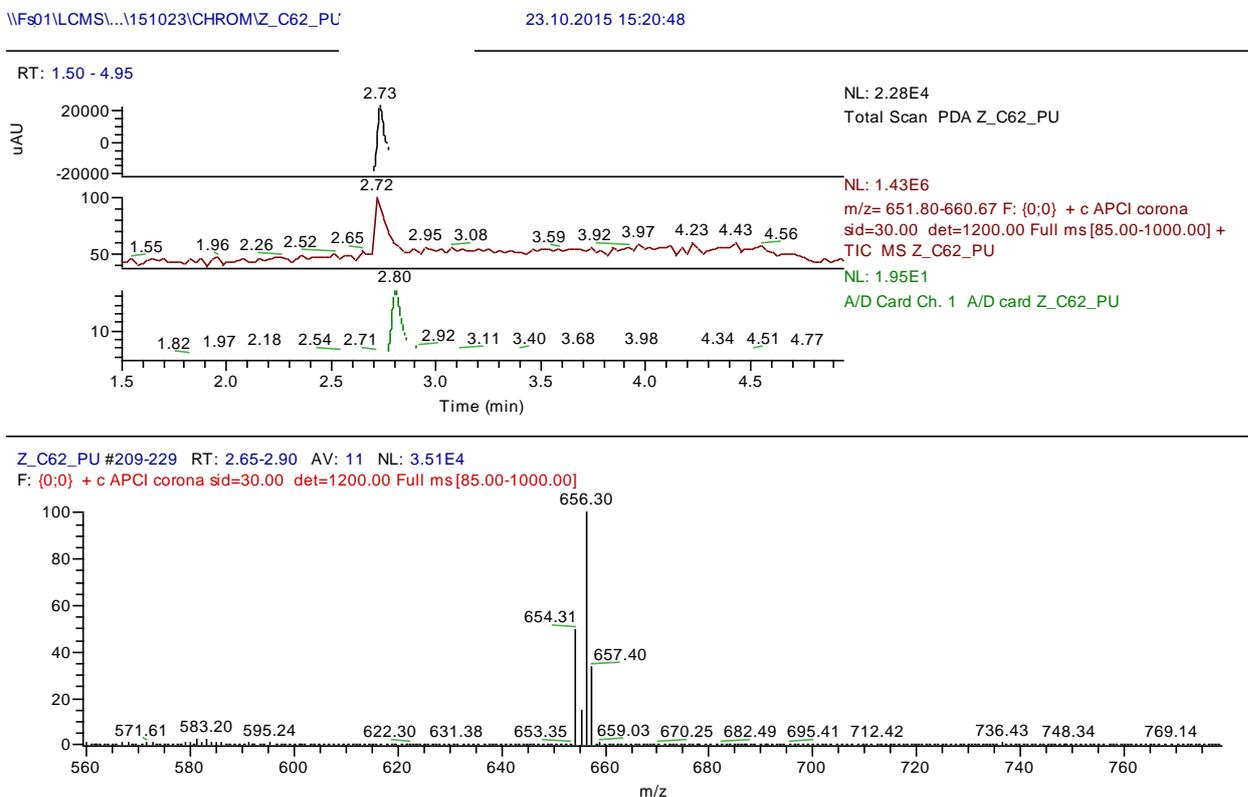


Рис. 4.58. Результаты LCMS-анализа образца три-(2-фенилпиридината) иридия, полученного в одностадийном синтезе и очищенного методом сублимации в вакууме.

Таким образом, в результате сублимационной очистки материала произошли изменения в изомерном составе образца три-(2-фенилпиридината) иридия. Аналогичный результат был ранее зарегистрирован при изучении свойств три-(8-оксихинолята) алюминия. Порошок очищенного ФПИ при облучении УФ-светом проявил люминесцентный свойства в зеленой области спектра и был идентичен продуктам, полученным ранее по двухстадийной схеме (рисунок 4.59).

Зарегистрированные спектры фотолюминесценции порошка три-(2-

фенилпиридината) иридия, синтезированного без выделения промежуточного продукта, и его раствора в ТГФ при длине волны возбуждающего излучения 370 нм были аналогичны полученным для контрольных образцов этого координационного соединения (рисунок 4.60).

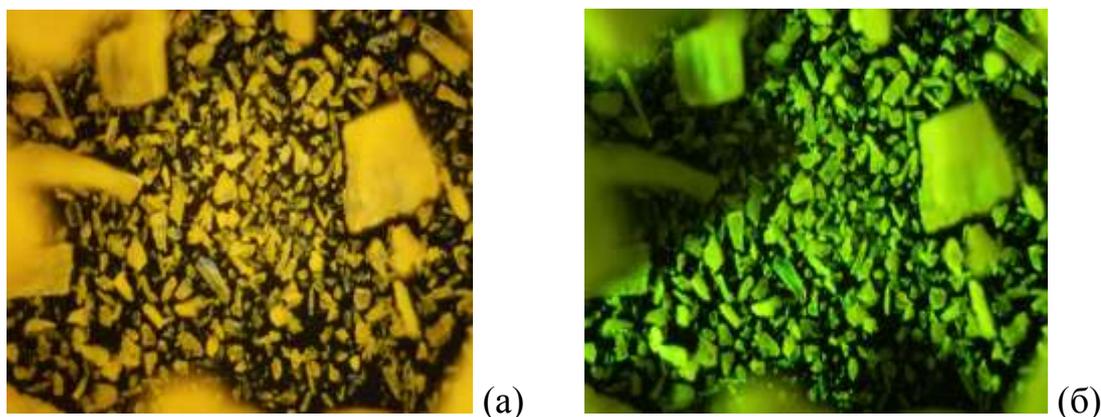


Рис. 4.59. Микрофотографии (x50) порошка три-(2-фенилпиридината) иридия, полученного из безводного хлорида иридия, после сублимационной очистки при обычном (а) и УФ-освещении с длиной волны 365 нм (б).

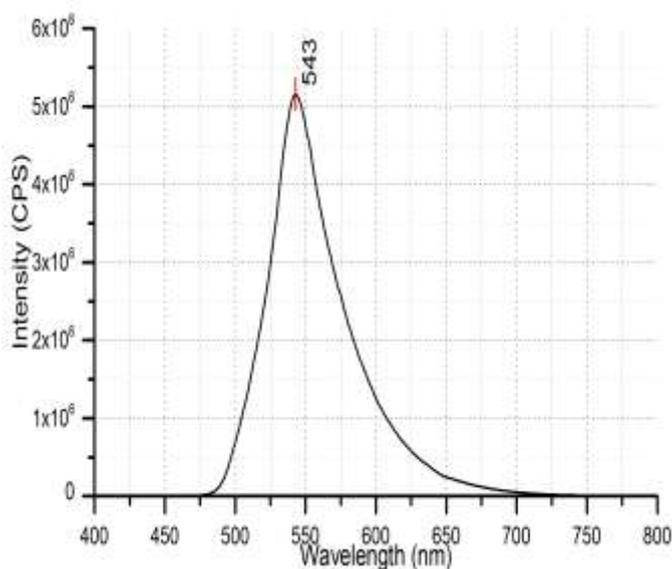


Рис. 4.60. Спектр люминесценции порошка три-(2-фенилпиридината) иридия, синтезированного из безводного хлорида иридия и очищенного сублимацией под вакуумом.

Анализ эмиссионных спектров показывает, что синтезированный

продукт обладает фотолюминесценцией с максимумом при 543 нм. Рассчитанные координаты цветности (CIE: $x=0,3619$; $y=0,6135$) порошка синтезированного без выделения промежуточного продукта три-(2-фенилпиридината) иридия практически не отличались от координат цветности материалов, синтезированных по двухстадийной схеме (рисунок 4.61).

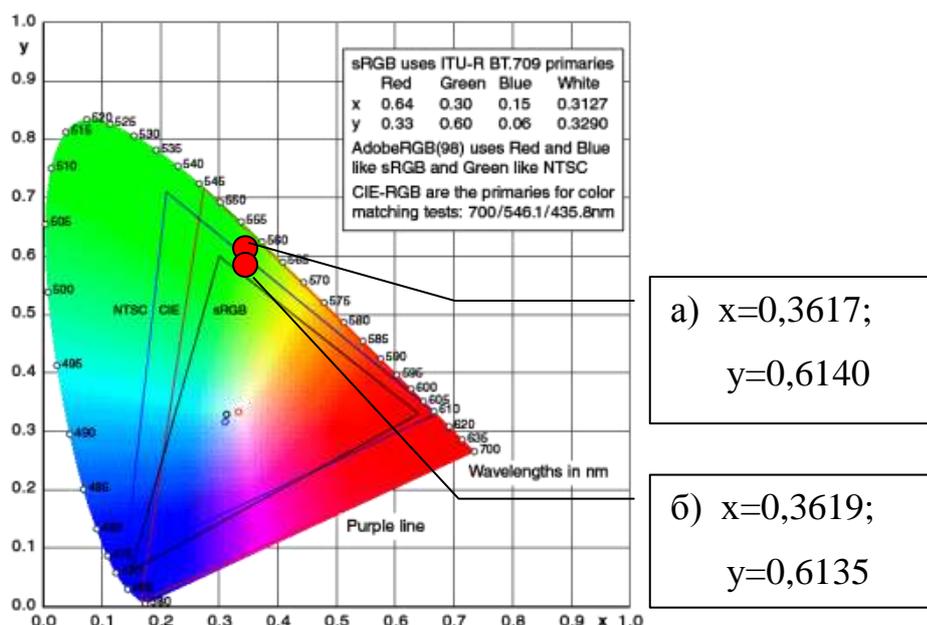


Рис. 4.61. Координаты цветности очищенного сублимацией порошка три-(2-фенилпиридинат)иридия, синтезированного по двухстадийной схеме (а) и без выделения промежуточного продукта (б).

Для подтверждения состава синтезированного из безводного хлорида иридия образца три-(2-фенилпиридината) иридия был проведен его элементный термический анализ, показавший хорошее соответствие расчетных и экспериментальных величин:

вычислено в %: С – 60,53; Н – 3,70; N – 6,42;

получено в %: С – 60,55; Н – 3,66; N – 6,38.

Исследования методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) и оптической люминесцентной микроскопии (OLM) подтвердили высокое качество синтезированного продукта. Содержание

основного вещества в исследуемом соединении составило 99,9815 % масс. (ICP-MS) и 99,9757 % масс. (OLM). Полученные результаты полностью соответствуют требованиям ОСИД-технологии.

При замене безводного хлорида иридия на соответствующий моногидрат без выделения промежуточного продукта (рисунок 4.62) в условиях микроволнового инициирования был получен три-(2-фенилпиридинат) иридия с выходом 32,3 % от теории. Реакцию проводили в течение 3 часов при температуре 135,0 °С в атмосфере аргона в смеси диоксан-вода в присутствии ацетата натрия. Желтый осадок полученного продукта после выделения из реакционной массы очищали методом жидкостной колоночной хроматографии (SiO₂ 40/60; элюент ДХМ;гексан =2:1) и анализировали.

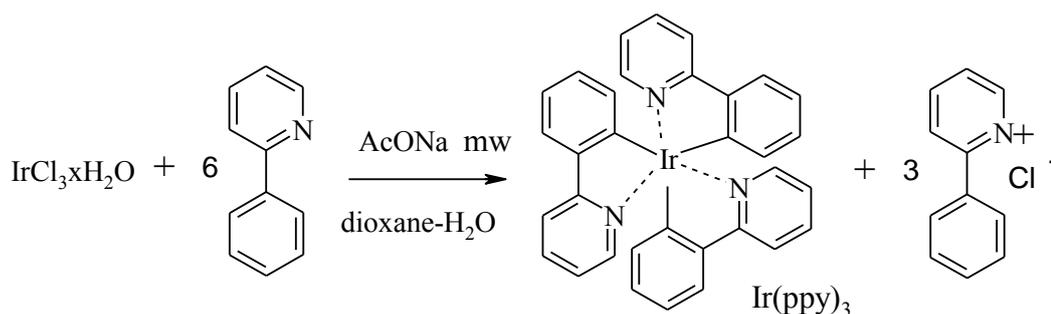


Рис. 4.62. Реакция синтеза три-(2-фенилпиридината) иридия из моногидрата хлорида иридия при микроволновом инициировании без выделения промежуточного продукта.

Примечательно, что хроматографирование при LCMS-анализе не показало наличие двух изомеров, как при использовании безводного хлорида иридия. Конечный продукт был представлен только фронтальным изомером. Очевидно, координационно связанная вода в исходном хлориде ориентирует реакцию в направлении получения только определенного изомера. По результатам ICP-MS анализа содержание основного вещества в синтезированном комплексе после хроматографической очистки составляло 99,9541 % масс. Показатели люминесценции не отличались от ранее

синтезированных образцов три-(2-фенилпиридината) иридия (ФПИ).

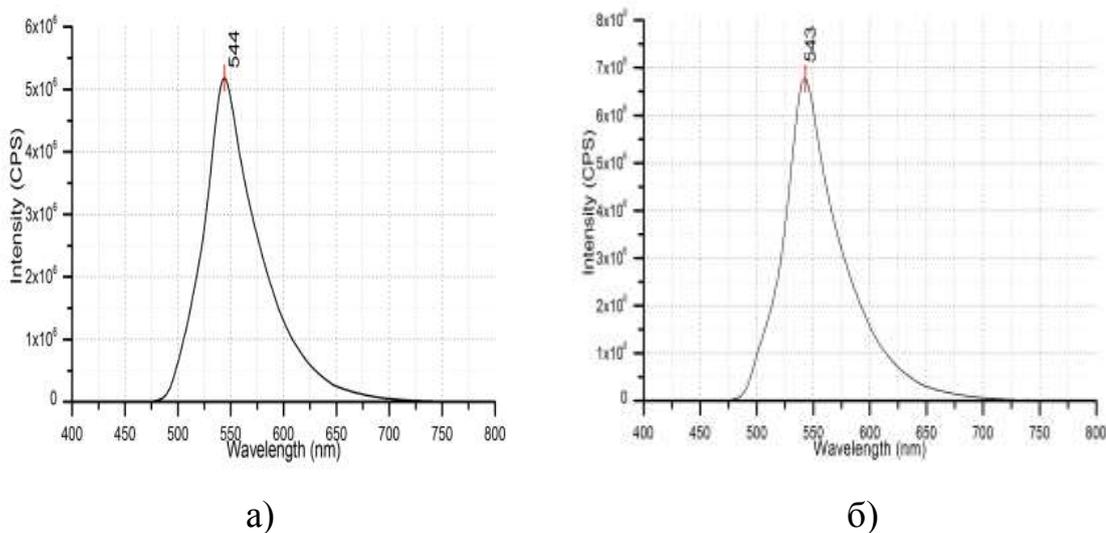


Рис. 4.63. Спектры люминесценции порошков три-(2-фенилпиридината) иридия, синтезированного без выделения промежуточного продукта, после хроматографической (а) и сублимационной (б) очистки.

Анализ люминесцентных характеристик порошков технического и очищенных разными методами три-(2-фенилпиридината) иридия показал, что у технического продукта при сохранении положения полосы максимума эмиссии наблюдается значительное ее уширение, а интенсивность свечения у сублимированного материала выше, чем у хроматографически очищенного (рисунок 4.63).

Образцы хроматографически и сублимационно очищенных порошков целевого продукта по содержанию неорганических (ICP-MS) и нелюминесцирующих (OLM) примесей полностью соответствовали требованиям ОСИД-технологии. Однако у материала, после сублимационной очистки показатели чистоты (0,9988 % масс.) были прогнозируемо выше, чем у образца после препаративной колоночной хроматографии (0,9535 % масс.).

Для рассмотрения возможности увеличения выхода технического продукта на стадии синтеза процесс получения три-(2-фенилпиридината) иридия был повторен при увеличении времени реакции с 3 часов до 15 часов.

Однако добиться существенного увеличения выхода целевого продукта при этом не удалось. После хроматографирования технологический выход три-(2-фенилпиридината) иридия составил 36,0 % от теории. Это значение полностью соответствует зарегистрированным результатам при 3-х часовом синтезе (32,3 %). Проведенные анализы показали полную идентичность синтезированного продукта полученным ранее материалам.

Существенных изменений удалось добиться после оптимизации режима микроволнового инициирования исследуемой реакции. В результате после 15 часового взаимодействия моногидрата хлорида иридия с 2-фенилпиридином был получен три-(2-фенилпиридинат) иридия с выходом 80,9 % без выделения промежуточного продукта.

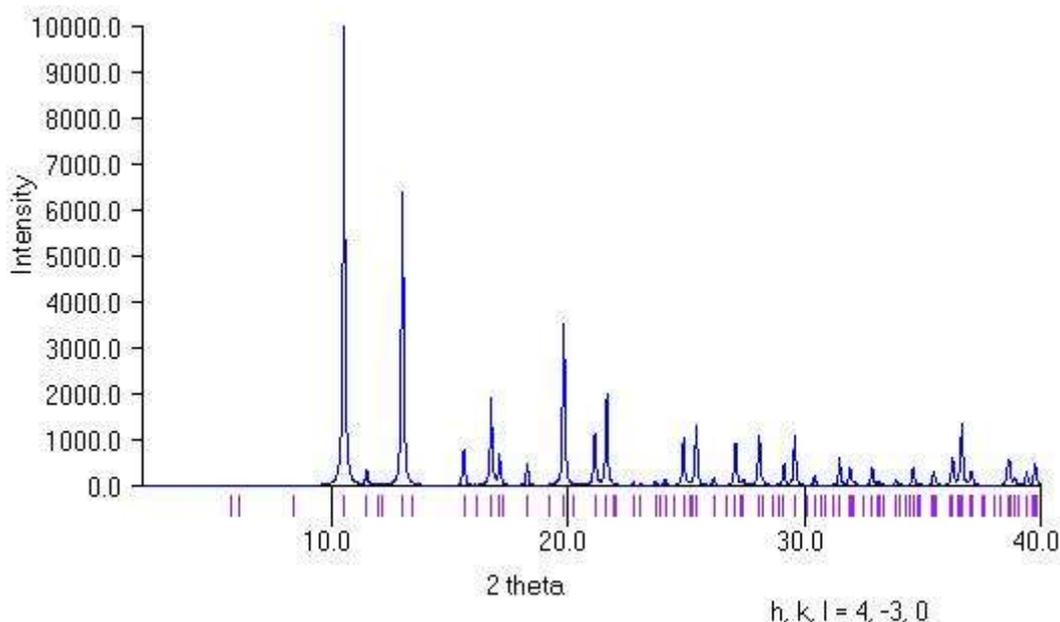


Рис. 4.64. Экспериментальные и расчетные значения дифрактограмм сублимированного порошка три-(2-фенилпиридината) иридия, полученного при микроволновом инициировании без выделения промежуточного продукта.

К сожалению очищенный сублимацией синтезированный продукт не удалось исследовать методами рентгеноструктурного анализа из-за

отсутствия в порошке подходящего для анализа монокристалла. Однако по результатам рентгенофазового анализа (рисунок 4.64) в международных базах (Кембридж) были найдены данные, показавшие полное соответствие полученных результатов *fac*-изомеру три-(2-фенилпиридината) иридия [229]. Эти данные дополнили сведения, полученные другими методами анализа, и полностью подтвердили структуру синтезированного координационного соединения.

Таким образом, в отличие от безводного хлорида иридия, использование его моногидрата при микроволновом инициировании однозначно приводит к получению только *fac*-изомера три-(2-фенилпиридината) иридия с высоким выходом без выделения промежуточного димерного продукта.

Полученный экспериментальный опыт по синтезу монолигандных координационных соединений иридия был использован для получения другого электролюминесцентного материала зеленого цвета свечения три-(2-(3-фенил)фенилпиридината) иридия [ФФПИ или $\text{Ir}(\text{BPPy})_3$], имеющего состав $\text{C}_{51}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{Ir}$. На момент начала исследований сведения о его синтезе и свойствах в патентной и научно-технической литературе отсутствовали.

Для получения три-(2-(3-фенил)фенилпиридината) иридия (ФФПИ) использовали классический двухстадийный вариант синтеза (рисунок 4.65). Процесс проводили по методике аналогичной получению три-(2-фенилпиридината)иридия. Для этого на первом этапе был получен соответствующий промежуточный димер $[\text{IrCl}_2(\text{BPPy})_2]$ с выходом 64,4 % от теории. Выделенный интермедиат вводили в реакцию с 2-(3-фенил)фенил)пиридином в присутствии тетрафторбората серебра (AgBF_4). Реакцию проводили в целлозольве в атмосфере аргона при температуре 135,0 °С с использованием микроволнового инициирования. Через 3 часа из реакционной массы был выделен технический продукт, который очищали

методом препаративной колоночной хроматографии. Для финишной очистки полученный порошок три-(2-(3-фенил)фенилпиридината) иридия $[\text{Ir}(\text{BPPy})_3]$ сублимировали в глубоком вакууме. Выход конечного соединения на стадии сублимационной очистки составил 28,7 %.

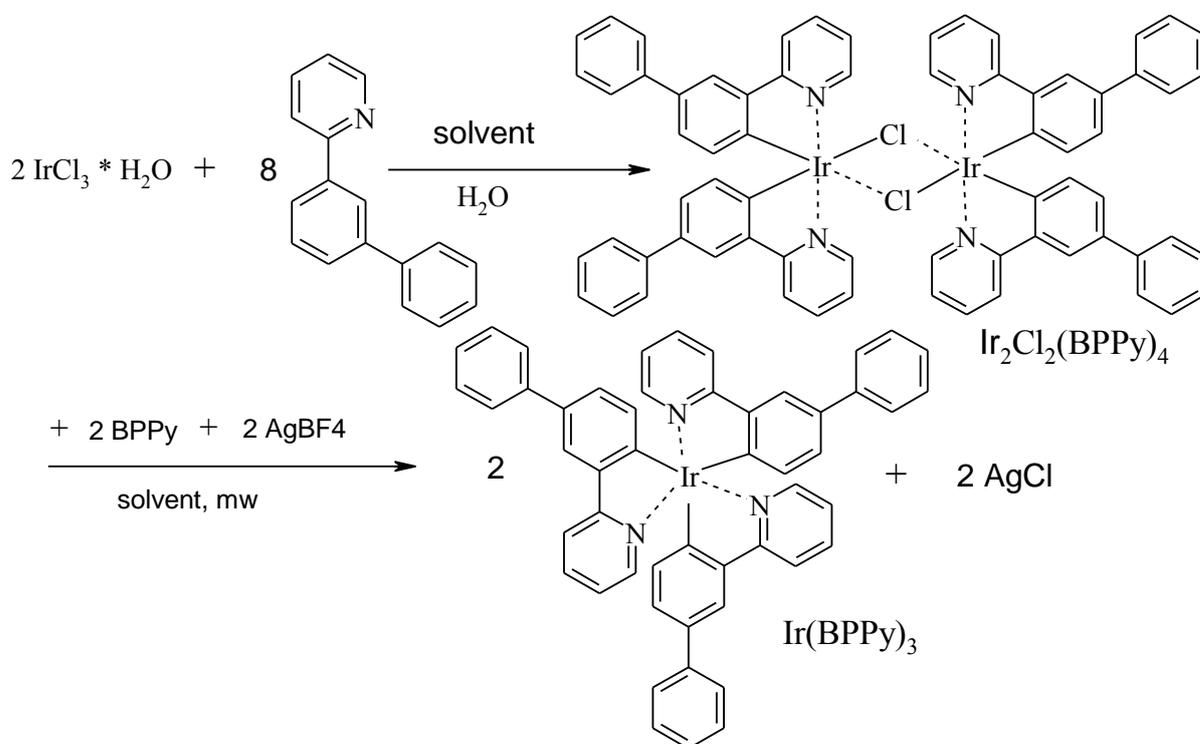
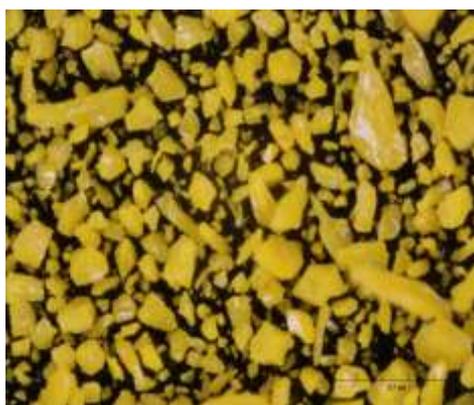


Рис. 4.65. Схема двухстадийного синтеза три-(2-(3-фенил)фенилпиридината) иридия $[\text{Ir}(\text{BPPy})_3]$ с использованием тетрафторбората серебра (AgBF_4).

По данным масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) и оптической люминесцентной микроскопии (OLM) содержание основного вещества в синтезированном три-(2-(3-фенил)фенилпиридинате) иридия $[\text{Ir}(\text{BPPy})_3]$ составило 99,9911 % масс. и 99,9845 % масс. соответственно.

При облучении УФ-светом порошок очищенного целевого продукта проявил люминесценцию в зеленой области спектра (рисунок 4.66). Максимум эмиссии соответствовал 544 нм. Рассчитанные по данным люминесцентной спектроскопии (LS) координаты цветности порошка три-(2-(3-фенил)фенилпиридината) иридия составили (CIE: $x=0,3587$; $y=0,6148$).



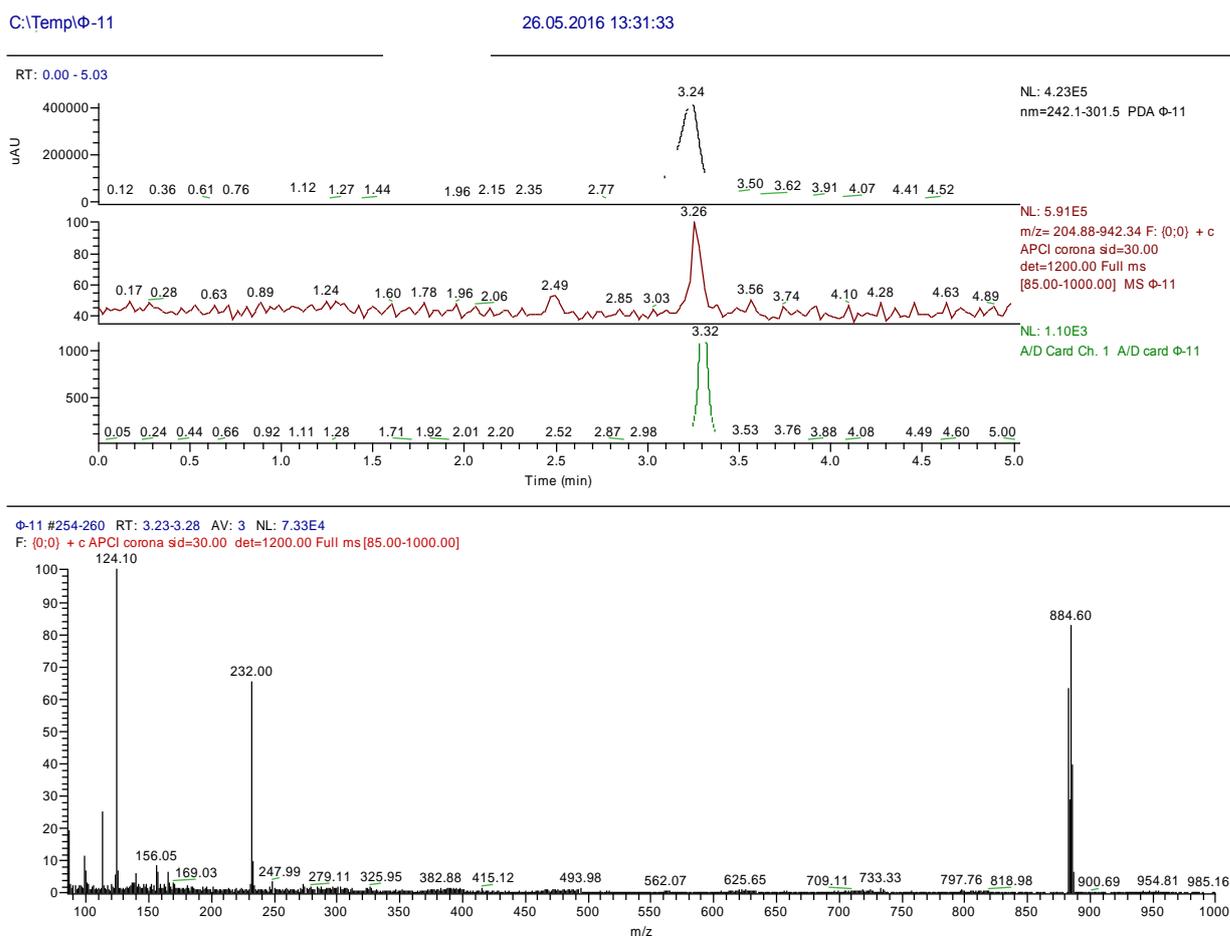
(a)



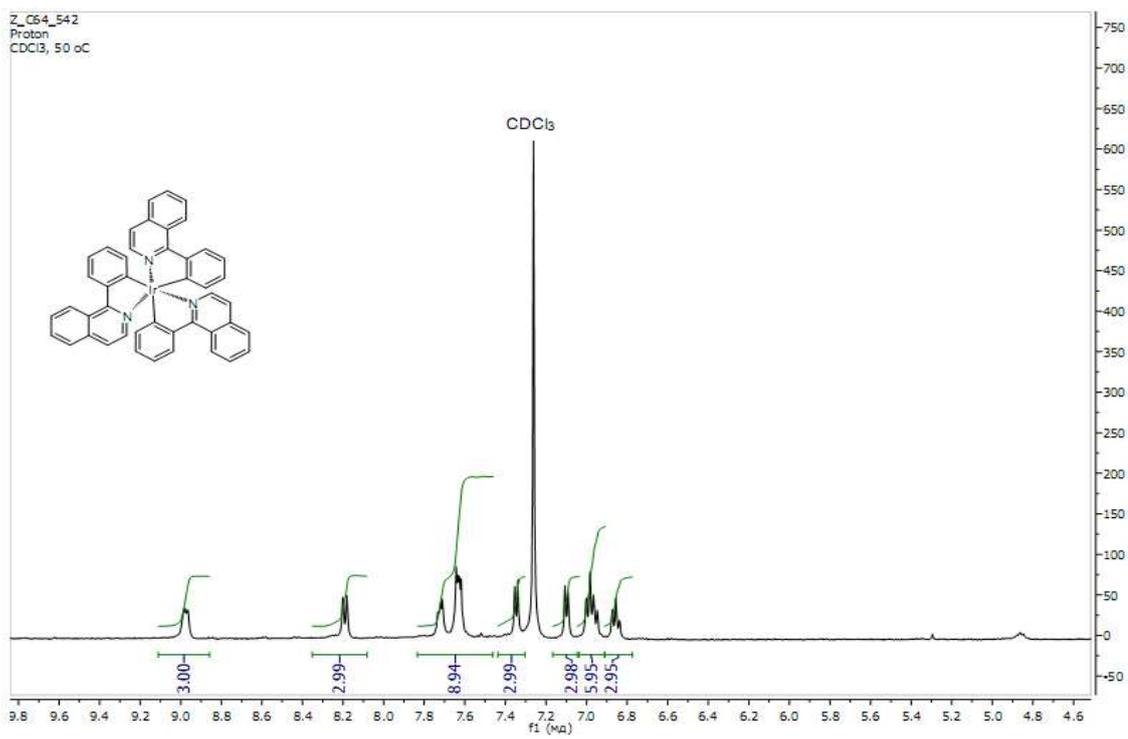
(б)

Рис.4.66. Микрофотографии (x50) порошка очищенного три-(2-(3-фенил)фенилпиридинате) иридия $[\text{Ir}(\text{BPPy})_3]$ при освещении обычным (а) и УФ-светом (б).

Для подтверждения строения полученного координационного соединения были зарегистрированы LCMS- и ^1H ЯМР-спектры (рисунок 4.67).



a)



б)

Рис. 4.67. Результаты хромото-масс-спектрометрии LCMS (а) и ^1H ЯМР – спектроскопии (б) очищенного порошка три-(2-(3-фенил)фенилпиридината) иридия.

Анализ полученных результатов подтвердил состав и строение синтезированного координационного соединения.

Таблица 3.15. Параметры кристаллической решетки три-(2-(3-фенил)фенилпиридината) иридия (ФФПИ) по данным РСА.

№ п/п	Параметр	Значение
1	Химическая формула	$\text{C}_{51} \text{H}_{36} \text{Ir N}_3$
2	Молекулярный вес	883,05
3	Сингония	Триклинная
4	Пространственная группа	$\text{P}\bar{1}$
5	Параметры ячейки: a (Å); b (Å); c (Å) α (°); β (°); γ (°)	11,160 (3); 14,066 (5); 14,533 (5) 63,87 (3); 68,46 (3); 73,26 (2)
6	V	1883,2(12)
7	Z	2

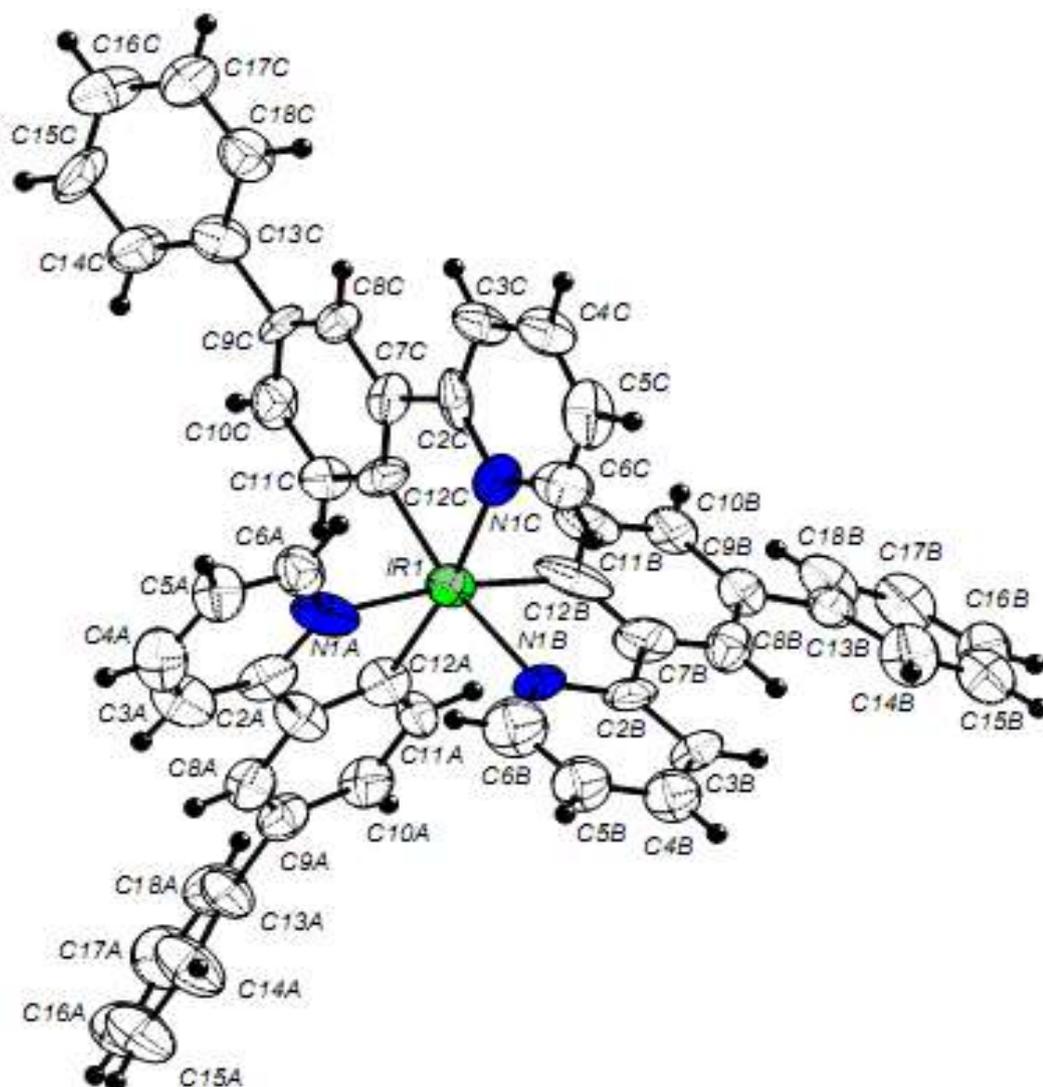
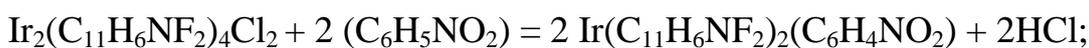


Рис. 4.68. Пространственная структура синтезированного три-(2-(3-фенил)фенилпиридината) иридия $[\text{Ir}(\text{BPPy})_3]$, определенная РСА анализом.

После сублимационной очистки в порошке три-(2-(3-фенил)фенил)пиридината иридия были обнаружены кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (РФА). В результате, была реализована возможность подтверждения строения синтезированного координационного соединения. В ходе проведенных экспериментов была определена пространственная структура исследуемого соединения (рисунок 4.68 и таблица 4.15) и подтверждено получение три-(2-(3-фенил)фенилпиридината) иридия

[Ir(BPPy)₃]. Полученная структура три-(2-(3-фенил)фенилпиридината) иридия [Ir(BPPy)₃] зарегистрирована в Международной базе данных (Кембридж) под номером № CCDC 1481303.

Введение в структуру 2-фенилпиридина сильных электроноакцепторных заместителей существенно сдвигает цвет эмиссии в коротковолновую область. Так ди-(3,5-дифтор-2-(2-пиридил)фенил)-(2-пиридилкарбоксилат) иридия [ДФПИ или FlicIr] сегодня является наиболее известным электролюминофором синего цвета свечения. В отличие от три-(2-фенилпиридината) иридия в состав этого координационного соединения входят разные органические лиганды. Поэтому его получение всегда проводится в несколько стадий с выделением промежуточного димера [2-15]:



где $(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NF}_2)$ – (2-(2,4-дифторфенил)пиридин); $\text{Ir}_2(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NF}_2)_4\text{Cl}_2$ – промежуточный димер хлорида иридия; $\text{Ir}(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NF}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)$ – ди-(3,5-дифтор-2-(2-пиридил)фенил)-(2-пиридилкарбоксилат) иридия (III); $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – моногидрат хлорида иридия; $(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}^+\text{HF}_2)\text{Cl}^-$ – хлоргидрат 2-(2,4-дифторфенил)пиридина; HCl – хлористый водород; H_2O – вода.

Исследованные на примере три-(2-фенилпиридината) иридия (ФПИ) закономерности образования промежуточного биядерного продукта были использованы при разработке методики синтеза его фторированного аналога. Первую стадию реакции проводили без использования микроволнового инициирования. В итоге после взаимодействия 2,4-дифторпиридина с моногидратом хлорида иридия в этилцеллозольве при 135 °С был получен димерный интермедиат с выходом 81,4 % от теории. Дальнейшая его реакция с 2-пиридинкарбоновой кислотой привела к получению целевого координационного соединения с выходом 65,5 %. Синтезированный продукт

очищали методом препаративной колоночной хроматографии в условиях аналогичных ФПИ (рисунок 4.70). Однако полученные показатели содержания основного вещества в конечном продукте не соответствовали требованиям ОСИД-технологии, а наличие неорганических примесей, определенное методом ICP-MS, составляло 1,2305 % масс.

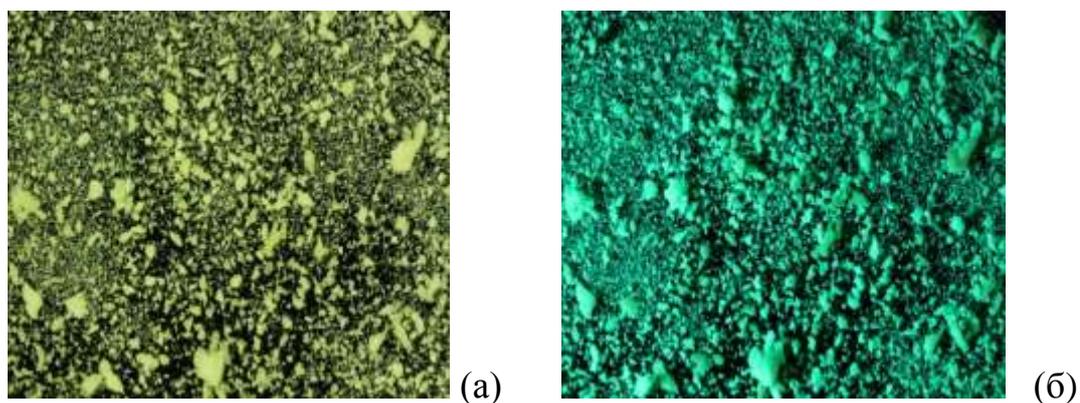


Рис. 4.70. Микрофотографии (x50) порошка ди-(3,5-дифтор-2-(2-пиридил)фенил)-(2-пиридилкарбоксилата) иридия (ДФПИ) после хроматографической очистки при обычном освещении (а) и при облучении УФ-светом (б).

В результате сублимационной очистки при температуре 280-290 °С в глубоком вакууме (остаточное давление 10^{-5} Па) этот показатель содержания неорганических примесей (ICP-MS) снизился до 0,0022 % масс. При этом содержание основного вещества в целевом продукте составило 99,9978 % масс. Порошок очищенного ди-(3,5-дифтор-2-(2-пиридил)фенил)-(2-пиридилкарбоксилата) иридия при облучении УФ-светом проявил эмиссионные свойства в сине-зеленой области спектра (рисунок 4.71). Для изучения эмиссионных свойств синтезированного соединения были зарегистрированы спектры фотолюминесценции порошка ДФПИ при длине волны возбуждающего излучения 370 нм. Анализ спектров показал, что синтезированный продукт обладает фотолюминесценцией с максимумом при 497 нм после очистки методом препаративной колоночной хроматографии и 498 нм после сублимационной очистки в вакууме. При этом интенсивность

эмиссии возрастает в 1,7 раза именно после сублимационной очистки.

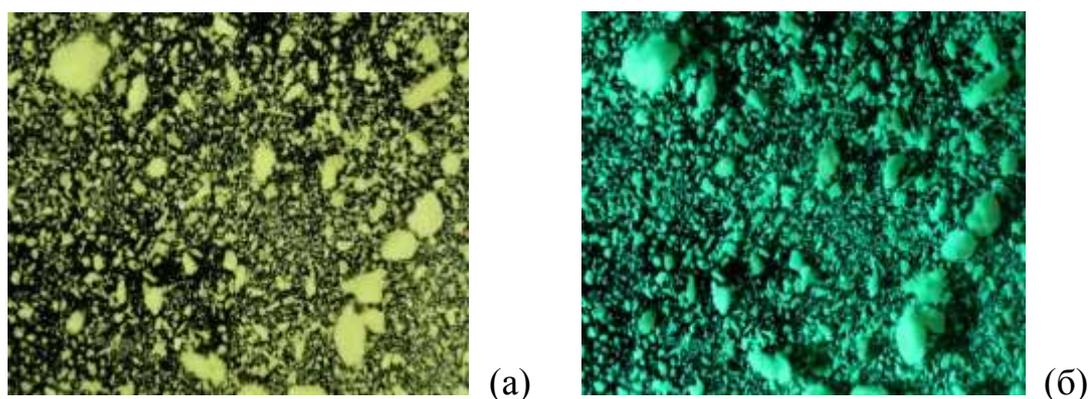


Рис.4.71. Микрофотографии очищенного методом сублимации порошка ди-(3,5-дифтор-2-(2-пиридил)фенил)-(2-пиридилкарбоксилата) иридия при обычном освещении (а) и при УФ-облучении (б).

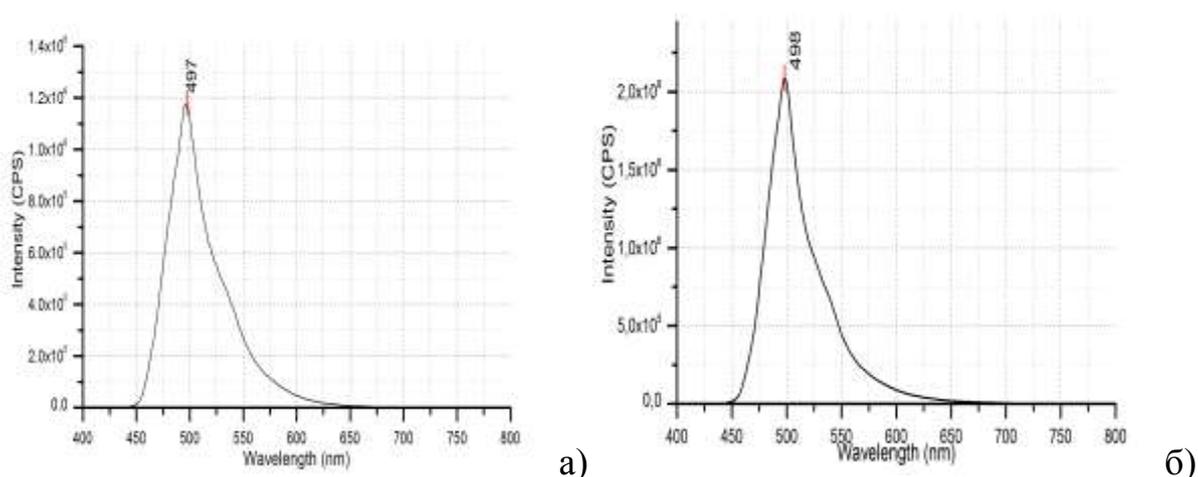


Рис.4.73. Спектр фотолуминесценции порошка ди-(3,5-дифтор-2-(2-пиридил)фенил)-(2-пиридилкарбоксилата)иридия: после колоночной хроматографии (а) и после сублимационной очистки (б).

В растворе тетрагидрофурана (ТГФ) максимум люминесценции за счет сольватации смещается в коротковолновую область (473 нм). Этот результат хорошо согласуется с имеющимися литературными данными по люминесценции растворов этого координационного соединения.

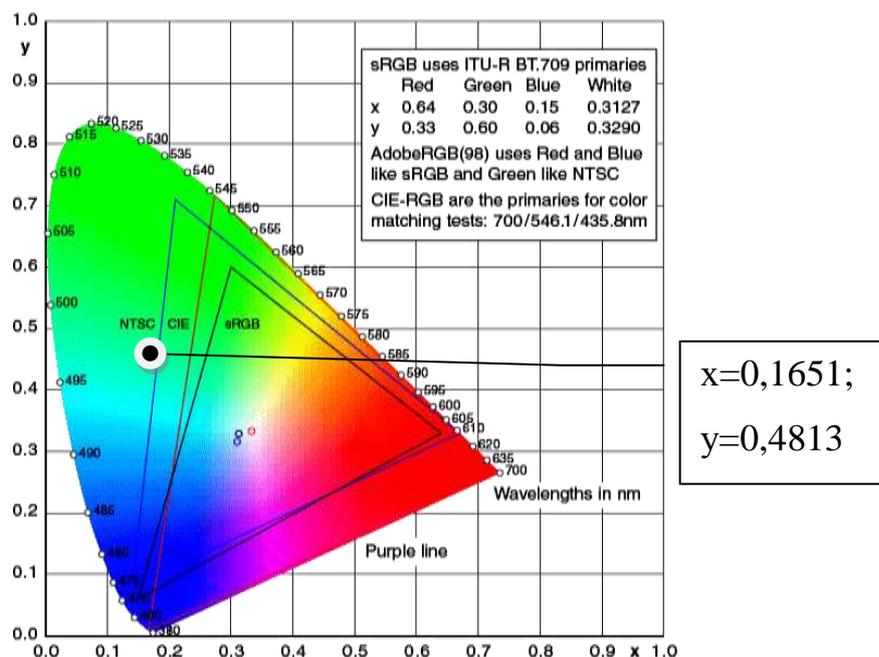


Рис. 4.73. Координаты цветности для порошка ди-(3,5-дифтор-2-(2-пиридил)фенил)-(2-пиридилкарбоксилата) иридия (ДФПИ).

Рассчитанные координаты цветности порошка синтезированного ди-(3,5-дифтор-2-(2-пиридил)фенил)-(2-пиридилкарбоксилата) иридия составили (CIE: $x = 0,1651$; $y = 0,4813$) и соответствуют сине-зеленой области эмиссии (рисунок 4.73). Для подтверждения состава синтезированного ди-(3,5-дифтор-2-(2-пиридил)фенил)-(2-пиридилкарбоксилата) иридия был проведен элементный термический анализ очищенного методом сублимации порошка: вычислено в %: С – 48,41; Н – 2,33; N – 6,05; получено в %: С – 48,44; Н – 2,37; N – 6,01.

Хорошее соответствие расчетных и экспериментальных величин свидетельствует о достоверности строения полученного эмиссионного материала.

Среди координационных соединений иридия, обладающих электролюминесценцией в красной области спектра, большое значение имеют комплексы на основе 2-фенилхинолина и 1-фенилизохинолина. К ним относятся три-(1-фенилизохинолят) иридия [ФИХИ или $\text{Ir}(\text{Piq})_3$]; три-(2-

фенилхинолят) иридия [ФХИ или $\text{Ir}(\text{Phq})_3$] и их разнолигандные аналоги с использованием ацетилацетона. Все эти соединения являются высокоэффективным органическим электролюминофорами красного цвета свечения и производятся всеми зарубежными производителями материалов для ОСИД-технологии. Используя опыт получения три-(2-фенилпиридината) иридия, были предприняты попытки синтеза три-(1-фенилизохинолят) иридия из безводного хлорида иридия или его моногидрата в одну стадию без выделения промежуточного продукта с использованием микроволнового инициирования. Однако, в отличие от 2-фенилпиридинового аналога, эти попытки оказались безрезультатными [191] и синтезировать необходимый продукт не удалось (рисунок 4.74).

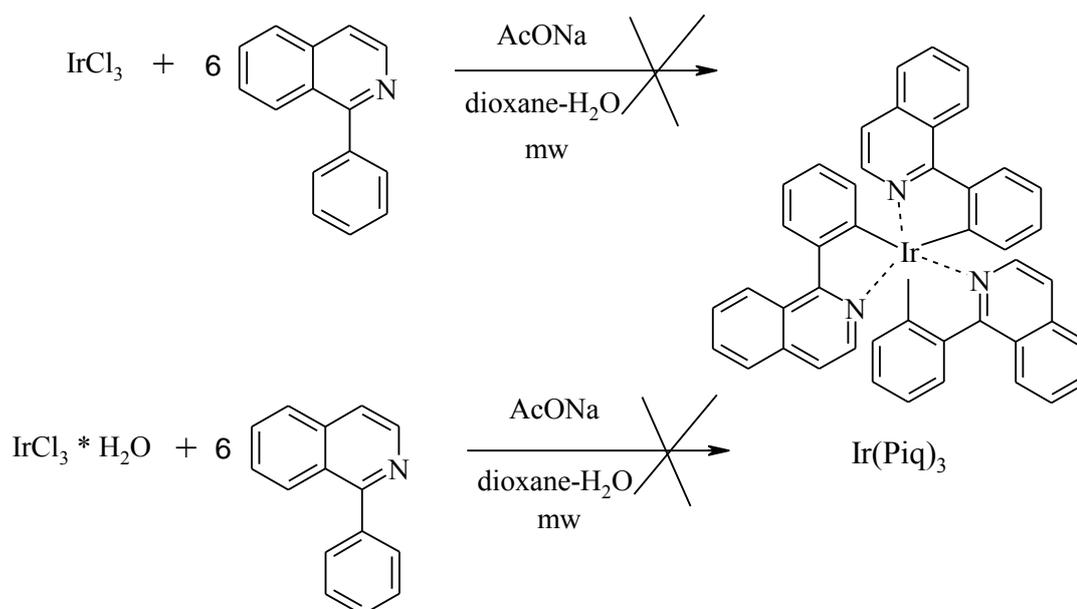


Рис. 4.74. Схема реакций одностадийного получения три-(1-фенилизохинолята) иридия при микроволновом инициировании процесса.

В случае применения безводного хлорида иридия (III) его реакция с 1-фенилизохинолином в водно-диоксановой смеси (1:1) при микроволновом нагреве до $135,0\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов получался биядерный комплекс $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{Piq})_4]$, а также ряд других неидентифицированных продуктов. Аналогичный результат был отмечен при замене безводной соли на

моногидрат хлорида иридия.

Для разделения полученных продуктов была использована препаративная колоночная хроматография (SiO_2 , элюент хлороформ). Однако в отличие от три-(2-фенилпиридината) иридия хроматографическая очистка ФИХИ была затруднена из-за его низкой растворимости в органических элюентах. Ни одна из выделенных в ходе хроматографирования фракций не обладала заметной люминесценцией при облучении УФ-светом. Это свидетельствует о полном отсутствии в них целевого координационного соединения.

Поэтому для получения три-(1-фенилизохинолята) иридия была использована классическая двухстадийная схема, включающая этапы образования биядерного интермедиата (рисунок 4.75) с его выделением и дальнейшим превращением в конечный продукт.

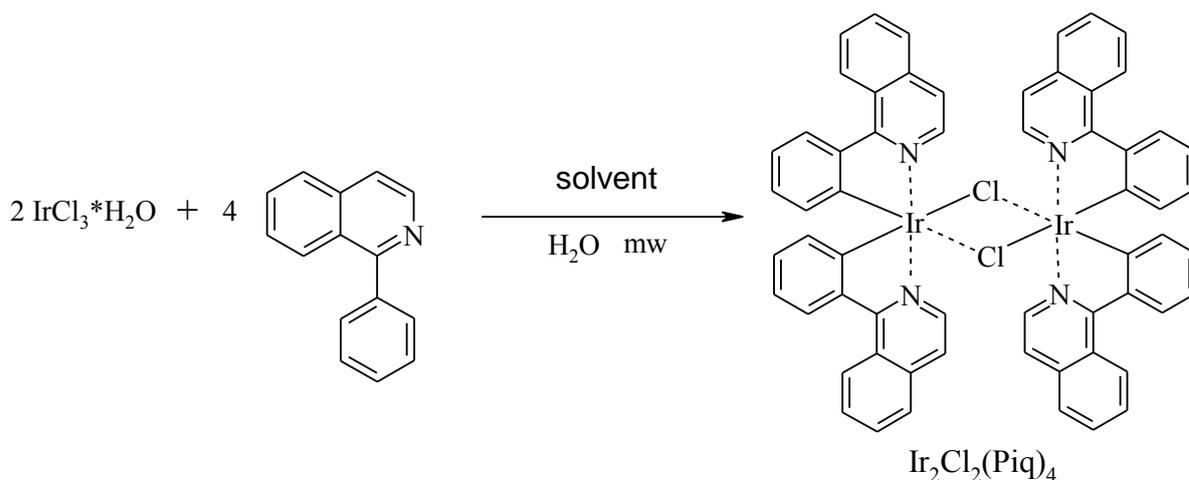


Рис. 4.75. Схема образования промежуточного биядерного комплекса $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{Piq})_4]$ при микроволновом иницировании реакции.

Для получения промежуточного соединения смесь моногидрата хлорида иридия (III) и 1-фенилизохинолина нагревали в микроволновой печи в атмосфере аргона в течение 10 часов при температуре $135\text{ }^\circ\text{C}$. В качестве растворителя использовали смесь этилцеллозольв-вода (3:1 по объему).

Исходное количество взятого лиганда подразумевало его расходование не только на образование интермедиата, но и для связывания выделяющегося хлористого водорода. В результате реакции был получен с выходом 71,3% от теоретического порошок темно-красного цвета, который по строению и составу соответствовал промежуточному биядерному комплексу $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{Pic})_4]$.

Масштабирование исследуемого процесса проводили при увеличении загрузок исходных реагентов в 3 раза. Однако это не привело к существенному изменению технологического выхода промежуточного биядерного комплекса, который составил 73,5 % от теории.

Промежуточный продукт $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{Pic})_4]$ может быть получен также без микроволнового инициирования. Для сравнения технологических характеристик синтезов с использованием и отсутствием микроволнового инициирования были проведены соответствующие эксперименты.

Раствор моногидрата хлорида иридия (III) с 1-фенилизохинолином смеси этилцеллозольв-вода кипятили с обратным холодильником в атмосфере аргона в течение 24 часов. В итоге после выделения целевого соединения его выход оказался выше, чем при микроволновом инициировании и составил 81,3 % от теоретического. По аналогии с три-(2-фенилпиридинатом) иридия обнаруженный эффект может быть связан с экстремальной зависимостью выхода целевого продукта от времени индукционного нагрева при микроволновом инициировании реакции.

Дальнейшее получение конечного координационного электролюминесцентного соединения проводили путем взаимодействия синтезированного промежуточного комплекса $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{Pic})_4]$ с 1-фенилизохинолином в присутствии тетрафторбората серебра (рисунок 4.76).

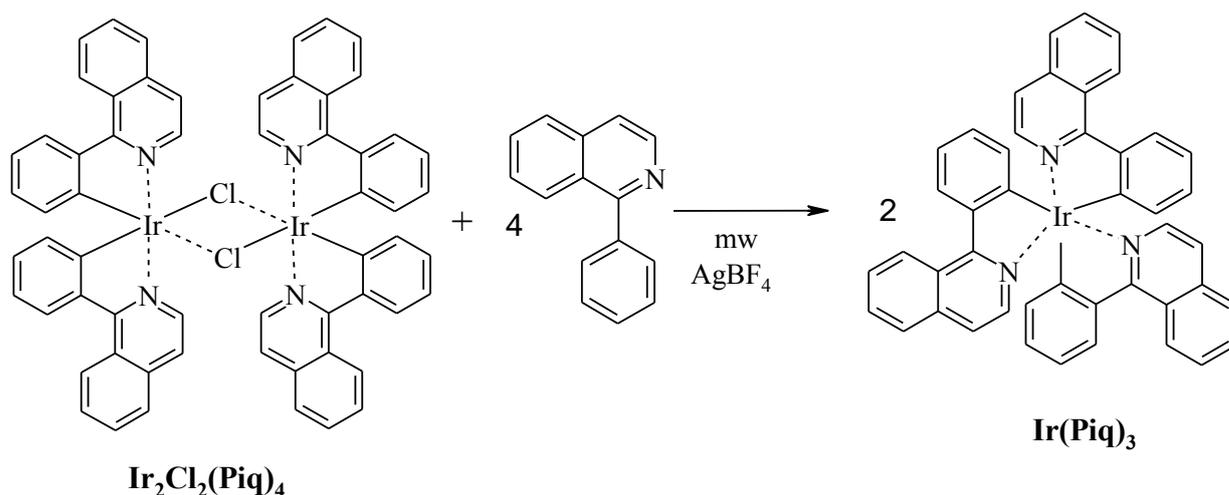


Рис. 4.76. Схема получения три-(1-фенилизохинолята) иридия из промежуточного соединения при микроволновом иницировании.

В качестве растворителя использовали этилцеллозольв. Реакционную массу нагревали в микроволновой печи в атмосфере аргона в течение 3 часов при 155,0 °С. В итоге была получена смесь продуктов с выходом 55,0 % от теории, обладающих слабой люминесценцией при УФ-облучении.

Полученный результат свидетельствует о невозможности получения необходимого электролюминесцентного материала с заметным выходом по рассмотренной схеме (рисунок 4.76). Причиной, по-видимому, являются структурные различия между лигандами 2-фенилпиридинового ряда (для которых синтез с использованием тетрафторборатом серебра был реализован) и изохинолиновым производным.

С целью увеличения технологического выхода целевого продукта был предложен другой метод синтеза (рисунок 4.77), основанный на получении из биядерного промежуточного комплекса и тетрафторбората серебра в ацетонитриле смешанного промежуточного соединения $[\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$, обладающего более высокой реакционной способностью [195].

Для этого биядерный комплекс $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{Piq})_4]$ и тетрафторборат серебра

кипятили в ацетонитриле под атмосферой аргона в течение 3 часов. Выпавший осадок AgCl отфильтровывали. После выделения промежуточного ацетонитрильного комплекса его выход составил 99,1 %. По внешнему виду он представлял собою однородный оранжевый порошок.

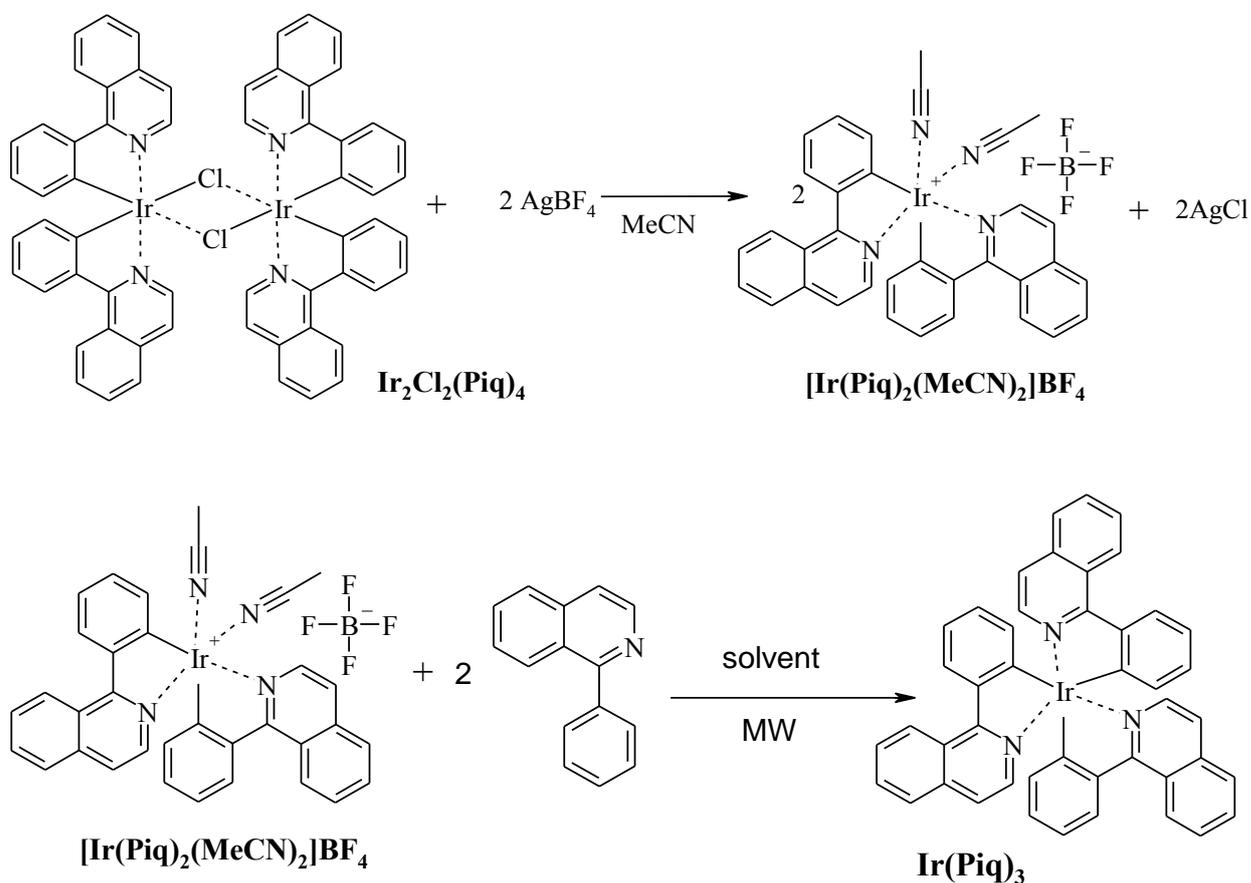


Рис. 4.77. Схема получения три-(1-фенилизохинолята) иридия [ФИХИ или $\text{Ir}(\text{Piq})_3$] с использованием промежуточного комплексного соединения $[\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{CN})_2]\text{BF}_4$.

Для синтеза конечного три-(1-фенилизохинолята) иридия смесь ацетонитрильного комплекса $[\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$ и 1-фенилизохинолина в этилцеллозольве нагревали в микроволновой установке в течение 15 часов при температуре 135,0 °С. После окончания реакции полученный осадок отфильтровывали и промывали на фильтре этанолом и диэтиловым эфиром. В виду низкой растворимости конечного соединения в органических

растворителях использование препаративной колоночной хроматографии для очистки синтезированного три-(1-фенилизохинолята) иридия (ФИХИ) оказалось невозможным. В результате были получены темно-красные кристаллы конечного продукта с выходом 66,2 % от теории.

Порошок и растворы синтезированного материала в хлористом метиле при облучении УФ-светом обладали люминесценцией в красной области спектра (рисунок 4.78).

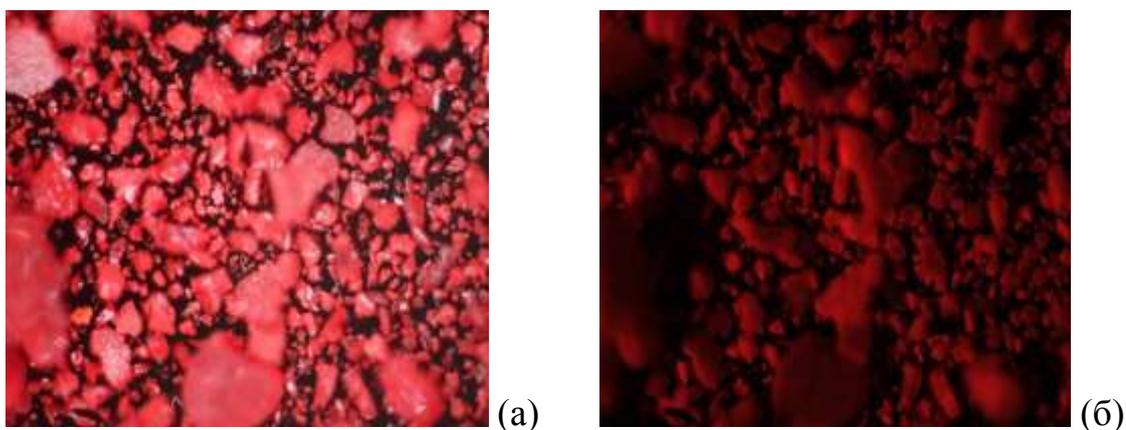


Рис.4.78. Микрофотографии (x50) порошка три-(1-фенилизохинолята) иридия в отраженном свете (а) и при УФ-освещении с длиной волны 365 нм (б).

Аналогичные результаты по синтезу ФИХИ были получены при использовании биядерных комплексов $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{Piq})_4]$, полученных с применением микроволнового инициирования и без него. Во всех случаях сохранялся высокий (99,0-100,0 %) выход промежуточного ацетонитрильного комплекса. При его превращении в конечный три-(1-фенилизохинолят) иридия (независимо от способа получения) были зарегистрированы стабильные результаты по технологическому выходу (55,0-59,2 %).

По данным ^1H -ЯМР-спектроскопии в CDCl_3 химические сдвиги составили (δ_{H} , м.д.): 6.85 (t, 3H), 6.92-7.03 (m, 6H), 7.10 (d, 3H), 7.34 (d, 3H), 7.59-7.67 (m, 6H), 7.69-7.75 (m, 3H), 8.19 (d, 3H), 8.92-9.02 (m, 3H), что свидетельствует о полном соответствии синтезированных образцов ФИХИ

литературным данным и результатам исследования контрольных коммерческих соединений (рисунок 4.79).

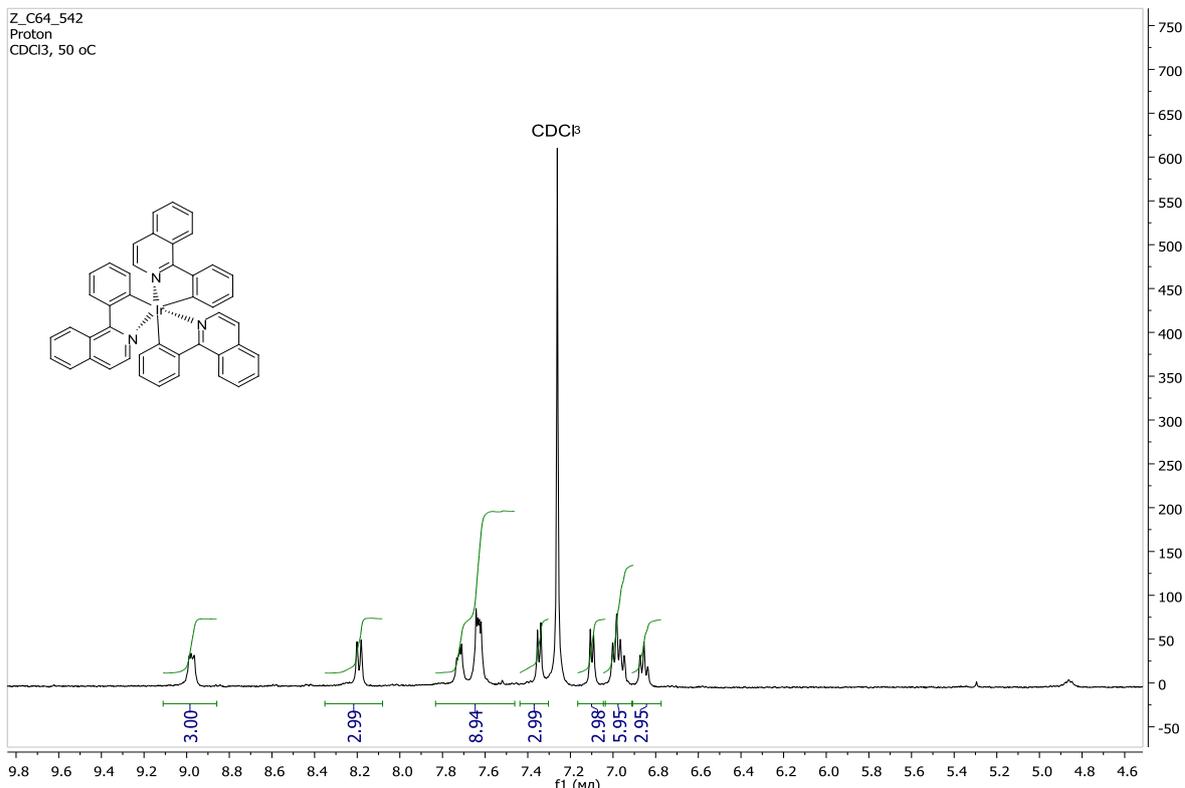


Рис. 4.79. Спектр ^1H -ЯМР (CDCl_3 , 400 MHz) для синтезированного образца три-(1-фенилизохинолята) иридия [ФИХИ или $\text{Ir}(\text{Phiq})_3$].

В отличие от три-(2-фенилпиридината) иридия в синтезе три-(1-фенилизохинолята) иридия применение микроволнового инициирования на первой стадии данной трехстадийной цепочки не дает существенных преимуществ перед стандартным синтезом. Однако на последней стадии использование микроволнового излучения дает положительный эффект (рисунок 4.80). Суммарный технологический выход по трем стадиям во всех случаях составил 44,0-45,0 %. Для получения высокочистого продукта синтезированный образец три-(1-фенилизохинолята) иридия помещали в загрузочную камеру лабораторного сублиматора (рисунок 4.81) и очищали методом сублимации при температуре 320-340 °C в глубоком динамическом вакууме (остаточное давление около 10^{-5} Па).

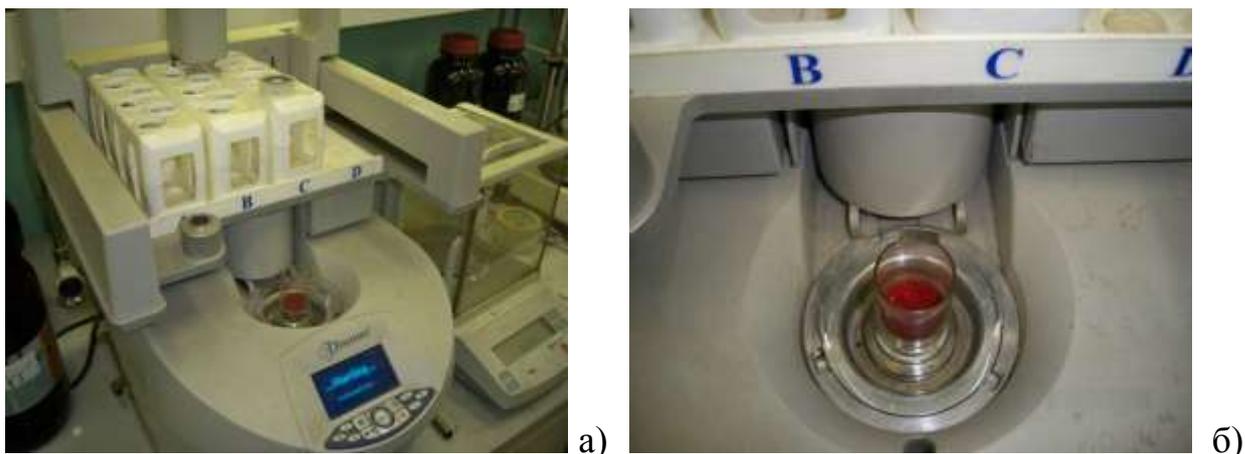


Рис. 4.80. Аппарат микроволнового инициирования химических реакций: общий вид (а); ампула-реактор с три-(1-фенилизохинолятом) иридия (б).



Рис 4.81. Внутренняя трубка сублиматора с очищенным порошком три-(1-фенилизохинолята) иридия (ФИХИ) под УФ-светом (длина волны 365 нм).

В результате получали чистый целевой продукт с выходом на стадии очистки 30,0 % от теории. Микрофотографии синтезированного целевого продукта показали интенсивную люминесценцию комплекса в красной области спектра при УФ-облучении (рисунок 4.82). Максимум люминесценции образца порошка три-(1-фенилизохинолята) иридия соответствовал длине волны $\lambda_{\max} = 669$ нм.

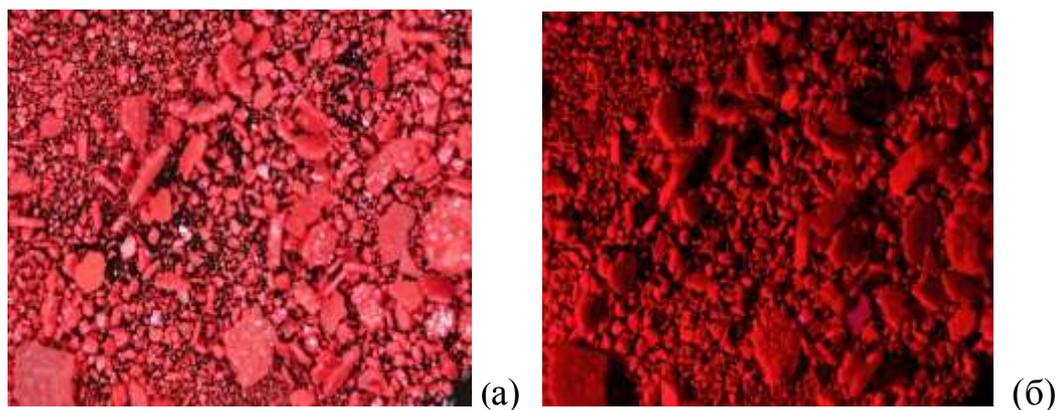


Рис. 4.82. Микрофотографии (x50) порошка сублимированного три-(1-фенилизохинолята) иридия в отраженном свете (а) и при УФ облучении (б).

При исследовании люминесценции растворов три-(1-фенилизохинолята) иридия в дихлорметане (хлористом метиле) максимум эмиссии (рисунок 4.83) сильно смещается в коротковолновую область ($\lambda_{\max} = 616$ нм). Рассчитанные по данным люминесцентной спектроскопии координаты цветности порошка ФИХИ составили (CIE: $x = 0,6904$; $y = 0,3062$).

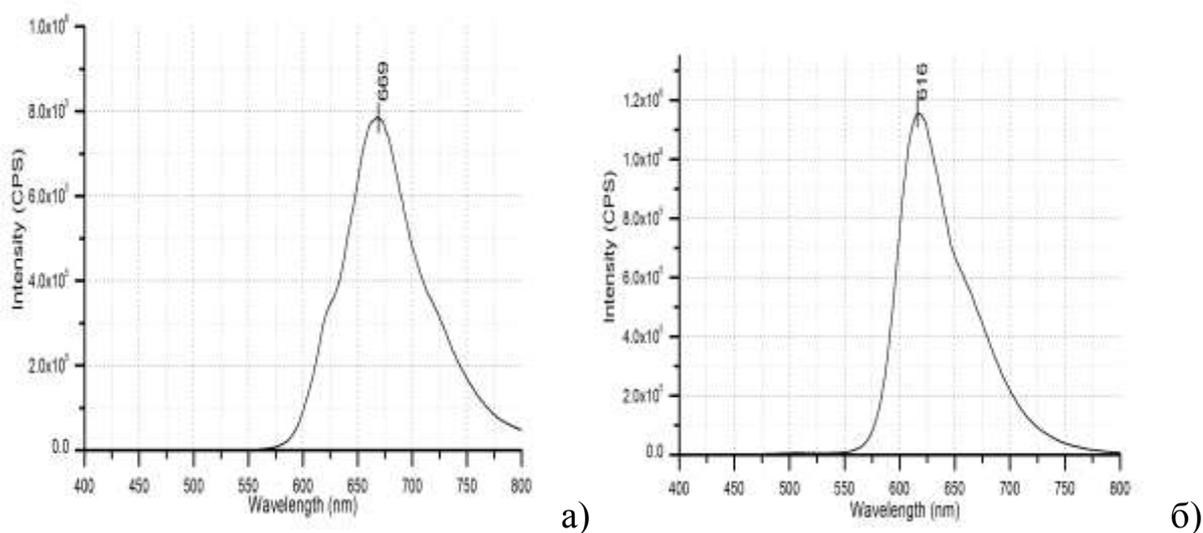


Рис. 4.83. Спектр фотолюминесценции порошка (а) и раствора (б) три-(1-фенилизохинолята) иридия (ФИХИ) в ТГФ.

Для подтверждения состава синтезированного образца порошка ФИХИ был проведен элементный термический анализ: вычислено С – 67,14

%; Н – 3,76 %; N – 5,22 %; получено С – 66,94 %; Н – 3,65 %; N – 5,30 %). Они свидетельствуют о соответствии состава синтезированного соединения предполагаемой структуре.

Полученный экспериментальный опыт по синтезу разнолигандных координационных соединений иридия был использован для получения другого электролюминесцентного материала красного цвета свечения ди-(2-фенилхинолино)-пенто-2,4-дионата иридия [ФХАИ или $\text{Ir}(\text{Phq})_2\text{acac}$]. Этот комплекс является разнолигандным и имеет состав $\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ir}$. Его синтез осуществляли по двухстадийной схеме (рисунок 4.84):

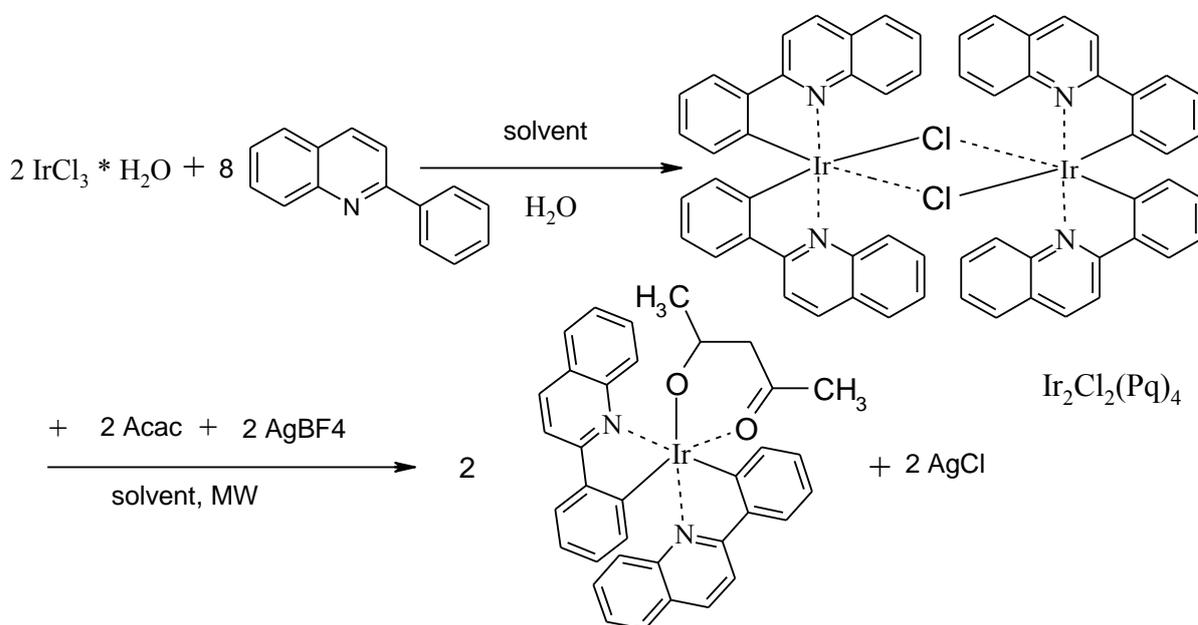


Рис. 4.84. Схема двухстадийного синтеза ди-(2-фенилхинолино)-пенто-2,4-дионата иридия (ФХАИ) с использованием тетрафторбората серебра (AgBF_4)

Реакцию осуществляли по методике аналогичной синтезу ФПИ. На первом этапе (рисунок 4.84) был получен соответствующий промежуточный димер $[\text{IrCl}_2(\text{Phq})_4]$ с выходом 61,7 % от теории. Затем синтезированный интермедиат вводили в реакцию с пентан-2,4-дионом (ацетилацетоном) в присутствии тетрафторбората серебра (AgBF_4). Реакцию проводили в этилцеллозольве при температуре $135,0\text{ }^\circ\text{C}$ с использованием микроволнового инициирования. Через 3 часа из реакционной массы был

выделен технический продукт с выходом 54,2 % от теории, который очищали методом препаративной колоночной хроматографии. Для финишной очистки полученный ди-(2-фенилхинолино)-пенто-2,4-дионата иридия (ФХАИ) сублимировали в глубоком вакууме. Выход конечного соединения на стадии сублимационной очистки составил 26,5 %.

По данным масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) и оптической люминесцентной микроскопии (OLM) содержание основного вещества в синтезированном материале составило 99,9911 % масс. и 99,9845 % масс. соответственно. При облучении УФ-светом порошок очищенного целевого продукта проявил люминесценцию в красной области спектра (рисунок 4.85).

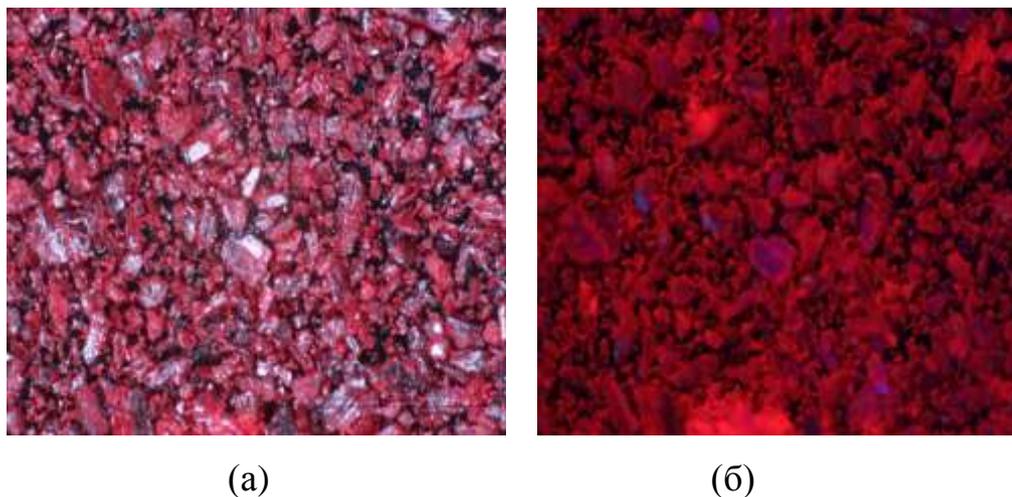


Рис.4.85. Микрофотографии (x50) порошка ди-(2-фенилхинолино)-пенто-2,4-дионата иридия в отраженном свете (а) и при УФ-облучении с длиной волны 365 нм (б).

Спектр фотолюминесценции имеет максимум эмиссии при 639,0 нм. Рассчитанные по данным люминесцентной спектроскопии (LS) координаты цветности порошка ди-(2-фенилхинолино)-пенто-2,4-дионата иридия [Ir(Phq)₂acac] составили (CIE: x = 0,6831; y = 0,3102).

Для подтверждения строения синтезированного координационного соединения были зарегистрированы LCMS- и ¹H-ЯМР-спектры в

дейтерированном хлороформе. Полученные результаты полностью соответствуют литературным данным и подтверждают строение синтезированного образца ди-(2-фенилхинолино)-пенто-2,4-дионата иридия. Соответствие расчетных и экспериментальных значений содержания основных химических элементов в материале было проверено с помощью элементного термического анализа. В результате было рассчитано: С – 60,07 %; Н – 3,90 %; N – 4,00 %; получено: С – 60,01 %; Н – 3,89 %; N – 4,05 %. Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных величин подтверждает данные масс-спектрометрии и ¹H-ЯМР-спектроскопии.

Дифрактометрия порошков синтезированного люминофора показала, что в их составе присутствуют монокристаллы пригодные для рентгено-структурного анализа (РСА). В ходе проведенных экспериментов была определена пространственная структура исследуемого соединения (рисунок 4.86 и таблица 4.16), которая полностью соответствовала предполагаемой.

Таблица 4.16.

Параметры кристаллической решетки ди-(2-фенилхинолино)-пенто-2,4-дионата иридия (ФХАИ) по данным РСА.

№ п/п	Параметр	Значение
1	Химическая формула	C ₃₅ H ₂₇ Ir N ₂ O ₂
2	Молекулярный вес	699,81
3	Сингония	Триклинная
4	Пространственная группа	P $\bar{1}$
5	Параметры ячейки: a (Å); b (Å); c (Å) α (°); β (°); γ (°)	13,075 (3); 13,797 (10); 27,306 (13) 81,02 (6); 85,31 (2); 88,06 (4)
6	V	4848,0(4)
7	Z	6

В результате проведенных исследований было объективно

подтверждено получение ди-(2-фенилхинолино)-пенто-2,4-дионата иридия с показателями чистоты, удовлетворяющими требования производства органических электролюминесцентных материалов и устройств на их основе.

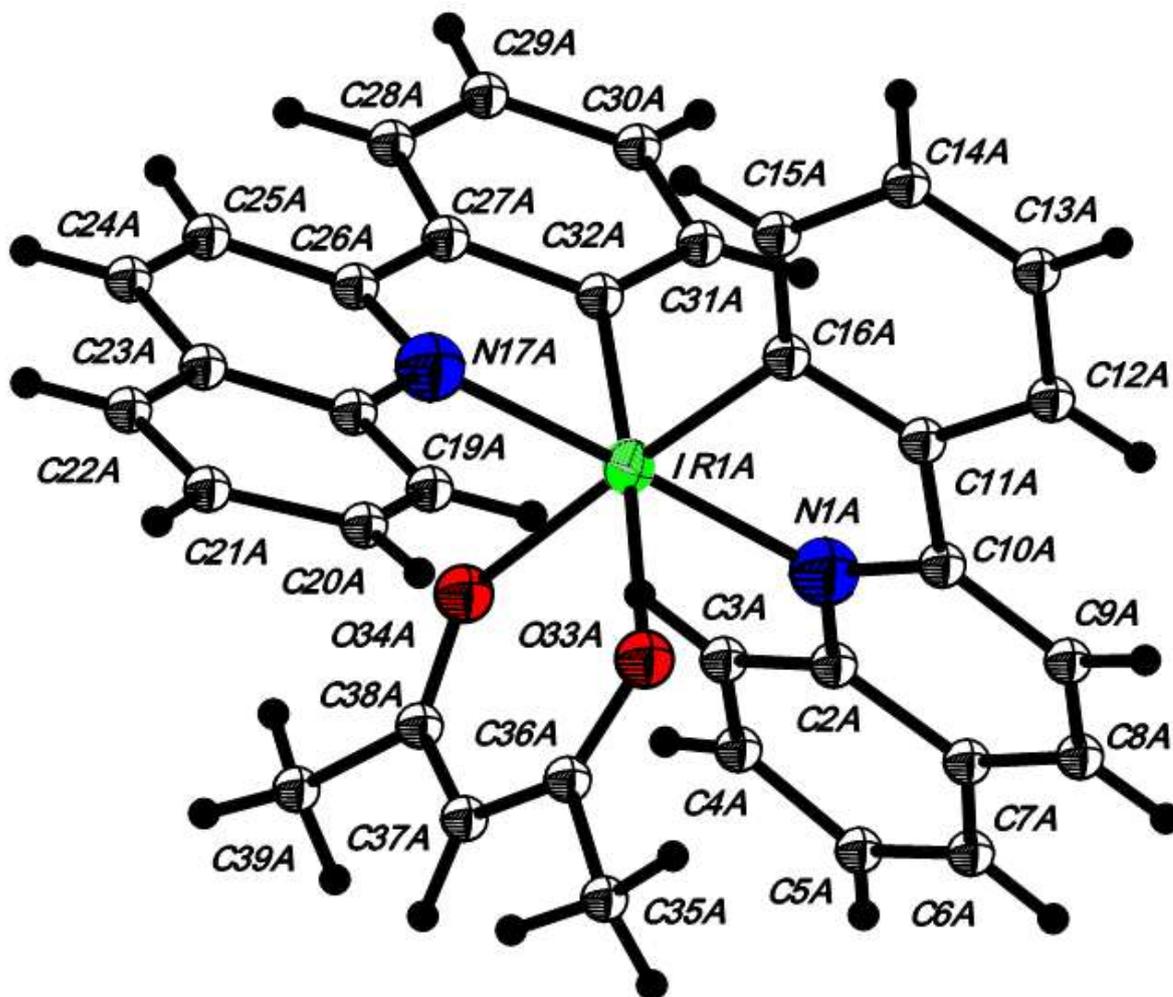


Рис.4.86. Структурная формула молекулы синтезированного ди-(2-фенилхинолино)-пенто-2,4-дионата иридия (ФХАИ) по данным РСА.

Полученные результаты РСА зарегистрированы в международной базе данных (Кембридж) под номером № CCDC 1481304.

Таким образом, в ходе проведенных исследований была разработана технология синтеза координационных соединений иридия красного, зеленого и синего цветов свечения, пригодных для дальнейшего использования в процессе формирования эмиссионных слоев в ОСИД-структурах. Для

проверки возможности применения разработанной технологии и синтезированных материалов в промышленном производстве ОСИД-устройств необходимо было провести масштабирование технологического процесса и тестирование изготовленных опытных образцов светоизлучающих структур.

4.3 Изготовление опытной партии ОЭЛМ красного, синего и зеленого цветов свечения на основе координационных соединений иридия

На основании полученных экспериментальных данных по синтезу органических электролюминесцентных материалов (ОЭЛМ) на базе РМ и РЗМ, используемых для формирования эмиссионных слоев различных цветов свечения, был разработан комплект конструкторской (КД) и технологической (ТД) документации с литерой «О1» для организации технологического участка и опытного производства на территории АО «ЦНИИ «Циклон» г.Москва (рисунок 4.87).



а)



б)

Рис.4.87. Фотографии технологического участка (а) и оборудования опытного лабораторного производства эмиссионных материалов на основе РМ и РЗМ в АО «ЦНИИ «Циклон» г. Москва.

Согласно документации были выпущены экспериментальная и опытная

партии эмиссионных материалов синего, зеленого и красного цветов свечения, необходимых для изготовления электролюминесцентных слоев полноцветного ОСИД-устройства. Зарегистрированные показатели качества образцов синтезированных материалов приведены в таблице 4.17.

Таблица 4.17.

Результаты изготовления опытной партии органических электролюминесцентных материалов синего, зеленого и красного цветов свечения на основе координационных соединений иридия.

№ п/п	Наименование материала, его маркировка и количество	Цвет свечения	Чистота материала по неорганическим примесям, % вес.	Чистота материала по органическим примесям, % вес.
1	1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетонат) европия; [ФТАЕ]; 150,0 г	красный	99,9902	99,9902
			99,9911	99,9905
			99,9912	99,9907
2	три-(2-фенилпиридинат) иридия; [ФПИ]; 10,0 г	зеленый	99,9943	99,9923
			99,9935	99,9921
			99,9938	99,9934
3	три-(1-фенилизохинолят) иридия; [ФИХИ]; 10,0 г	красный	99,9955	99,9937
			99,9947	99,9935
			99,9944	99,9932
4	ди-(3,5-дифтор-2-(2-пиридил)фенил)-(2-пиридилкарбоксилат) иридия; [ДФПИ]; 10,0 г	синий	99,9934	99,9923
			99,9922	99,9925
			99,9925	99,9921
5	ди-(2-фенилхинолято) ацетилацетонат иридия; [ФХАИ]; 10 г	красный	99,9955	99,9937
			99,9947	99,9935
			99,9944	99,9932
6	8-оксихинолят лития [ОХЛ] 150 г	синий	99,9955	99,9937
			99,9947	99,9935
			99,9944	99,9932

Анализ на содержание неорганических и органических примесей проводили с помощью разработанных методик. В состав опытной партии кроме соединений европия и иридия вошел комплекс еще одного редкого металла 8-оксихинолят лития (ОХЛ), являющийся эмиссионным материалом синего цвета свечения. В качестве метода очистки на финишной стадии для всех координационных соединений иридия и лития была использована сублимация в глубоком вакууме. Комплексы европия очищали двойной перекристаллизацией из смеси этанола с этилацетатом с последующей термообработкой. В результате тестирования все образцы опытной партии показали высокое содержание основного вещества, удовлетворяющее требованиям ОСИД-технологии.

Все синтезированные образцы были упакованы в стеклянные пузырьки из темного стекла с герметичными крышками, снабженными силиконовыми септами. В каждом пузырьке находится по 0,5 г люминесцентного материала под атмосферой аргона (рисунок 4.88).



Рис. 4.88. Комплект электролюминесцентных материалов из опытной партии координационных соединений на основе соединений РМ и РЗМ.

На основании проведенных исследований и результатов выпуска опытной партии люминофоров была проведена корректировка технологической документация (ТД) с внесением соответствующих изменений в технологические карты, ведомости оборудования, материалов и оснастки.

Из четырех синтезированных иридиевых эмиссионных материалов методом вакуумного термического испарения (напыления) на промышленной линии производства органических микродисплеев (ОАО «ЦНИИ «Циклон» г.Москва) были изготовленные и испытаны тестовые ОСИД-структуры (тест-купоны).

Таблица 4.18.

Электролюминесцентные характеристики тестовых образцов ОСИД, изготовленных из опытной партии материала ФИХИ.

№ тестового образца	Наименование параметра, ед. изм.	Условное обозначение параметра	Норма параметра по ТУ	Результаты измерения	Решение по результатам
569-14	Яркость ОСИД, кд/м ²	L _{v6}	не менее 1500	1684,3	Соответствует
569-37				1654,2	Соответствует
569-65				1627,1	Соответствует
569-94				1667,8	Соответствует
569-14	Координаты цветности ОСИД по CIE	x;y	x=0,63±0,07 y=0,33±0,07	x=0,65 y=0,34	Соответствует
569-37				x=0,66 y=0,34	Соответствует
569-65				x=0,65 y=0,35	Соответствует
569-94				x=0,65 y=0,35	Соответствует

Таблица 4.19.

Электролюминесцентные характеристики тестовых образцов ОСИД, изготовленных из опытной партии материала ФХАИ.

№ тестового образца	Наименование параметра, ед. изм.	Условное обозначение параметра	Норма параметра по ТУ	Результаты измерения	Решение по результатам
568-12	Яркость ОСИД, кд/м ²	L _{v6}	не менее 1500	1661,0	Соответствует
568-35				1658,3	Соответствует
568-62				1667,2	Соответствует
568-92				1667,0	Соответствует
568-12	Координаты цветности ОСИД по CIE	x;y	x=0,63±0,07 y=0,33±0,07	x=0,64 y=0,34	Соответствует
568-35				x=0,65 y=0,34	Соответствует
568-62				x=0,65 y=0,34	Соответствует
568-92				x=0,65 y=0,34	Соответствует

Таблица 4.19.

Электролюминесцентные характеристики тестовых образцов ОСИД, изготовленных из опытной партии материала ДФПИ.

№ тестового образца	Наименование параметра, ед. изм.	Условное обозначение параметра	Норма параметра по ТУ	Результаты измерения	Решение по результатам
571-17	Яркость ОСИД, кд/м ²	L _{v6}	не менее 1000	1274,2	Соответствует
571-33				1197,2	Соответствует
571-59				1241,3	Соответствует

571-86				1256,1	Соответствует
571-17	Координаты цветности ОСИД по СИЕ	x;y	x=0,17±0,07 y=0,12±0,07	x=0,14	Соответствует
				y=0,15	
571-33				x=0,13	Соответствует
				y=0,15	
571-59				x=0,13	Соответствует
				y=0,16	
571-59	x=0,14	Соответствует			
	x=0,14		вует		

Таблица 4.20.

Электролюминесцентные характеристики тестовых образцов ОСИД, изготовленных из опытной партии материала ФПИ.

№ тестового образца	Наименование параметра, ед. изм.	Условное обозначение параметра	Норма параметра по ТУ	Результаты измерения	Решение по результатам
570-2В	Яркость ОСИД, кд/м ²	L _{v6}	не менее 1500	1784,7	Соответствует
570-4А				1651,7	Соответствует
570-63				1625,1	Соответствует
570-97				1704,6	Соответствует
570-2В	Координаты цветности ОСИД по СИЕ	x;y	x=0,25±0,07 y=0,65±0,07	x=0,31	Соответствует
				y=0,66	
570-4А				x=0,30	Соответствует
				y=0,66	
570-63				x=0,31	Соответствует
				y=0,65	
570-97	x=0,30	Соответствует			
	y=0,66		вует		

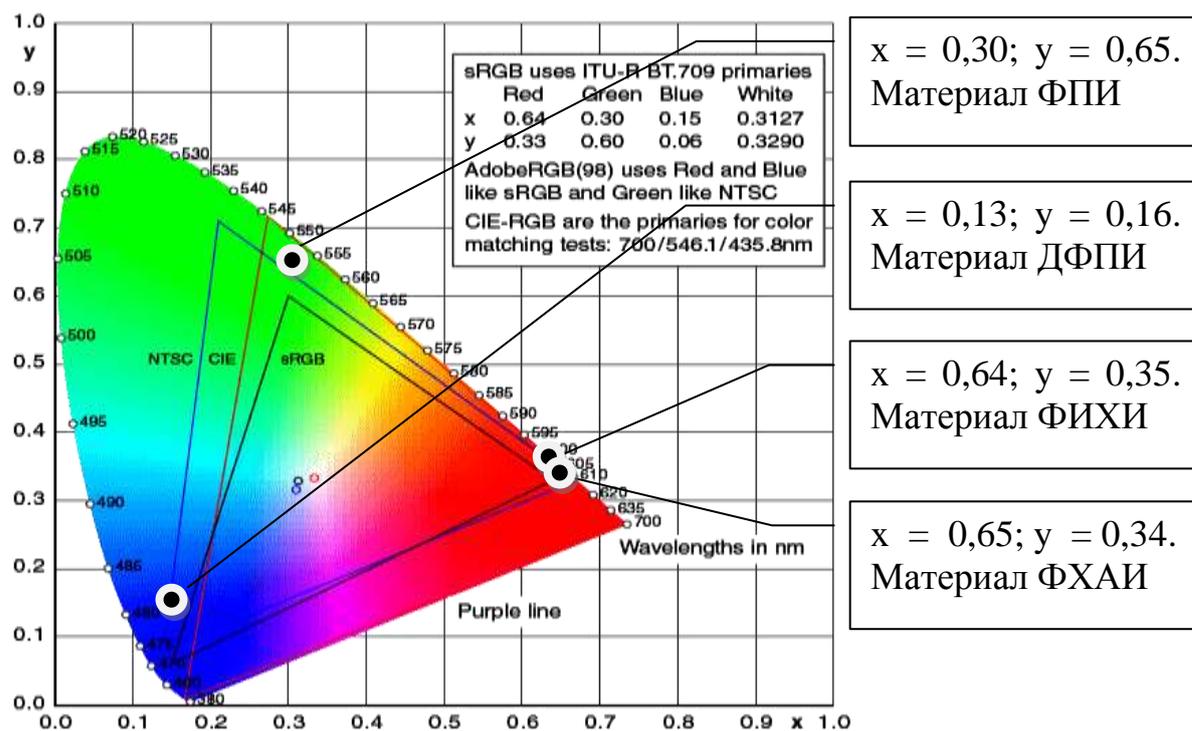


Рис. 4.89. Координаты цветности электролюминесценции тестовых ОСИД-структур (тест-купоны), изготовленных из опытной партии иридиевых эмиссионных материалов (АО «ЦНИИ «Циклон» г.Москва).

Вычисленные координаты цветности для электролюминесценции тестовых ОСИД-структур на основе иридиевых и европиевых люминофоров представлены на рисунке 4.89.

Проведенные испытания показали полное соответствие синтезированных электролюминесцентных материалов требованиям производства органических микродисплеев (таблицы 4.18; 4.19 и 4.20).

4.4 Выводы по четвертому разделу

1. Исследованы условия синтеза и разработана технология получения координационных соединений европия и самария с ароматическими β-дикетонами и производными 1,10-фенантролина для использования в ОСИД-технологии. Проведены технологические расчеты, разработана конструкторская и технологическая документация (КД и ТД) и создана

опытная установка синтеза органических электролюминесцентных материалов на базе РЗМ в АО «ВНИИХТ» г. Москва.

2. Проведено изготовление экспериментальной и опытной партий 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия (БФАЕ) и 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ).

3. Исследована динамика распределения примесей в целевых продуктах на отдельных стадиях технологического процесса и проведена оптимизация стадий технологического процесса.

4. Разработан метод очистки координационных соединений европия двойной перекристаллизацией из смеси этилового спирта и этилацетата, позволивший в 4,5 раза увеличить выход кондиционной продукции. Изучено влияние термической обработки европиевых люминофоров на состав и содержание примесей в конечном продукте. Введение термической обработки в вакууме в технологический процесс позволило существенно улучшить показатели качества очистки целевого продукта.

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

6. Проведены испытания качественных показателей материалов из опытной партии, которые показали высокое качество синтезированных продуктов (содержание неорганических и органических примесей не более 0,05 % масс.).

7. Исследованы поверхностные свойства порошков полученных координационных соединений, определены параметры удельной поверхности

и распределения пор по размерам. Обнаружено аномальное поведение порошков 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (ТТАЕ), которые проявили эффект удерживания азота в момент его десорбции с поверхности образца.

8. Изучены условия синтеза координационных соединений иридия с органическими лигандами для дальнейшего их использования в ОСИД-технологии. Показано влияние микроволнового инициирования на скорость реакции отдельных стадий процесса. Отмечен экстремальный характер воздействия микроволнового излучения на выход промежуточного и конечного продуктов реакции. Выявлена зависимость влияния структурных факторов лиганда на условия синтеза соответствующих координационных соединений иридия.

9. Установлены закономерности образования *mer*- и *fac*-изомеров три-(2-фенилпиридината) иридия при использовании безводного хлорида иридия и его моногидрата в условиях микроволнового инициирования без выделения промежуточного продукта.

10. По результатам исследований была разработана конструкторская и технологическая документация (КД и ТД) с литерой «О1» для получения эмиссионных соединений на основе органических координационных соединений иридия. В ОАО «ЦНИИ «Циклон» создан технологический участок и осуществлен выпуск экспериментальной, опытной и опытно-промышленной партий органических эмиссионных материалов на основе иридия.

11. Из синтезированных материалов изготовлены тестовые ОСИД-структуры и изучены их светотехнические характеристики. Показана возможность практического использования полученных координационных соединений европия, самария и иридия для изготовления светоизлучающих слоев в тестовых образцах органических микродисплеев МДО 01 и МДО 10.

5 СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ В ОСИД-ТЕХНОЛОГИИ

5.1 Синтез и свойства органических электролюминесцентных материалов для флуоресцентных ОСИД-структур

В ходе решения задач по развитию отечественной органической электроники в АО «ЦНИИ»Циклон» г. Москва была разработана концепция создания ОСИД белого цвета свечения с использованием органических электролюминофоров. Современные органические светоизлучающие диоды (ОСИД) и изделия на их основе являются достаточно сложными многокомпонентными структурами, в которых каждый из формируемых слоев имеет определенное функциональное назначение [1-7]. При этом кроме эмиссионных слоев, обеспечивающих возникновение светового излучения в определенном спектральном диапазоне под действием электрического тока, используются вспомогательные слои, главной задачей которых является увеличение эффективности работы всей светоизлучающей структуры [3-15].

В результате проведенных исследований Н.Н.Усовым с сотрудниками (АО «ЦНИИ «Циклон» г. Москва) была предложена блок-схема построения полноцветной флуоресцентной ОСИД-структуры для микродисплейной техники (рис.5.1). Эта структура состоит из 10 тонкопленочных слоев основного и вспомогательного назначения. Среди них четыре изготавливаются из неорганических материалов (ITO, электронный инжекционный слой, Mg:Al-катод и слой Al_2O_3) и шесть слоев формируются из органических материалов (дырочноинжекционный слой, дырочнотранспортный слой, люминесцентный слой красного свечения, матричный слой, люминесцентный слой сине-зеленого свечения, электротранспортный слой). Безусловно, указанные толщины слоев и их функциональное назначение являются базовыми и оптимизировались при

отработке технологии изготовления ОСИД-устройств. Разработанная блок-схема подразумевала наличие комплекта органических электролюминесцентных материалов для изготовления описанной структуры.

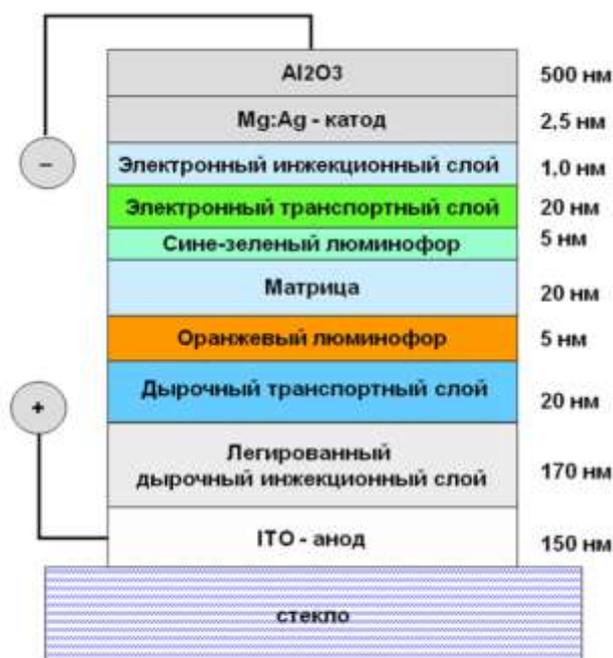


Рис. 5.1. Блок-схема строения ОСИД-структуры белого цвета свечения.

Выбор необходимых материалов является важной технологической задачей, т.к. для эффективной работы ОСИД все тонкопленочные слои должны быть хорошо согласованы [1-15], иметь определенное строение и свойства. Поэтому для решения задачи обеспечения производства флуоресцентных светоизлучающих устройств эмиссионными и вспомогательными материалами были проведены исследования по разработке технологии синтеза основных органических компонентов, входящих в состав предложенной ОСИД-структуры. Согласно исходным данным в состав комплекта должны были войти органические материалы для формирования дырочнотранспортного, матричного и эмиссионных слоев красного и сине-зеленого цветов свечения [243-321].

Ароматические производные бензидина широко используются в ОСИД-технологии для формирования дырочнотранспортных слоев, без которых успешная работа современных устройств органической электроники была бы невозможна. Анализ литературных данных показал, что наибольшее распространение получили WOLED-структуры с дырочно-транспортным слоем на основе двух соединений этого класса: N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина и N,N'-ди-(3-метилфенил)-N,N'-дифенилбензидина (рис.5.2). Среди них из-за более высокой температуры стеклования и плавления наиболее перспективным (с практической точки зрения) является N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидин (ДНФБ или NPВ).

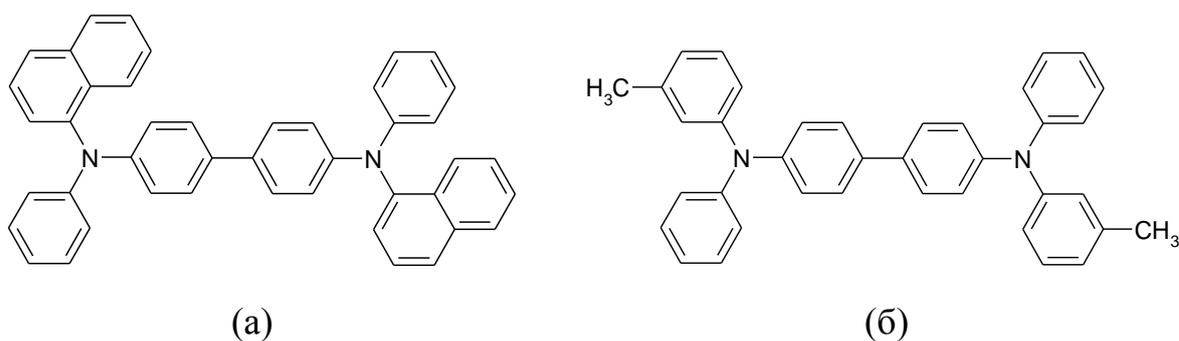


Рис. 5.2. Структурные формулы N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина (а) и N,N'-ди-(3-метилфенил)-N,N'-дифенилбензидина (б).

Синтез этих веществ может быть осуществлен различными способами [199-202]. Однако наиболее доступным являются методы, основанные на использовании в качестве исходного реагента дифенила (бифенила) или бензидина. В любом случае синтез целевого соединения представляет собою многостадийный процесс, на первом этапе которого необходимо синтезировать соответствующие йод- или бромсодержащие полупродукты. После чего нужно провести реакцию их замещения на аминный фрагмент требуемого состава. В качестве соответствующего диариламина используется готовый коммерческий материал. В случае его отсутствия при

промышленном производстве дополнительной задачей может стать синтез соответствующего амина из анилина и бромпроизводного нафталина или толуола.

Задача разработки технологии N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина осложнялась тем, что в настоящее время на территории Российской Федерации подобные технологии не разрабатывались и предприятия по изготовлению материалов соответствующего назначения отсутствуют, а все потребности отечественных производителей удовлетворяются за счет импорта.

Например, N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидин (C₄₄H₃₂N₂) может быть получен из 1-бромнафталина и N,N'-дифенилбензидина в присутствии 1,3-бис-(2,6-диизопропилфенил)имидазолиний хлорида и ацетата палладия в качестве катализаторов реакции (рисунок 5.3).

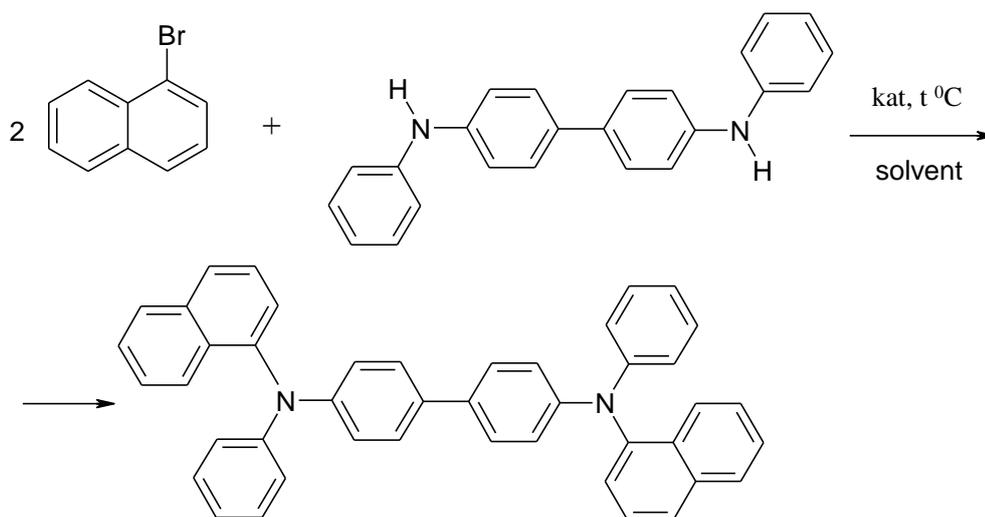


Рис. 5.3. Схема синтеза N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина из N,N'-дифенилбензидина и 1-бромнафталина.

Для этого реакционную массу, содержащую расчетные количества трет.-бутилата натрия, N,N'-дифенилбензидина, толуола; 1,3-бис-(2,6-диизопропилфенил)имидазолиний хлорида; ацетата палладия (II) и 1-

бромнафталина нагревали в атмосфере аргона при температуре кипения толуола 110 °С в течение 14 часов. Из полученного раствора по разработанной методике выделяли технический N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидин (ДНФБ), который очищали методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле. Очищенный порошок N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина сушили, взвешивали и анализировали. Выход целевого продукта составил 72,0 % от теоретического. Температура плавления 275,0-276,0 °С.

Более доступным способом получения N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина является реакция дийодбифенила (рисунок 5.4) с N-(1-нафтил)-N-фениламином в присутствии медного катализатора по Ульману [156].

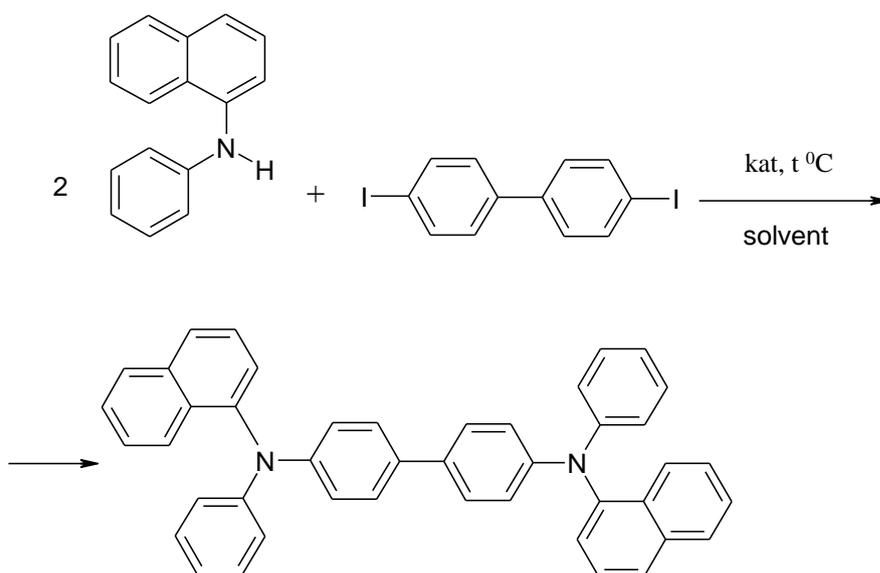


Рис.5.4. Схема синтеза N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина (ДНФБ) из 4,4'-дийодбифенила и N-(1-нафтил)-N-фениламина.

Синтез N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина проводили по усовершенствованной методике с использованием в качестве растворителя диэтиленгликоля. Для этого расчетные количества 4,4'-дийодбифенила, N-

(1-нафтил)-N-фениламина, диэтиленгликоля и безводного карбоната калия нагревали в атмосфере аргона до температуры 200 °С. Затем в течение 1 часа, в несколько приемов к реакционной массе добавляли предварительно активированный медный катализатор [227-228]. Содержимое колбы перемешивали в течение 12 часов при температуре 200 °С. Полученный продукт выделяли при помощи экстракции хлористым метиленом. Дальнейшую очистку синтезированного материала проводили методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле, а затем сублимацией в вакууме. В результате выход целевого продукта составил 63,2 % от теоретического, а измеренная температура плавления синтезированного материала 274,0-275,0 °С соответствовала литературным значениям (274,0-275,0 °С) [20-22].

Попытки синтезировать ДНФБ по аналогичной схеме (рисунок 5.5) из дибромбифенила и N-(1-нафтил)-N-фениламина в присутствии ацетата палладия и фосфинового катализатора (BINAP) оказались неудачными. Реакцию проводили в толуоле при температуре 110 °С в среде аргона.

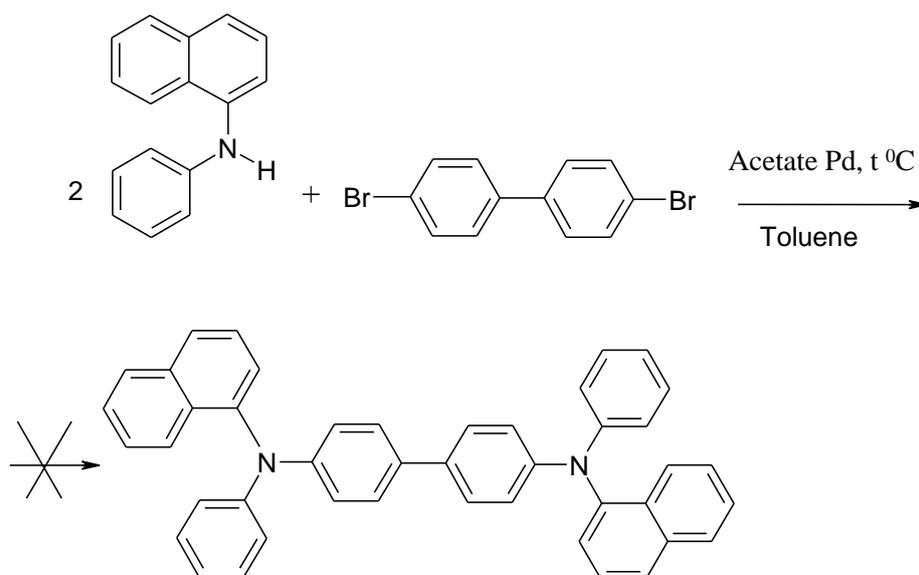


Рис.5.5. Схема синтеза N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензида (ДНФБ) с использованием ацетата палладия в качестве катализатора.

По данным анализа ТСХ в реакционной массе за 12 часов синтеза было обнаружено наличие лишь следов целевого продукта.

Все синтезированные по двум рассмотренным вариантам образцы N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензида были проанализированы методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), оптической люминесцентной микроскопии (OLM), ТСХ (элюент гексан:этилацетат = 7:1; проявление в УФ-свете), люминесцентной спектроскопии (LS), ¹H-ЯМР-спектрометрии и элементного термического анализа. По результатам анализов можно утверждать, что во всех рассмотренных случаях были получены образцы N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензида с содержанием основного вещества не менее 99,95 % масс.

При возбуждении УФ-светом кристаллы синтезированного N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензида проявляли люминесценцию в синей области спектра (рисунок 5.6).

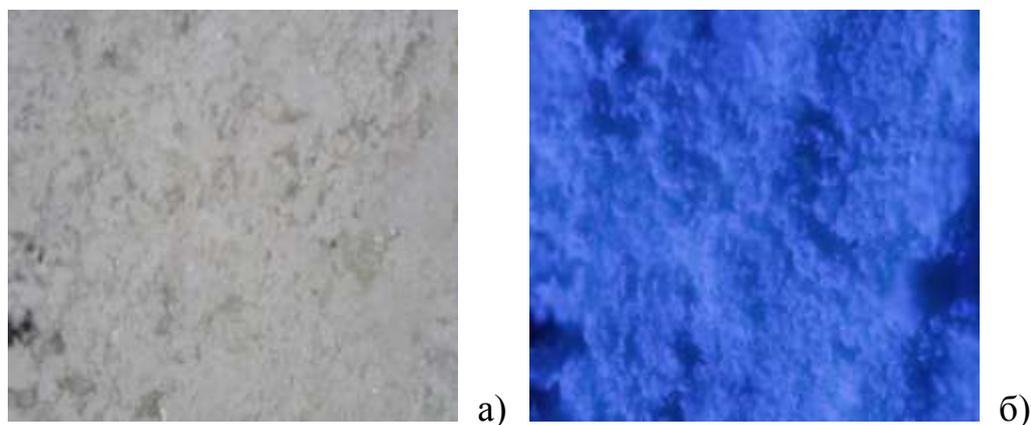


Рис. 5.6. Микрофотографии (x20) порошка N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензида (ДНФБ) в отраженном свете (а) и при УФ-освещении с длиной волны 365 нм (б).

Исследование спектров люминесценции порошка ДНФБ показало (рисунок

5.7а), что эмиссионная полоса имеет максимум при 448 нм (лит. $\lambda_{\max} = 450$ нм). В растворе тетрагидрофурана полоса люминесценции вещества несколько смещается (рис.5.7б) в коротковолновую область $\lambda_{\max} = 441$ нм за счет сольватационных эффектов органического растворителя. Рассчитанные координаты цветности составили для порошка (CIE: $x=0,1425$; $y=0,08835$) и (CIE: $x=0,1413$; $y=0,0966$) для раствора N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина в ТГФ соответственно. В обоих случаях полученные значения соответствуют синей области спектра.

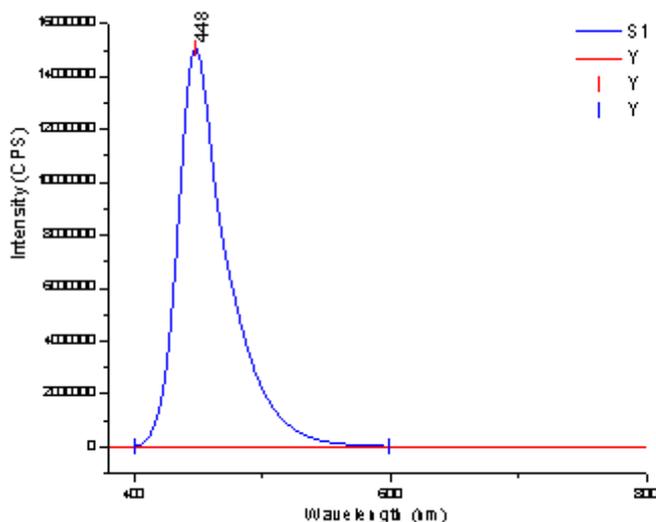


Рис.5.7. Спектр фотолюминесценции порошка N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина.

Элементный термический анализ порошка N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина показал хорошую воспроизводимость результатов параллельных измерений и соответствие экспериментальных и расчетных данных: эксперимент C=89,86 %; 89,82 %; % H=5,37 %; 5,39%; % N=4,79 %; 4,81 %; расчет: % C=89,75 %; % H=5,49 %; % N=4,76 %.

Зарегистрированные спектры ^1H -ЯМР синтезированных образцов N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина (рисунок 5.8) в CDCl_3 даже без

проведения дополнительной сублимационной очистки полностью соответствовали литературным данным [202].

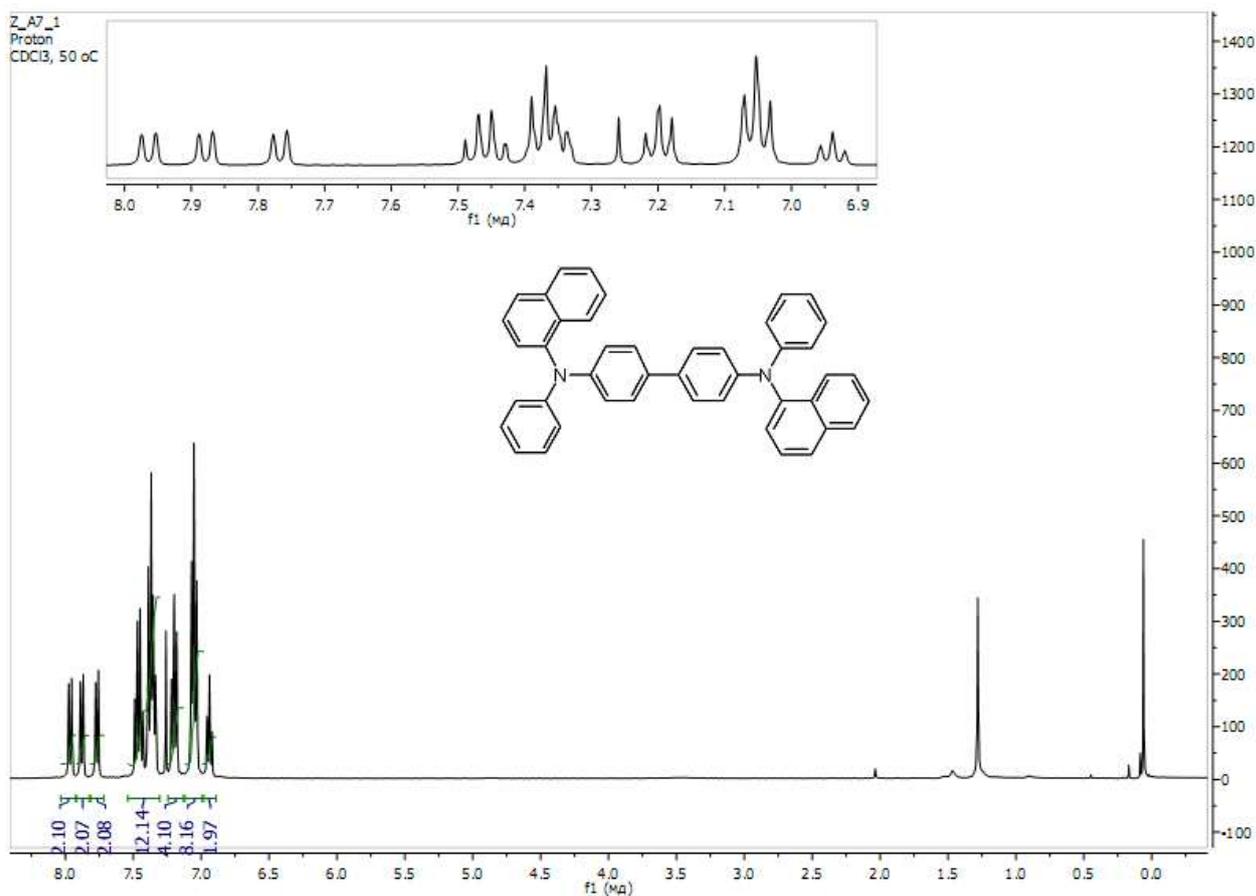


Рис. 5.8. Спектр ¹H-ЯМР раствора N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензида в CDCl₃.

На рисунке 5.9 приведены данные жидкостной хромато-масс-спектрометрии (LCMS) раствора N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензида в ТГФ. Определенное в ходе анализа значение молекулярного иона 589,2 у.е. полностью соответствует расчетному значению протонированной формы исследуемого замещенного бензида ($M=588,2$ и $M+1=589,2$).

Следует отметить, что, несмотря на существенные различия в условиях и конечных показателях синтеза, оба представленных варианта являются равноценными. Во втором способе более низкие показатели выхода целевого

продукта объясняются использованием метода сублимационной очистки на конечной стадии процесса. Однако они компенсируются за счет использования доступного отечественного сырья и катализатора.

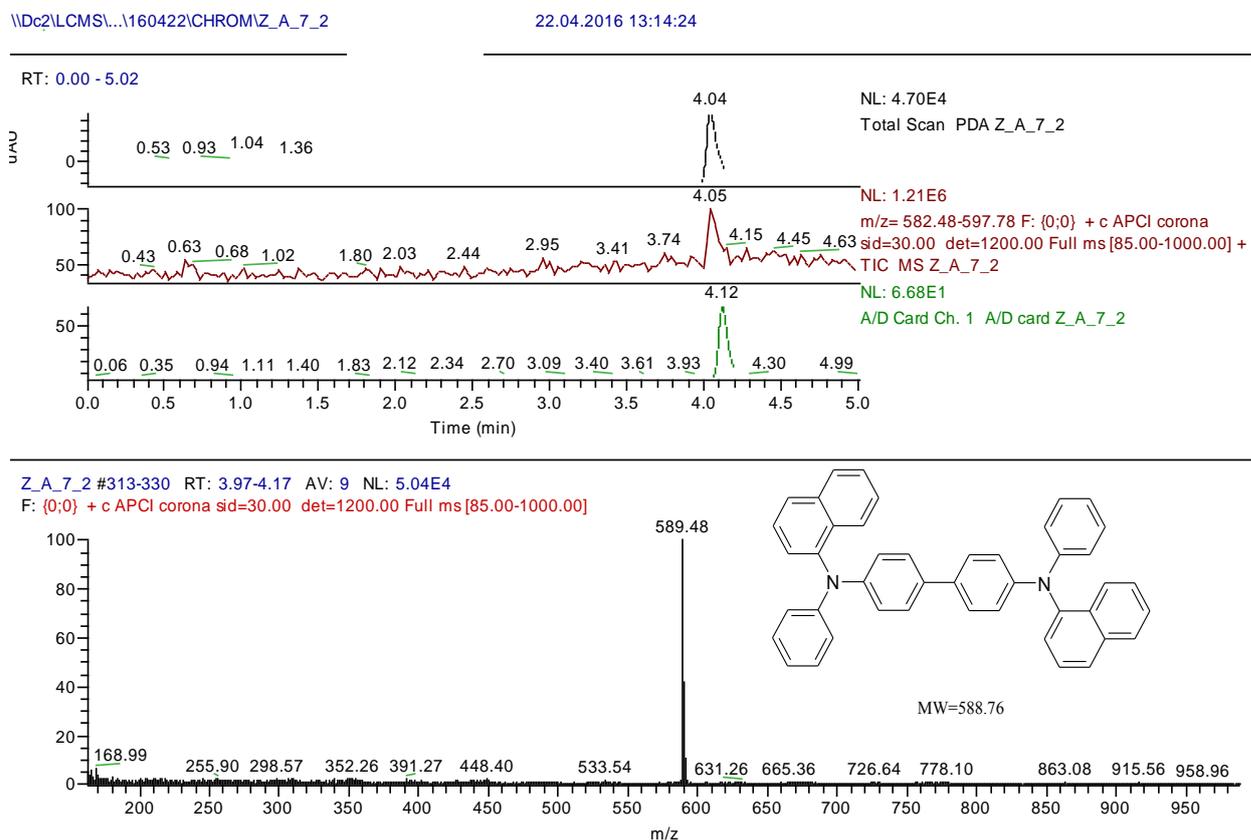


Рис.5.9. Результаты хромото-масс-спектрометрии (LCMS) раствора N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина в ТГФ.

Полученные после препаративной колоночной хроматографии результаты содержания основного вещества в конечном продукте по первому варианту синтеза свидетельствует о возможности использования синтезированного продукта в ОСИД-производстве без дополнительной очистки. Более качественный материал может быть получен при использовании после хроматографии сублимационной очистки. Эта операция

позволяет гарантированно получать материал с содержанием выше 99,98 % масс. Однако проведенные эксперименты показали, что использование этого метода существенно снижает общие технологические показатели процесса, т.к. выход целевого продукта при вакуумной сублимации для этих соединений не превышает 70,0 %.

Для получения N,N' -ди-(3-метилфенил)- N,N' -дифенилбензидина ($C_{38}H_{32}N_2$) был использован разработанный для N,N' -ди-(1-нафтил)- N,N' -дифенилбензидина вариант синтеза из 4,4'-дидиобифенила и N -(3-метилфенил)- N -фениламина (рисунок 5.10).

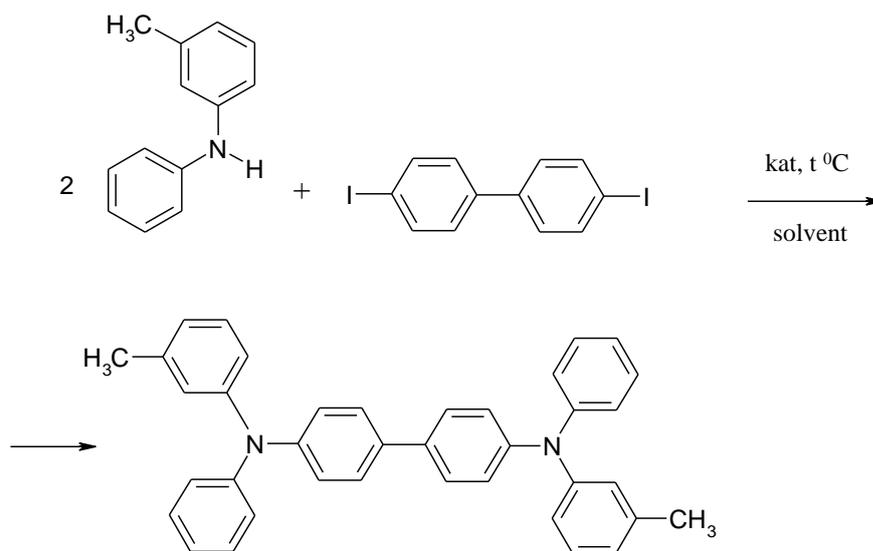
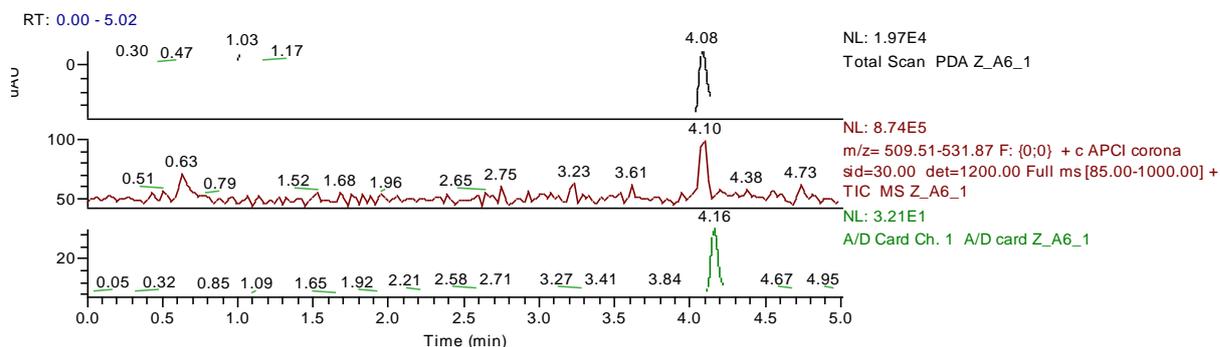


Рис. 5.10. Схема синтеза N,N' -ди-(3-метилфенил)- N,N' -дифенилбензидина (ТФБ) из 4,4'-дидиобифенила и N -(3-метилфенил)- N -фениламина.

В результате N,N' -ди-(3-метилфенил)- N,N' -дифенилбензидин (ТФБ) был получен с более высоким, чем в случае N,N' -ди-(1-нафтил)- N,N' -дифенилбензидина, выходом 71,2 %. Порошок этого люминофора при УФ-освещении проявил эмиссионные свойства в синей области спектра с максимумом люминесценции при $\lambda_{\max} = 441$ нм (рисунок 5.11).



Z_A6_1 #314-329 RT: 4.00-4.17 AV: 8 NL: 3.80E4
 F: {0;0} + c APCI corona sid=30.00 det=1200.00 Full ms [85.00-1000.00]

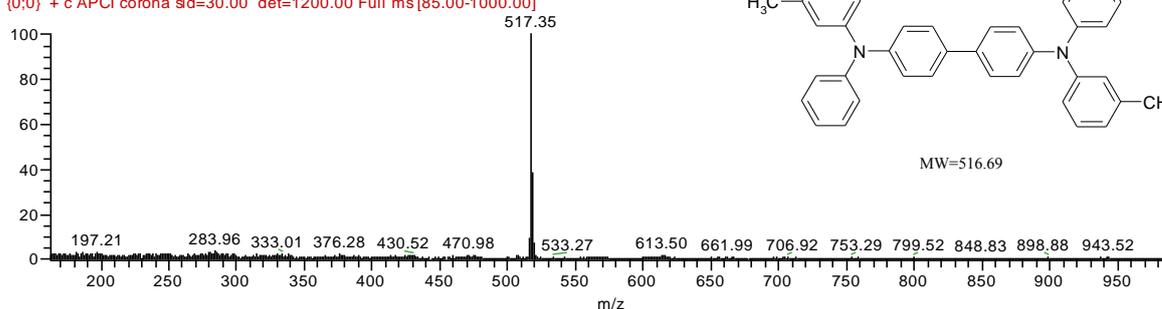


Рис.5.12. Результаты хромото-масс-спектрометрии (LC-MS) раствора N,N'-ди-(3-метилфенил)-N,N'-дифенилбензидина в ТГФ.

Результаты ^1H -ЯМР-спектроскопии в дейтерированном хлороформе (CDCl_3) показали полное соответствие полученных результатов (рисунок 5.13) сведениям, имеющимся в научно-технической литературе [202]. Для подтверждения состава синтезированного продукта был проведен элементный термический анализ порошка N,N'-ди-(3-метилфенил)-N,N'-дифенилбензидина, результаты которого полностью соответствовали расчетным значениям содержания основных элементов: эксперимент % C=88,40 %; 88,42 %; % H=6,24 %; 6,21%; % N=5,39 %; 5,38 %; расчет: % C=88,38 %; % H=6,26 %; % N=5,42 %). При этом наблюдалась хорошая воспроизводимость значений определяемых параметров при анализе

параллельных проб.

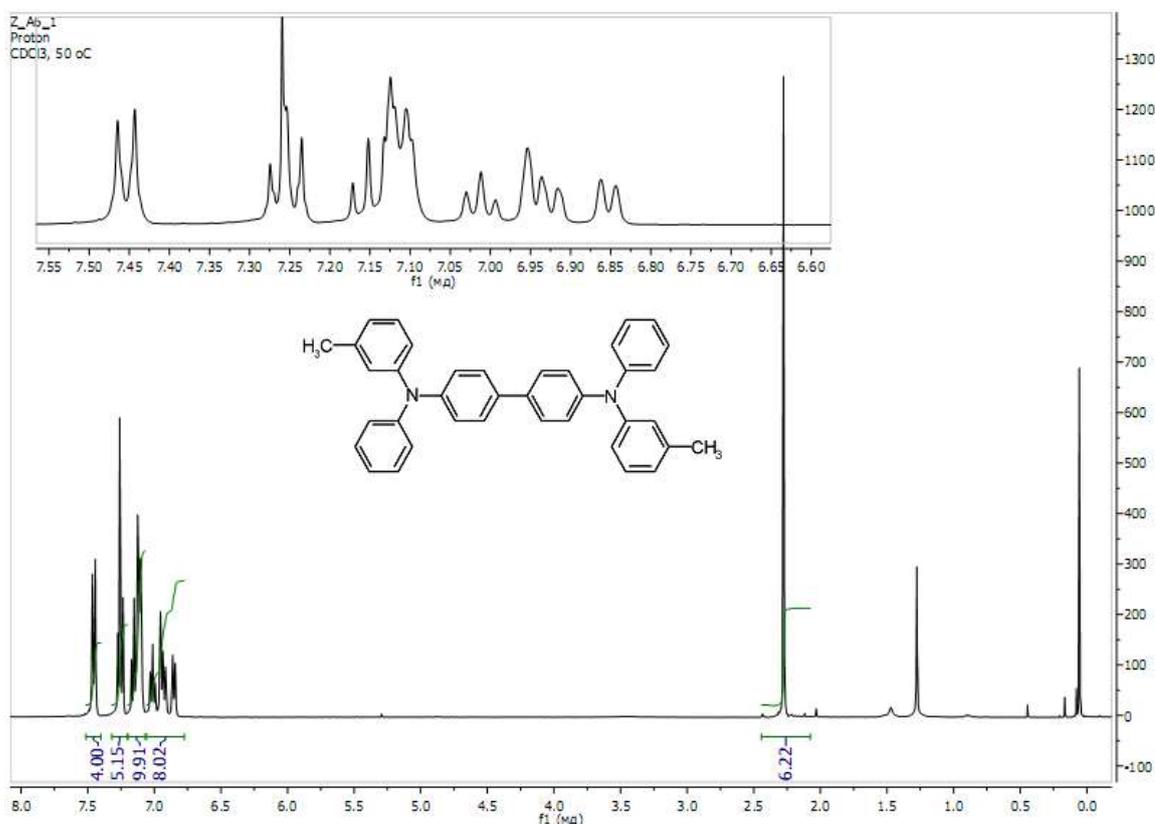


Рис. 5.13. Спектр $^1\text{H-NMR}$ N,N' -ди-(3-метилфенил)- N,N' -дифенилбензидина в CDCl_3 .

В итоге, синтезированный N,N' -ди-(3-метилфенил)- N,N' -дифенилбензидин (ТФБ) по показателям качества полностью соответствовал требованиям ОСИД-технологии. Общий технологический выход целевого продукта с учетом сублимационной очистки составил 50,7 % от теории.

Для правильного выбора режима работы оборудования формирования многослойной тонкопленочной ОСИД-структуры методом вакуумного термического испарения (напыления) необходимо точно знать термическую стабильность и различные теплофизические характеристики используемого химического соединения (температуры плавления, стеклования, разложения и т.д.). Для решения этих вопросов синтезированные образцы N,N' -ди-(1-

нафтил)-N,N'-дифенилбензидина и N,N'-ди-(3-метилфенил)-N,N'-дифенилбензидина были исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [322-325] на установке «Netzsch STA 449 F3 Jupiter». Этот комплекс предназначен для проведения синхронного термического анализа органических и неорганических соединений различного состава. Принцип синхронного термического анализа заключается в одновременной регистрации изменения массы в зависимости от температуры образца и сравнении тепловых потоков от нагревателя к испытываемому образцу и от нагревателя к эталону. В результате анализа получают зависимости, представляющие собою термогравиметрическую кривую и кривую дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Образцы N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина и N,N'-ди-(3-метилфенилил)-N,N'-дифенилбензидина перед проведением термического анализа были очищены методом вакуумной сублимации. Содержание основного вещества в анализируемых объектах составляло 99,9884 % масс. для N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина и 99,9816 % масс. для N,N'-ди-(3-метилфенилил)-N,N'-дифенилбензидина соответственно.

В результате проведенных исследований были определены теплоемкость, температурные интервалы и тепловой эффект процесса плавления образца N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина. Полученные результаты представлены на рисунке 5.14. Изменение строения исследуемого соединения за счет замены 1-нафтильного фрагмента на 3-метилфенильный заместитель приводит к значительным изменениям теплофизических характеристик у N,N'-ди-(3-метилфенилил)-N,N'-дифенилбензидина (рисунок 5.15). В результате образец N,N'-ди-(3-метилфенилил)-N,N'-дифенилбензидина имеет более низкую температуру плавления и теплоемкость, чем аналогичный образец N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина.

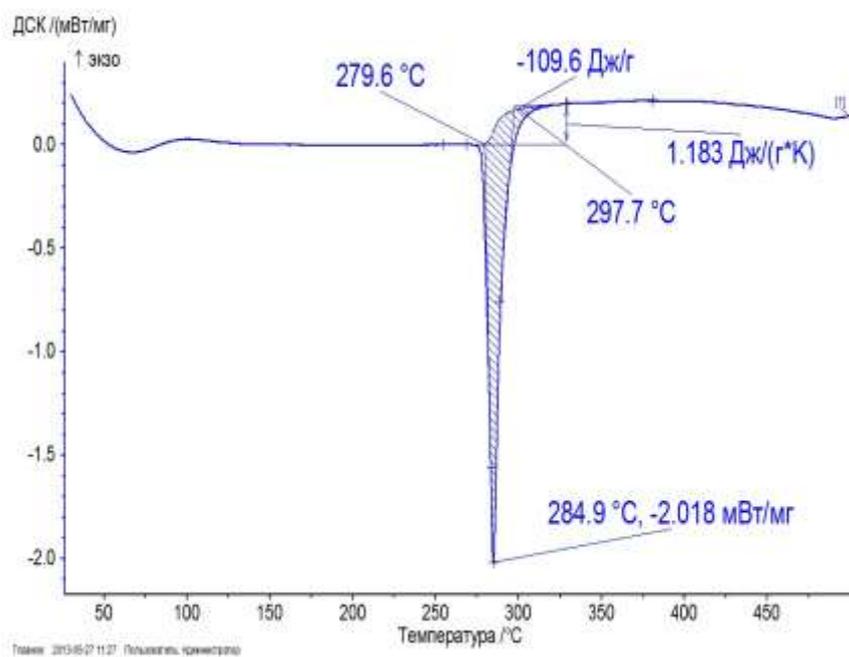


Рис.5.14. Результаты ДСК-анализа образца N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина.

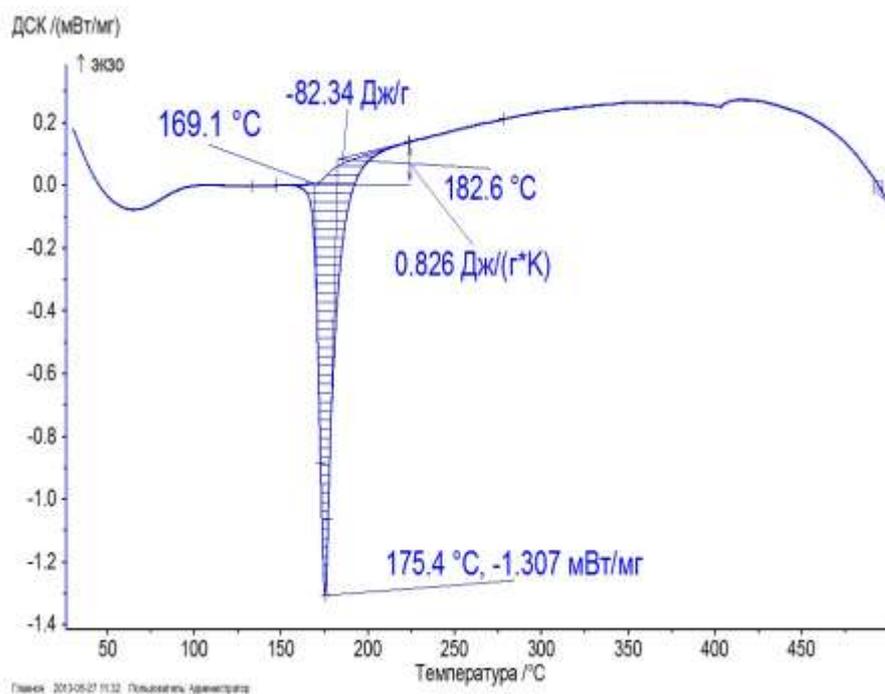


Рис.5.15. Результаты ДСК-анализа образца N,N'-ди-(3-метилфенил)-N,N'-дифенилбензидина.

Важным параметром, позволяющим определить поведение органического люминесцентного материала в ходе его нагрева, является зависимость потери веса исследуемого образца от температуры. Для процессов вакуумного термического напыления эти данные позволяют сделать выводы о термической стабильности исследуемого объекта.

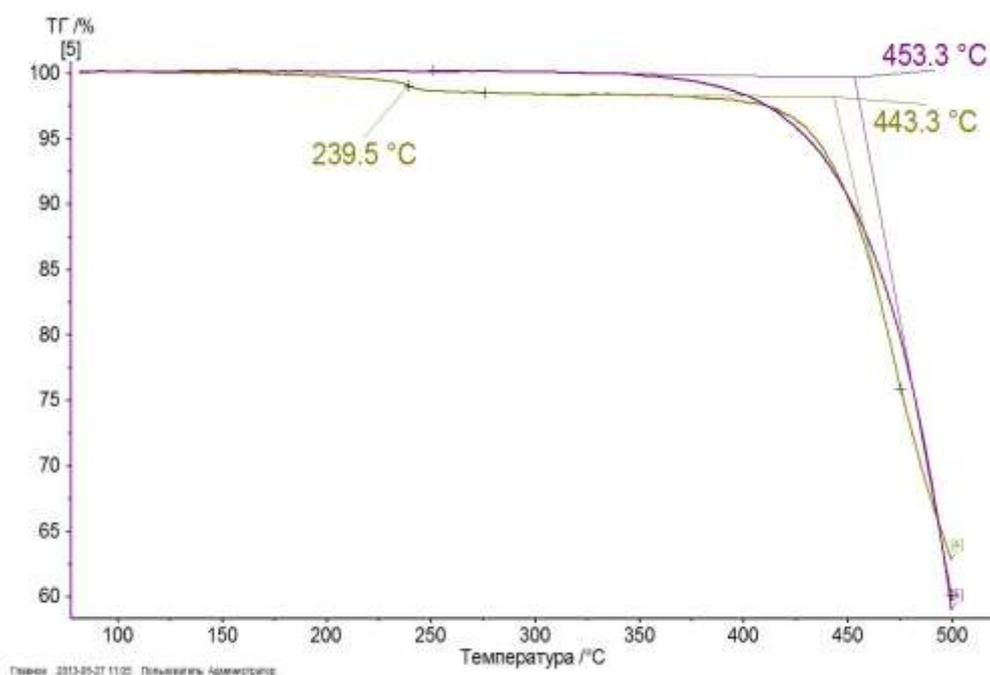


Рисунок 5.16. Результаты сравнительного анализа дифференциальной кривой потери веса образцов N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина (нижняя кривая) и N,N'-ди-(3-метилфенил)-N,N'-дифенилбензидина (верхняя кривая).

Анализ этих результатов показал, что поведение образцов анализируемых материалов в условиях нагрева практически не зависит от их строения. До температуры 200 °C вес образцов N,N'-ди-(3-метилфенилил)-N,N'-дифенил- и N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина практически не меняется, а в интервале 200-400 °C общая потеря веса составляет менее 3 % от начального значения. Эти экспериментальные данные свидетельствует о низкой летучести исследуемых соединений в условиях атмосферного давления и их высокой термической стабильности (рисунок 5.16). Полученные

экспериментальные данные были использованы для выбора условий вакуумного термического напыления дырчнотранспортных слоев флуоресцентных и фосфоресцентных ОСИД-структур.

В соответствии с принятой моделью флуоресцентного ОСИД-устройства для изготовления его полноцветного варианта необходимо получить эмиссионные слои определенных цветов свечения. В технологии вакуумного термического испарения (напыления) существует несколько вариантов формирования светоизлучающих слоев, которые отличаются использованием электролюминесцентного материала в индивидуальном состоянии или в виде добавки к другому люминофору (dopant). В первом случае эмиссионный слой формируется исключительно из электролюминесцентного материала, а во втором - электролюминофор используется для легирования (допирования) другого материала, выполняющего роль матрицы (host). В последнем случае реализуется вариант, получивший в ОСИД-технологии название «гость-хозяин» [1-10]. Экспериментально доказано, что во многих случаях эффективность работы ОСИД-устройства на допированных электролюминесцентных материалах превышает показатели изделий, изготовленных без легирования. При этом решающую роль в работе светоизлучающей структуры имеет выбор оптимального сочетания материалов в паре люминофор-матрица. Таким образом, синтез и исследование свойств матричных материалов является актуальной задачей для развития ОСИД-технологии.

В зависимости от природы эмиссионного материала (dopant) и механизма светоизлучения матричные материалы разделяются на флуоресцентные и фосфоресцентные [1-15,20-22]. Для формирования флуоресцентных матриц часто используют координационные соединения некоторых металлов с органическими лигандами или органические

ароматические соединения определенной структуры. К флуоресцентным матричным материалам на основе координационных соединений металлов относятся, например, три-(8-оксихинолят) алюминия (Alq_3) и бис-2-(2-гидроксифенил)бензотиазолят цинка $\{\text{Zn}(\text{BTZ})_2\}$, синтез и свойства которых были рассмотрены в разделах 1 и 2 данной диссертационной работы. Среди ароматических органических матричных материалов значительный интерес представляют производные бензидина (рассмотренные в разделе 5.1) и антрацена [258-280].

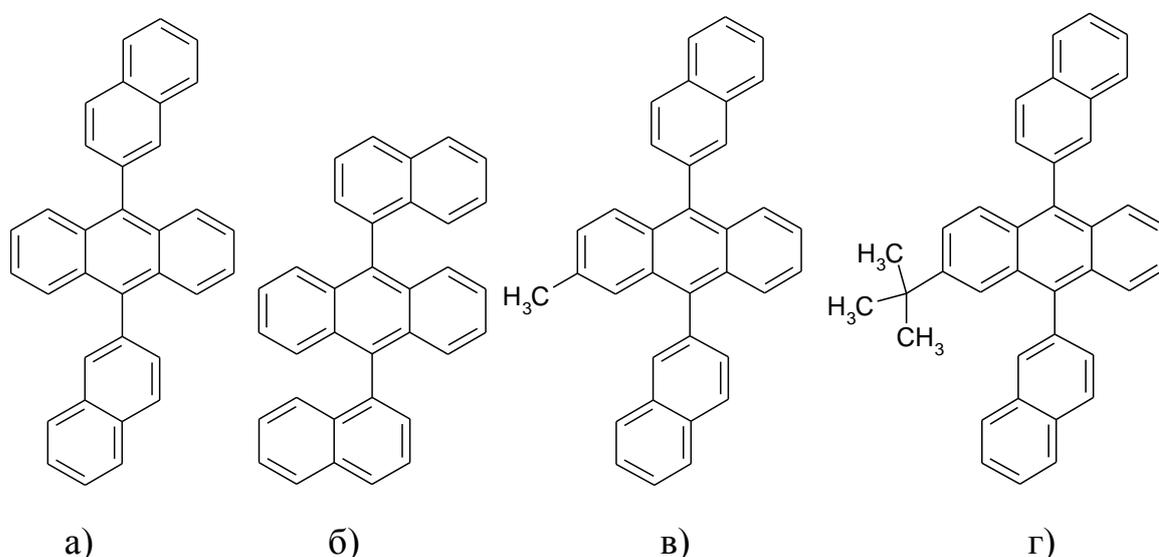


Рис. 5.17. Структурные формулы материалов для изготовления антраценовых флуоресцентных матриц: 9,10-ди-(2-нафтил)антрацен (а); 9,10-ди-(1-нафтил)антрацен (б); 2-метил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацен (в) и 2-трет.-бутил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацен (г).

Одним из основных материалов на основе замещенных антраценов, предназначенных для формирования флуоресцентных матриц (рисунок 5.17), является 9,10-ди-(2-нафтил)антрацен (ADN) и его производные: 9,10-ди-(1-нафтил)антрацен (α -ADN); 2-метил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацен (MADN) и 2-трет.-бутил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацен (TBADN).

В ходе разработки технологии этих материалов и их дальнейшего применения в органической электронике были синтезированы образцы 9,10-

дифенилантрацен (ADP); 9,10-ди-(1-нафтил)антрацен (α -ADN) и 9,10-ди-(2-нафтил)антрацен (ADN). Для получения этих соединений использовали взаимодействие 9,10-дибромантрацена с соответствующими арилбороновыми кислотами (рисунок 5.18) в условиях реакции Судзуки [156,228]. В настоящее время необходимые для синтеза арилбороновые кислоты являются доступными коммерческими продуктами.

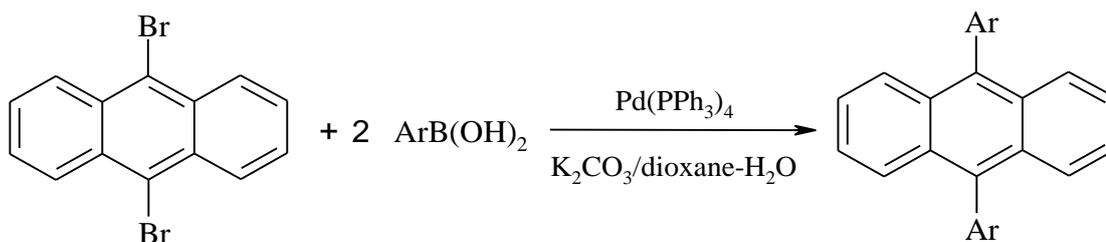


Рис.5.18. Схема реакции 9,10-дибромантрацена с арилбороновыми кислотами.

Для синтеза производных антрацена в реактор загружали расчетное количество 9,10-дибромантрацена, арилбороновой кислоты, тетра-(трифенилфосфина) палладия $\text{Pd(PPh}_3)_4$ и растворителя (смесь диоксан:вода=5:1). Реакционную массу кипятили при перемешивании в атмосфере аргона в течение 8 часов, затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, выпавший осадок продукта отфильтровали и промыли на фильтре дистиллированной водой и холодным этилацетатом.

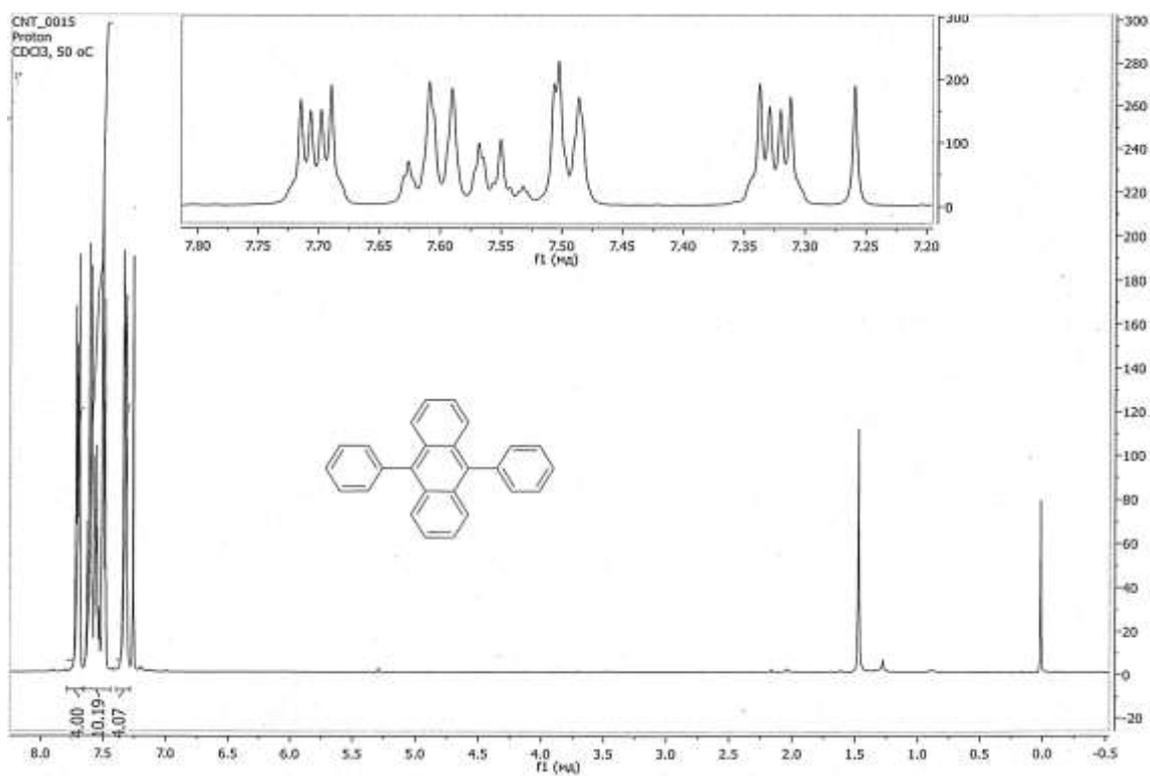
В виду низкой растворимости целевых продуктов в органических растворителях полученные вещества для предварительной очистки от примесей суспендировали в этилацетате и после перемешивания фильтровали на фильтре Шотта. После сушки в вакуумном сушильном шкафу полученное вещество анализировали и определяли технологический выход (таблица 5.1). Проведенный методом ICP-MS анализ показал, что синтезированные материалы не удовлетворяют требованиям ОСИД-технологии из-за повышенного содержания палладия. Однако достаточно высокая летучесть синтезированных соединений при высоких температурах

позволила использовать на финишной стадии метод сублимационной очистки в вакууме.

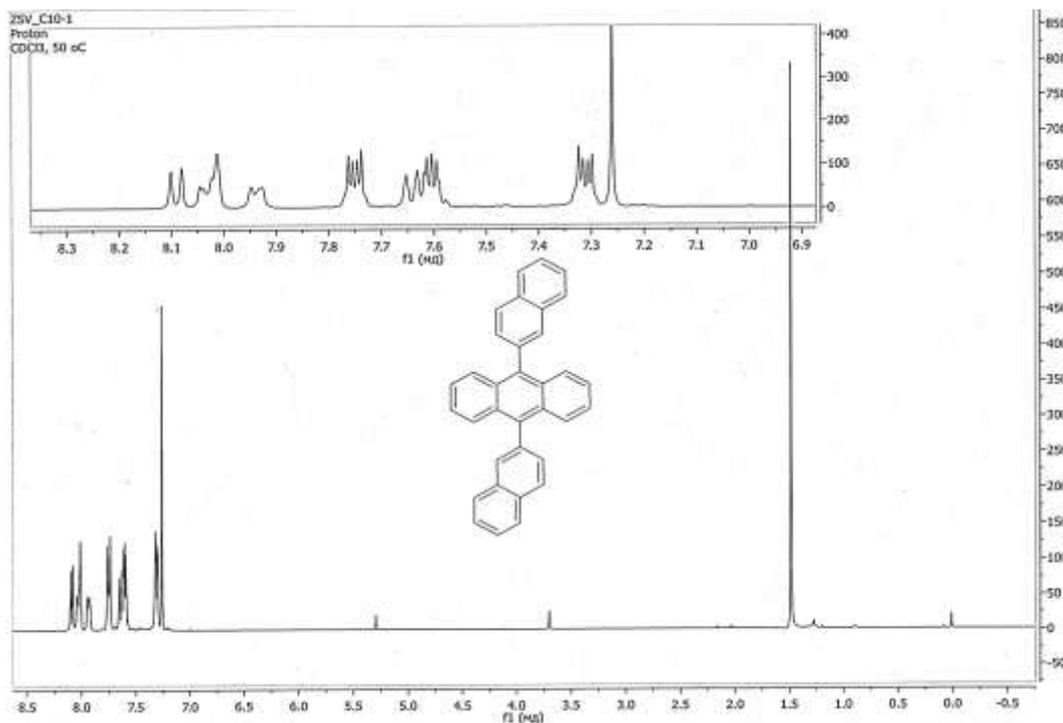
Таблица 5.1.

Результаты синтеза 9,10-диарилантраценов по реакции Судзуки.

№ п/п	Наименование материала, его маркировка	Выход продукта, %	Чистота материала по неорганическим примесям, % вес.	Чистота материала по нелюминесцирующим примесям, % вес.
1	9,10-дифенилантрацен (ADP)	87,2	99,9876	99,9855
2	9,10-ди-(1-нафтил)антрацен (α -ADN)	93,3	99,9826	99,9808
3	9,10-ди-(2-нафтил)антрацен (ADN)	93,0	99,9818	99,9807
4	9,10-ди-(4-трифторметилфенил)антрацен (CF ₃ -ADP)	85,0	99,9788	99,9757
5	9,10-ди-(3-метоксифенил)антрацен (MeO-ADP)	47,2	99,9815	99,9803
6	9,10-ди-(4-амидофенил)антрацен (Am-ADP)	99,0	99,9744	99,9727
7	9,10-ди-(4-трет.-бутилфенил)антрацен (t-Bu-ADP)	81,1	99,9735	99,9723



а)



б)

Рис. 5.19. Спектр ^1H -ЯМР 9,10-дифенилантрацена (а) и 9,10-ди-(2-нафтил) антрацена (б) в CDCl_3 .

Для определения содержания основного вещества и состава примесей в порошках очищенных соединений были использованы методы оптической

люминесцентной микроскопии (OLM) и масс-спектрометрии (ICP-MS). Элементный термический анализ проводили на приборе Perkin-Elmer PE 2400. Спектры ^1H -ЯМР регистрировали в дейтерированном хлороформе (CDCl_3) на спектрометре Varian «MERCURY plus 400 MHz» (рисунок 5.19). Полученные результаты анализов полностью подтвердили состав и строение синтезированных соединений:

9,10-дифенилантрацен (ADP): $\text{C}_{26}\text{H}_{18}$; $M_w = 330,43$; Вычислено: %C=94,51; %H=5,49; Получено: %C=94,49; %H=5,51; ^1H -ЯМР δ_{H} (400 МГц, CDCl_3): 7,30-7,35 (m, 4H); 7,47-7,64 (m, 10H); 7,67-7,73 (m, 4H); ICP-MS анализ: содержание основного вещества после очистки 99,9876% масс.; OLM-анализ: содержание основного вещества после очистки 99,9855 % масс. Выход на стадии синтеза 87,2 % от теории. Люминесценция: $\lambda_{\text{max}} = 444$ нм.

9,10-ди-(1-нафтил)антрацен (α -ADN): $\text{C}_{34}\text{H}_{22}$; $M_w = 430,55$; Вычислено: %C=94,85; %H=5,15; Получено: %C=94,81; %H=5,18. ^1H -ЯМР δ_{H} (400 МГц, CDCl_3): 7,18-7,33 (m, 8H); 7,46-7,55 (m, 6H); 7,61-7,77 (m, 4H); 8,01-8,06 (dd, 2H); 8,09 (d, 2H); ICP-MS анализ: содержание основного вещества после очистки 99,9826% масс.; OLM-анализ: содержание основного вещества после очистки 99,9808 % масс. Выход на стадии синтеза 93,3 % от теории. Люминесценция: $\lambda_{\text{max}} = 429$ нм.

9,10-ди-(2-нафтил)антрацен (ADN): $\text{C}_{34}\text{H}_{22}$; $M_w = 430,56$; Вычислено: %C=94,84; %H=5,16; Получено: %C=94,81; %H=5,19; ^1H ЯМР δ_{H} (400 МГц, CDCl_3): 7,28-7,36 (m, 4H); 7,57-7,68 (m, 6H); 7,72-7,78 (m, 4H); 7,90-7,97 (m, 2H); 7,99-8,06 (m, 4H); 8,09 (d, 2H); ICP-MS анализ: содержание основного вещества после очистки 99,9818% масс.; OLM-анализ: содержание основного вещества после очистки 99,9807 % масс. Выход на стадии синтеза 93,0 % от теории. Люминесценция: $\lambda_{\text{max}} = 430$ нм.

9,10-ди-(4-трифторметилфенил)антрацен (CF_3 -ADP): $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{F}_6$; $M_w = 466,43$; Вычислено: %C=66,95; %H=3,46; Получено: %C=66,91; %H=3,41;

^1H -ЯМР δ_{H} (400 МГц, CDCl_3): 7,30-7,35 (m, 4H); 7,47-7,64 (m, 10H); 7,67-7,73 (m, 4H); ICP-MS анализ: содержание основного вещества после очистки 99,9788% масс.; OLM-анализ: содержание основного вещества после очистки 99,9757 % масс. Выход на стадии синтеза 85,0 % от теории. Люминесценция: $\lambda_{\text{max}}=431\text{нм}$.

9,10-ди-(3-метоксифенил)антрацен (MeO-ADP): $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$; $M_{\text{в}} = 390,50$; Вычислено: %C=86,12; %H=5,69; Получено: %C=86,14; %H=5,62; ^1H -ЯМР δ_{H} (400 МГц, CDCl_3): 3,82 (s, 6H); 7,02-7,12 (m, 6H); 7,30-7,36 (m, 4H); 7,51 (t, 2H); 7,70-7,76 (m, 4H); ICP-MS анализ: содержание основного вещества после очистки 99,9815% масс.; OLM-анализ: содержание основного вещества после очистки 99,9803 % масс. Выход на стадии синтеза 47,2 % от теории. Люминесценция: $\lambda_{\text{max}}= 431 \text{ нм}$.

9,10-ди-(4-амидофенил)антрацен (Am-ADP): $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$; $M_{\text{в}} = 416,50$; Вычислено: %C=80,74; %H=4,85; Получено: %C=80,71; %H=4,81; ICP-MS анализ: содержание основного вещества после очистки 99,9744 % масс.; OLM-анализ: содержание основного вещества после очистки 99,9727 % масс. Выход на стадии синтеза 99,0 % от теории. Люминесценция: $\lambda_{\text{max}}= 423 \text{ нм}$.

9,10-ди-(4-трет.-бутилфенил)антрацен (t-Bu-ADP): $\text{C}_{34}\text{H}_{34}$; $M_{\text{в}} = 442,68$; Вычислено: %C=92,24; %H=7,76; Получено: %C=92,21; %H=7,75; ICP-MS анализ: содержание основного вещества после очистки 99,9735 % масс.; OLM-анализ: содержание основного вещества после очистки 99,9723 % масс. Выход на стадии синтеза 81,1 % от теории. Люминесценция: $\lambda_{\text{max}}= 432 \text{ нм}$.

К сожалению, для некоторых синтезированных соединений не удалось зарегистрировать ^1H -ЯМР-спектры из-за их очень низкой растворимости в органических растворителях. Однако во всех рассмотренных случаях состав полученных материалов был подтвержден результатами элементного термического анализа. Проведенные исследования методами масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и оптической

люминесцентной микроскопии показали, что общая концентрация примесей в синтезированных образцах не превышает 0,10 % масс. до сублимационной очистки и 0,03% масс. после сублимационной очистки соответственно. Таким образом по показателям чистоты и примесному составу полученные образцы органических люминесцентных материалов соответствуют требованиям, предъявляемым к соединениям, используемым в производстве ОСИД-устройств.

Исследование люминесцентных свойств порошков синтезированных матричных материалов показало, что при переходе от 9,10-дифенилантрацена (ADP) к 9,10-ди-(2-нафтил)антрацену (ADN) и 9,10-ди-(1-нафтил)антрацену (α -ADN) максимум эмиссионной полосы сдвигается в коротковолновую область и имеет значения длины волны 444 нм; 430 нм и 429 нм соответственно (рисунок 5.20).

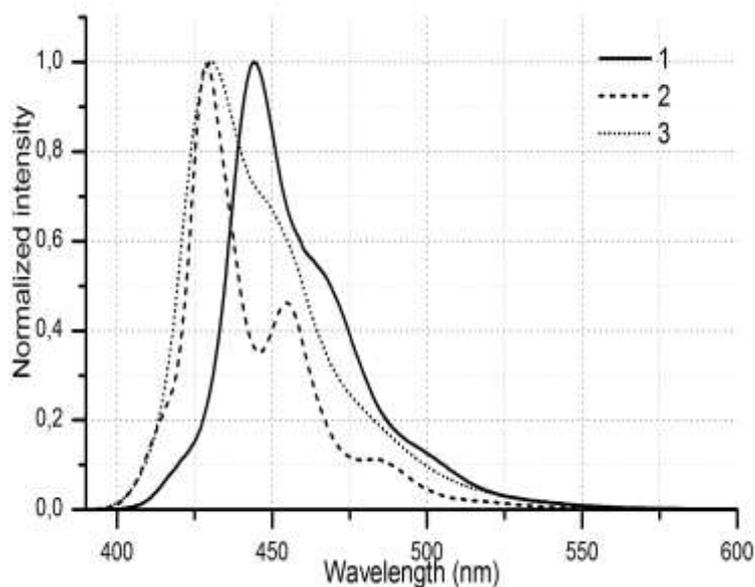


Рис.5.20. Спектры люминесценции порошков 9,10-дифенилантрацена (1); 9,10-ди-(2-нафтил)антрацена (2) и 9,10-ди-(1-нафтил)антрацена (3).

Примечательно, что независимо от электронной природы заместителя в ароматических фрагментах, спектр эмиссии порошков всех синтезированных материалов сдвигается в сторону более коротких длин волн по сравнению с

незамещенным 9,10-дифенилантраценом. При этом электроноакцепторные и электронодонорные заместители оказывают равноценное воздействие на эмиссионный процесс ($\lambda_{\max}=431\pm 1$ нм) и их влияние не может быть описано уравнением Гаммета.

Введение заместителя во второе положение антраценового фрагмента согласно имеющимся литературным данным существенно увеличивает растворимость матричных материалов в органических растворителях и способствует формированию более равномерной пленки в ОСИД-структуре [1-15]. В процессе исследований вместо 2-метил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацена (MADN) или 2-трет.-бутил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацена (TBADN), предложенных для формирования матричного слоя АО «ЦНИИ «Циклон», был рассмотрен вариант использования 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацена (ФДНА или PADN). На момент начала разработки сведения об этом соединении в научно-технической и патентной литературе отсутствовали, что свидетельствовало о его патентной чистоте. В ходе исследований были рассмотрены различные методы получения 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацена [1-10].

Так ароматические 2-замещенные 9,10-диарилантрацены могут быть получены по аналогии с алифатическими производными из соответствующего 2-арилатрохинона (рисунок 5.21).

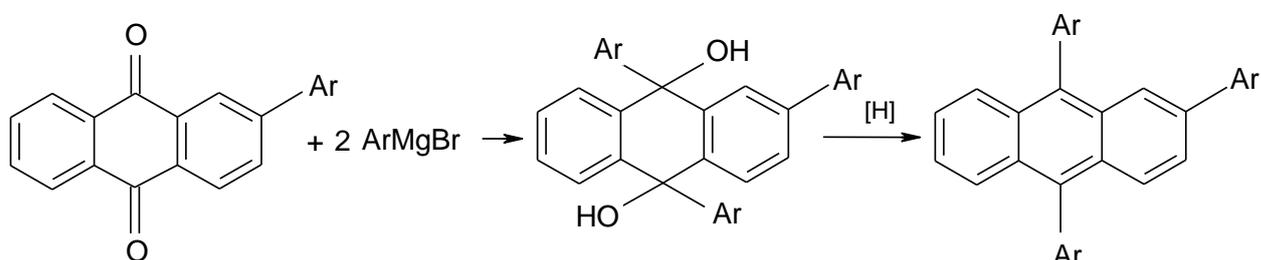


Рис.5.21. Синтез 2-арил-9,10-диарилантрацена из 2-арилантрахинона с использованием арилмагнийбромида.

Однако условия синтеза производных антрацена с алифатическими

заместителями оказались непригодными для получения 2-фенилантрацена, являющегося полупродуктом в рассматриваемом процессе [1-15].

Другим методом синтеза 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацена является взаимодействие 2-нафтиллития, полученного в ходе реакции 2-бромнафталина и трет.-бутиллития, с 2-фенилантрахиноном (рисунок 5.22) при температуре $-78,0\text{ }^{\circ}\text{C}$:

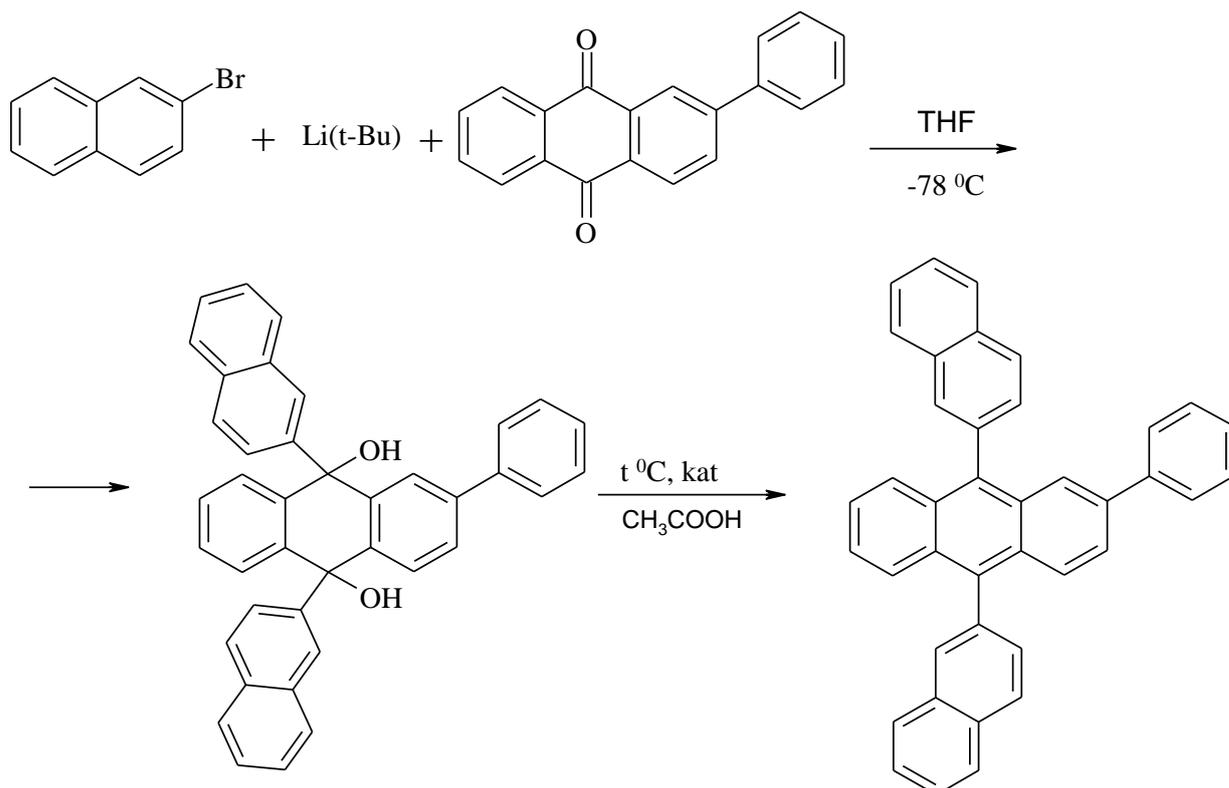


Рис.5.22. Реакция получения 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацена (PADN) из 2-бромнафталина, трет.-бутиллития и 2-фенилантрахинона.

В результате проведенных по данной схеме экспериментов выход технического 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацена составил около 80,0 от теоретического. Финишную очистку целевого продукта осуществляли методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле. В качестве элюента использовали хлористый метилен. Итоговый технологический выход целевого продукта после очистки составил около 57,0 % от теории. Температура плавления чистого 2-фенил-9,10-ди-(2-

нафтил)антрацена была 175,0-176,0 °С.

Однако сложности осуществления данной реакции, связанные с применением пирофорных соединений, сухих растворителей, специальных методов выделения и большим количеством трудно утилизируемых отходов, не позволили рассматривать этот процесс в качестве прототипа для создания промышленной технологии флуоресцентных матричных материалов. Пожаро- и взрывоопасные свойства раствора трет.-бутиллития в гексане, который использовался в синтезе, требовали высокой профессиональной подготовки непосредственных исполнителей.

Появление на рынке коммерческих продуктов 2-фенил-9,10-дибромантрацена и 2-нафтилбороновой кислоты позволило реализовать наиболее простой для данной ситуации синтез целевого продукта по реакции Судзуки [201] аналогично описанному выше получению 9,10-ди-(2-нафтил)антрацена (рисунок 5.18). В результате технический 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацен был получен по реакции Судзуки с выходом 90,3 %. Предварительную очистку технического продукта проводили методом колоночной препаративной хроматографии при элюировании хлористым метилом. На окончательной стадии использовали метод сублимационной очистки в вакууме при температуре 215,0-220,0 °С. Общий технологический выход целевого продукта, включая стадию сублимационной очистки, составил 72,2 % от теории.

Кристаллы 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацена при обычном освещении практически не имеют окраски, а в УФ-свете обладают заметной голубой фотолюминесценцией с максимумом при $\lambda_{\max}=469$ нм. В растворе тетрагидрофурана за счет сольватации наблюдается сдвиг эмиссионной полосы в коротковолновую область с максимумом при $\lambda_{\max}=441$ нм (рисунки 5.23 и 5.24). Рассчитанные координаты цветности CIE для порошка 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)-антрацена и его раствора в ТГФ составили: $x=0,1254$;

$y=0,2230$ и $x=0,1464$; $y=0,1481$ соответственно.

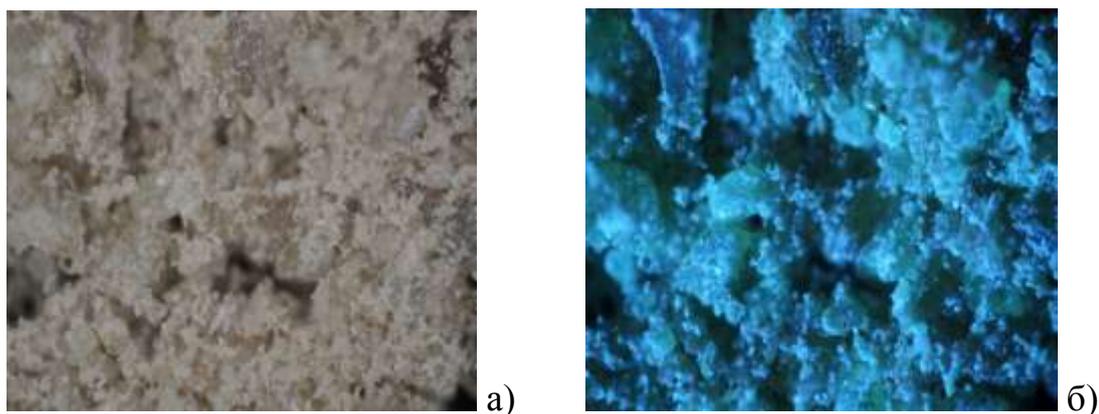


Рис.5.23. Микрофотографии (x30) 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацена в отраженном свете (а) и при УФ-облучении (б).

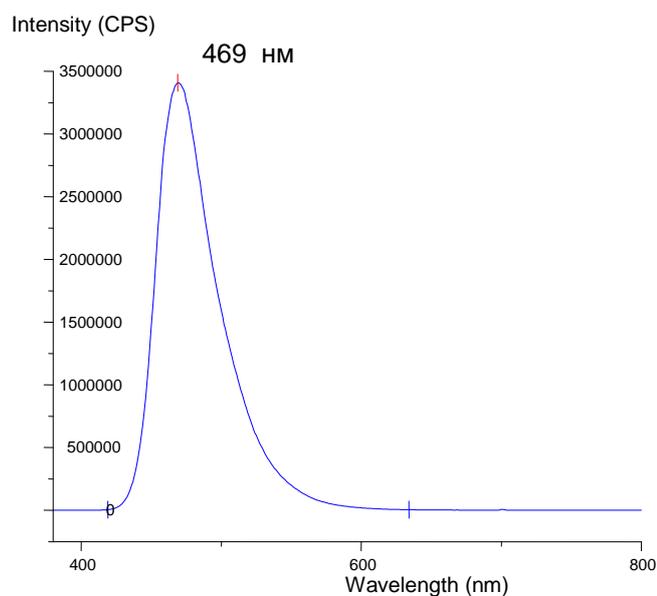


Рис.5.24. Спектр фотолуминесценции порошка 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацена при возбуждении УФ-светом ($\lambda_{\text{возб.}}=365$ нм).

Идентификационный анализ проводился методами ^1H -ЯМР-спектроскопии в дейтерированном хлороформе и методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии (LCMS). Обнаруженная картина сигналов в ^1H -ЯМР-спектрах полностью соответствовала структуре синтезированного

соединения: { δ_H (400 МГц, CDCl₃): 7,18-7,33 (m, 8H); 7,46-7,55 (m, 6H); 7,61-7,77 (m, 4H); 8,01-8,06 (dd, 2H); 8,09 (d, 2H)}.

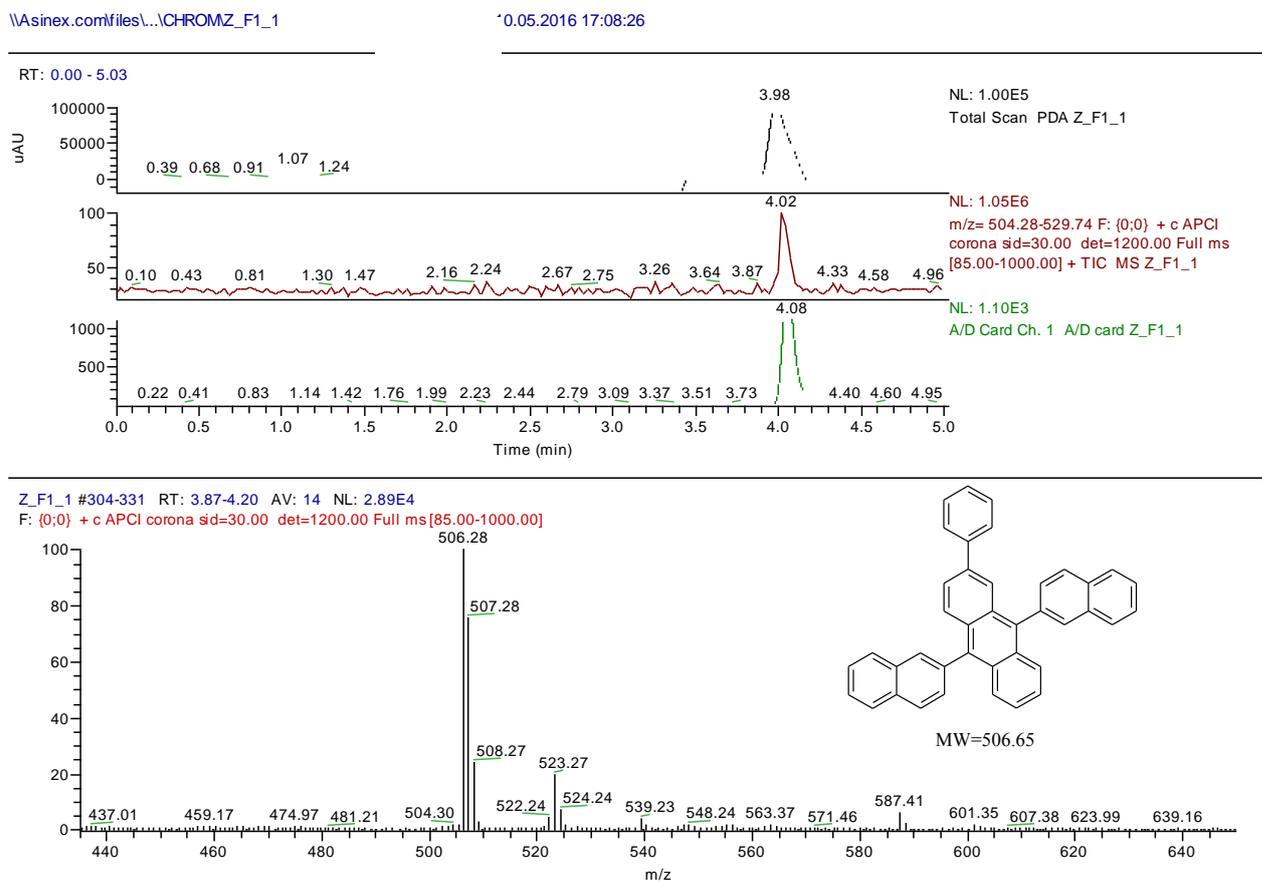


Рис. 5.26. Результаты анализа образца 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацена методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии (LCMS).

Примечательно, что в условиях LCMS-анализа соединения, не имеющие функциональных групп, не должны ионизироваться. Однако в масс-спектрах 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацена был зарегистрирован протонированный молекулярный ион $M+1=507,2$ у.е., который полностью соответствовал молекулярной массе полученного материала $M_w=506,63$ у.е. Кроме того элементный термический анализ образца очищенного 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил) антрацена показал хорошее воспроизведение результатов и соответствие экспериментальных данных расчетным параметрам:

получено C=94,98 %; 94,88 %; H=4,98 %; 5,05 %; N=0,04 %; 0,03 %;

вычислено C=94,82 %; H=5,18 %; N=0,0 %.

Содержание примесей в синтезированном продукте определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (0,0154 % масс.) и методом оптической люминесцентной микроскопии (0,0182 % масс.). По данным тонкослойной хроматографии ТСХ (элюент - хлористый метилен: н-гексан 1:1, проявление в УФ-свете) заметных количеств примесей в целевом продукте обнаружено не было.

Согласно результатам анализов синтезированный 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацен полностью удовлетворяет требованиям ОСИД-технологии, имеет чистоту не менее 99,98 % масс. и может быть использован для формирования слоя флуоресцентной матрицы методом вакуумного термического напыления. В рамках разрабатываемой технологии была изготовлена соответствующая конструкторская и технологическая документация (КД и ТД) с литерой «О» для организации опытного производства и выпуска опытной партии матричных материалов на основе 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацена (ДНФА).

Для формирования в составе разрабатываемой ОСИД-структуры электролюминесцентного слоя сине-зеленого цвета свечения были предложены производные стильбена с диариламинными заместителями. Исходя из анализа литературных данных и каталогов фирм-производителей материалов органической электроники для этих целей был выбран: 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил]стильбен (ДТАСС или DPAVB). Это соединение достаточно известно и используется в ОСИД-производстве для изготовления различных флуоресцентных структур [1-15, 20-22]. Проведенный анализ также показал, что для разрабатываемой ОСИД-структуры, по значениям энергий граничных молекулярных орбиталей 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил]стильбен (рисунок 5.27) наиболее подходит к материалу флуоресцентной матрицы (ФДНА или

PAND).

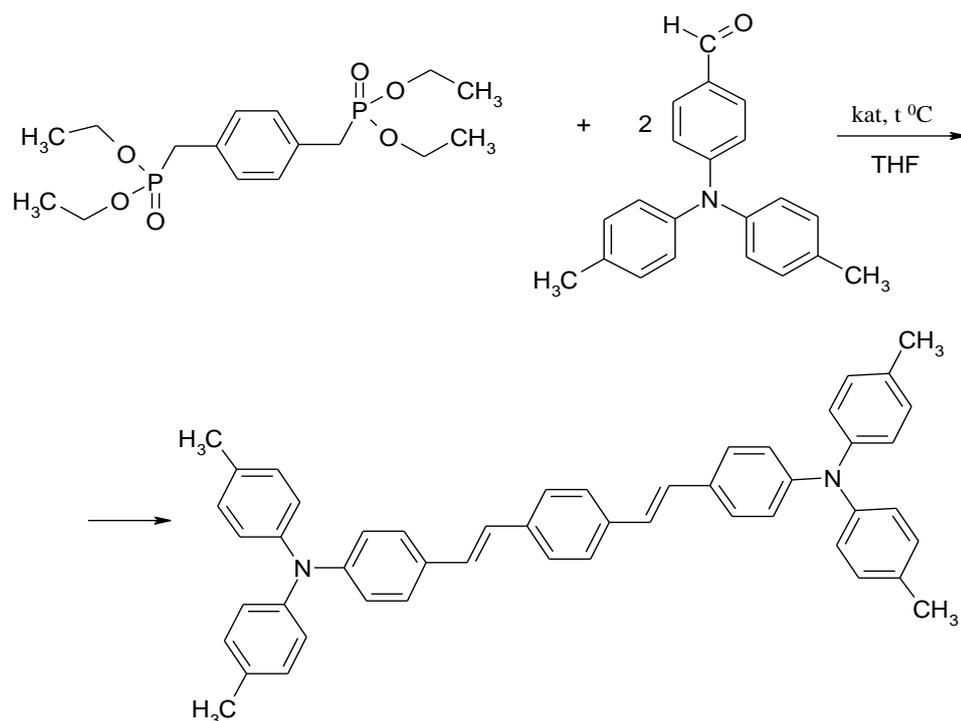


Рис. 5.27. Схема получения 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил]стильбена (ДТАСС).

Наиболее перспективным методом синтеза 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил]стильбена (ДТАСС) является взаимодействие 4-(N,N-ди-(4-толил)амино)бензальдегида с 1,4-бис-(диэтоксифосфинилметил)бензолом (рисунок 5.27) в тетрагидрофуране [18,156]. Перед началом синтеза все используемые в нем органические растворители российского производства очищали ректификацией, а тетрагидрофуран (THF) абсолютировали.

Для получения целевого продукта готовили суспензию расчетных количеств 1,4-бис-(диэтоксифосфинилметил)бензола и гидроксида натрия в абсолютном тетрагидрофуране. Затем в реакционную массу добавляли раствор 4-(N,N-ди-(4-толил)амино)бензальдегида в тетрагидрофуране и кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. После окончания

реакции и отгонки растворителя осадок продукта промывали, сушили и очищали от примесей методом колоночной препаративной хроматографии на силикагеле (элюент смесь хлористого метилена с н-гексаном в соотношении 3:7 по объему). Полученный 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил]стильбен дополнительно перекристаллизовывали из смеси хлористый метилен-этиловый спирт в соотношении 1:1.

Синтезированный продукт представлял собою кристаллическое вещество светло-желтого цвета с температурой плавления 233,0-234,0 °С (лит. 231,0-233,0 °С), кристаллы которого обладали интенсивной сине-зеленой фотолюминесценцией с максимумом при 508 нм (рисунок 5.28). В растворе тетрагидрофурана наблюдается сдвиг фотолюминесценции целевого вещества в коротковолновую область с максимумом при 478 нм (лит. $\lambda_{\max} = 476$ нм). Рассчитанные по спектральным данным координаты цветности СИЕ составили: для порошка $x=0,2178$; $y=0,6680$; для раствора в ТГФ $x=0,1472$; $y=0,3917$. Анализ зарегистрированных ^1H -ЯМР-спектров в дейтерированном хлороформе показал хорошее соответствие химических сдвигов протонов с имеющимися литературными данными [20-22].

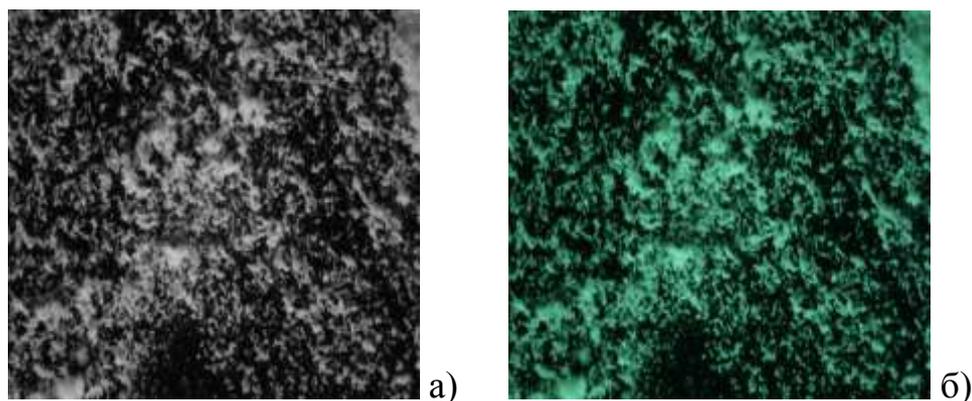


Рис. 5.28. Микрофотография (x20) порошка 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил]стильбена в отраженном свете (а) и при УФ-возбуждении $\lambda_{\text{возб.}}=365$ нм (б).

В ходе проведения анализа методом LCMS (рисунок 5.29) был обнаружен протонированный молекулярный ион $M+1=673,7$ у.е., который соответствует молекулярной массе целевого продукта $M_b=672,9$ у.е. Строение синтезированного электролюминесцентного материала было также подтверждено в ходе проведения элементного термического анализа. Для исследованных образцов 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил]стильбена было отмечено хорошее совпадение экспериментальных и расчетных значений содержания основных элементов: эксперимент C=89,32 %; 89,28 %; H=6,62 %; 6,58 %; N=4,12 %; 4,11 %; расчет C=89,24 %; H=6,60 %; N=4,16 %.

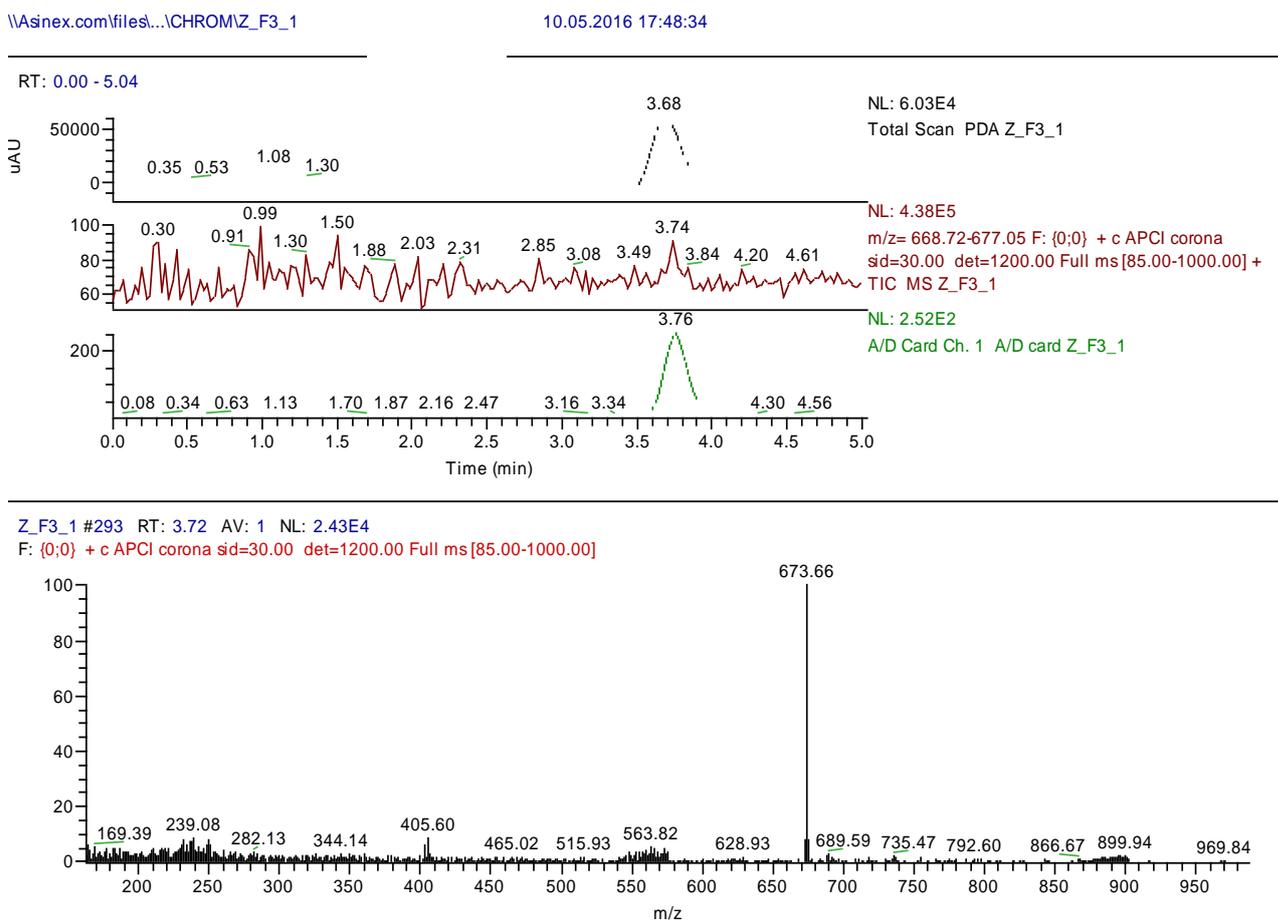


Рис. 5.29. Результаты хромато-масс-спектрометрии (LCMS) образца полученного 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил]стильбена.

Для определения содержания примесей в синтезированном образце материала был проведен анализ методами ICP-MS и OLM. В результате перекристаллизованный 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил]стильбен имел содержание основного вещества 99,9611 % масс. (ICP-MS) и 99,9533 % масс. (OLM). Повысить качество синтезированного люминофора удалось в результате использования сублимационной очистки в вакууме. В итоге содержание основного вещества в анализируемом соединении увеличилось до 99,9984 % масс. (ICP-MS) и 99,9973 % масс. (OLM). Итоговый технологический выход очищенного сублимацией 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил]стильбена составил 55,4 % от теории.

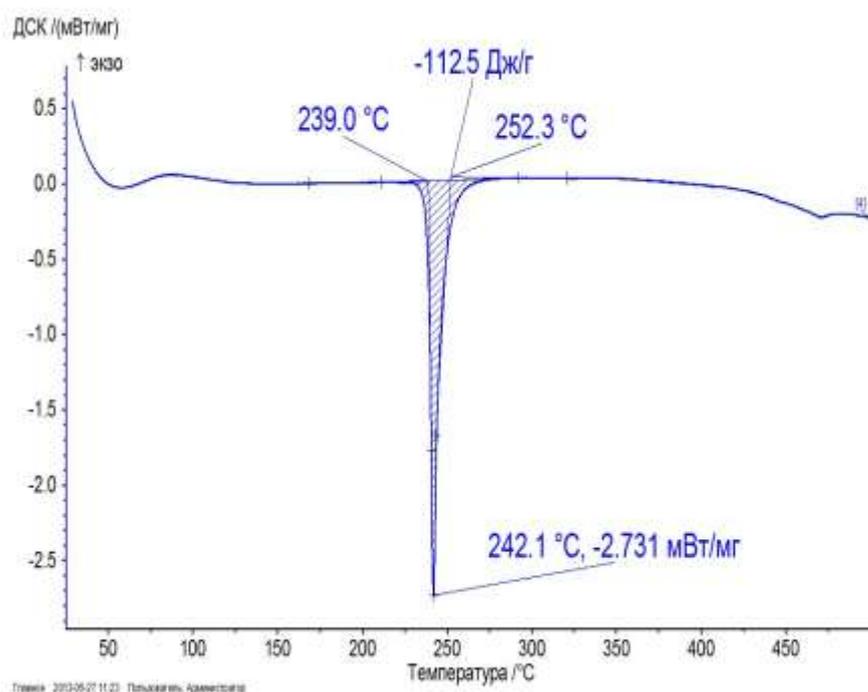
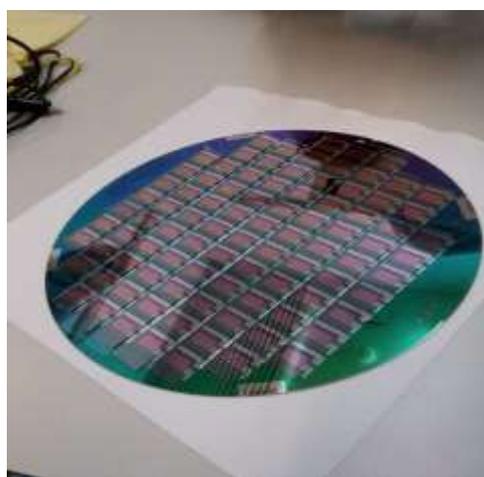


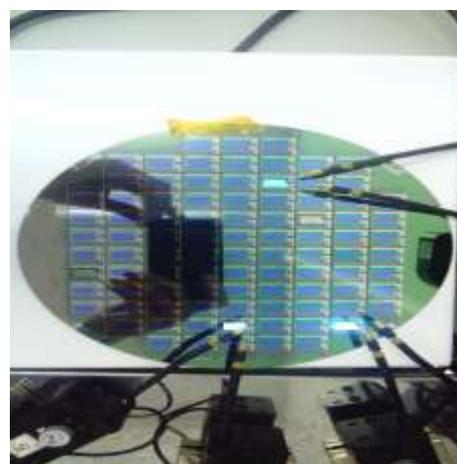
Рис. 5.30. Результаты анализа порошка 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил]стильбена методом ДСК.

Исследование теплофизических характеристик 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил]стильбена было проведено для определения режимов вакуумного термического испарения в процессе формирования

светоизлучающей структуры. В ходе анализа методом ДСК были температурные интервалы фазовых переходов и соответствующие им тепловые эффекты (рисунок 5.30). Полученные результаты были использованы при изготовлении тестовых ОСИД-структур, предназначенных для установления электролюминесцентных характеристик полученных флуоресцентных эмиттеров (рисунок 5.31). Так для исследования электролюминесцентных характеристик синтезированных N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина (ДНФБ); матричного материала 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацена (ДНФА) и эмиссионного материала 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил] стильбена (ДТАСС) на кремниевой подложке с помощью многокамерной кластерной установки Helisys (ANS Inc) была изготовлена многослойная тонкопленочная структура состава: TFE/(ДНФБ)/PBF02/PNI06/PEHT1/ (ДНФА):(ДТАСС)/PET02/LiF/Ag:Mg.



а)



б)

Рис.5.31. Изготовленные образцы ОСИД-структур после герметизации (а); тестирование образцов на работоспособность (б).

Для обеспечения работоспособности тестовой структуры проводилась ее защита от негативного воздействия паров воды и кислорода, содержащихся в воздухе. Герметизация изделия осуществлялась с помощью

приклеивания защитного стекла отверждаемым под действием УФ-излучения клеем в инертной атмосфере (рисунок 5.31).

Технические характеристики полученной структуры определяли с помощью цветоанализатора Konica Minolta CA-310, источника питания DC Power Supply NY3005 и цифрового мультиметра FLUKE 179. В результате были получены вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики исследуемой структуры, которые представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2.

Электролюминесцентные характеристики изготовленной ОСИД-структуры.

№ образца	Рабочее напряжение, В	Рабочий ток, мА	Координаты цветности, СИЕ	Яркость, кд/м ²
1	3,97	4	(0.15; 0.27)	491,8
2	3,98	4	(0.15; 0.28)	492,8
3	3,96	5	(0.14; 0.34)	509,4

Несмотря на то, что при фотолюминесценции эмиссия 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил]стильбена соответствует синезеленой области спектра, в ОСИД-структурах при его использовании в качестве допанта, помещенного в синтезированную флуоресцентную матрицу из 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацена, с применением N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина в качестве дырочнопроводящего материала спектр электролюминесценции смещается в синюю область.

В результате проведенных исследований и испытаний было установлено, что синтезированные дырочнопроводящий материал N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидин; матричный материал 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацен и эмиссионный материал 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил]стильбен, полностью удовлетворяют требованиям ОСИД-технологии, имеют чистоту не менее 99,98 % масс. и могут быть

использованы для формирования эмиссионных слоев методом вакуумного термического напыления.

Для создания полноцветного флуоресцентного ОСИД-устройства необходимо иметь электролюминесцентный материал красного цвета свечения. В настоящее время известно несколько десятков органических соединений, которые могут быть с успехом использованы для этих целей [1-15,20-22], среди которых самыми известными являются производные рубрена, кумарина и перрилена (рисунок 5.32).

В качестве люминесцентного материала красного цвета свечения в разработанной ОАО «ЦНИИ «Циклон» ОСИД-структуре предлагалось использовать известный электролюминофор оранжево-красного цвета свечения 3,11-бис-(ди-4-метилфениламино)-7,14-дифенилаценафто-(1,2-к)-флуорантен (ДФАФ), синтезированный специалистами фирмы «Idemitsu Kosan Co., Ltd» [321].

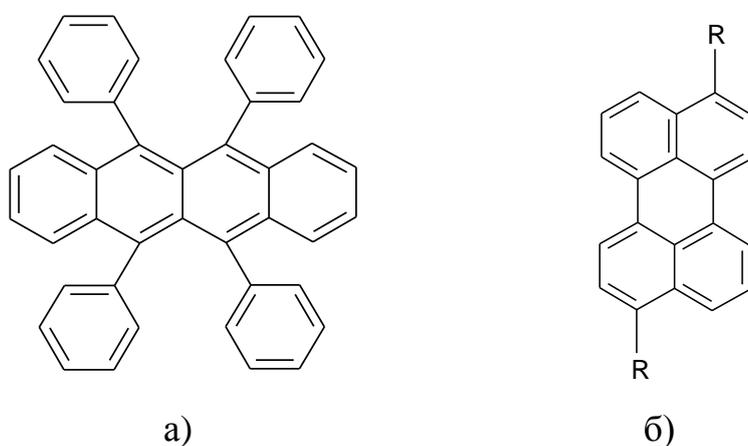


Рис. 5.32. Структурные формулы рубрена (а) и замещенного перрилена (б).

Это соединение представляет собою сложную органическую молекулу общей формулы $C_{66}H_{48}N_2$, состоящую из ароматического ядра конденсированного типа и двух диариламинных заместителей (рисунок 5.33).

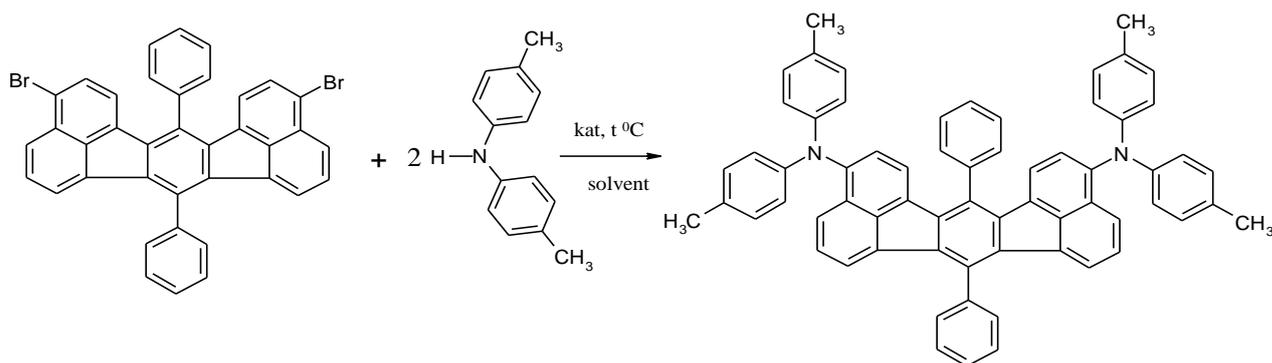


Рис.5.33. Вариант синтеза 3,11-бис-(ди-4-метилфениламино)-7,14-дифенилаценафто-(1,2-к)-флуорантена.

Синтез 3,11-бис-(ди-4-метилфениламино)-7,14-дифенилаценафто-(1,2-к)-флуорантена может быть осуществлен ариламинованием по Бухвальду-Хартвигу (рисунок 5.34). Для этого в качестве исходного вещества необходимо иметь 3,11-дибромпроизводное 7,14-дифенилаценафто-(1,2-к)-флуорантена, синтез которого представляет значительные трудности. Кроме того использование этого соединения в производстве ОСИД попадает под действие патента [321].

В качестве альтернативы было предложено использовать вместо замещенного флуорантена его рубиценовый аналог N,N,N',N'-тетракис-(4-метилфенил)-4,11-дифенилрубицен-7,14-диамин, имеющий такой же элементный состав и обладающий интенсивной люминесценцией в оранжево-красной области спектра.

Синтез N,N,N',N'-тетракис-(4-метилфенил)-4,11-дифенилрубицен-7,14-диамина может быть также осуществлен ариламинованием соответствующего дибромпроизводного (рисунок 5.34) N,N-ди-(4-метилфенил)амином по Бухвальду-Хартвигу [228]. Реакцию проводили при нагревании в присутствии трет.-бутилата натрия, три-трет.-бутилфосфина и ацетата палладия (II) в среде аргона. В качестве растворителя использовали

толуол. После окончания реакции конечный продукт экстрагировали хлористым метиленом, концентрировали и полученный осадок фильтровали.

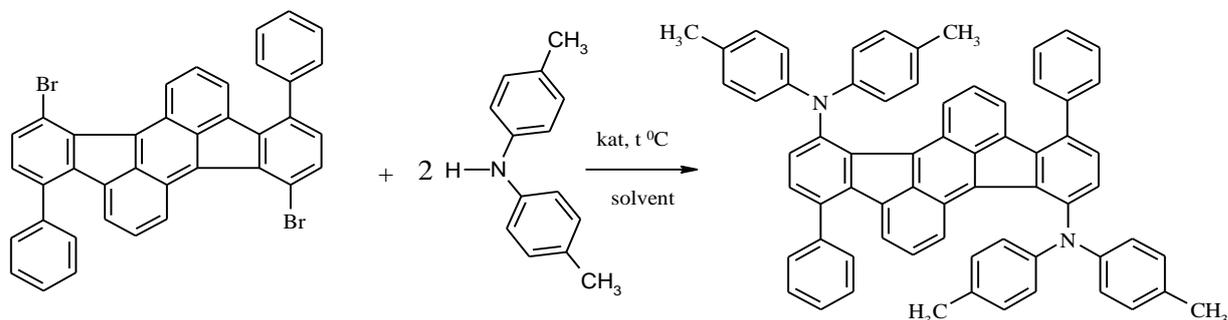


Рис. 5.34. Реакция получения N,N,N',N'-тетракис-(4-метилфенил)-4,11-дифенилрубицен-7,14-диамина.

Синтезированный технический N,N,N',N'-тетракис-(4-метилфенил)-4,11-дифенилрубицен-7,14-диамин представлял собою порошок красного цвета. Для финишной очистки использовали метод сублимации в вакууме. Технологический выход очищенного продукта составил 51,2 %. Кристаллы N,N,N',N'-тетракис-(4-метилфенил)-4,11-дифенилрубицен-7,14-диамина в УФ-свете обладают заметной красной фотолюминесценцией с максимумом $\lambda_{\max} = 616$ нм (рисунок 5.35).



Рис. 5.35. Микрофотографии (x50) N,N,N',N'-тетракис-(4-метилфенил)-4,11-дифенилрубицен-7,14-диамина в отраженном свете (а) и при УФ-облучении с длиной волны 365 нм (б).

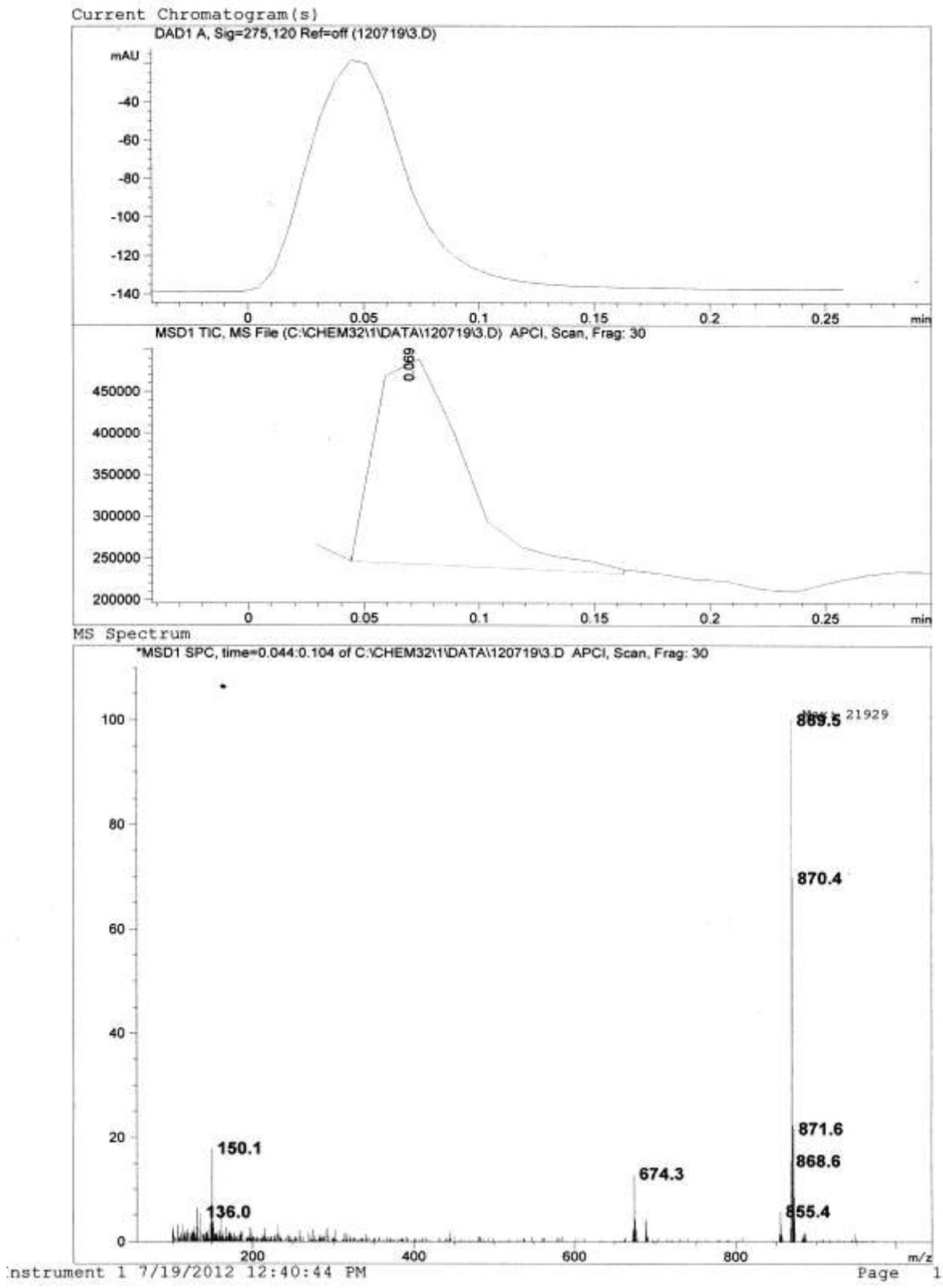


Рис.5.36. Результаты анализа раствора N,N,N',N'-тетраakis-(4-метилфенил)-4,11-дифенилрubiцен-7,14-диаминa в ТГФ методом LCMS-анализа.

Как и в предыдущих случаях в растворе тетрагидрофурана наблюдался сдвиг фотолюминесценции за счет сольватации целевого продукта в коротковолновую область с максимумом $\lambda_{\max} = 582$ нм. Рассчитанные по фотолюминесценции координаты цветности CIE для порошка и раствора N,N,N',N'-тетракис-(4-метилфенил)-4,11-дифенил-рубицен-7,14-диамина составили: $x=0,6341$; $y=0,3653$ и $x=0,5747$; $y=0,4252$ соответственно. Идентификационный анализ N,N,N',N'-тетракис-(4-метилфенил)-4,11-дифенилрубицен-7,14-диамина проводили методами ^1H -ЯМР-спектроскопии в дейтерированном хлороформе, LCMS и элементного термического анализа. В LCMS-спектре (рисунок 5.36) был обнаружен протонированный молекулярный ион $M+1=870,4$ у.е., который соответствует молекулярной массе анализируемого продукта $M_{\text{в}}=869,2$ у.е.

Исследование ^1H -ЯМР-спектров раствора 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил]стильбена в CDCl_3 показало полное соответствие набора значений химических сдвигов предполагаемой структуре. Строение синтезированного электролюминесцентного материала было также подтверждено в ходе проведения элементного термического анализа. Действительно в исследованных образцах N,N,N',N'-тетракис-(4-метилфенил)-4,11-дифенилрубицен-7,14-диамина было отмечено хорошее совпадение значений содержания основных элементов, полученных экспериментальным и расчетным путем: эксперимент C=91,13 %; 91,18 %; H=5,58 %; 5,55 %; N=3,21 %; 3,25 %; расчет C=91,20 %; H=5,58 %; N=3,22 %.

Анализ очищенного сублимацией образца N,N,N',N'-тетракис-(4-метилфенил)-4,11-дифенилрубицен-7,14-диамина методом ICP-MS показал содержание основного вещества 99,9935 % масс. При этом определить содержание нелюминесцирующих примесей органического и неорганического происхождения методом оптической люминесцентной микроскопии (OLM) не удалось из-за невозможности идентификации

примесей (рисунок 5.35) в поле оптического микроскопа.

Согласно результатам анализа синтезированный N,N,N',N'-тетракис-(4-метилфенил)-4,11-дифенилрубицен-7,14-диамин имеет чистоту не менее 99,99 % масс. и может быть использован в составе комплекта электролюминесцентных материалов для формирования эмиссионного слоя красно-оранжевого цвета свечения методом вакуумного термического испарения (напыления).

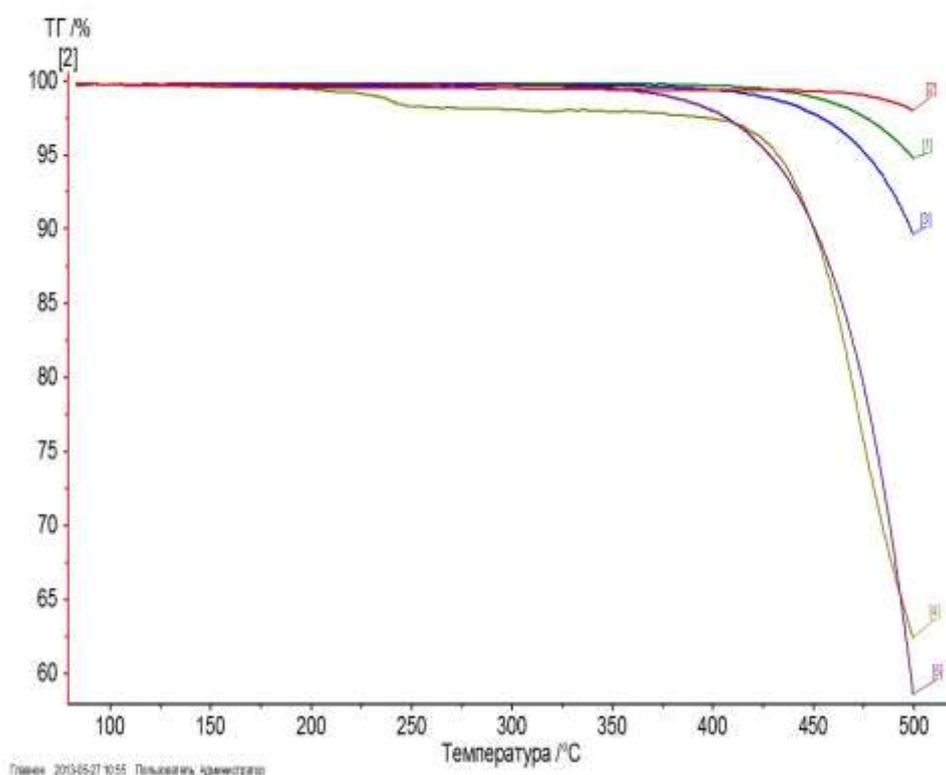


Рис. 5.37. Результаты сравнительного анализа кривой потери веса образцов N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина (1); 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил) антрацена (2); N,N,N',N'-тетракис-(4-метилфенил)-4,11-дифенилрубицен-7,14-диамина (3); 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил] стильбена (4) и N,N'-ди-(3-метилфенил)-N,N'-дифенилбензидина (5).

На рисунке 5.37 представлены данные сравнительного анализа кривых потери веса при термическом нагреве синтезированных образцов N,N'-ди-(1-

нафтил)-N,N'-дифенилбензидина; 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацена; N,N,N',N'-тетракис-(4-метилфенил)-4,11-дифенилрубицен-7,14-диамина; 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил]стильбена и N,N'-ди-(3-метилфенил)-N,N'-дифенилбензидина, которые входят в комплект органических электролюминесцентных материалов для производства ОСИД.

Анализ кривых потери веса показал, что все синтезированные материалы обладают хорошей термической стабильностью до температуры 400-420 °С и могут быть использованы в качестве исходных электролюминесцентных материалов для формирования эмиссионных и вспомогательных слоев в ОСИД-структурах методом вакуумного термического испарения (напыления).

5.2 Использование комплекта синтезированных материалов для промышленного изготовления флуоресцентных ОСИД-устройств

Все разработанные методики синтеза, очистки и анализов материалов, необходимых для формирования дырочных-проводящих слоев, флуоресцентных матриц и эмиссионных пленок в ОСИД-устройствах, составили научную базу для создания соответствующей технологии. На их основе была разработана необходимая для организации соответствующего опытного производства и выпуска продукции технологическая и конструкторская документация (ТД и КД). В состав документации вошли технологические регламенты, маршрутные и операционные карты, ведомости материалов, оборудования и оснастки, ведомости аналитического контроля, инструкции по контролю и безопасному ведению технологического процесса, а также некоторые другие документы.

В результате проведенных исследований и разработанной технической документации в ОАО «ЦНИИ «Циклон» г. Москва был создан технологический участок по синтезу органических электролюминесцентных

материалов (рисунок 5.34), необходимых для производства флуоресцентных ОСИД-устройств. На этом оборудовании в соответствии с нормами технологического режима был проведен выпуск экспериментальной (50 комплектов) и опытной (100 комплектов) партий вышеуказанных органических электролюминесцентных материалов (рис. 5.38). Одного комплекта материалов было достаточно для изготовления 96 полноцветных микродисплеев. Проведенные приемо-сдаточные испытания полученных образцов люминофоров подтвердили их высокие качественные показатели (таблица 5.3). Контроль осуществляли методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), оптической люминесцентной микроскопии (OLM) и люминесцентной спектроскопии (LS).

Таблица 5.3.

Результаты приемо-сдаточных испытаний опытной партии синтезированных образцов органических электролюминесцентных материалов.

№ п/п	Наименование материала, его маркировка и количество	Цвет свечения	Чистота материала по неорганическим примесям, % вес.	Чистота материала по органическим примесям, % вес.
1	N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидин 15,0 г	синий	99,9802	99,9782
			99,9811	99,9785
			99,9812	99,9787
2	2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацен 15,0 г	синий	99,9840	99,9820
			99,9832	99,9821
			99,9835	99,9824
3	4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил]стильбен 15,0 г	зеленый	99,9851	99,9833
			99,9846	99,9832
			99,9846	99,9830
4	N,N,N',N'-тетраakis-(4-метилфенил)-4,11-дифенил-рубицен-7,14-диамин 15,0 г	красный	99,9830	99,9825
			99,9825	99,9822
			99,9822	99,9820

Для окончательного решения вопроса пригодности разработанной технологии для использования в производстве ОСИД-устройств на базе комплектов синтезированных материалов были изготовлены и испытаны тестовые ОСИД-структуры (тест-купоны). Изготовление тестовых электролюминесцентных структур проводилось сотрудниками ОАО «ЦНИИ «Циклон» на промышленном оборудовании производства органических микродисплеев «Helisys».



Рис.5.38. Фотолюминесценция растворов материалов, входящих в комплект органических электролюминофоров (слева направо): N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина; N,N,N',N'-тетракис-(4-метилфенил)-4,11-дифенил-рубицен-7,14-диамина; 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацена; 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил]стильбена при облучении УФ-светом в тетрагидрофуране (ТГФ).

Кроме вопросов синтеза, очистки и анализа большое внимание было уделено разработке варианта упаковки полученных электролюминесцентных материалов. Для этого были проведены их климатические испытания на установке «Temperature and climatic test system WKL 100/40» производства

Германии, в ходе которых были рассмотрены варианты поведения порошков синтезированных соединений в условиях негерметичной и герметичной упаковки с использованием инертного заполнения.

Лучшие результаты по хранению синтезированных органических электролюминесцентных материалов показала стеклянная упаковка (пузырьки) из темного стекла, снабженная герметичными крышками с силиконовыми септами и заполненная аргоном (рисунок 5.39). Согласно проведенным испытаниям (таблица 5.3) именно эта упаковка обеспечивала сохранность свойств всех компонентов комплекта в течение гарантийного срока хранения (1 год).



а)

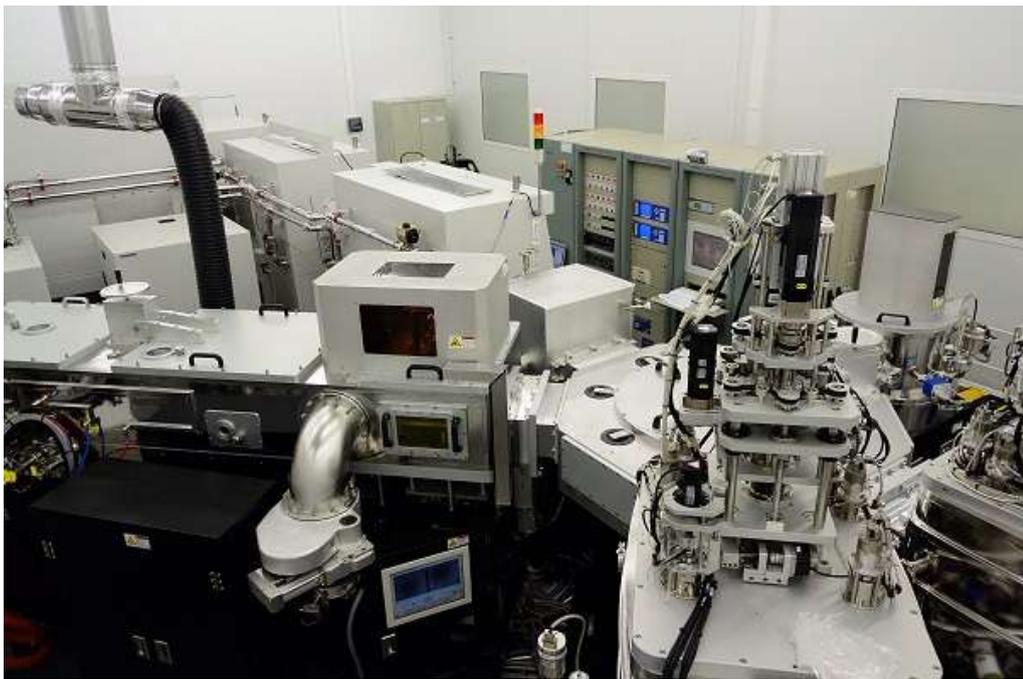
б)

Рис. 5.39. Вариант упаковки образцов электролюминесцентных материалов: общий вид упаковочной коробки (а); пузырьки из темного стекла с герметичным силиконовым септом под атмосферой аргона (б).

По результатам изготовления и тестирования экспериментальной и опытной партии флуоресцентных материалов для ОСИД-технологии были разработаны и утверждены технические условия ТУ-266290-001-11473569-2014 «Комплект материалов электролюминесцентных органических».



а)



б)

Рис. 5.40. Общий вид промышленной установки «Helisys» вакуумного термического испарения (а) и испытательного участка (б) производства микродисплеев МДО 01 ПЦ и МДО 01 БЦ в АО «ЦНИИ «Циклон».



Рис. 5.41. Кремниевая пластина с изготовленными полноцветными микродисплеями МДО 01 ПЦ в момент тестирования.

Процесс промышленного изготовления микродисплейной техники в ОАО «ЦНИИ «Циклон» из синтезированных в данной работе материалов показан на рисунках 5.40 и 5.41.

5.3 Выводы по пятому разделу

1. Изучены условия синтеза и разработаны методики получения электролюминесцентных соединений красного, синего и зеленого цветов свечения комплекта исходных материалов для производства флуоресцентных ОСИД-структур. Синтезированы новые органические соединения для формирования матричных и эмиссионных слоев и изучены их люминесцентные свойства. Для производных 9,10-диарилантраценов отмечен однонаправленный сдвиг эмиссионной полосы фотолюминесценции при введении электронодонорных и электроноакцепторных заместителей.

2. По результатам синтетических исследований разработана конструкторская и технологическая документация (КД и ТД) для организации опытного производства материалов флуоресцентных ОСИД. Осуществлен выпуск экспериментальной (50 комплектов) и опытной партий (100 комплектов) органических электролюминесцентных материалов.

3. Проведены испытания образцов синтезированных материалов для определения их качественных показателей, изготовлены и исследованы тестовые электролюминесцентные структуры. Полученные светотехнические характеристики удовлетворяют требованиям производства органических светодиодов и микродисплейных устройств на их основе. Конструкторской и технологической документации (КД и ТД) присвоена литера «О1».

4. При помощи дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы теплофизические характеристики синтезированных органических электролюминесцентных материалов. Определены температурные области их термической стабильности.

5. Полученные в ходе проведенных исследований результаты использованы для создания опытного производства органических электролюминесцентных материалов различного назначения и отечественной микродисплейной техники на их основе.

6 ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ МИКРОДИСПЛЕЙНОЙ ТЕХНИКИ

6.1 Микродисплеи на органических электролюминесцентных материалах

Областями применения микродисплеев являются высокоэффективные индивидуальные средства отображения информации. К ним относятся устройства визуализации и видеоискатели тепловизоров, устройств связи, фото- и видеокамер; технические средства информационно-развлекательной сферы; наголовные (нашлемные) видеомодули, входящие в экипировку сотрудников спецподразделений, военнослужащих, специалистов различного рода, работающих в сложных условиях; средства визуализации хирургов при проведении высокоточных операций; очки виртуальной реальности для комплексных тренажеров [1-15]. Индивидуальные средства отображения информации на базе микродисплеев должны иметь малый вес, небольшие размеры и низкое энергопотребление, обеспечивая при этом необходимые светотехнические параметры, прежде всего, разрешение, яркость, контрастность изображения, и безопасность применения. Именно этими свойствами обладает микродисплейная техника на органических светоизлучающих диодных структурах (ОСИД).

ОСИД-дисплеи имеют целый ряд преимуществ перед жидкокристаллическими, плазменными и другими типами плоскопанельных устройств отображения информации: яркие оттенки цвета; быстрый отклик; высокая яркость свечения и контраст изображения; широкий угол обзора; меньшая потребляемая мощность; низкое рабочее напряжение и широкий температурный диапазон функционирования. В результате применение микродисплеев на основе органических светодиодов вместо аналогичных жидкокристаллических устройств позволяет повысить качество изображения,

снизить потребляемую мощность изделия, улучшить массогабаритные характеристики аппаратуры и расширить рабочий температурный диапазон.

Результаты исследований по синтезу эмиссионных материалов на основе координационных соединений РМ и РЗМ, изложенные в данной диссертационной работе, были использованы для создания первых отечественных серийных органических микродисплеев серии МДО 01 и МДО 10.

Дисплеи МДО 01 ПЦ (полноцветные) и МДО 01 МБ (монохромные) являются активно-матричными унифицированными микродисплеями на основе органических светоизлучающих диодов и предназначены для воспроизведения буквенно-цифровой и графической информации в электронной аппаратуре (рисунок 6.1). Микродисплеи имеют аналоговые RGB и монохромный композитный входы. Габаритные размеры микродисплея - 19,8 x 15,2 x 5,0 мм, размер светящегося поля – 12,0 x 9,0 мм, количество пикселей – 800 x 600, размер пикселя – 15,0 x 15,0 мкм. Масса микродисплея не более 2,0 г.

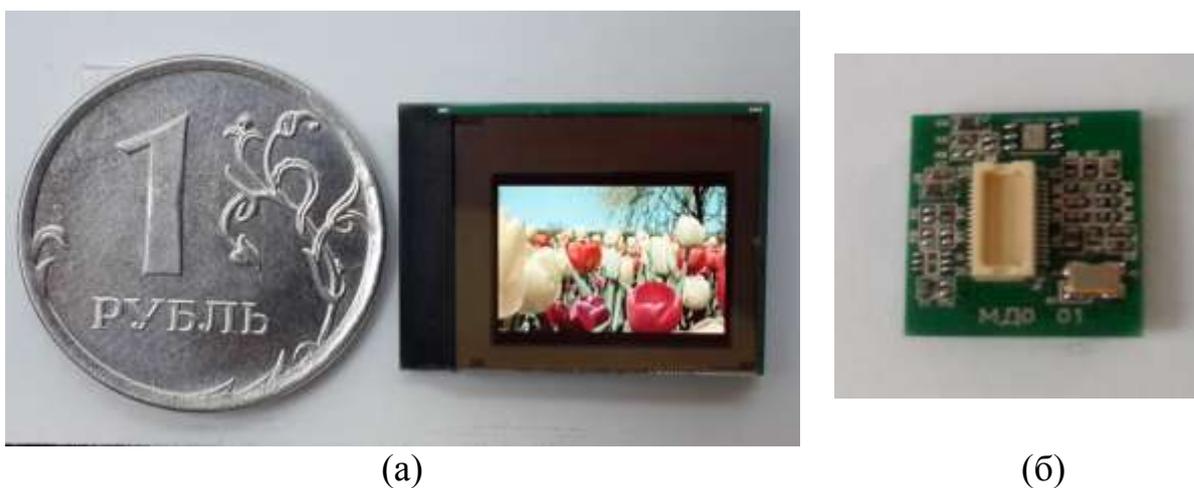


Рис. 6.1. Внешний вид микродисплея МДО 01 ПЦ с лицевой (а) и оборотной (б) стороны.

В соответствии с разработанной конструкцией микродисплей состоит из

основания, кремниевой микросхемы управления и светоизлучающей матрицы, изготовленной с использованием синтезированных в данной работе органических и координационных электролюминесцентных материалов. Значения основных параметров и характеристик микродисплеев для нормальных климатических условий приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1.

Значения основных параметров и характеристик микродисплеев для нормальных климатических условий.

№ п/п	Наименование параметра, единица измерения	Обозначение	Значения параметра		
			минимальное	номинальное	максимальное
1	Количество элементов отображения, пиксель	$N_x \times N_y$		800x600 (x3)	
2	Яркость в белом цвете, кд/м ² : МДО 01 ПЦ МДО 01 МБ	L_{V6}	70 150	150 400	- -
3	Неравномерность яркости свечения микродисплея в белом цвете, %	δL_{V6}	-	-	15
4	Координаты цветности в белом цвете, CIE: МДО 01 ПЦ МДО 01 МБ	$x_6; y_6$ $x_6; y_6$	0,27;0,29 0,27;0,29	0,32;0,34 0,32;0,34	0,37; 0,39 0,37; 0,39
5	Яркостной контраст, отн. ед.	K_L	1000:1	-	-
6	Количество градаций яркости	$N_{\Delta L}$	-	-	256
7	Потребляемая мощность, мВт	P	-	-	500

Основание микродисплея представляет собой печатную плату, на

которой смонтированы вспомогательные электронные компоненты (конденсаторы, сопротивления) и кварцевый резонатор, который выдаёт частоту синхронизации 120 МГц для обеспечения рабочего режима микродисплея и через внутренний делитель подаёт синхросигнал определённой частоты на каждый блок управления. На плате расположен также 30-контактный разъем для подключения МД к используемой аппаратуре.

Активно матричная схема управления микродисплея выполнена по КМОП технологии с проектными нормами 0,35 мкм (рисунок 6.2).

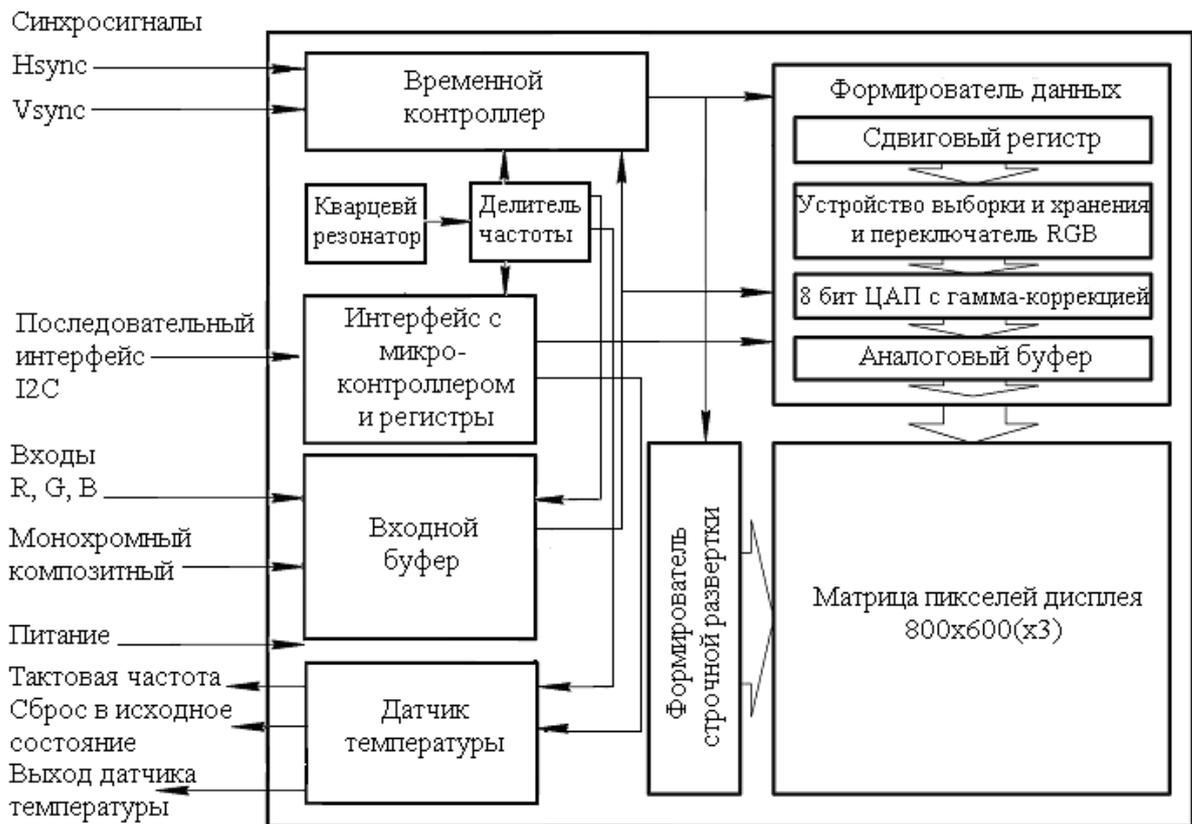


Рис. 6.2. Функциональная схема микродисплея МДО 01 ПЦ.

Входной буфер имеет три входных канала для приёма RGB видеосигналов и вход для монохромного композитного видеосигнала. Входные сигналы R, G, B являются связанными по постоянному току аналоговыми сигналами с внешними тактовыми сигналами и сигналами

вертикальной и горизонтальной синхронизации, совместимыми со стандартом VESA VSIS. Для сигналов, поступающих по R, G, B входам, предусматривается прогрессивная развертка, как для полноцветного, так и монохромного режимов. Специальный композитный монохромный видеовход (MONO) совместим с сигналами, соответствующими стандартам SMPTE-170M и PAL, и предназначен только для монохромных черезстрочных видеосигналов. В случае применения монохромного режима при использовании RGB входов сигналы от этих входов преобразуются в монохромный белый сигнал, который поступает на все три канала данных одновременно. Режимы работы микродисплея приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2.

Технические параметры различных режимов работы микродисплеев МДО 01.

Режим		Частота	Формат изображения
SVGA 800 x 600	H	37,879 кГц	800 пикселей
	V	60,317 Гц	600 строк
	P	40,000 МГц	-
SVGA 800 x 600	H	31,566 кГц	800 пикселей
	V	50,025 Гц	600 строк
	P	33,333 МГц	-
SMPTE- 170M 640 x 480	H	15,748 кГц	640 пикселя
	V	30 Гц черезстрочный	240 строк
	P	12 МГц	-
PAL 768 x 576	H	15,625 кГц	768 пикселей
	V	25 Гц черезстрочный	288 строк
	P	15 МГц	-

Примечание: H – горизонтальная (строчная) развёртка; V – вертикальная (кадровая) развёртка; P – пиксельная развёртка.

R, G, B или монохромный композитный видеосигналы поступают в

аналого-цифровой преобразователь (АЦП) входного буфера, где преобразуются в цифровые сигналы, которые направляются в формирователь данных (формирователь строчной развёртки). В случае монохромного композитного видеосигнала блок АЦП выделяет также синхроимпульсы и подаёт их во временной контроллер. Формирователь данных содержит сдвиговый регистр, устройство выборки и хранения, и RGB переключатель, 8-битовый цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП) с гамма-коррекцией и аналоговый буфер. Формирователь строчной развёртки содержит двунаправленный сдвиговый регистр для обеспечения развёртки изображения сверху вниз или снизу вверх. Возможность регулировки яркости, контраста или ориентации микродисплея обеспечивается через последовательный интерфейс управления или через внешний микроконтроллер.

Для управления яркостью пикселей ЦАП формирователя данных объединён с генератором гамма напряжений (рисунок 6.3).

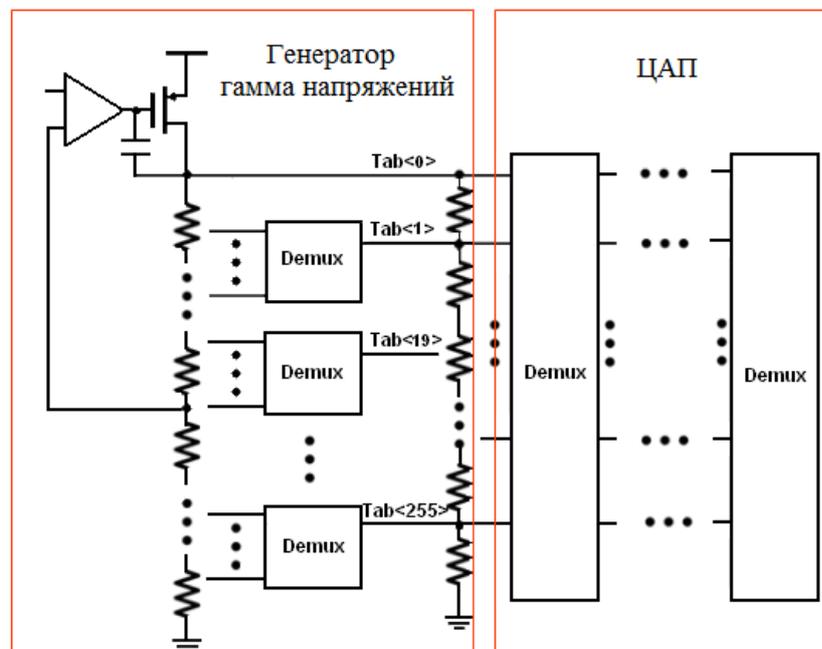


Рис. 6.3. Функциональная схема генератора гамма напряжений и ЦАП.

На выходе генератора гамма напряжений можно получить семь различных значений напряжения (рисунок 6.4), которые задаются значениями уровней оттенков серого (1, 19, 39, 71, 119, 183, 255).

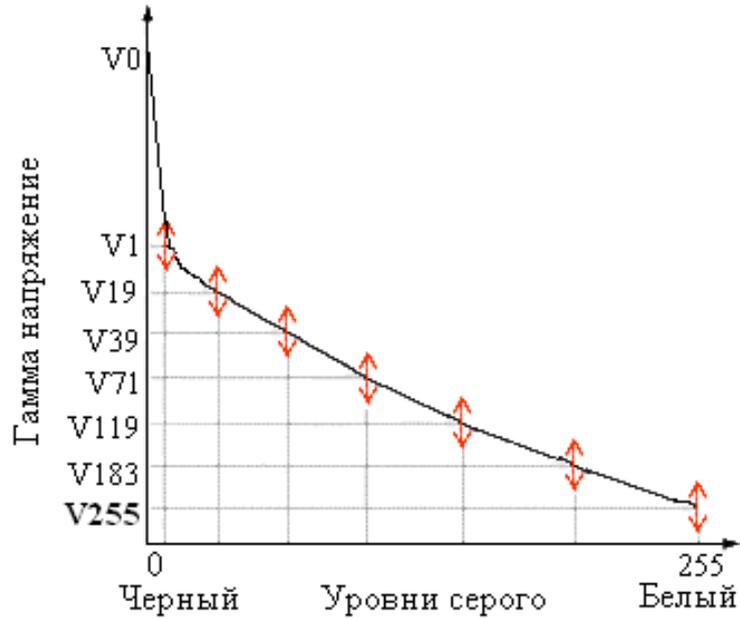


Рис. 6.4. Зависимость значений уровней серого от напряжений гамма генератора.

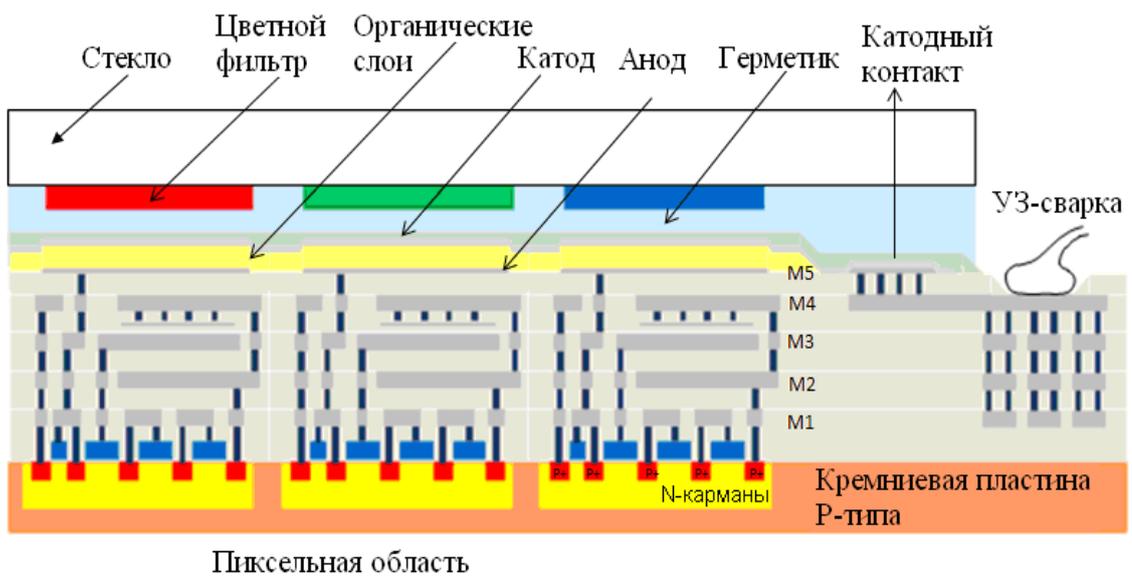


Рис. 6.5. Структура пиксельной области полноцветного микродисплея МДО 01 ПЦ.

Светоизлучающая матрица (далее по тексту – СИМ) микродисплея содержит 800 x 600 пикселей. Каждый пиксель имеет размер 15 x 15 мкм. Цветной пиксель состоит из 3 RGB субпикселей размером 5 x 15 мкм и формируется из органических эмиссионных материалов методом вакуумного термического испарения (напыления). В результате субпиксель представляет собою органический светодиод белого цвета свечения. Структура пиксельной области полноцветного микродисплея с основными элементами изображена на рисунке 6.5.

Для защиты светоизлучающей матрицы от внешних воздействий использовалась прозрачная крышка из стекла, на внутреннюю поверхность которой в случае полноцветных микродисплеев нанесены светофильтры. Цвет пикселя на экране обеспечивается используемым светофильтром. Для монохромного чёрно-белого микродисплея светофильтры не используются.

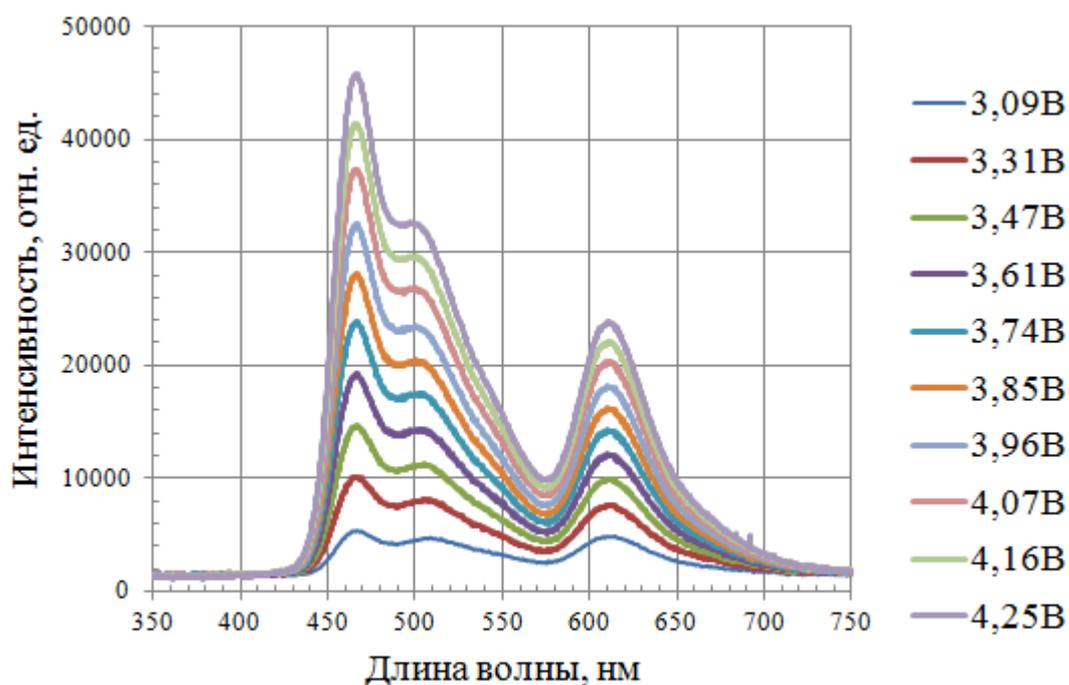


Рис. 6.6. Спектры электролюминесценции тестового образца микродисплея МДО 01 при разных значениях напряжения питания анода.

Спектры электролюминесценции микродисплея МДО 01 приведены на рисунке 6.6. Видно, что форма кривой спектральной характеристики монохромного микродисплея в диапазоне использованных рабочих напряжений V_{AN} сохраняется, при этом яркость излучения заметно меняется с изменением V_{AN} . Форма спектральной характеристики белого света полноцветного микродисплея повторяет спектральную характеристику монохромного образца с заметным уменьшением интенсивности излучения, связанного с поглощением света в светофильтрах.

Управление светодиодом субпикселя производится генератором тока на основе р-канальных МОП транзисторов, включенных в анодную цепь светодиода. Функциональная схема субпиксельной ячейки представлена на рисунке 6.7.

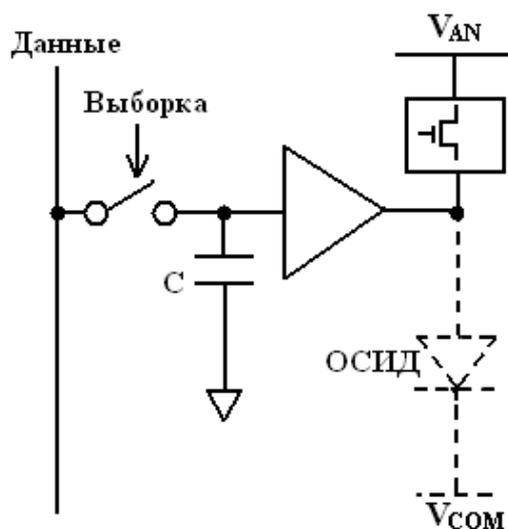
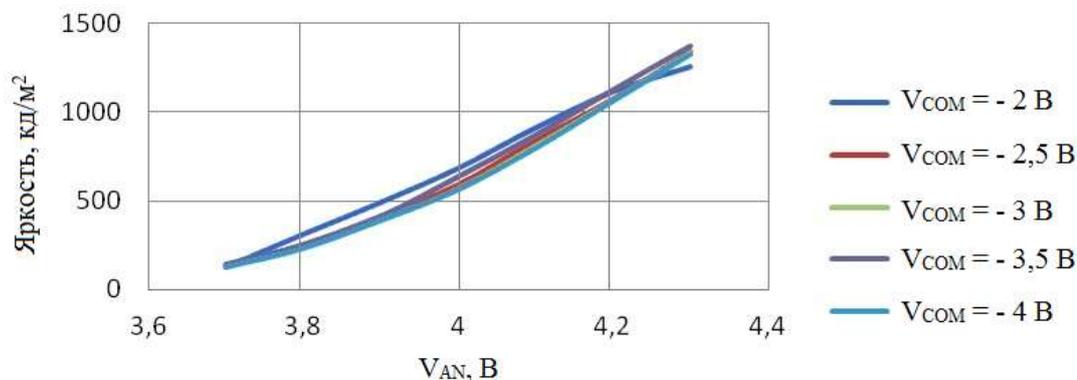


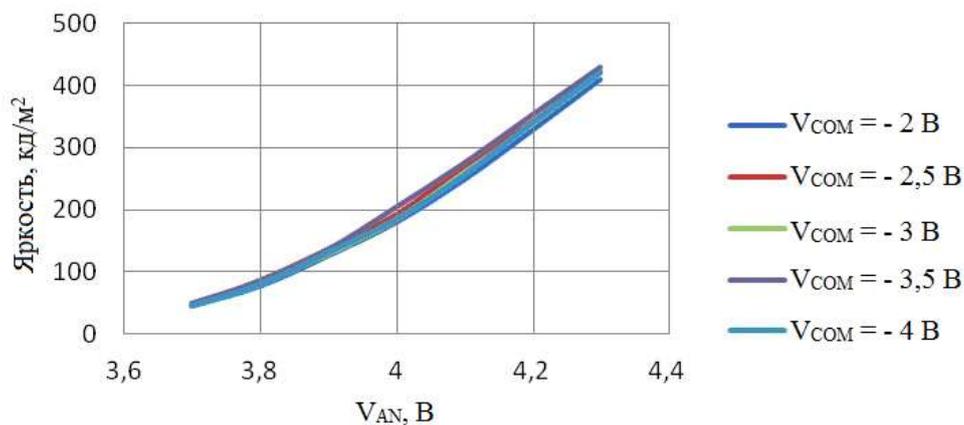
Рис. 6.7. Функциональная схема субпиксельной ячейки ОСИД-структуры.

Свет, излучаемый светодиодом пропорционален плотности тока, протекающего через него. Катоды всех светодиодов матрицы соединены вместе и подключены к источнику напряжения V_{COM} . На рисунке 6.8 приведены типовые зависимости яркости СИМ белого цвета свечения от напряжения V_{AN} при различных напряжениях V_{COM} . Анализ полученных

данных показывает хорошую воспроизводимость результатов независимо от значений напряжений V_{COM} .



а)



б)

Рис.6.8. Зависимость яркости ОСИД белого цвета свечения монохромных (а) и полноцветных (б) микродисплеев от напряжения V_{AN} при различных значениях V_{COM} .

Схема управления микродисплеем содержит режимные регистры: регистр управления режимами работы микродисплея, регистры гамма коррекции, регистры управления смещением красного, зелёного, синего и монохромного входных сигналов, регистр управления работой датчика температуры.

Программирование регистров производит внешний управляющий микроконтроллер. Для этих целей можно использовать любой микроконтроллер с интерфейсом I2C реализованным аппаратно или программно. Как правило, загрузка режимных регистров производится всего один раз при включении питания. На рисунке 6.9 приведена типовая схема подключения микродисплея.

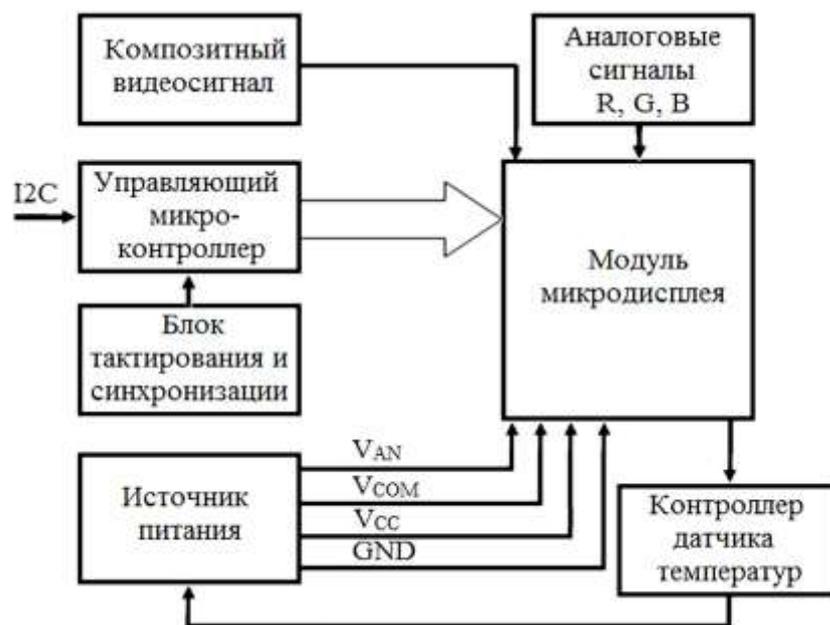


Рис. 6.9. Схема подключения микродисплея к блоку управления.

Синтезированные в диссертационной работе органические и координационные электролюминесцентные материалы были использованы для изготовления структур светоизлучающих матриц микродисплеев МДО 01 ПЦ (полноцветные) и МДО 01 МБ (монохромные) методом вакуумного термического испарения (напыления) на промышленной линии производства микродисплейной техники (рисунок 5.40). Проведенные испытания показали, что изготовленные образцы микродисплеев полностью соответствуют техническим требованиям, а полученные эмиссионные материалы могут быть использованы в технологическом процессе в рамках программы импортозамещения.

6.2 Выводы по шестому разделу

1. Производство современных высокоэффективных средств отображения информации является важным направлением развития отечественной электроники.
2. Полученные в ходе проведенных исследований результаты и синтезированные органические электролюминесцентные материалы были использованы при разработке и промышленном производстве первых отечественных органических полноцветных и монохромных микродисплеев МДО 01 ПЦ и МДО 01 МБ.
3. В ходе проведенных испытаний изготовленные тестовые образцы показали высокие светотехнические характеристики. Были определены и изучены зависимости яркости эмиссионного устройства от напряжения питания при различных значениях управляющего напряжения. Исследованы спектральные характеристики образцов микродисплея при различных напряжениях питания.
4. По результатам испытаний сделаны выводы о возможности использования синтезированных электролюминесцентных материалов для производства отечественной микродисплейной техники в рамках реализации программы импортозамещения.

7 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

7.1. Характеристика материалов и реактивов

В ходе выполнения диссертационного исследования были использованы различные материалы и реактивы, характеристики которых приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1.

Материалы и реактивы, использованные в диссертационной работе.

№	Вещество	Квалификация	Примечания
1	8-Оксихинолин	Ч	ГОСТ 5847-62
2	Изопропиловый спирт (изопропанол)	Ч	ГОСТ 9805-84
3	H ₂ O	бидистиллят	ГОСТ 6009-92
4	Этиловый спирт (этанол)	Ректификованный (96 %)	ГОСТ 18300-87
5	Йод кристаллический	марка «Экстра»	ГОСТ 4159-79
6	н-Гексан	ОСЧ	ГОСТ 6-09-06-657-84
7	Аммиак 25%	ЧДА	ГОСТ 3760-79
8	HNO ₃	ОСЧ 18-4	ГОСТ 11125-84
9	Нитрат алюминия 9-ти водный	ОСЧ	ГОСТ 3757-75
10	Нитрат галлия 9-ти водный	ОСЧ	Импорт «Acros»
11	Нитрат индия 9-ти водный	ХЧ	ТУ 6-09-4760-79
12	Гидроксид лития	Ч	Импорт «Acros»
13	Гидроксид калия гранулированный	Ч	Импорт «Acros»
14	Гидроксид натрия гранулированный	Ч	Импорт «Acros»
15	Гидроксид рубидия	Ч	Импорт «Acros»
16	Гидроксид цезия	Ч	Импорт «Acros»

№	Вещество	Квалификация	Примечания
17	Хлорид цинка	ОСЧ	ГОСТ 4529-78
18	Ацетат цинка	Ч	Импорт «Acros»
19	Нитрат цинка	Ч	ГОСТ 5106-77
20	Сульфат цинка	Ч	ГОСТ 4174-77
21	8-Меркаптохинолин	ЧДА	Импорт «Sigma-Aldrich»
22	Хинальдин	ЧДА	Импорт «Sigma-Aldrich»
23	2,7-Дихлор-8-оксихинолин	Ч	Импорт «Sigma-Aldrich»
24	Карбонат натрия	ЧДА	ГОСТ 83-79
25	Ацетат натрия	Ч	ГОСТ 199-78
26	Сульфат магния	Ч	ГОСТ 4523-77
27	2-(2-гидроксифенил) бензотиазол	ОСЧ	Импорт «Sigma-Aldrich»
28	2-(2-гидроксифенил) бензоксазол	ОСЧ	Импорт «Sigma-Aldrich»
29	Гексагидрат хлорида европия (III)	ОСЧ	ООО «ЛАНХИТ» г.Москва
30	Гексагидрат нитрата европия (III)	ОСЧ	ООО «ЛАНХИТ» г.Москва
31	Гексагидрат хлорида самария (III)	ОСЧ	ООО «ЛАНХИТ» г.Москва
32	Гексагидрат нитрата самария (III)	ОСЧ	ООО «ЛАНХИТ» г.Москва
33	Дибензоилметан (1,3-дифенилпропан-1,3-дион)	Ч	Импорт «Molekula»
34	2-Теноилтрифторацетон	Ч	Импорт «Molekula»
35	1,10-фенантролин	Ч	Импорт «Molekula»
36	4,7-Дифенил-1,10-фенантролин	Ч	Импорт «Molekula»
37	2,9-Диметил-4,7-дифенил-	Ч	Импорт «Sigma-

№	Вещество	Квалификация	Примечания
	1,10-фенантролин		Aldrich»
38	Гексагидрат хлорида тербия (III)	ОСЧ	Импорт «Sigma-Aldrich»
39	1,4-Диоксан	ЧДА	Импорт «Acros»
40	Ацетонитрил	ЧДА	Импорт «Acros»
41	Этилцеллозольв	Ч	Импорт «Acros»
42	Хлористый метилен (дихлорметан)	ЧДА	Импорт «Acros»
43	Бензол	ЧДА	Импорт «Acros»
44	Толуол	Ч	ГОСТ 5789-78
45	Диэтиловый эфир	Ч	ГОСТ 6265-74
46	Ацетон	ХЧ	Импорт «Acros»
47	Хлороформ	ЧДА	ГОСТ 20015-88
48	Четыреххлористый углерод	ЧДА	ГОСТ 20288-74
49	Этиленгликоль	Ч	Импорт «Acros»
50	Диэтиленгликоль	Ч	Импорт «Acros»
51	Метиловый спирт (метанол)	Ч	ГОСТ 2222-95
52	Тетрагидрофуран	Ч	Импорт «Acros»
53	Хлорид иридия (III) безводный	ОСЧ	Импорт «Sigma-Aldrich»
54	Хлорид иридия (III) моногидрат	ОСЧ	Импорт «Sigma-Aldrich»
55	2-Фенилпиридин	Ч	Импорт «Molekula»
56	2-Фенилхинолин	Ч	Импорт «Sigma-Aldrich»
57	1-Фенилизохинолин	Ч	Импорт «Sigma-Aldrich»
58	2,5-Дифторфенилпиридин	Ч	Импорт «Sigma-Aldrich»
59	2-(3-Фенил)фенилпиридин	Ч	Импорт «Sigma-Aldrich»

№	Вещество	Квалификация	Примечания
60	2-Пиридинкарбоновая кислота	Ч	Импорт «Acros»
61	Ацетилацетон (пентан-2,4-дион)	Ч	Импорт «Acros»
62	4.4-Дибромбензидин	Ч	Импорт «Acros»
63	4.4-Дийодбензидин	Ч	Импорт «Acros»
64	N,N'-1-Нафтилфениламин	ЧДА	Импорт «Sigma-Aldrich»
65	N,N'-(3-Метилфенил) фениламин	ЧДА	Импорт «Sigma-Aldrich»
66	Пиридин	ЧДА	Импорт «Sigma-Aldrich»
67	Триэтиламин	Ч	Импорт «Acros»
68	7,14-Дибром-N,N,N',N'- тетракис-(4-метилфенил)- 1,4-дифенилрубицен	Ч	Импорт «Molekula»
69	«BINAP» (БИНАП)	Ч	Импорт «Acros»
70	Фенилбороновая кислота	ЧДА	Импорт «Sigma-Aldrich»
71	1-Нафтилбороновая кислота	ЧДА	Импорт «Sigma-Aldrich»
72	2-Нафтилбороновая кислота	ЧДА	Импорт «Sigma-Aldrich»
73	4-Метоксифенилбороновая кислота	ЧДА	Импорт «Sigma-Aldrich»
74	4-Цианофенилбороновая кислота	ЧДА	Импорт «Sigma-Aldrich»
75	4-Метилфенилбороновая кислота	ЧДА	Импорт «Sigma-Aldrich»
76	3-Метоксифенилбороновая кислота	ЧДА	Импорт «Sigma-Aldrich»
77	1-Бромнафталин	Ч	Импорт «Acros»

№	Вещество	Квалификация	Примечания
78	2-Бромнафталин	Ч	Импорт «Acros»
79	4,4-дибромдифенил	Ч	Импорт «Molekula»
80	4,4-дийоддифенил	Ч	Импорт «Molekula»
81	Дифенил (бифенил)	Ч	Импорт «Molekula»
82	Магний металлический	Ч	Импорт «Acros»
83	Бром	Ч	Импорт «Acros»
84	Бутиллитий (раствор в гексане)	10 %-ный раствор	Импорт «Sigma-Aldrich»
85	Фениллитий (раствор в гексане)	10 %-ный раствор	Импорт «Sigma-Aldrich»
86	трет.-Бутиллитий (раствор в гексане)	10 %-ный раствор	Импорт «Sigma-Aldrich»
87	9,10-Дибромантрацен	Ч	Импорт «Sigma-Aldrich»
88	Фенилбороновая кислота	Ч	Импорт «Acros»
89	3-Метоксифенилбороновая кислота	Ч	Импорт «Acros»
90	4-Трифторметилфенилбороновая кислота	Ч	Импорт «Acros»
91	4-Амидофенилбороновая кислота	Ч	Импорт «Acros»
92	1-Нафтилбороновая кислота	Ч	Импорт «Acros»
93	2-Нафтилбороновая кислота	Ч	Импорт «Acros»
94	4-трет.-Бутилфенилбороновая кислота	Ч	Импорт «Acros»
95	2-Фенил-9,10-дибромантрацен	Ч	Импорт «Molekula»
96	2-Фенилантрахинон	Ч	Импорт «Molekula»
97	4-(N,N-ди-(4-толил)амино)бензальдегид	Ч	Импорт «Molekula»

№	Вещество	Квалификация	Примечания
98	1,4-бис-(диэтоксифосфинилметил)бензол	Ч	Импорт «Molekula»
99	Ацетат палладия (II)	Ч	Импорт «Sigma-Aldrich»
100	Хлорид палладия (II)	Ч	Импорт «Sigma-Aldrich»
101	2-Бифенилпиридин	Ч	Импорт «Sigma-Aldrich»

7.2 Методы исследования синтезированных материалов

В этом разделе приведены методики исследования свойств исходных, промежуточных и синтезированных соединений и материалов. В случае использования методик анализа, представленных в ГОСТах или других нормативных документах, приведены ссылки на соответствующий документ.



а)



б)

Рис.7.1. Установка для определения температуры плавления низкоплавких (а) и высокоплавких (б) образцов материалов (ГОСТ 18995.4-73).

Методика определения температуры плавления твердых образцов

Для определения температуры плавления порошков синтезированных

материалов использовалась установка (рисунок 7.1) согласно ГОСТ 18995.4-73. Исследования образцов проводилось в открытом стеклянном капилляре. Для определения температуры плавления высокоплавких образцов применяли прозрачную кварцевую печь резистивного нагрева (рисунок 7.1б).

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Метод использовался для определения количественного состава неорганических примесей в исходных веществах, промежуточных и конечных соединениях. Анализ осуществлялся в адаптированном для органических соединений режиме (см. раздел 2.1) с использованием масс-спектрометра NexION 300D (Perkin Elmer, USA). Вскрытие пробы (растворение) проводили в минеральных кислотах, очищенных с помощью системы поверхностной перегонки кислот Bergof (Germany). При пробоподготовке использовали автоклавное растворение пробы в системе микроволнового разложения Bergof Speed Wave 4, оснащенный автоклавами из высокочистого тефлона.

Измерения концентрации примесей в растворной пробе проводили в коллизионном режиме (KED), позволяющем устранять интерференции полиатомных ионов. Предел обнаружения примесей в анализируемых пробах составил 10^{-13} г/мл с учетом фоновой чистоты используемых растворителей.

Порошковая рентгеновская дифрактометрия

Фазовый анализ порошковых препаратов проводили методом порошковой рентгеновской дифракции. В работе использовали рентгеновские дифрактометры: Bruker Advance, D8 Discover Bruker. В обоих случаях использовалось излучение Cu-K α .

В случае анализа с помощью Bruker Advance использовали фильтрованное излучение Cu K α $\lambda=1.54184$ Å. Съемку проводили с шагом 0,05 (2 θ) и в режиме накопления импульсов по 2,5 секунды на точку. В качестве подложки использовали Si (100), которая не давала гало и

отражения на малых углах при анализе органических препаратов. Съемку проводили в вакууме (10^{-2} торр) при горизонтальном положении анализируемого образца.⁴

Рентгено-структурный анализ проводили в МГУ им. М.В.Ломоносова на дифрактометрах EMPYREAN (PANalytical, Нидерланды) и CAD 4 (Enraf-Nonius, Нидерланды) с графитовым монохроматором и рентгеновской трубкой с медным анодом (CuK_α -излучение с координатным детектором).

Анализ содержания органических и неорганических нелюминесцирующих примесей в образцах органических люминофоров

Анализ содержания органических и неорганических примесей в образцах органических люминофоров осуществляли с помощью метода оптической люминесцентной микроскопии (OLM), который был разработан в данной диссертационной работе (см. раздел 2.2). Для этого использовали оптический микроскоп Stereo Discovery V.12 («Carl Zeiss», Германия) с цифровой фотокамерой Canon EOS 450D и УФ-подсветкой. Полное описание методики измерений дано в разделе 2.2 диссертационной работы.

Элементный термический анализ (CHN-анализ)

Определение содержания углерода, водорода и азота (C,H,N-анализ) проводили в лабораториях микроанализа ИНЭОС РАН им. А.Н.Несмеянова и ИОХ РАН им. Н.Д.Зелинского на приборе Perkin-Elmer PE 2400.⁵

Методика измерения спектров и кинетики люминесценции

В диссертационной работе использовали два вида спектрометров для регистрации спектров люминесценции: спектрофлуориметр Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon, Франция) с приставкой для анализа кинетики затухания

⁴ Измерения проводились на оборудовании Центра коллективного пользования МИСиС к.ф.-м.н. Сагаловой Т.Б.. РСА проводился в МГУ им. М.В. Ломоносова д.ф.-м.н. В.В.Чернышевым

⁵ Измерения проводились в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН к.х.н. Буяновской Анастасией Георгиевной

люминесценции и спектрофотометрический комплекс Ocean Optics (Ocean Optics, USA).

Спектрофотометрический комплекс Ocean Optics был оснащен спектрофотометром QE65000 (HSR4000) с дифракционной решеткой, двумерной ПЗС-матрицей размером 1044×64 пикселей с покадровым переносом (FFT-CCD) Hamamatsu S7031-1006 (отношение сигнал/шум > 1000), системой оптических волноводов, независимыми источниками возбуждения с лазерными диодами, ячейками для съемки в проходящего, отраженного, рассеянного излучений. Система оптических волноводов позволяла конфигурировать спектрометр под нестандартные ячейки (см. раздел 4) и проводить съемку как в режиме сбора сгенерированного излучения (люминесценции) под заданным углом с применением стандартных ячеек, так и в режиме обратного отражения, собирая сгенерированное излучения под углом 180 градусов к падающему лучу (backscattering mode). Излучение анализировалось в диапазоне длин волн 300-900 нм с шагом 0,25 нм.

Спектры люминесценции и кинетики затухания люминесценции исследовали с помощью спектрофлуориметра FluoroLog 3 FL3-22 (Horiba Jobin Yvon) с двойной монохроматизацией как возбуждающего, так и сгенерированного излучений в диапазоне длин волн от 380 до 800 нм с регулируемым шагом от 0,025 до 10 нм. Возбуждение люминесценции проводилось как импульсным диодным лазером ($\lambda=370$ нм, $\Delta\tau=1.5$ нс), так и ксеноновой лампой (для анализа кинетики затухания люминесценции с временами свыше 200 нс). Исследования проводили при комнатной температуре, для регистрации спектров использовали методику и специальную кювету, разработанную для изучения фотолюминесценции порошков люминофоров (см. раздел 2.3).

Методика измерения спектров комбинационного рассеяния света

Спектры комбинационного рассеяния света измеряли с помощью спектрофотометрического комплекса Ocean Optics, в состав которого входил спектрофотометр QE65000 (решетка 780-940 нм), возбуждающий лазер с длиной волны 785 нм, волоконно-оптической линии ввода и вывода излучения. Съемку проводили в режиме обратного рассеяния. Фокусное расстояние между опто-волоконным зондом и анализируемым объектом составляло 7,5 мм. Диаметр пятна, возбуждающего объект 0,3 мм. Мощность возбуждающего лазера регулировали, изменяя токовую нагрузку от 300 до 1500 мА, что соответствовало изменению выходной мощности лазера от 10 до 1000 мВт. Мощность возбуждающего пучка подбирали таким образом, чтобы не происходила деградация материала (выгорание) при сохранении высокой интенсивности сгенерированного излучения. При диаметре пучка в точке фокусировки 0,3 мм энергетическая плотность пучка не превышала 150 Дж/мм². Регистрация проводилась детектором на основе двумерной ПЗС-матрицы размером 1044×64 пикселей с покадровым переносом (FFT-CCD) Hamamatsu S7031-1006. Отношение сигнал/шум > 1000:1. Время интегрирования составляло 30 секунд. Время сбора сигналов в диапазоне 200-2000 см⁻¹ обычно составляло 30 секунд.

Методика измерения ИК-спектров

Съемку ИК-спектров проводили на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 380 (ThermoScientific, США). Анализируемый порошковый препарат запрессовывали в таблетку на основе KBr. Съемку проводили в интервале частот 550-4000 см⁻¹ с шагом 1,9 см⁻¹.⁶

⁶ Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева

Регистрации ^1H -ЯМР-спектров

Регистрацию ^1H -ЯМР-спектров проводили в дейтерированном хлороформе (CDCl_3) в РХТУ им. Д.И.Менделеева на приборе Varian «MERCURY plus 400 MHz» по стандартной методике.

Применение метода жидкостной хромато-масс-спектрометрии (LCMS)

Анализ методом хромато-масс-спектрометрии (LCMS) проводили в РХТУ им. Д.И.Менделеева для разделения и идентификации синтезированных полупродуктов и конечных электролюминесцентных соединений. Для исследований использовался масс-спектрометр Surveyor MSQ (Thermo Fisher Scientific) с колонкой Phenomenex Onyx Monolithic C18 25X4.6 mm Part №: СНО-7645. Растворитель для образца 50% ДМСО, 50% ацетонитрила. Подвижная фаза: А - 0,1% раствор муравьиной кислоты, В – ацетонитрил. Температура колонки 25 °С. Скорость подвижной фазы –1,5 мл/мин. Детектирование: диодная матрица (PDA) в диапазоне длин волн 200-800 нм. Масс-спектральный датчик. Метод ионизации – АРСІ (химическая ионизация при атмосферном давлении), регистрация положительных и отрицательных ионов. Детектор по светорассеиванию (ELSD). Объем вводимой пробы 2 мкл. Время анализа 4,5 минуты.

Перед анализом образцы анализируемых соединений в количестве 2-5 мг растворяли в ТГФ, ацетонитриле или метаноле. Полученный раствор вводили с помощью шприца в хроматографическую колонку и проводили анализ по стандартной (штатной) методике.

Методика определения коэффициента преломления жидких образцов

Определение коэффициента преломления жидких образцов применяли для контроля чистоты используемых органических растворителей. Анализ осуществляли спомощью рефрактометра РФ-22 по известной методике [225].

Анализ образцов материалов с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ)

Для определения степени чистоты синтезированных органических материалов использовался метод тонкослойной хроматографии на пластинах фирмы «Merck». Для анализа на хроматографическую пластину капилляром наносили раствор органического соединения в подходящем органическом растворителе. Пластины высушивали и затем опускали в хроматографический стакан с элюентом. В качестве элюента использовались предварительно подобранные индивидуальные или смесевые органические растворители. После элюирования пластину извлекали, высушивали и проявляли в УФ-свете или в парах йода. Если при проявлении было отчетливо видно одно пятно, то анализируемое вещество считалось хроматографически чистым [225-228].

В случае координационных соединений РЗМ использование метода ТСХ оказалось невозможным, т.к. анализируемое соединение разлагалось на силикагеле при элюировании органическим растворителем.

7.3 Методики синтеза и очистки полученных соединений

Очистка и абсолютирование органических растворителей

Для очистки органических растворителей отечественного производства была использована ректификационная установка в режиме работы под атмосферным давлением (рисунок 7.2). Установка была укомплектована стеклянной насадочной колонной с вакуумированной рубашкой и спирально-призматической насадкой. Для проведения очистки исходный органический растворитель в количестве 2,5-3,0 литра заливали в круглодонную колбу (куб колонны) объемом 5,0 литров. Затем включали электрообогрев и выводили процесс ректификации на рабочий режим, который определялся исходя из физико-химических свойств используемого

растворителя. Подача флегмы на орошение колонны осуществляли с помощью флегмоделителя. Отбор очищенного продукта проводили в специальную колбу-приемник. Контроль температуры проводили при помощи ртутного термометра. Первые 100-200 мл дистиллята и 300-400 мл оставшегося вещества кубового остатка отбирали отдельно и в исследованиях не использовали.



Рис. 7.2. Ректификационная установка с насадочной колонной для очистки органических растворителей отечественного производства.

Для абсолютирования очищенного изопропилового спирта была использована круглодонная колба объемом 1,0 л, снабженная обратным холодильником. В колбу заливали 600 мл изопропанола, к которым добавлялось 30 г металлической магниевой стружки и 5г кристаллического йода. Йод способствовал очищению стружки от оксидной пленки и активации реакции с водой в азеотропной смеси. Кипячение смеси проводили на электрической плитке в течении 8 часов, после чего обратный холодильник меняли на водяной холодильник Либиха и осуществляли перегонку абсолютированного спирта. Контроль температуры осуществляли при помощи ртутного термометра. При температуре 81,5°C начиналась

отгонка абсолютированного изопропанола. Первые 40 мл отобранного дистиллята и 100 мл оставшегося кубового остатка не использовали. Абсолютированный изопропанол хранили в стеклянной бутылке из темного стекла с хлоркальциевой трубкой. Результаты анализа неорганических примесей в очищенном продукте показали, что содержание основного вещества в изопропаноле составляла 99,9992 % масс. (ПРИЛОЖЕНИЕ 2).

Абсолютирование диэтилового эфира, диоксана и тетрагидрофурана (ТГФ) проводили по известной методике с использованием металлического натрия [1] после удаления имеющихся примесей перекисных соединений.

Импортные растворители с сертификатом производителя дополнительной очистке не подвергались.

Очистка 8-оксихинолина

В качестве исходного материала использовали коммерческий 8-оксихинолин квалификации «Ч», изготовленный по ГОСТ 5847-62. Его очистку проводили с помощью трех различных методик: перекристаллизации из органического растворителя, зонной плавки и сублимационной очистки при атмосферном давлении (см. раздел 3.1).

Для проведения очистки 8-оксихинолина методом сублимации использовали стеклянную лабораторную установку (рисунок 3.2), работающую под атмосферным давлением. Технологический выход очищенного продукта составлял более 80,0 %.

Во всех случаях для контроля качества очистки 8-оксихинолина использовали метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). По результатам анализа наиболее эффективным оказался метод сублимационной очистки.

Методики очистки три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия

В ходе выполнения исследований были использованы четыре методики

очистки синтезированных координационных соединений алюминия, галлия и индия с 8-оксихинолином (с О-1 по О-4).

*Очистка перекристаллизацией из метилового или этилового спирта
(методика О-1)*

В химический стакан объемом 500 мл помещали 5 г три-(8-оксихинолята)алюминия, после чего в стакан наливали 300 мл этанолового или метилового спирта. Полученную смесь нагревали при постоянном перемешивании до полного растворения вещества и упаривали полученный раствор вдвое. Полученный пересыщенный раствор охлаждали и при появлении первых характерных желтых кристаллов к раствору добавляли 50 мл н-гексана. Полученную смесь активно перемешивали стеклянной палочкой для полного выпадения осадка. Полученный осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре Шотта, промывали двумя порциями н-гексана по 20 мл и сушили.

*Экстракционная очистка координационных соединений металлов
в н-гексане (методика О-2)*

В химический стакан объемом 250 мл помещали 5 г три-(8-оксихинолята)алюминия, после чего в стакан наливали 150 мл н-гексана. Полученную суспензию нагревали при постоянном перемешивании до кипения. Вследствие хорошей растворимости 8-оксихинолина (в отличие от растворимостикоординационного соединения) препарат очищался от органических примесей исходных реагентов. Оставшийся осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре Шотта, промывали двумя порциями н-гексана по 20 мл и сушили.

*Сублимационная очистка координационных соединений алюминия.
Галлия и индия в вакууме (методика О-3)*

Сублимационную очистку проводили в условиях динамического вакуума на установке, схема которой приведена на рис.4.9. Для реализации

процесса использовали реактор, который состоял из загрузочной ампулы (запаянная кварцевая трубка со шлифом длиной 50 мм и 14 мм в диаметре); трубки-приёмника (кварцевая трубка со шлифом длиной 300 мм и 14 мм в диаметре); внешней рубашки реактора (кварцевая трубка 600 мм в длину и 40 мм в диаметре). Реактор, перегонный куб и трубка-приемник были изготовлены из кварцевого стекла С-5. Для снижения загрязнений из кварцевого стекла внутреннюю поверхность загрузочной ампулы покрывали пиролитическим графитом за счет пиролиза ацетона (ОСЧ) при ограниченном доступе воздуха. Реактор через грибовое уплотнение подсоединялся к вакуумному откачному посту.

При проведении сублимационной очистки реактор вакуумировали до давления остаточных газов 10^{-4} торр и помещали в двухзонную печь сопротивления. Температуры горячей и холодной зоны подбирали, исходя из данных о давлении насыщенного пара очищаемого вещества. После того, как давление в установке доходило до значения около 10^{-4} торр, включали печь и в течение 3 часов поддерживался температурный режим на уровне 70°C . Затем проводили процесс очистки поэтапно поднимая температуру в установке. На последнем этапе препарат нагревали до $280\text{-}300^{\circ}\text{C}$ и проводили процесс очистки в течение 3-5 часов в зависимости от загрузки. После оптимизации условий ведения сублимационного процесса технологический выход очищенного продукта составил более 70,0 % от теоретического.

Методики синтеза координационных соединений щелочных металлов с 8-оксихинолином и его производными

8-Оксихинолин или его производное вводили в реакцию с гидроксидом щелочного металла в среде изопропилового или этилового спирта при температуре $40\text{-}50^{\circ}\text{C}$. Полученный продукт отфильтровывали, промывали изопропиловым спиртом, н-гексаном, перекристаллизовывали из этилового спирта и сушили в вакуумном сушильном шкафу. Технологический выход

координационного соединения в зависимости от строения лиганда составил 68,4-76,5 %.

Для получения высокочистых материалов синтезированный препарат подвергали ступенчатой сублимационной очистке в вакууме и затем анализировали на наличие имеющихся примесей методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и люминесцентной оптической микроскопии. В ходе проведенных анализов было показано, что содержание основного вещества в образцах 8-оксихинолятов щелочных металлов составляет 99,9974 % масс.

Получение координационных соединений цинка с органическими лигандами

Синтез проводили в подогреваемой четырехгорлой стеклянной колбе, снабженной перемешивающим устройством, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром. При температуре 50-60 °С и энергичном перемешивании к заранее приготовленному раствору лиганда добавляли раствор соли цинка. Выделение осадка целевого продукта проводили методом вакуумного фильтрования. Синтезированный бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолят) цинка (II) промывали на фильтре, сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 40-50 °С, определяли технологический выход и анализировали. В качестве исходных реагентов для синтеза бис-(2-(2-гидроксифенил)бензотиазолята)цинка были использованы хлорид, нитрат и ацетат цинка; 2-(2-гидроксифенил)бензотиазол (BTZ), а также этанол или метанол в качестве реакционной среды.

Методики синтеза координационных соединений алюминия, галлия и индия с 8-оксихинолином и его производными

По результатам спектральных характеристик и данным РФА синтезированных и очищенных препаратов можно говорить о том, что

наблюдаются две группы препаратов. Одна группа препаратов имеют максимум на спектре фотолюминесценции с длиной волны 511 ± 4 нм, другая 500 ± 4 нм. То есть первая группа в основном состоит из α - и β - модификаций, в то время как во второй группе уже заметно присутствие δ - (γ) фазы, на основе *fac*-изомеров.

Первая группа отличается тем, что при синтезе показатель $pH=10$, в то время как для второй группы $pH=7$. При этом примесная фазовая чистота по данным оптической люминесцентной микроскопии (числа на фотографиях порошков в левой колонке рис.) оказалась выше у препаратов, очищенных перекристаллизацией в *n*-гексане, по сравнению с препаратами, перекристаллизованными в этаноле.

8 ИТОГИ РАБОТЫ

1. В ходе выполнения исследования определены количественные критерии для оценки содержания примесей в электролюминесцентных соединениях, используемых в производстве ОСИД. Разработан комплект оригинальных методик анализа определения неорганических и органических примесей методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) и оптической люминесцентной микроскопии (OLM). Изготовлена оригинальная конструкция кюветы, позволяющая регистрировать спектры люминесценции порошков органических электролюминесцентных материалов с высокой воспроизводимостью. На конструкцию кюветы и метод измерения получен патент РФ № 154433 от 28.10 2014 г. Комплект методик внедрен в производственный процесс в ОАО «ЦНИИ «Циклон» и АО «ВНИИХТ».

2. Изучены условия синтеза и разработана технология получения электролюминесцентных материалов для производства ОСИД на основе 8-оксихинолятов лития, алюминия, галлия и индия с чистотой по неорганическим примесям не менее 99,95 % масс. Показана принципиальная возможность использования синтезированных образцов координационных соединений металлов I-III групп для изготовления гибридных структур на основе боратных матриц.

3. Установлены закономерности полиморфных переходов для высокочистых порошков комплексов 8-оксихинолина с алюминием, галлием и индием при изменении температуры от комнатной до температуры плавления каждого индивидуального соединения. По результатам комплексного анализа построена обобщенная картина, согласно которой наблюдается единая последовательность полиморфных переходов $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$ для вышеуказанных соединений. Определены характеристические температуры переходов, люминесцентные и вибронные свойства изученных полиморфных

модификаций.

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

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

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

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

8. По результатам исследований на все синтезированные материалы была разработана конструкторская и технологическая документация (КД и ТД) с литерой «О1» и организованы опытные производства в АО «ВНИИХТ» и ОАО «ЦНИИ «Циклон». Осуществлен выпуск экспериментальных и опытных партий органических эмиссионных материалов. Осуществлен выпуск комплекта эмиссионных и вспомогательных материалов для производства флуоресцентных ОСИД-структур в количестве 100 комплектов. Изготовлены и прошли испытания тестовые ОСИД-структуры, для которых определены светотехнические характеристики. Применение $\delta\text{-Alq}_3$ позволило получить структуры с улучшенными светотехническими характеристиками.

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

9 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Z., Li Z.R., Meng H.. Organic light-emitting materials and devices. New York.: CRC Press, 2007. 673 p.
2. Lees A.J. Photophysics of organometallics. Berlin.: Springer, 2010. 239 p.
3. Бочкарев М.Н., Витухновский А.Г., Каткова М.А. Органические светоизлучающие диоды (OLED). Н.Новгород.: Деком, 2011. 359 с.
4. Mullen K., Scherf U. Organic Light-Emitting Devices. Wiley-VCH. 2006. 472 p.
5. Бурлов А.С., Власенко В.Г., Гарновский Д.А., Ураев А.И., Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Ванников А.В. Электролюминесцентные органические светодиоды на основе координационных соединений металлов. Ростов-на-Дону.: Изд. ЮФУ, 2015. 232 с.
6. Tsujimura T. OLED display fundamentals and application. New York.:Wiley, 2012. 256 p.
7. Divayana Y., Sun X.-W. Electroluminescence in organic light-emitting diodes. Saarbrucken: VDM Publ. 2009. 160 p.
8. Comby S. J.-C., Btinzli G. Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices: Handbook on the physics and chemistry of rare earth. Elsevier, 2007. V. 37. p. 117-221.
9. So F. Organic electronics. Materials, processing, devices and application. New York.: CRC Press, 2010. 568 p.
10. Разумов В. Ф. Органическая электроника – современные тенденции и перспективы развития. М.: ИПХФ РАН, 2001. 233 p.
11. Martin J.-M.M. Charge transport in organic semiconductors with application to optoelectronic devices. Castellon de la Plana: University Jaume, 2010. 566 p.
12. Farchioni R. Organic electronic materials: conjugated polymers and low molecular weight organic solids. New York: Springer, 2001. 218 p.

13. Van Woudenberg T. Charge Injection Into Organic Semiconductors. Boston: Universal Press, 2005. 388 p.
14. Buckley A. Organic light-emitting diodes (ОСИДs): Materials, devices and applications. University of Sheffield. 2013. 688 p.
15. Schwoerer M., Wolf H.C. Organic molecular solids. Weinheim: Springer, 2007. 425 p.
16. Марковский Л.Я., Миронов И.А., Пескерман Ф.М., Петошина Л.Н. Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975. 192 с.
17. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. 3-ие изд. М.: Химия, 1984. 592 с.
18. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. 336 с.
19. Оборудование и расходные материалы. Каталог РУСХИМБИО. М.: Русхимбио, 2013. 1363 с.
20. Organic materials for display application. // American Dye Source Cataloge. 2013. 37 p.
21. Product Catalog. Taiwan: Lumtec corp., 2013. 202 p.
22. Product Catalog. UE: Sigma-Aldrich. 2016. 1261 p.
23. Zheng X., Wu Y., Sun R., Zhu W., Jiang X., Zhang Z., Xu S. Efficiency improvement of organic light-emitting diodes using 8-hydroxyquinolinato lithium as an electron injection layer // Thin Solid Films. 2005. V. 478. № 1-2. P. 252-255.
24. Doped Lithium Quinolate: Pat. US20070200096; заявлено 30.08.2007.
25. Electroluminescent Quinolates: Pat. US20060003089; заявлено 09.01.2006.
26. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю. Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия. М.: Академкнига, 2007. 487 с.

27. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Стариков Д.А., Михайлова О.И., Минкин В.И. Молекулярный дизайн электролюминесцентных материалов для органических светоизлучающих диодов (ОСИД) // Вестник южного научного центра РАН. 2010. Т. 6. № 4. С. 35-45.
28. Schmidt Ch., Schmidt H.-W., Nhelakkat M. Lithium–Quinolate Complexes as Emitter and Interface Materials in Organic Light-Emitting Diodes // Chem. Mater. 2000. V.12, № 10. P. 3012–3019.
29. Kim Y., Lee J.-G. and Kim S. Blue Light-Emitting Device Based on a Unidentate Organometallic Complex Containing Lithium as an Emission Layer // Adv. Mater. 1999. V.11, № 17. P. 1463–1466.
30. Sano T., Nishio Y., Hamada Y., Takahashi H., Usuki T., Shibata K. Design of conjugated molecular materials for optoelectronics // J. Mater. Chem. 2000. № 10. P.157-161.
31. OLED Materials Markets. 2013. [Электронный ресурс]: URL: <http://nanomarkets.net>.
32. Roh S.-G., Kim Y.-H., Seo K.D., Lee D.H., Kim H.K., Park Y.I., Park J.-W., Lee J.-H. Synthesis, Photophysical, and Electroluminescent Device Properties of Zn(II)-Chelated Complexes Based on Functionalized Benzothiazole Derivatives // Adv.Func.Mater. 2009. V. 19, № 10. P. 1663–1671.
33. Yu G., Yin S., Liu Y., Shuai Z., Zhu D. Structures, Electronic States, and Electroluminescent Properties of a Zinc(II) 2-(2-Hydroxyphenyl)benzothiazolate Complex // J. Am. Chem. Soc. 2003. V.125, № 48. P. 14816–14824.
34. Tomova R.L. Effect of inserting of thin Rubrene layer on performance of Organic Light-Emitting Diodes based on Zn(BTz)₂ // J. of Physics Conf. Ser. 2010. V. 253. P. 12048-12052.

35. Котова О.В. Новые координационные соединения для органических люминесцентных структур: дис. ... канд. хим. наук. М., 2008. 163 с.
36. Walzer K., Maennig B., Pfeiffer M., Leo K. Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 1233-1271.
37. Evans R.C., Douglas P., Winscom C.J. Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes // *Coordination Chemistry Reviews.* 2006. V. 250. P. 2093-2096.
38. Tang C.W., Van Slyke S.A. Organic electroluminescent diodes // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. P. 913-915.
39. Curioni A., Boero M., Andreoni W. Alq₃: ab initio calculations of its structural and electronic properties in neutral and charged states // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 294, № 4–5. P. 263–271.
40. Li T. Improved performances of red organic light-emitting devices by co-doping a rubrene derivative and DCJTБ into tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum host // *Journal of Luminescence.* 2010. V. 130. P. 1676-1682.
41. Виноградов А. В., Елинсон С. В. Оксихинолин, М.: Наука, 1979. 328 с.
42. Guo Y., Wang Z., Cui Y., Zhang J., Ye. Y. Tris (8-Hydroxyquinoline) Aluminium Nanostructure Film and Its Fluorescence Properties // *Chin. Phys. Lett.* 2008. V. 25. № 12. P. 4428-4430.
43. Li S., Lu J., Wei M., Evans D.G., Duan X. Tris(8-hydroxyquinoline-5-sulfonate) aluminum Intercalated Mg–Al Layered Double Hydroxide with Blue Luminescence by Hydrothermal Synthesis // *Adv. Funct. Mater.* V. 20. 2010. P. 2848–2856.

44. Colle M., Forero-Lenger S., Gmeiner J., Brutting W.. Vibrational analysis of different crystalline phases of the organic electroluminescent material aluminium tris(quinoline-8-olate) (Alq_3) // *Phys. Chem.* V. 5. 2003. P. 2958–2963.
45. Ghica C., Grecu M.N., Gmeiner J., Grecu V.V. Microstructural characterization of polycrystalline Alq_3 grown by sublimation // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* 2005. V. 7. №. 6. P. 2997 – 3003.
46. Rajeswaran M., Blanton T.N. Single-crystal structure determination of a new polymorph ($\epsilon\text{-Alq}_3$) of the electroluminescence OLED (organic light-emitting diode) material, tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) // *Journal of Chemical Crystallography.* 2005. V. 35. № 1. P. 71-76.
47. Kishore R. Photo-luminescence and electron-luminescence of hydroxy quinoline based organic semiconductors. Mumbai: Tata Institute, 2004. V. 5. № 2. 153 p.
48. Brinkmann M., Gadret G., Muccini M. Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of mer-Tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122, P. 5147-5157.
49. Brinkmann M., Fite B., Pratontep S., Chaumont C. Structure and Spectroscopic Properties of the Crystalline Structures Containing Meridional and Facial Isomers of Tris(8-hydroxyquinoline) Gallium(III) // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 4627-4633.
50. Muccini M., Loi M.A., Kenevey K., Zamboni R., Masciocchi M., Sironi A. Blue luminescence of facial tris(quinolin-8-olato) aluminum(III) in solution, crystals, and thin films // *Adv. Mater.* 2004. V.16. № 11. P.861-864.

- 51.Kaji H., Fukushima T., Takami K., Kusaka Y. Origin of the different emission wavelengths in Alq₃ analyzed by solidstate NMR // Proc. SPIE.2007. V.6655. P.1-10.
- 52.Colle M., Gmeiner J., Milius W., Hillebrecht H., Brütting W. Preparation and Characterization of Blue-Luminescent Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq₃) // Adv. Funct. Mater. 2003, v.13. № 2. P. 108-112.
- 53.Hernandez I., Gillin W.P. Influence of High Hydrostatic Pressure on Alq₃, Gaq₃, and Inq₃ 8-Hydroxyquinoline) // J. Phys. Chem. B. 2009. 113. P.14079–14086.
- 54.Burrows P.E., Sapochak L.S., McCarty D.M. Metal ion dependent luminescence effects in metal tris-quinolate organic heterofunction light emitting devices // Appl. Phys. Lett. 1994. V.64. № 20. P.2718-2122.
- 55.Wang L., Jiang X., Zhang Z., Xu S. Organic thin film electroluminescent devices using Gaq₃ as emitting layers // Displays. 2000. V. 21. P. 47–49.
- 56.Yu Y., Cho C., Perng T. Crystalline Gaq₃ Nanostructures: Preparation, Thermal Property and Spectroscopy Characterization // Nanoscale Res. Lett. 2009. № 4. P. 820–827.
- 57.Muhammad F.F., Sulaiman K. Effects of thermal annealing on the optical, spectroscopic, and structural properties of tris (8-hydroxyquinolate) gallium films grown on quartz substrates // Materials Chemistry and Physics. 2011. v. 129. P.1152–1158.
- 58.Sakurai Y., Hosoi Y. Study of the interaction of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃) with potassium using vibrational spectroscopy: Examination of possible isomerization upon K doping // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. № 10. P. 5534-5542.

59. Ram S., Ram K. IR and Raman studies and effect of γ radiation on crystallization of some lead borate glasses containing Al_2O_3 // Journal of Material Science. 1988. V. 23. P. 4541 – 4546.
60. Han Y.-K., Lee S.U. Molecular orbital study on the ground and excited states of methyl substituted tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) // Chemical Physics Letters. 2002. V. 366. P. 9-12.
61. Procède de fabrication de complexes 8-quinolinato métalliques: пат. ЕР №1218345А1; заявл. 29.12.1999; опубл. 3.07.2002.
62. Quinolates electroluminescents: пат. ЕР №1144543В1, GB; заявл. 01.12.1999; опубл. 17.03.2004.
63. Gao H., Zhan H. Theoretical Study of Isomerism/Phase Dependent Charge Transport Properties in tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum(III) // Physical chemistry. 2006. V. 13. P. 9259-9264.
64. Kaji H., Kusaka Y., Onoyama G., Horii F. Relationships between Light-Emitting Properties and Different Isomers in Polymorphs of Tris(8-hydroxyquinoline) Aluminum(III) (Alq_3) Analyzed by Solid-State ^{27}Al NMR and Density Functional Theory (DFT) Calculations // Japanese Journal of Applied Physics 2005. V. 44. № 6A, P. 3706–3711.
65. Xua B., Wanga H. Preparation and performance of a new type of blue light-emitting material $\delta\text{-Alq}_3$ // Journal of Luminescence. 2007. V. 122. P. 663–666.
66. Ferris K.F., Sapochak L.S., Rodovsky D., Burrows P.E. Energetics of mer/fac isomers in metal tris(8-hydroxyquinoline) chelates: Implications on charge conduction in organic light-emitting devices // MRS Proceedings. 2003. V. 771. P. 771-773.

67. Rajeswaran M., Blanton T.N.. Structural, thermal, and spectral characterization of the different crystalline forms of Alq₃, tris(quinolin-8-olato)aluminum(III), an electroluminescent material in OLED technology // *Polyhedron*. 2009. V. 28. P. 835-843.
68. Tsuboi T., Torii Y. Selective Synthesis of Facial and Meridional Isomers of Alq₃ // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2010. V. 529. P. 42-52.
69. Mahakhode J.G., Bahirwar B.M., Dhoble S.J., Moharil S.V. Tunable Photoluminescence from tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃) // *Proc. of ASID*. 2006, 8-12 Oct, NewDelhi.
70. Kaji H., Kusaka Y., Onoyama G., Horii F. CP/MAS ¹³C NMR Characterization of the Isomeric States and Intermolecular Packing in Tris(8-hydroxyquinoline) Aluminum(III) (Alq₃) // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 4292-4297.
71. Sapochak L. S., Ranasinghe A., Kohlmann H., Ferris K. F., Burrows P.E. Structure and Three-Dimensional Crystal Packing Preferences former-Tris(8-quinolinolato)Indium(III) Vapor-Phase-Grown Crystals. // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 401-406.
72. Esposti A. D., Brinkmann M., Ruani G. The dynamics of the internal phonons tris(quinolin-8-olato) aluminum(III) in crystalline β-phase // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. P. 798-801.
73. Kushto G.P., Iizumi Y., Kido J., Kafafi Z.H. A Matrix-Isolation Spectroscopic and Theoretical Investigation of Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum(III) and Tris(4-methyl-8-hydroxyquinolinato)aluminum(III) // *J. Phys. Chem. A*, 2000. v. 104. № 16. P. 3670-3680.
74. Thangaraju K., Kumaran R., Ramamoorthy P., Narayanan V., Kumar J. Study on photoluminescence from tris-(8-hydroxyquinoline)indium thin films and

influence of light // *Optik International Journal for Light and Electron Optics*. 2012. V. 123. № 15. P. 1393–1396.

75.Su Z., Chu B., Li W. High efficient organic ultraviolet photovoltaic devices based on gallium complex. // *Solid-State Electronics*. 2010. v.54. P.605–608.

76.Gogna R., Madan E., Keppler B., Pati U. Gallium compound GaQ₃-induced Ca²⁺ signaling triggers p53-dependent and -independent apoptosis in cancer cells. // *British Journal of Pharmacology*. 2012. v.166. P.617–636.

77.Wang H., Hao Y., Gao Z., Zhou H., Xu B-S. Preparation and spectral analysis of a new type of blue light-emitting material δ -Alq₃ // *Spectroscopy and Spectral Analysis*. 2006. V. 26. № 10. P. 1884-1887.

78.Wang C.-C., Kei C.-C., Tao Y., Perng T.-P. Photoluminescence of Gaq₃-Al₂O₃ core - shell nanowires. // *ECS Trans*. 2008. V.16. № 4, P. 329-336.

79.Method of making metal 8-quinolino complexes: Pat. EP1218345A1; заявлено 29.11.199; опубликовано 03.07.2002.

80. Harvey D. *Modern Analytical Chemistry*. Boston.: Springer, 2000. 798 p.

81.Гарновский А.Д., Уфлянд И.Е., Васильченко И.С. Металлокомплексы β - дикетонатных производных // *Рос.хим.журн*. 2004. т.48. №1. С.5-14.

82.Кузьмина Н.П., Миронов А.В., А.Ю.Рогачев А.Ю. Структура и летучесть фенантролин- β -дикетонатных комплексов РЗЭ // *Рос. хим. журн*. 2004. т.48. №1. С.15-23.

83.Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // *Успехи химии*. 2005. Т.74. С. 1193-1199.

84.Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates. *Handbook on the physics and chemistry of rare-earth*. Amsterdam: Elsevier, 2005. V. 35, Ch. 225, P. 107-272.

85. Тайдаков И.В. Комплексные соединения редкоземельных элементов с 1,3-дикетонами пиразольного ряда: дисс. ... док. хим. наук. М., 2015. 464 с.
86. Коровин Ю.В. Комплексные соединения с лантанидов макроциклическими лигандами. Люминесцентные свойства в инфракрасной области: дисс. ... док. хим. наук. Одесса, 2004. 271 с.
87. Стеблевская Н.И. Экстракционное извлечение разнолигандных координационных соединений РЗЭ: дисс. ... док. хим. наук. Владивосток, 2010. 373 с.
88. Панюшкин В.Т., Афанасьев Ю.А., Ханаев Е.И. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения. Ростов на Дону: Изд. ростовского гос. универ., 1980. 296 с.
89. Fu Y.J., Wong T.K.S., Yan Y.K. Syntheses, structures and luminescent properties of Sm (III) and Eu (III) chelates for organic electroluminescent device applications // *J. Alloys C*. 2003. V.358. P. 235-241.
90. Stathatos E., Lianos P., Evgeniou E., Keramidis A.D. Electroluminescence by a Sm³⁺-diketonate-phenanthroline complex // *Synth. Met.* 2003. V.139, № 2 P. 433–437.
91. Deng R., Yu J., Zhang H., Zhou L., Peng Z., Li Z., Guo Z. Photoluminescence and electroluminescence properties of a samarium complex Sm(TTA)₃phen // *Chem. Phys. Lett.* 2007. V. 443, № 4–6. P. 258–263.
92. Zheng Y., Fu L., Zhou Y., Yu J., Yu Y., Wang S., Zhang H. Electroluminescence based on a β-diketonate ternary samarium complex // *J. Mater. Chem.* 2002. 12. P.919-923.
93. Yu J., Zhou L., Zhang H., Zheng Y., Li H., Deng R., Peng Z., Li Z. Efficient Electroluminescence from New Lanthanide (Eu³⁺, Sm³⁺) Complexes // *Inorg. Chem.* 2005, V.44, №5. P. 1611–1618.

94. Yu J., Zhang H., Zhou L., Deng R., Peng Z., Li Z., Fu L., Guo Z. Efficient organic electroluminescent devices based on an organosamarium complex // *J. Lumin.*, 2007, Volumes 122–123, Pages 678–682.
95. You H., Fang J., Gao J., Ma D. Improved efficiency of organic light-emitting diodes based on a europium complex by fluorescent dye // *J. Lumin.* 2007. V. 122–123. P. 687–689.
96. Guan M., Gao L., Wang S., Huang C., Wang K. Syntheses and electroluminescent properties of two europium ternary complexes $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PBO})$ and $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PBT})$ // *J. Lumin.* 2007. V. 127, № 2. P. 489–493.
97. Liu Y., Li J., Li C., Song J., Zhang Y., Peng J., Wang X., Zhu M., Cao Y., Zhu W. Highly efficient sharp red electroluminescence from europium complex-doped poly(9,9-dioctylfluorene) devices // *Chem. Phys. Lett.* 2007. V. 433, № 4–6. P. 331–334.
98. Canzler T.W., Kido J. Excitation quenching in highly efficient europium-complex based organic light-emitting diodes // *Organic Electronics*. 2006. V. 7, № 1. P. 29–37.
99. Chu B., Li W.L., Hong Z.R. Observation of near infrared and enhanced visible emissions from electroluminescent devices with organo samarium (III) complex // *J. Appl. Phys.* 2006. V.39. P.4549-4555.
100. Li Z.-F., Zhou L., Yu J.-B. Synthesis, structure, photoluminescence and electroluminescence properties of a new dysprosium complex // *J. Phys. Chem.* 2007. Sec.C., V. 111. P.2295-2300.
101. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. Киев. Наук. Думка, 1989. 256 с.
102. Kohler A., Wilson J.S., Friend R.H. Fluorescence and Phosphorescence in organic materials // *Adv. Mater.* 2002. V.4, P. 701-707.

103. Meshkova S.B. The dependence of the luminescence intensity of lanthanide complexes with β -diketonates on the ligand form // *J. Fluorescence*. 2000. V.10. № 4. P. 333-337.
104. Кузьмина Н.П., Елисеева С.В. Фото- и электролюминесцентные свойства координационных соединений РЗЭ(III) // *Журн. Неорган. химии*. 2006. Т.51. С. 80-85.
105. Wang C., Yang Z., Li Y. Preparation of thin films of ternary complex of europium with 2-thenoyltrifluoroacetone and o-phenanthroline // *Phys.stat.sol.* 2002. V.191. № 1. P.117-124.
106. Lan Y.-H. Dopant effects in phosphorescent white organic light-emitting device with double-emitting layer// *Org. Electronics*. 2011. №12. P.756-762.
107. Joly J.-D. White Organic Light-Emitting Diodes Based on Quench-Resistant Fluorescent Organophosphorus Dopants//*Adv. Funct. Mater.* 2012. V.22. P.567-572.
108. Ilmi R., Iftikhar K. Pyrazine bridged Ln₂ (La, Nd, Eu and Tb) complexes containing fluorinated β -diketone // *Inorg.Chem.Commun.* 2012. V.20. P. 7-12.
109. Kalinovskaya I.V., Karasev V.E., Romanchenko A.V. Mechanochemical synthesis of mixed-ligand europium –diketonates with nitrogen-containing neutral ligands // *Rus.J.Appl.Chem.* 2007. V.52. № 4. P.518-523.
110. Chang Ch.-H., Tien K.-Ch., Chen Ch.-Ch., Lin M.-Sh., Cheng H.-Ch., Liu S.-H., Wu Ch.-Ch., Hung J.-Y., Chiu Y.-Ch., Chi Y. Efficient phosphorescent white OLEDs with high color rendering capability// *Org. Electronics*. 2010. V.10. P.412–418.
111. Kido J., Okamoto Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials // *Chem.Rev.* 2002. V.102. P.2357-2368.
112. Bettencourt-Dias A. Lanthanide-based emitting materials in light-emitting diodes // *Dalton Trans.* 2007. V.22. P. 2229-2241.

113. Sun P.-P., Duan J.-P., Lih J.-J., Cheng C.-H. Synthesis of new europium complexes and their application in electroluminescent devices // *Adv. Funct. Mater.* 2003. V. 13. P. 683-691.
114. Tardy J. Organic light emitting devices with doped electron transport and hole blocking layers // *Materials Science and Engineering*. 2006. V. 26. P. 196-201.
115. Black M.R. Exciton diffusion length of tris (dibenzoylmethane) mono (phenanthroline) europium (III) measured by photocurrent and absorption as a function of wavelength // *Organic Electronics*. 2007. № 8. P. 601-607.
116. Xiao J. High-luminance and high-efficiency organic electroluminescent devices with a doped co-host emitter system // *Dyes and Pigments*. 2008. V. 76. P. 290-296.
117. Maximova K.N., Bazyakina N.L., Kutyreva V.V., Suvorova O.N., Domrachev G.A. Synthesis and spectral properties of europium phthalocyanine complexes // *Russian Chemical Bulletin. International Edition*. 2008. V. 57. № 11. P. 2291-2293.
118. Jeon W. S., Park T. J., Kim S. Y., Podo R., Jang J., Kwon J. H. Ideal host and guest system in phosphorescent OLEDs // *Organic Electronics*. 2009. V. 10. P. 240-246.
119. Pereira A., Gallardo H., Conte G. Investigation of the energy transfer mechanism in OLEDs based on a new terbium b-diketonate complex // *Org. Electronics*. 2012. V. 13. P. 90-97.
120. Wu C., Tao S., Chen M. Highly efficient blue and white phosphorescent OLEDs based on an iridium complex // *Dyes and Pigments*. 2013. V. 96. № 1. P. 237-241.
121. Xiang N.-J. Preparation and photoluminescence of a novel β -diketone ligand containing electrotransporting group and its europium(III) ternary complex // *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2006. V. 65A(3-4), P. 907-911.

122. Stanimirov S. S. Emission efficiency of diamine derivatives of tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanediono] europium // *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007. V.67A. №5. P. 1326-1332.
123. Zhao Y., Zhu L., Chen J., Ma D. Improving color stability of blue/orange complementary white OLEDs by using single-host double-emissive layer structure: Comprehensive experimental investigation into the device working mechanism // *Organic Electronics*. 2012. V.13. P.1340–1348.
124. Бесцветный фосфоресцирующий люминофор красного свечения: пат. РФ 2474604; заявлено 08.07.2011.
125. Zhang X. Luminescence Properties of Eu(III) Complex/Polyvinylpyrrolidone Electrospun Composite Nanofibers // *Journal of Physical Chemistry C*, 2010. V.114, № 9, P. 3898-3903.
126. Zhao X. Syntheses and applications of Eu(III) complexes of 2-thienyltrifluoroacetate, terephthalic acid and phenanthroline as light conversion agents // *Journal of Central South University of Technology (English Ed.)*, 2007. V.14, № 1, P.62-67.
127. Fernandes M. Optical material composed of a di-urethanesil host hybrid and a europium complex // *Journal of Alloys and Compounds*, 2008. V.451, № 1-2, P. 201-205.
128. Kalinovskaya I. V. Mechanochemical synthesis of mixed-ligand europium β -diketonates with nitrogen-containing neutral ligands // *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 2007. V.52, № 4, P.574-579.
129. Wang R., Liu D., Ren H., Zhang T., Yin H., Liu G., Li J. Highly efficient orange and white Organic Light-Emitting Diodes based on new orange iridium complexes // *Adv. Mater.* 2011. V.23. P.2823–2827.
130. Hung J.-Y., Lin Ch.-H., Chi Y., Chung M.-W., Chen Yi-Ju, Lee G.-H., Chou Pi-Tai, Chen Ch.-Ch., Wu Ch.-Ch. Phosphorescent Ir (III) complexes bearing double benzyldiphenylphosphine cyclometalates; strategic synthesis, fundamental

and integration for white OLED fabrication // *J. Mater. Chem.* 2010. V.20. P.7682–7693.

131.Tong Y.-P. Synthesis, structure, photoluminescence and theoretical studies of an Ir(III) complex with 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole// *Inorganica Chimica Acta.* 2009. V. 362. P. 2033-2038.

132.Schneidenbach D., Ammermann S., Debeaux M., Freund A., Zöllner M., Daniliuc K., Jones P.G., Kowalsky W., Johannes H.H. Efficient and Long-Time Stable Red Iridium(III) Complexes for Organic Light-Emitting Diodes Based on Quinoxaline Ligands // *Inorg. Chem.* 2010. V.49, № 2. P. 397–406.

133.Lan Yi-H. Dopant effects in phosphorescent white organic light-emitting device with double-emitting layer// *Organic Electronics.* 2011. №12. P.756-762.

134.Jeon S.O. High efficiency blue phosphorescent organic light-emitting diodes without electron transport layer// *Journal of Luminescence.* 2011. V.131. P.1621-1628.

135.Smith A.R.G. Investigating Morphology and Stability of Fac-tris-(2-phenylpyridyl)iridium (III) Films for OLEDs // *Advanced Functional Materials.* 2011.V.21. P.2225-2231.

136.Baranoff E., Curchod B. F. E., Frey J., Scopelliti R., Kessler F., Tavernelli I., Rothlisberger U., Gratzel M., Nazeeruddin Md. K. Acid-Induced Degradation of Phosphorescent Dopants for OLEDs and Its Application to the Synthesis of Tris-heteroleptic Iridium(III) Bis-cyclometalated Complexes//*Inorg.Chem.* 2012. V. 51. P.215-224.

137.Jou J.-H. Pure White Organic Light-Emitting Diode with Lifetime Approaching the Longevity of Yellow Emitter // *ACS Applied Materials&Interfaces.* 2011. № 3. P.3134-3139.

138.Polosan S. Photoluminescence and magnetic circular dichroism of IrQ(ppy)₂-5Cl // *Journal of Luminescence.* 2012. V.132, P.998-1005.

139. Hohenleutner A., Schmidbauer S., Vasold R. Rapid Combinatorial Synthesis and Chromatography Based Screening of Phosphorescent Iridium Complexes for Solution Processing // *Adv.Funct.Mat.* 2012. V.22, № 16. P.3406-3413.
140. Yook K.S., Lee J.Y. Organic Materials for Deep Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes // *Advanced Functional Materials.* 2012.V.24. № 24. P. 3169–3190.
141. Phosphorescent organic light emitting diodes: Pat.US 160870 A1; заявлено 12.07.2007.
142. Light-emitting device: Pat. US 8251765 B2; заявлено 13.10.2011.
143. Light-emitting device, method for manufacturing the same, and electronic apparatus: Pat. US 8093806 B2; заявлено 09.06.2008.
144. Spherical phosphors, wavelength-converting filters and color-converting light-emitting devices: Pat.JP 2013064031; заявлено 11.04.2013.
145. Optical-wavelength-converting packaging sheets for solar cells and solar cell modules packaged therewith: Pat.JP 2013065595; заявлено 11.04.2013.
146. Organic electroluminescence device emitting white light: Pat. US 6803120; заявлено 28.12.2000.
147. Process for preparing ortho-metallated metal compounds: Pat. US7923521B2; заявлено 12.04.2011.
148. Synthetic method of organometallic iridium compound: Pat. US20120309971A1; заявлено 06.12.2012.
149. Okada S., Okinaka K., Iwawaki H. Substituent effects of iridium complexes for highly efficient red OLEDs // *Dalton Trans.* 2005. P. 1583-1590.
150. Tsuboyama A., Iwawaki H., Furugori M. Homoleptic cyclometalated iridium complexes with highly efficient red phosphorescence and application to organic light-emitting diode // *J.Am.Chem.Soc.*, 2003. V.125, P. 12971-12979

- 151.Lamansky S., Djurovich P., Murphy D. Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes // *Inorg.Chem.* 2001. V.40, P.1704-1711.
- 152.Park Y., Kim Y.-S. Heteroleptic tris-cyclometalated iridium (III) complexes with phenylpyridine and diphenylquinoline derivative ligands // *Thin Solid Films.* 2007. v.515. P.5084–5089.
- 153.Park H., Ha Y. Comparison of emission characteristics with 4-, 5-, 6-membered iridium complexes for OLEDs // *Cryst. Liq. Cryst.*, 2012. V.563. P. 246–256.
- 154.Zhou Y., Li W., Liu Y. Substituent effect of ancillary ligands on the luminescence of bis[4,6-(di-fluorophenyl)-pyridinato-N,C2']iridium(III) complexes // *Dalton Trans.* 2012. V.41. P. 9373-9381.
- 155.Process for preparing ortho-metallated metal compounds: Pat. US7923521B2; заявлено 12.04.2011.
- 156.Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. М.: Бином, 2012. ч.1-4.
- 157.Okada S., Okinaka K., Iwawaki H. Substituent effects of iridium complexes for highly efficient red OLEDs // *Dalton Trans.* 2005. P.1583-1590.
- 158.Tsuboyama A., Iwawaki H., Furugori M. Homoleptic cyclometalated iridium complexes with highly efficient red phosphorescence and application to organic light-emitting diode // *J.Am.Chem.Soc.* 2003. V.125. P. 12971-12979.
- 159.Lamansky S., Djurovich P., Murphy D. Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes // *Inorg.Chem.* 2001. V.40. P.1704-1711.

160. Park Y., Kim Y.-S. Heteroleptic tris-cyclometalated iridium (III) complexes with phenylpyridine and diphenylquinoline derivative ligands // *Thin Solid Films*, 2007. V.515. P. 5084–5089.
161. Aleman P., Xiao G. Y., Wang Y., Chi H. J., Lu Y. H., Xu Y. Q., Hu J. Y., Hu Z. Z., Sun Q. B. Synthesis and Photophysical Properties of Iridium (III) Complex with Cyclometalated Styrylbenzothiazole Ligand // *Advanced Materials Research*. 2014. V.1033-1034. P. 342-345.
162. Xu M.L., Li W.L., An Z.W., Zhou Q., Wang G.Y. Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated iridium complexes containing 2,5-diphenylpyridine based ligands // *Organometal. Chem.* 2005. V.19. P.1225-1231.
163. Wu Z.L., Zhu M.X., Liu Y., Liu J., Li J.R., Yang Y.P., Gan Q., Zhu W.G. Synthesis and Photoluminescence of a Novel Iridium Complex (BuPhOXD)₂Ir(acac) with Unit of 1, 3, 4-Oxadiazole // *Chinese Chemical Letters*. 2005. V.16, №2. P.241-244.
164. Isakova V.G., Baidina I.A., Morozova N.B., Igumenov I.K., Rybakov V.B. Synthesis and crystal structure determination of iridium (III) acetylacetonate and its Br- and I-substituted analogs // *Journal of Structural Chemistry*. 1999. V.40. № 2, P.276-283.
165. Ulbricht C., Beyer B., Friebe C., Winter A., Schubert U.S. Recent Developments in the Application of Phosphorescent Iridium (III) Complex Systems // *Adv. Mater.* 2009. V.21. P.4418-4441.
166. Schneider G. New inorganic iridium(III) complexes for photonic applications. *Inorganic Chemistry*. Basel: Constable – Housecroft Group, 2009. 36 p.

167. Production of iridium complexes: Pat. WO2004043974A1; заявлено 27.04.2004.
168. Light emitting device: Pat. US 20027196360; заявлено 05.02.2002.
169. Image display device: Pat. US 20047268484; заявлено 15.10.2004.
170. Organic electronic device: Pat. US 20057365360; заявлено 11.05.2005.
171. Light-emitting device: Pat. US 20088040047; заявлено 15.10.2008.
172. Luminescent device and method of manufacturing same: Pat. US 20020093283; заявлено 10.01.2002.
173. Light emitting device and manufacturing method thereof: Pat. US 20020109136; заявлено 10.01.2002.
174. Organic light emitting device and display device using the same: Pat. US 20020113546; заявлено 20.02.2002.
175. Structure including at least three planar moieties, which are linearly configured such that one planar moiety is located between two neighboring planar moieties and shares an atom with each of the moieties: Pat. US 20026998487; заявлено 14.03.2002.
176. Light-emitting element, production method thereof, and light-emitting apparatus: Pat. US 20027163831; заявлено 19.11.2002.
177. Light emitting device and method of manufacturing the same: Pat. US 20020121860; заявлено 21.12.2001.
178. Deposition apparatus and deposition method: Pat. US 20020139303; заявлено 31.01.2002.
179. Method and apparatus for film deposition: Pat. US 20020155632; заявлено 20.02.2002.

180. Film formation apparatus and film formation method: Pat. US 20030010288; заявлено 05.02.2002.

181. Film formation apparatus and film formation method: Pat. US 20040154542; заявлено 03.02.2004.

182. Organic light-emitting diode (OLED); first light-emitting layer including an electron-transporting material host and a yellow light-emitting dopant for producing yellow light; a second light-emitting layer on the first light-emitting layer and including a blue host and a blue dopant for producing blue: Pat. US 20040241491; заявлено 08.09.2003.

183. Electrolytic cells; anode, cathode on substrate; red, blue, green emission layer; applying voltage: Pat. US 20050100760; заявлено 22.10.2004.

184. Organic electroluminescent display device: Pat. US 200501799378; заявлено 11.02.2005.

185. Lower in drive voltage and longer in service life; for use in electric appliance such as display device, a video camera, digital camera, image reproducing device, mobile portable computer, personal computer, a cellular phone, and audio: Pat. US 20050260440; заявлено 22.07.2005.

186. Light-emitting device: Pat. US 20060210828; заявлено 23.04.2004.

187. Light emitting element and light emitting device and method of manufacturing light emitting element: Pat. US 20060243967; заявлено 19.04.2006.

188. Light Emitting Device: Pat. US 20060243970; заявлено 12.07.2006.

189. Light emitting device and electronic appliance using the same: Pat. US 20060292394; заявлено 15.06.2006.

- 190.White organic light emitting diode: Pat. US 20070015006; заявлено 13.07.2006.
- 191.Organic electroluminescence device and method for fabricating the same: Pat. US 20070020483; заявлено 22.02.2006.
- 192.Organic electroluminescence device and method for fabricating the same: Pat. US 20070020484; заявлено 22.02.2006.
- 193.Light-emitting element, light-emitting device and an electronic device: Pat. US 20080006822; заявлено 25.05.2007.
- 194.Light-emitting element and light-emitting device employing the same: Pat. US 20080130278; заявлено 26.11.2007.
- 195.High-performance broadband oled device: Pat. US 20090053559; заявлено 20.08.2007.
- 196.Light-Emitting Element, Light-Emitting Device, and Electronic Appliance: Pat. US 20090058278; заявлено 27.08.2008.
- 197.Light-emitting element, lighting device, light-emitting device, and electronic device: Pat. US 20090085479; заявлено 19.09.2008.
- 198.Light emitting element and electronic device using the same: Pat. US 20090140634; заявлено 24.11.2005.
- 199.White oled with two blue light-emitting layers: Pat. US20090146552; заявлено 11.12.2007.
- 200.Organic electroluminescent device: Pat.EP 1718122A1; заявлено 08.02.2005.
- 201.Light-emitting element, light-emitting device and an electronic device: Pat. WO 2007139124A1; заявлено 23.05.2007.

- 202.Organic light emitting element and display device using the element: Pat. US 20027173370; заявлено 29.01.2002.
- 203.Han T.-H., Lee Y., Choi M.-R., Bae S.-H., Hong B.H., Lee T.W. Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode // Nature Photonics. 2012. V. 6. P. 105–110.
- 204.Pardo D. A., Jabbour G. E., Peyghambarian N. Application of Screen Printing in the Fabrication of Organic Light-Emitting Devices // Advanced Materials. 2000. V. 12. P. 1249-1253.
- 205.Becker E., Riedl T., Dobbertin T., Schneider D., Heithecker D., Metzdorf D., Johannes H.H., Kowalsky W. Spatially selective flash sublimation of small organic molecules for organic light-emitting diodes and display applications // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. № 16. P.2712-2715.
- 206.Sanz N., Baldeck P.L., Ibanez A. Organic nanocrystals embedded in sol±gel glasses for optical applications// Synthetic Metals. 2000. V.115. P. 229
- 207.Innocenzi P., Martucci A., Guglielmi M., Armelao L. Optical and surface properties of inorganic and hybrid organic–inorganic silica–titania sol–gel planar waveguides. // J. NonCryst. Solids. 1999. V. 259. P. 182-187.
- 208.Hao X., Fan X., Wang M. Luminescence behavior of Eu(TTFA)₃ doped sol-gel films // Thin Solid Films. 1999. V. 353. № 1–2. P. 223.
- 209.Bersani D., Lottici P.P., Casalboni M., Proposito P. Structural changes induced by the catalyst in hybrid sol–gel films: a micro-Raman investigation // Mat. Lett. 2001. V. 51. P. 208-212.
- 210.Fan X., Wang Z., Wang M. Luminescence behavior of the Eu(TTFA)₃ and TbSSA co-doped xerogel // J. Luminesc. 2002. V. 99. № 3. P. 247-251.

211. Старовойтова И.А., Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А., Ушакова Г.Г. Гибридные органо-неорганические связующие, получаемые по золь-гель технологии, и их практическое использование в композиционных материалах // Известия КазГАСУ. 2010. № 2. С.14-17.
212. Копылова Т. Н., Майер Г. В., Самсонова Л. Г., Солодова Т. А., Дегтяренко Н. А., Зулина К. М., Тельминов Е. Н., Гадиров Р. М., Никонов Ю. С. Твердотельные активные среды перестраиваемых лазеров на основе органических соединений // Известия высших учебных заведений. Физика. 2010. т.53. №5. С. 66-74.
213. Манекина Ю.А., Кузнецова Р.Т. Взаимодействие органических люминофоров с твердотельной силикатной матрицей и оптическим излучением. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2008. т.51, №2, с.95-96.
214. Singh S.C., Zeng H., Guo C., Cai W. Nanomaterials: Processing and Characterization with Lasers. Wiley-VCH: Verlag, 2012. 455 p.
215. Xu C.-J. Design, synthesis and characterization of a highly luminescent Eu-complex monomer featuring thenoyltrifluoroacetone and 5-acryloxyethoxymethyl-8-hydroxyquinoline // Journal of Luminescence. 2011. V.131, P.1566-1572.
216. Vinyl polymer moldings containing light-diffusing fluorescent particles: Pat.JP 2013064767; заявлено 11.04.2013.
217. Li.H. Synthesis and Luminescent Properties of Microsheets Europium Doped La(TTA)₃Phen Coordination Polymer Prepared by Interfacial Self-Crystal Growth // Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry. 2012. V.42, №3. P.415-419.
218. Composite Material Including organic Compound And Inorganic Compound Light-Emitting Element And Light-Emitting Device Using The Composite

Compound, And Manufacturing Method Of The Light-Emitting Element: Pat. US 20070216292; заявлено 02.12.2005.

219.Бекер Ю. Спектроскопия. М.: Техносфера, 2009. 528 с.

220.Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Зильберштейна Х. И. СПб.: Химия, 1994. 336 с.

221.Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии.М.:Мир,1986.496 с.

222.Краткий справочник физико-химических величин под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Л.: Химия, 1974. 232 с.

223.Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.

224. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии.М.:Химия,1989.405 с.

225.Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. М.: Химия, 1974. 376 с.

226.Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 542 с.

227.Мищенко Г.Л., Вацуро К.В.Синтетические методы органической химии. М.: Химия, 1982. 440 с.

228.Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.:Мир, 1999. 704 с.

229.1997JCPDS – International Centre for Diffraction Data / All rights reserved PCPDFWIN v.1.30.

230.Lin M.J., Sun C.M. Microwave-assisted traceless synthesis of thiohydantoin // Tetrahedron Letters. 2003. V.44. P. 8739–8742.

231. Seven O., D'Indar B., Gultekin B. Microwave-Assisted Synthesis of Some Metal-Free Phthalocyanine Derivatives and a Comparison with Conventional Methods of their Synthesis // Turk. J. Chem. 2009. V. 33. P. 123 – 134.
232. Rathod A.K. Microwave-assisted synthesis and characterization of triphenylimidazolyl derivatives and their anti-fungal and anti-inflammatory activity // IJRPC. 2012. V.2. P. 1014-1019.
233. Mijin D. Ž., Marković J. M., Brković D. V., Marinković A. D. Microwave-assisted synthesis of 2-pyridone and 2-pyridone-based compounds // Hem. Ind. 2014. V.68. № 1. P. 1-14.
234. Swaminathan V., Deheri P. K., Bhame S. D., Ramanujan R. V. Novel microwave assisted chemical synthesis of Nd₂Fe₁₄B hard magnetic nanoparticles // Nanoscale. 2013. V.5. P. 2718-2725.
235. Rathod A.K., Khatri N. C. Microwave-Assisted: Synthesis Of Imidazole Based Pyrimidine Derivatives And Their QSAR Studies Against Antibacterial Activity // IJRPC. 2012. V.2. P. 80-91.
236. Nehru L.C., Sanjeeviraja C. Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline ZnO powders using zinc nitrate and various amount of organic fuels as reactants: influence of reactant parameters // Nano Hybrids. 2014. V.6. P. 75-110.
237. Pottorf R.S., Chadha N.K., Katkevics M., Ozola V., Suna E., Ghane H., Regberg T., Playera M. R. Parallel synthesis of benzoxazoles via microwave-assisted dielectric heating // Tetrahedron Letters. 2003. V. 44. P. 175–178.
238. Nerkar A.G., Pawale D., Ghante M. R., Sawant S. D. Microwave assisted organic synthesis of some traditional and named reactions: a practical approach of

green chemistry // International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. 2013. V.5. P. 564-566.

239. Alam P., Laskar I.R., Climent C., Casanova D., Alemany P., Karanam M., Choudhury A. R., Butcher J. R. Microwave-assisted facile and expeditive syntheses of phosphorescent cyclometallated iridium(III) complexes // Polyhedron. 2013. V.53. P. 286–294.

240. Tönnemann J., Risse J., Grote Z., Scopelliti R., Severin K. Efficient and Rapid Synthesis of Chlorido-Bridged Half-Sandwich Complexes of Ruthenium, Rhodium, and Iridium by Microwave Heating // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V.26. P. 4558–4562.

241. Brgoch J., Kloß S.D., Denault K.A., Seshadri R. Accessing $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphors for solid state white lighting via microwave assisted preparation: Tuning emission color through coordination environment // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. 2014. V. 640. № 6. P.1182-1189.

242. Brgoch J., Hasz K., Denault K.A., Borg Ch.K.H., Mikhailovsky A.A., Seshadri R. Data-driven discovery of energy materials: efficient $\text{BaM}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}:\text{Eu}^{2+}$ (M = Sc, Lu) phosphors for application in solid state white lighting // Faraday Discussions. 2014. V.176. P. 333-347.

243. Ma C.-Q. 1,3-Diphenyl-5-(9-phenanthryl)-2-pyrazoline (DPPhP): An Excellent Hole-Transport Material for Use in Organic Light-Emitting Diodes // Chinese Journal of Chemistry. 2010. V. 20. P. 929-934.

244. Kim M.K. A bipolar host containing 1,2,3-triazole for realizing highly efficient phosphorescent organic light-emitting diodes // New Journal of Chemistry. 2010. V. 34. P.1317-1323.

245. Jiang Z. Delayed Fluorescent Emission from Pyrene Doped Phenanthrene Nanoparticles Based on Triplet-triplet Energy Transfer // Chinese Journal of Chemistry. 2010. V.28. P. 2103-2109.
246. Park Y. An aromatic imine group enhances the EL efficiency and carrier transport properties of highly efficient blue emitter for OLEDs // Journal of Materials Chemistry. 2010. V. 20. P.5930-5936.
247. Tong Q.-X. High-efficiency undoped blue organic light-emitting device// Dyes and Pigments. 2010. V. 86. P. 233-238.
248. Lee K.H. Molecular Engineering of Blue Fluorescent Molecules Based on Silicon End-Capped Diphenylaminofluorene Derivatives for Efficient Organic Light-Emitting Materials//Advanced Functional Materials. 2010. V.20. P.1345-1352.
249. Ku S.-Yu. Spiro-Configured Bipolar Host Materials for Highly Efficient Electrophosphorescent Devices//Chemistry - An Asian Journal. 2012. №7. P.133-138.
250. Lin H.-P. A high performance of BPhen-based white organic light-emitting devices with a dual-emitting layer and its electroluminescent spectral property//Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2011. V. 17. P.675-680.
251. Chaskar A. Bipolar Host Materials: A Chemical Approach for Highly Efficient Electrophosphorescent Devices//Advanced Materials. 2011.V.23. P.3876-3881.
252. Jeon S. Ok. High efficiency blue phosphorescent organic light-emitting diodes without electron transport layer// Journal of Luminescence. 2011. V.131. P.1621-1628.
253. Kim S.H., Cho I., Sim M.K.. Highly efficient deep-blue emitting organic light emitting diode based on the multifunctional fluorescent molecule comprising

covalently bonded carbazole and anthracene moieties // Journal of Materials Chemistry. 2011. V.21. P.9139-9148.

254.Yuan Y. Phenanthroimidazole-derivative semiconductors as functional layer in high performance OLEDs // New Journal of Chemistry. 2011. V.35, P.1534-1540.

255.Ku S.-Y. Spiro-Configured Bipolar Host Materials for Highly Efficient Electrophosphorescent Devices//Chemistry - An Asian Journal. 2012. №7. P.133-138.

256.Lee K.H. Synthesis and electroluminescent properties of blue emitting materials based on arylamine-substituted diphenylvinylbiphenyl derivatives for organic light-emitting diodes//Thin Solid Films. 2011. V.520. P.95-102.

257.Hsiao C.-H. White organic light-emitting devices with ultra-high color stability over wide luminance range//Organic Electronics. 2011. № 12, P.547-552.

258.Huang J. The development of anthracene derivatives for organic light-emitting diodes // Journal of Materials Chemistry. 2012. V.22. P.10977-10889.

259.Joly D. White Organic Light-Emitting Diodes Based on Quench-Resistant Fluorescent Organophosphorus Dopants//Advanced Functional Materials. 2012. V.22, P.567-572.

260.Binaphthalene derivatives, preparation method thereof and organic electronic device using the same: Pat. US 20070108892; заявлено 20.10.2006.

261.Electroluminescent device containing an anthracene derivative: Pat. US 20070122656; заявлено 30.11.2005.

262.Organic electroluminescent device: Pat. US 20070159083; заявлено 08.02.2005.

263.Nitrogenous Heterocycle Derivative, And Organic Electroluminescent Element Employing The Same: Pat. US 20070200490; заявлено 04.04.2005.

- 264.Kotha S., Ghosh A.K., Deodhar K.D. Syntesis of symmetrical and unsymmetrical 9,10-diarylanthracene derivatives via bis Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction // Synthesis. 2004. № 4. P.549-557.
- 265.Kotha S., Ghosh A.K. Syntesis of 9,10-diarylanthracene derivatives via bis Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction // Synt.Lett. 2002. № 3. P.451-452.
- 266.Anthracene derivatives and organic light emitting device using the samt as a light emitting material: Pat. US 0046097 A1; заявлено 02.02.2006.
- 267.Madathil P.K., Lim T.-G., Kim T.-D. Syntesis and characterization of anthracene derivative for organic field-effect transistor fabrication // J. of Nanoscience and Nanotechnology. 2012. V.12. P.4269-4273.
- 268.Huang J. The development of anthracene derivatives for organic light-emitting diodes//Journal of Materials Chemistry. 2012. V.22. P.10977-10889.
- 269.Tsai M.-H., Wu C.-Ch., Chao T.-Ch., Wong K.-T. High efficiency red phosphorescent oled using a novel emitting host material // Bulletin of the College of Engineering N.T.U. 2005. № 93. P. 11–15.
- 270.Joly D. White Organic Light-Emitting Diodes Based on Quench-Resistant Fluorescent Organophosphorus Dopants//Advanced Functional Materials. 2012. V.22. P.567-572.
- 271.Chen X.-K. Theoretical study on optoelectronic properties of fluorene derivatives with pyrene-functional groups: effect of the heteroatoms and pyrene substituting position//Molecular Physics. 2012. V.110. P.163-171.
- 272.Hagimori M. Synthesis of 6-(4-diethylamino)phenyl-2-oxo-2H-pyran-3-carbonitorile derivatives and their fluorescence in solid state and in solutions// Dyes and Pigments. 2012. V. 92. P.1069-1073.

- 273.Gao H.-Ze. Theoretical studies of electronic structure and hole drift mobility of host hole transporting material 4,4'-N,N'-dicarbazol-biphenyl//Synthetic Metals. 2010. V. 160. P.2104-2109.
- 274.Gong Sh. Versatile Benzimidazole/Triphenylamine Hybrids: Efficient Nondoped Deep-Blue Electroluminescence and Good Host Materials for Phosphorescent Emitters//Chemistry - An Asian Journal. 2010. № 5. P. 2093-2098.
- 275.Park N. R. A New Yellow Emissive Fluorescent Material for Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes//Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2011. V.538. № 1. P.75-83.
- 276.Lin H.-P. A high performance of BPhen-based white organic light-emitting devices with a dual-emitting layer and its electroluminescent spectral property//Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2011. V. 17. P.675-680.
- 277.Yang G.-X. A theoretical study of bipolar organic transport material: Disilanyl double-pillared bisanthracene (SiDPBA)//Canadian Journal of Chemistry. 2011. V.89. P.1257-1262.
- 278.Liu D. Anisotropic charge injection and transport in the cross stacking crystal of distyrylbenzene derivative and a possible new device structure//Chemical Physics Letters. 2011. V. 514. P.174-182.
- 279.Chaskar A. Bipolar Host Materials: A Chemical Approach for Highly Efficient Electrophosphorescent Devices//Advanced Materials. 2011.V.23. P.3876-3881.
- 280.Huang J. Bipolar anthracene derivatives containing hole- and electron-transporting moieties for highly efficient blue electroluminescence devices//Journal of Materials Chemistry. 2011. V.21. P.2957-2963.

- 281.Lan Yi-H. Dopant effects in phosphorescent white organic light-emitting device with double-emitting layer// *Organic Electronics*. 2011. №12. P.756-762.
- 282.Wang Z.Q. Efficient and stable non-doped deep-blue organic light emitting diode based on an anthracene derivative// *Science China Chemistry*. 2011. V.54. P.666-672.
- 283.Zhang X.-W. Efficient fluorescence from 9,10-bis(m-tolylphenylamino) anthracene doped into a blue matrix in Si-based top-emitting organic light-emitting diode//*Thin Solid Films*. 2011. V.519. P. 6595-6602.
- 284.Kim T.-Y. Electrical and Optical Properties of Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices with a TAPC Host//*Transactions on Electrical and Electronic Materials*. 2011. V.12. P.84-91.
- 285.Lee K.-H. Donor-Acceptor-Donor Type Red Fluorescent Emitters Containing Adamandane-substituted Julolidines for OLEDs//*Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2011. V.32. P.2787-2792.
286. Uddin A. Emission properties of dopants rubrene and coumarin 6 in Alq₃ films // *Journal of Luminescence*. 2011. V.131. P.1037-1042.
- 287.Li J., Takaishi Sh., Fujinuma N. Enhancement of luminescence intensity in TMPY/perylene co-single crystals//*Journal of Materials Chemistry*. 2011. V.21. P.17662-17667.
- 288.Lee K.H. Diphenylaminoarene/Chromene-containing Red Fluorescent Emitters for Organic Light-Emitting Diodes//*Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2011. V.550. P.260-267.
- 289.Kim S.-J. High-efficiency blue-green electrophosphorescent light-emitting devices using a bis-sulfone as host in the emitting layer// *Organic Electronics*. 2011. № 12. P.1314-1321.

290. Kim S.H., Cho I., Sim M.K. Highly efficient deep-blue emitting organic light emitting diode based on the multifunctional fluorescent molecule comprising covalently bonded carbazole and anthracene moieties//Journal of Materials Chemistry. 2011. V.21. P.9139-9148.
291. Smith A.R.G. Investigating Morphology and Stability of Fac-tris-(2-phenylpyridyl)iridium (III) Films for OLEDs//Advanced Functional Materials. 2011. V.21. P.2225-2231.
292. Amarnath Ch.A. Novel Electroluminescent Polymer Derived from Pyrene-Functionalized Polyaniline//Bulletin of the Korean Chemical Society. 2011. V.32. P.1495-1502.
293. Yuan Y. Phenanthroimidazole-derivative semiconductors as functional layer in high performance OLEDs//New Journal of Chemistry. 2011. V.35. P.1534-1540.
294. Jou J.-H. Pure White Organic Light-Emitting Diode with Lifetime Approaching the Longevity of Yellow Emitter//ACS Applied Materials & Interfaces. 2011. № 3. P.3134-3139.
295. Lee K.-H. Red Fluorescent 4-(Dicyanomethylene)-2-norbornenyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran (DCJNB) for Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs)//Bulletin of the Korean Chemical Society. 2011. V.32. P.1391-1398.
296. Huang H. Solution-processable 1,3,5-tri(9-anthracene)-benzene cored propeller-shaped materials with high T_g for blue organic light-emitting diodes//Organic Electronics. 2011. № 12. P.1716-1723.
297. Oh S.-Y. Synthesis and Characterization of 9,9'-Diethyl-2-diphenylaminofluorene Derivatives as Blue Fluorescent Materials for OLEDs//Bulletin of the Korean Chemical Society. 2011. V.32. P.1593-1599.

- 298.Lee K.H. Synthesis and electroluminescent properties of blue emitting materials based on arylamine-substituted diphenylvinylbiphenyl derivatives for organic light-emitting diodes//Thin Solid Films. 2011. V.520. P.95-102.
- 299.Chen Yu-H., Chou H.-H., Su T.-H. Synthesis and photo- and electroluminescence properties of 3,6-disubstituted phenanthrenes: alternative host material for blue fluorophores//Chemical Communications. 2011. V.47. P.8865-8867.
- 300.Deng J. Synthesis, characterization and photophysics of fluorene-alt-oxadiazole copolymers containing pendent iridium (III) complex moiety//European Polymer Journal. 2011. V.47. P.1836-1841.
- 301.Jung K.Y. Theoretical Studies of DCM Derivatives with Dual Electron Donating Group// Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2011. V.538. P.45-51.
- 302.Hsiao Ch.-H. White organic light-emitting devices with ultra-high color stability over wide luminance range//Organic Electronics. 2011. № 12. P.547-552.
- 303.Gohri V. White top-emitting organic light-emitting diodes employing a heterostructure of down-conversion layers//Organic Electronics. 2011. № 12. P.2126-2131.
- 304.Chen Yu-Ch., Kao Po-Ch., Yu J.-C. Co-Host Comprising Hole-Transporting and Blue-Emitting Components for Efficient Fluorescent White OLEDs// Journal of The Electrochemical Society. 2012. V. 159. № 4. P. 5-12.
- 305.Park Y.H. Concentration quenching effect of organic light-emitting devices using DCM1-doped tetraphenylgermole //Journal of Physical Organic Chemistry. 2012. V.25. P. 207-2013.

- 306.Chen Y.-H. Efficient non-doped blue light emitting diodes based on novel carbazole-substituted anthracene derivatives//Organic Electronics. 2012. № 13. P. 43-49.
- 307.Zhu J. F4TCNQ-Induced Exciton Quenching Studied by Using in-situ Photoluminescence Measurements//Chinese Physics Letters. 2012. V.29. P. 1217-1223.
- 308.Tang S. Highly efficient deep-blue electroluminescence based on the triphenylamine-cored and peripheral blue emitters with segregative HOMO–LUMO characteristics//Journal of Materials Chemistry. 2012. V. 22. P.4401-4409.
- 309.Chiu T.-L. Colorful Reflective Organic Light Emitting Device without Bias //SID Symposium Digest of Technical Papers. 2012. V. 43. P.1514-1520.
- 310.Kwon S.M. Red Fluorescent 4-(Dicyanomethylene)-2-(1-pentylbicyclo [2,2,2] oct-4-yl)-6-(1,1,2,2,7,7-hexamethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran (DCHMJPB) for Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs) //Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2012. V.567. P.207-213.
- 311.Yu T. Synthesis and fluorescence properties of 7-hydroxy-3-(2-pyridyl) coumarin derivatives//Research on Chemical Intermediates. 2012. V.38. P.215-222.
- 312.Jiang Z. Delayed Fluorescent Emission from Pyrene Doped Phenanthrene Nanoparticles Based on Triplet-triplet Energy Transfer//Chinese Journal of Chemistry. 2010. V.28. P. 2103-2109.
- 313.Guang Y. Electroluminescence quenching mechanism in Rubrene doped host-guest system//Chinese Physics B. 2010. V.19. P. 804-812.
- 314.Braun S. Fermi level equilibrium at donor–acceptor interfaces in multi-layered thin film stack of TTF and TCNQ//Organic Electronics. 2010. № 11. P.212-217.

315. Tong Q.-X. High-efficiency undoped blue organic light-emitting device// Dyes and Pigments. 2010. V. 86. P. 233-238.
316. Kim S.-O. Highly Efficient Blue-Light-Emitting Diodes Based on Styrylamine Derivatives End-capped with a Diphenylvinyl Group// Bulletin of the Korean Chemical Society. 2010. V.31. P. 389-393.
317. Park J.K. Highly efficient blue-emitting materials based on 10-naphthylanthracene derivatives for OLEDs // Organic Electronics. 2010. № 11. P. 905-911.
318. Zheng C.-J. Highly efficient non-doped deep-blue organic light-emitting diodes based on anthracene derivatives// Journal of Materials Chemistry. 2010. V. 20. P. 1560-1565.
319. Lee K.H. Molecular Engineering of Blue Fluorescent Molecules Based on Silicon End-Capped Diphenylaminofluorene Derivatives for Efficient Organic Light-Emitting Materials // Advanced Functional Materials. 2010. V.20. P.1345-1352.
320. Васильев В.П. Аналитическая химия. Кн.2. М.:Дрофа, 2002. 384 с.
321. OLED device having improved light output: Pat. US 2007222372 A1; заявлено 27.09.2007.
322. Speyer R.F. Thermal analysis of materials. N.-Y.: M.Dekker Inc., 1994. 285 p.
323. Brown M.E. Introduction of thermal analysis. N.-Y.: Acad.Pub., 2001. 264 p.
324. Альмяшев В.И., Гусаров В.В. Термические методы анализа. СПб.: СПбГЭТУ, 1999. 40 с.
325. Бернштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Акты и документы практического использования результатов диссертационного исследования.

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый заместитель генерального

директора по науке АО «ВНИИХТ»



Ананьев А.В.

«26» 04 2016 г.

АКТ

о практическом использовании результатов диссертационной работы А.Г.Чердниченко на тему: «Синтез, свойства и практическое использование материалов для производства органических светоизлучающих устройств», представленной для соискания ученой степени доктора химических наук

Настоящим актом АО «ВНИИХТ» подтверждает, что в период с 2011г. по 2015 г. научно-технические разработки, выполненные при непосредственном участии, а также под руководством в.н.с. РХТУ им. Д.И.Менделеева Чердниченко А.Г. и представленные в диссертационной работе, нашли практическое применение в научно-технической деятельности АО «ВНИИХТ» по направлению «Совершенствование технологии синтеза органических люминесцентных материалов (ОЛМ) для средств отображения информации» шифр «ОЛМ» в рамках Федеральной целевой программы «Разработка, восстановление и организация производства стратегических, дефицитных, импортозамещающих материалов и малотоннажной химии для вооружения, военной и специальной техники на 2009-2011 годы и на период до 2015 года», утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации от 11 сентября 2008 года и контракту № 3.1-07-11/14 от «21» июля 2011 г., в том числе:

1. Разработка методик синтеза электролюминесцентных материалов 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия и 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия.
2. Разработка методик аналитического контроля качества порошков 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия и 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия.
3. Разработка технологических регламентов (технологические расчеты оборудования, параметры режима синтеза, вопросы контроля и

автоматизация, вопросы производственной безопасности и т.д.) для создания опытной установки по синтезу 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия и 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия.

4. Выпуск экспериментальной и опытной партии электролюминесцентных материалов 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия и 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия.

5. Разработка технологии и узла синтеза электролюминесцентных материалов на основе органических комплексов металлов I-III групп периодической системы с 8-оксихинолином.

Выявленные А.Г.Чередниченко закономерности синтеза координационных соединений редкоземельных металлов (РЗМ) позволили создать технологию получения 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия и 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия и организовать в АО «ВНИИХТ» опытное производство продукции для дальнейшего использования в органических светоизлучающих устройствах (ОСИД). Для контроля качества выпускаемой продукции были разработаны и внедрены в производство аналитические методики определения неорганических и органических примесей методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) и оптической люминесцентной микроскопии (OLM). На разработанные методики в 2013 году получен патент РФ № 2544047.

Выполненные А.Г.Чередниченко исследования и результаты вошли в научно-исследовательские отчеты НИР по теме: «Совершенствование технологии синтеза органических люминесцентных материалов (ОЛМ) для средств отображения информации» шифр «ОЛМ» № 3.1-07-11/14 от 21 июля 2011 г.

Начальник лаборатории синтеза
ионообменных материалов



Н.В.Балановский

Начальник исследовательско-
аналитического центра, к.х.н.



Н.В.Огневская

«УТВЕРЖДАЮ»

генеральный директор



ОАО «ЦНИИ «Циклон»

Глушинский В.А.

марта 2016 г.

А К Т

о практическом использовании результатов диссертационной работы А.Г.Чередниченко на тему: «Синтез, свойства и практическое использование материалов для производства органических светоизлучающих устройств», представленной для соискания ученой степени доктора химических наук

Настоящим актом ОАО «ЦНИИ «Циклон» подтверждает, что в период с 2009 г. по 2014 г. научно-технические разработки, выполненные при непосредственном участии, а также под руководством в.н.с. РХТУ им. Д.И. Менделеева Чередниченко Александра Генриховича и представленные в диссертационной работе на соискание ученой степени доктора химических наук, нашли практическое применение в научно-технической деятельности ОАО «ЦНИИ «Циклон» по направлениям: «Исследования в области создания конструкции полноцветных электролюминесцентных видеомодулей для средств отображения информации носимой и бортовой аппаратуры» (шифр «Пирос-Н»), финансируемой в рамках постановления Правительства Российской Федерации от 10.11.07 г. № 771-35 о Государственном оборонном заказе на 2008 год и на период до 2010 года и «Разработка базовой технологии создания пленочных органических электролюминесцентных материалов для радиоэлектронной аппаратуры и высокоэффективных светодиодов», шифр «Цвет» в рамках Федеральной целевой программы «Развитие электронной компонентной базы и радиоэлектроники» на 2008-2015 годы, утвержденная постановлением Правительства Российской Федерации от 26 ноября 2007 г. № 809; в том числе:

1. Разработка методов синтеза и очистки флуоресцентных материалов для производства органических светоизлучающих диодов и микродисплейных устройств на их основе.

2. Разработка конструкторской и технологической документации (маршрутные карты; ведомости оборудования, материалов и оснастки; технологические инструкции; параметры режима синтеза; вопросы контроля и автоматизация и т.д.) для создания технологического участка синтеза и очистки флуоресцентных материалов различного назначения для производства устройств на органических светодиодах.

3. Разработка технических условий ТУ 266290-001-11473569-2014-ЛУ «Материалы электролюминесцентные органические» и выпуск экспериментальной (30 комплектов) и опытной (100 комплектов) партий электролюминесцентных материалов для формирования эмиссионных, дырочно-проводящих и матричных слоев устройств на органических светодиодах.

4. Разработка методик аналитического контроля качества порошков флуоресцентных материалов неразрушающими методами и проведение соответствующих испытаний для производства устройств на органических светодиодах в ОАО «ЦНИИ «Циклон».

5. Изготовление и испытания тестовых образцов электролюминесцентных структур из синтезированных флуоресцентных материалов.

Выявленные А.Г.Чердниченко закономерности синтеза координационных соединений редкоземельных металлов (РЗМ) позволили создать технологию синтеза эмиссионных и вспомогательных материалов для производства флуоресцентных светоизлучающих структур в ОАО «ЦНИИ «Циклон» г.Москва. Для контроля качества синтезированных материалов были разработаны и внедрены в технологический процесс аналитические методики определения количества и состава примесей методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) и оптической люминесцентной микроскопии (OLM).

Выполненные А.Г.Чердниченко результаты исследований вошли в состав научно-исследовательских отчетов НИР ОАО «ЦНИИ «Циклон» по темам: «Пирос-Н» и «Цвет»

Главный конструктор, д.т.н. проф.


Н.Н.Усов

Начальник отдела, к.т.н.


Б.А.Кондрацкий

«УТВЕРЖДАЮ»



Генеральный директор

ОАО «ЦНИИ «Циклон»

Слушинский В.А.

» марта 2016 г.

А К Т

о практическом использовании результатов диссертационной работы А.Г.Чередниченко на тему: «Синтез, свойства и практическое использование материалов для производства органических светоизлучающих устройств», представленной для соискания ученой степени доктора химических наук

Настоящим актом ОАО «ЦНИИ «Циклон» подтверждает, что в период с 2013 г. по 2016 г. научно-технические разработки, выполненные при непосредственном участии, а также под руководством в.н.с. РХТУ им. Д.И.Менделеева Чередниченко Александра Генриховича и представленные в диссертационной работе на соискание ученой степени доктора химических наук, нашли практическое применение в научно-технической деятельности ОАО «ЦНИИ «Циклон» по направлениям: НИОКР «Разработка технологии синтеза органических люминофоров красного, зеленого и синего цветов свечения на основе комплексов редких и редкоземельных металлов», Шифр «Светодиод-М» по государственному контракту № 13411.0924800.05.013 от 11 ноября 2013 г.; в том числе:

1. Разработка лабораторной технологии синтеза и очистки фосфоресцентных материалов красного, зеленого и синего цветов свечения для производства органических светоизлучающих диодов и микродисплейных устройств на основе координационных соединений редких (РМ) и редкоземельных (РЗМ) металлов.
2. Разработка конструкторской и технологической документации (маршрутные карты; ведомости оборудования, материалов и оснастки; технологические инструкции; параметры режима синтеза; вопросы контроля и автоматизация и т.д.) для создания технологического участка синтеза

и очистки фосфоресцентных эмиссионных материалов на основе РМ и РЗМ для производства устройств на органических светодиодах.

3. Разработка проекта технических условий «Материалы электролюминесцентные органические на основе РМ и РЗМ» и выпуск экспериментальной и опытной партий электролюминесцентных материалов красного, зеленого и синего цветов свечения для формирования эмиссионных слоев устройств на органических светодиодах.

4. Разработка методик аналитического контроля качества порошков электролюминесцентных материалов на основе РМ и РЗМ и проведение соответствующих испытаний для производства устройств на органических светодиодах в ОАО «ЦНИИ «Циклон».

5. Изготовление и испытания тестовых образцов электролюминесцентных структур из синтезированных материалов на основе координационных соединений РМ и РЗМ.

Выявленные А.Г.Чередниченко закономерности синтеза координационных соединений редкоземельных металлов (РЗМ) позволили создать технологию синтеза эмиссионных материалов красного, зеленого и синего цветов свечения на основе координационных соединений РМ и РЗМ для производства органических светодиодов и микродисплеев МДО 01 МБ и МДО 01 ПЦ в ОАО «ЦНИИ «Циклон» г. Москва. Для контроля качества синтезированных материалов были разработаны и внедрены в технологический процесс аналитические методики определения количества и состава примесей методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) и оптической люминесцентной микроскопии (OLM).

Выполненные А.Г.Чередниченко результаты исследований вошли в состав отчетов НИОКР ОАО «ЦНИИ «Циклон» по теме: «Разработка технологии синтеза органических люминофоров красного, зеленого и синего цветов свечения на основе комплексов редких и редкоземельных металлов», Шифр «Светодиод» и «Светодиод-М» по государственному контракту № 13411.0924800.05.013 от 11 ноября 2013 г.

Главный конструктор, д.т.н. проф.


Н.Н.Усов

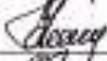
Начальник отдела, к.т.н.


Б.А.Кондрацкий

УТВЕРЖДАЮ

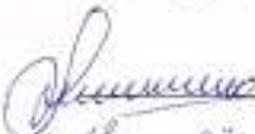
Заместитель директора Департамента
радиоэлектронной промышленности

Минпромторга России


И.П. Кудзько
« 18 » 07 2014 г.


УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ОАО «ЦНИИ Циклон»


В.В. Тарасов
« 18 » 07 2014 г.

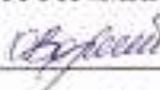
МАТЕРИАЛЫ
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ
Технические условия
Лист утверждения
ТУ 266290-001-11473569-2014-ЛУ

Количество листов - 2

СОГЛАСОВАНО

Первый заместитель директора

ФГУП «МНИИРИП»


В.М. Исаев
« 19 » 07 2014 г.

Главный конструктор

ОКР «Цвет»


Н.Н. Усов
« 18 » 07 2014 г.

Продолжение на следующем листе

Имя, № зала.	Подпись и дата	Изм. или, №	Имя, № дубл.	Подпись и дата



ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Экспериментальные данные по технологическим и аналитическим исследованиям.

Таблица П1. Результаты анализа примесного состава исходных неорганических солей на основе металлов III группы (% масс.)

Элемент	In(NO ₃) ₃	Ga(NO ₃) ₃	Al(NO ₃) ₃
	мас./%	мас./%	мас./%
Li	0	0	0
Be	0	0	0
B	0	0	0
Na	3,14E-04	2,81E-04	1,21E-03
Mg	9,29E-05	2,53E-04	8,54E-05
Al	0,00E+00	8,24E-04	matrix
Si	2,56E-03	0	1,46E-03
P	0	0	0
S	0	8,30E-02	0
K	0	6,13E-04	0
Ca	0	0	0
Sc	0	0	0
Ti	0	0	0
V	0	8,76E-06	3,61E-06
Cr	0	0	2,27E-04
Mn	0	2,26E-05	1,28E-05
Fe	2,31E-05	1,82E-04	1,58E-03
Co	1,94E-06	4,49E-06	2,37E-06
Ni	0	0	1,45E-05
Cu	5,14E-05	2,99E-03	4,72E-06
Zn	0	0	0
Ga	3,68E-04	Matrix	1,00E-04
Ge	0	0	0
As	3,96E-05	2,95E-05	2,43E-05
Se	0	0	1,21E-03
Br	0	3,40E-03	0
Rb	0	1,47E-04	0
Sr	0	0	0
Y	5,80E-05	2,38E-04	1,42E-05
Zr	0	0	0
Nb	2,52E-06	0	0
Mo	0	0	0
Ru	0	0	0
Rh	0	1,63E-06	0

Элемент	In(NO ₃) ₃	Ga(NO ₃) ₃	Al(NO ₃) ₃
Pd	0	0	0
Ag	0	0	0
Cd	0	0	0
In	Matrix	1,38E-05	7,05E-05
Sn	0	0	0
Sb	0	0	0
Te	0	0	0
I	0	0	0
Cs	0	4,65E-06	0
Ba	2,36E-03	3,71E-03	4,89E-03
La	9,41E-06	2,91E-04	2,75E-05
Ce	0	1,32E-04	0
Pr	0	0	1,64E-06
Nd	0	0	0
Sm	0	0	0
Eu	1,34E-06	0	0
Gd	0	1,04E-05	0
Tb	1,28E-06	8,68E-06	0
Dy	0	0	0
Ho	1,46E-05	1,46E-03	0
Er	0	0	0
Tm	0	0	0
Yb	0	0	0
Lu	0	1,36E-06	0
Hf	0	0	0
Ta	0	4,42E-06	0
W	0	0	4,90E-05
Re	0	0	0
Os	0	0	0
Ir	0	0	0
Pt	0	0	0
Au	1,09E-06	0	1,34E-06
Hg	0	0	0
Tl	0	0	0
Pb	5,29E-06	7,72E-04	1,15E-05
Bi	2,77E-05	0	9,93E-06
Th	0	4,05E-07	0
U	3,56E-07	0	8,74E-07
	99,9941	99,9016	99,9890

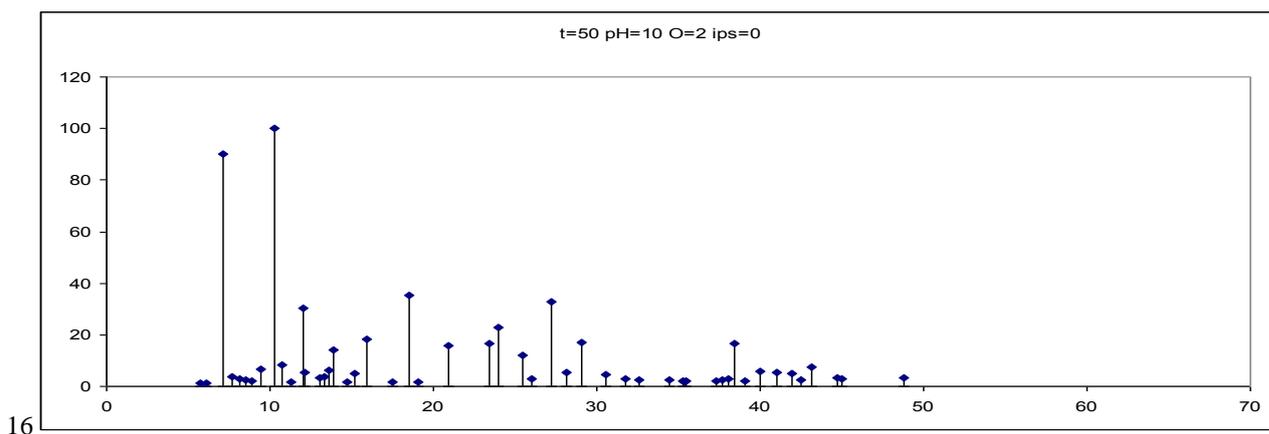
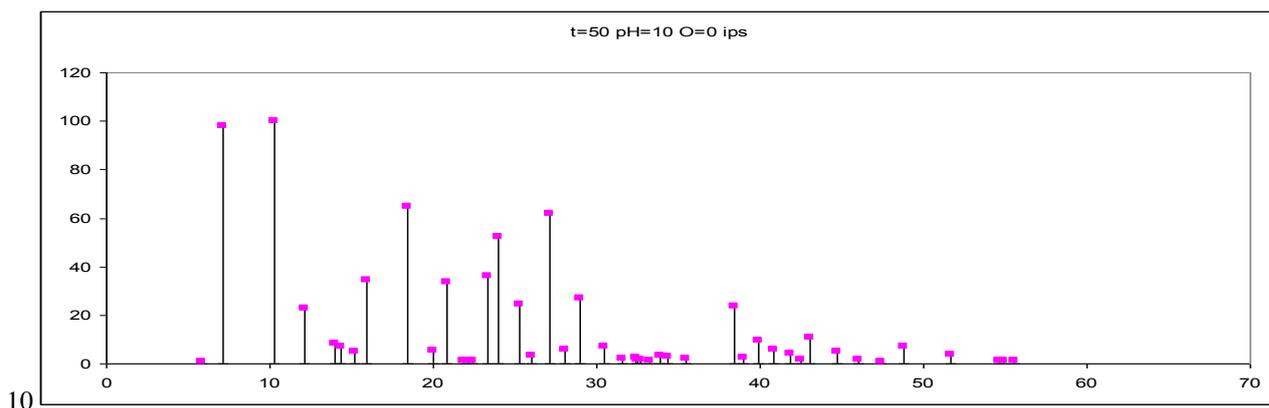
Таблица П2. Распределение неорганических примесей в исходных неочищенных растворителях и материалах.

Элемент	Изопропанол 10^{-9} г/мл	н-Гексан 10^{-9} г/мл	NH_4OH 10^{-9} г/мл
Li	6149,688	2635,571	2008,053
Be	0	0	0
B	0	0	0
Na	0	0	0
Mg	0	0	0
Al	0	892,8461	3571,386
Si	16923,67	0	0
K	18219,59	6549,44	7383,012
Ca	0	12905,94	4301,98
Sc	0	0	0
Ti	0	0	0
V	0	0	0
Cr	0	0	0
Mn	0	0	0
Fe	0	0	0
Co	0	0	0
Ni	0	0	0
Cu	0	0	0
Zn	0	0	0
Ga	0	205,4395	0
Ge	0	0	0
As	0	0	0
Se	0	5172,395	0
Br	23680,86	7104,252	4736,168
Kr	0	0	0
Rb	0	0	47,0167
Sr	246,6584	0	0
Y	19,8789	0	0
Zr	0	0	0
Nb	0	0	0
Mo	0	0	0
Ru	0	0	0
Rh	0	0	0
Pd	0	0	0
Ag	13,1038	60,9169	48,7335
Cd	0	0	0
In	0	0	0
Sn	0	0	0
Sb	0	0	0

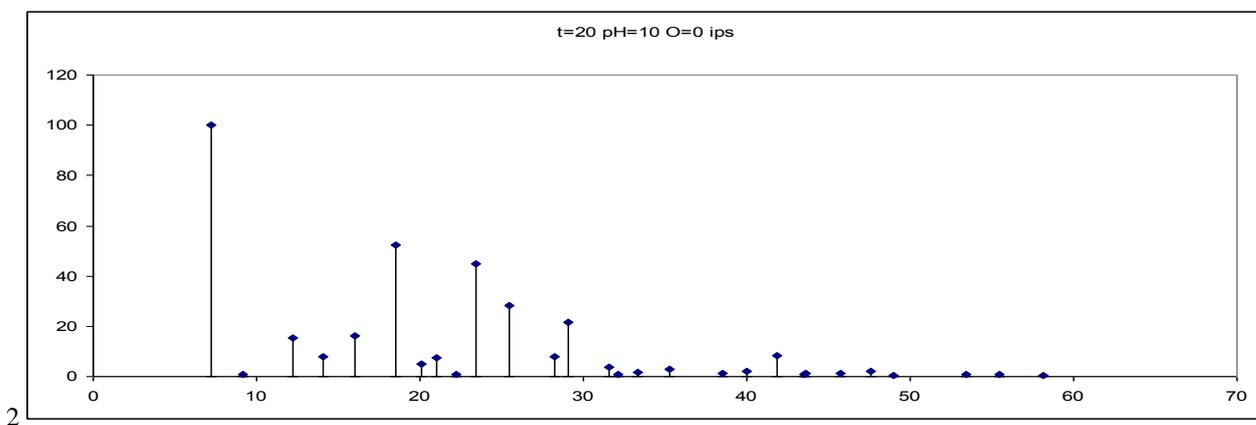
Элемент	Изопропанол	н-Гексан	НН ₄ ОН
	10 ⁻⁹ г/мл	10 ⁻⁹ г/мл	10 ⁻⁹ г/мл
Te	0	0	0
I	6026,01	154,5123	4326,36
Xe	0	0	0
Cs	0	11,0534	143,6942
Ba	2951,131	1791,131	776,1445
La	0	0	0
Ce	4,2768	0	0
Pr	0	2,849	0
Nd	0	0	0
Sm	0	0	0
Eu	0	0	0
Gd	0	0	0
Tb	0	0	0
Dy	0	0	0
Ho	0	0	0
Er	0	0	0
Tm	0	0	0
Yb	0	0	0
Lu	0	0	0
Hf	0	0	0
Ta	0	0	0
W	0	0	0
Re	0	0	0
Os	0	0	0
Ir	0	0	0
Pt	0	0	0
Au	0	0	0
Hg	468,4976	1112,612	936,9965
Tl	0	0	0
Pb	0	0	0
Bi	7,1282	0	0
Th	0	0	0
U	0	0	0
Осн.в-во, мас.%	99,8623	99,9925	99,9961

Таблица ПЗ. Результаты РФА анализа порошков Alq_3 синтезированных и очищенных по разным схемам (A1-A6) согласно номерам опытов.

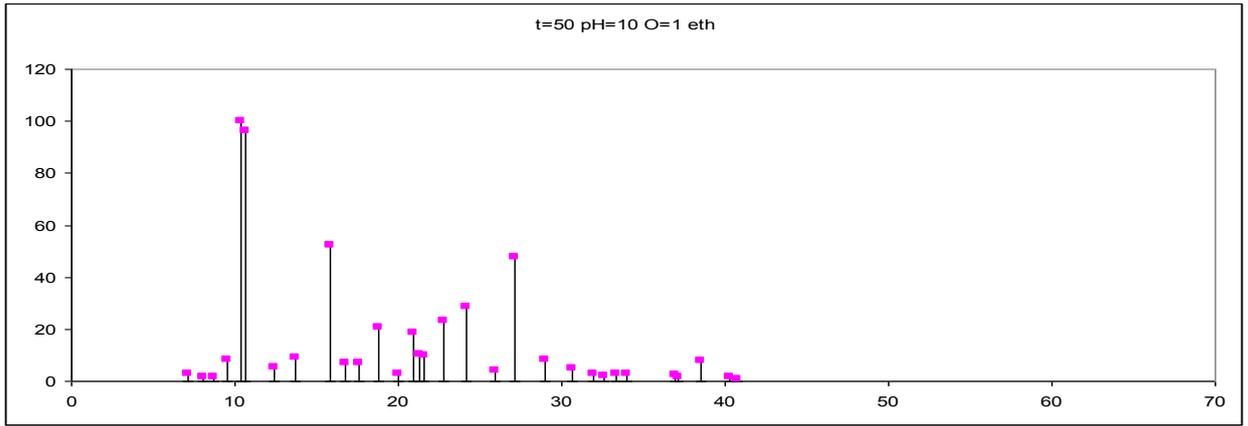
A1



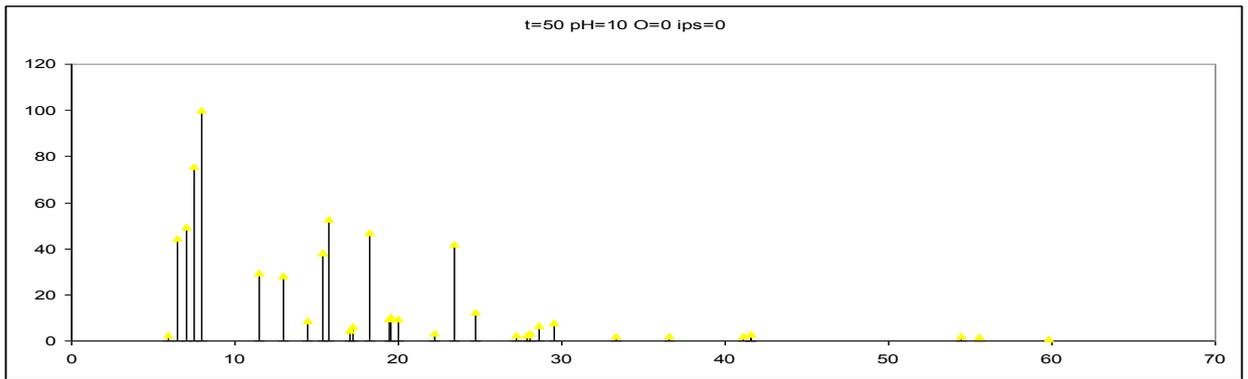
A2



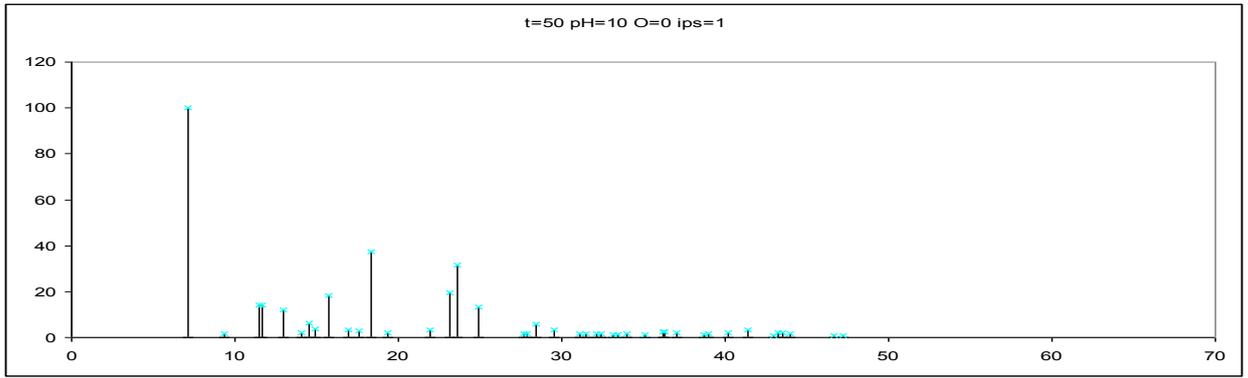
17



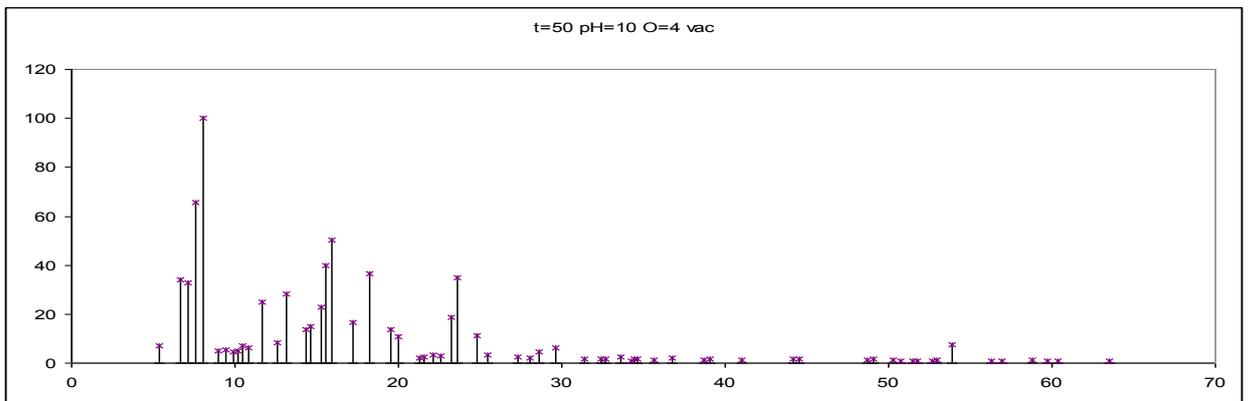
01



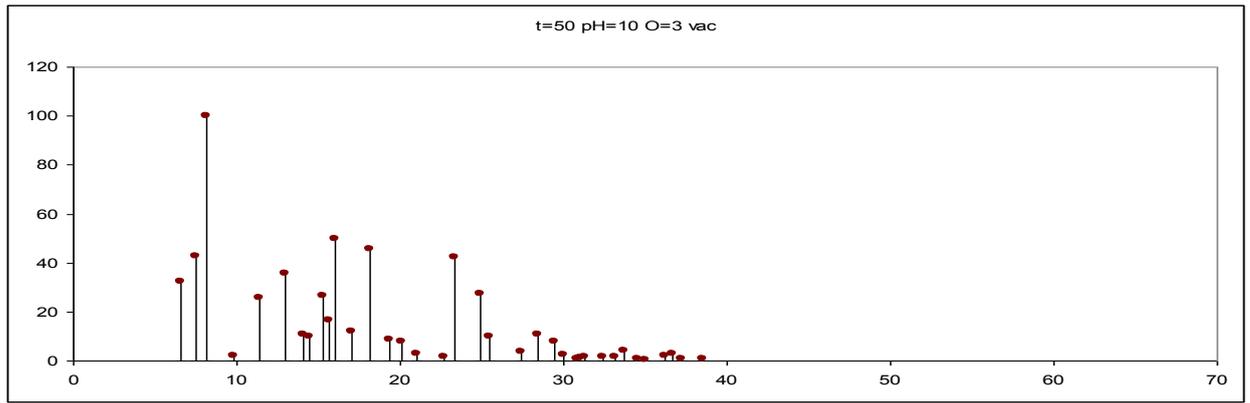
04



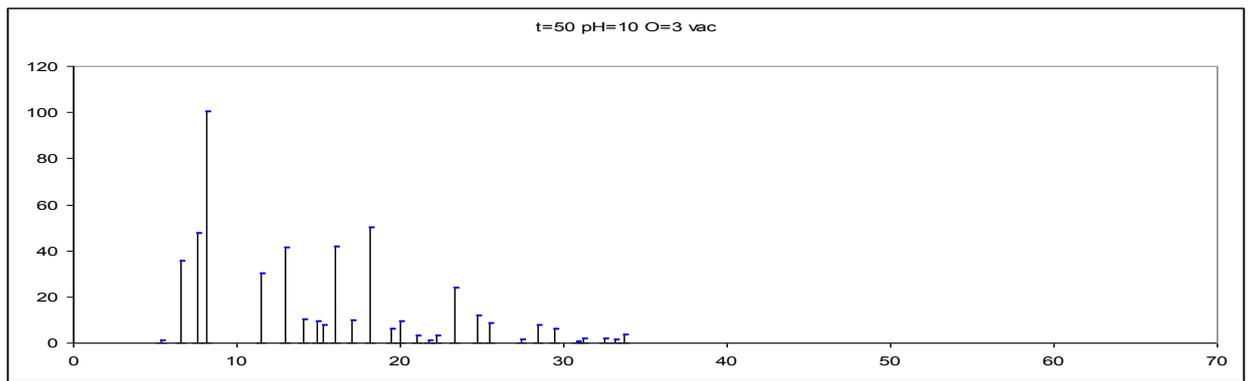
24



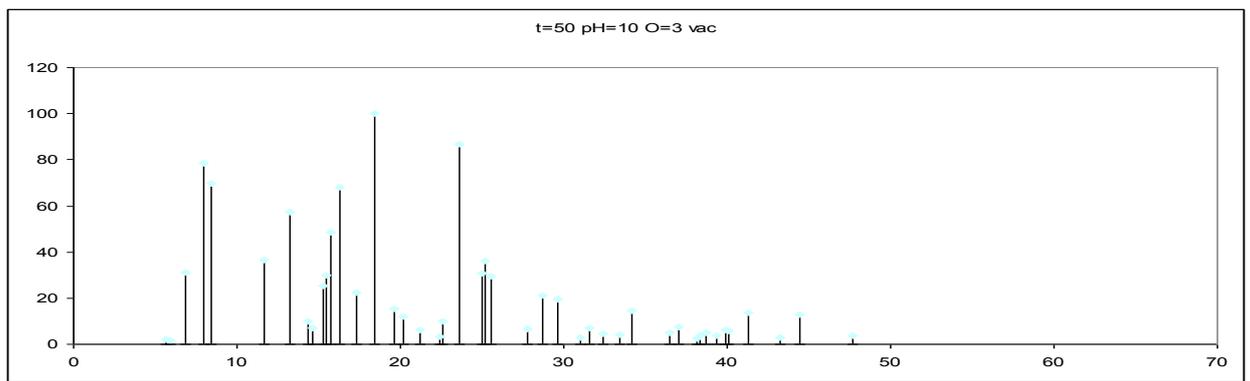
22



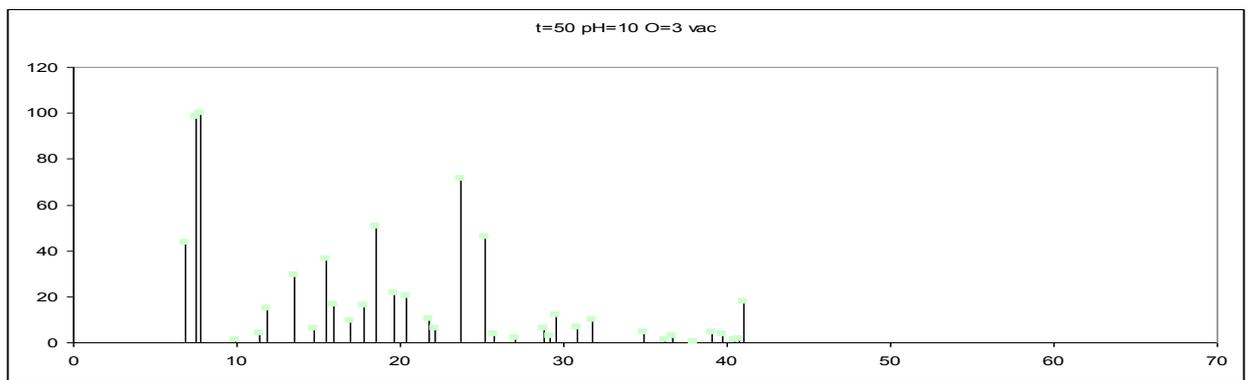
23



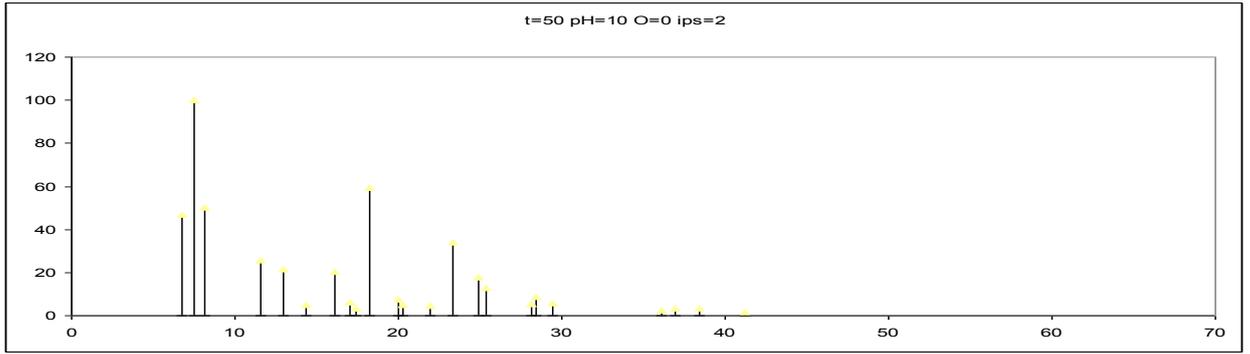
20



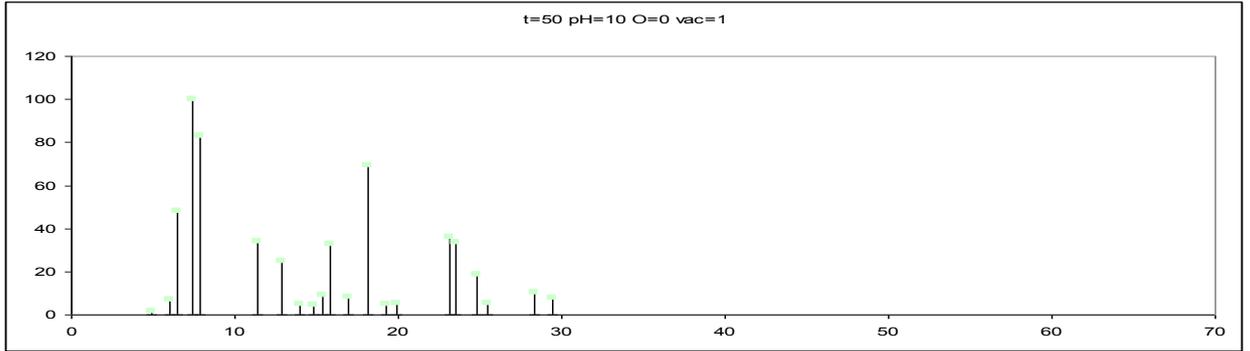
21



03

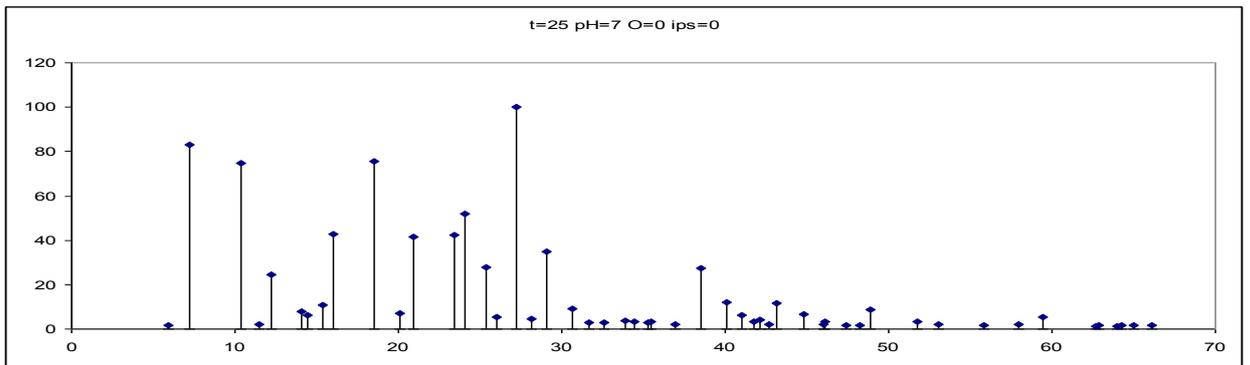


12

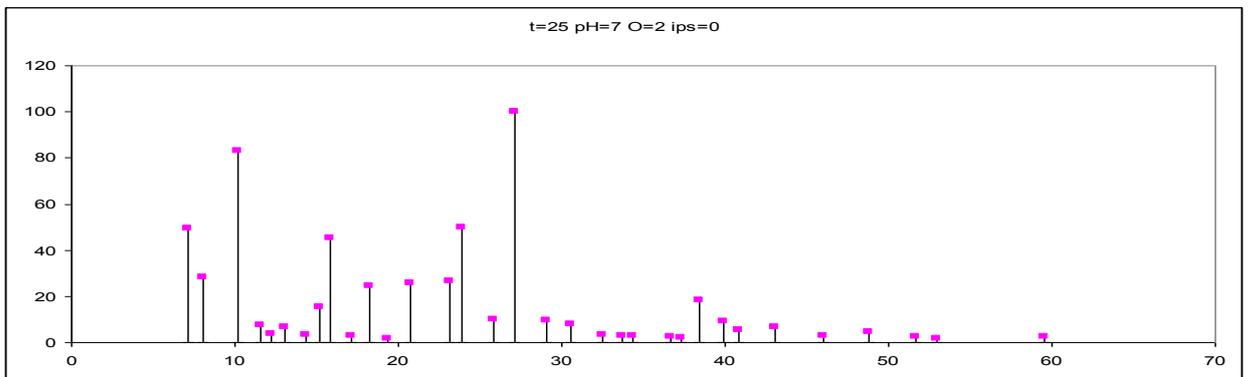


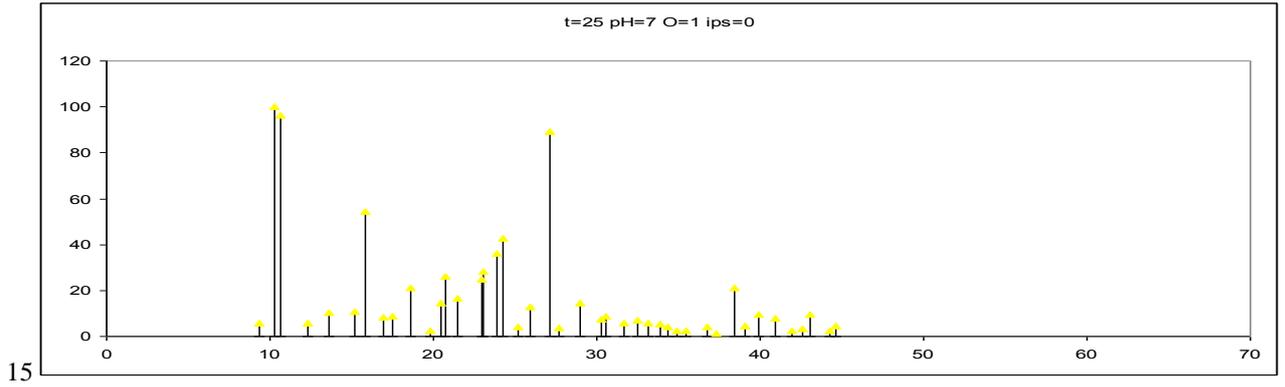
A3

11

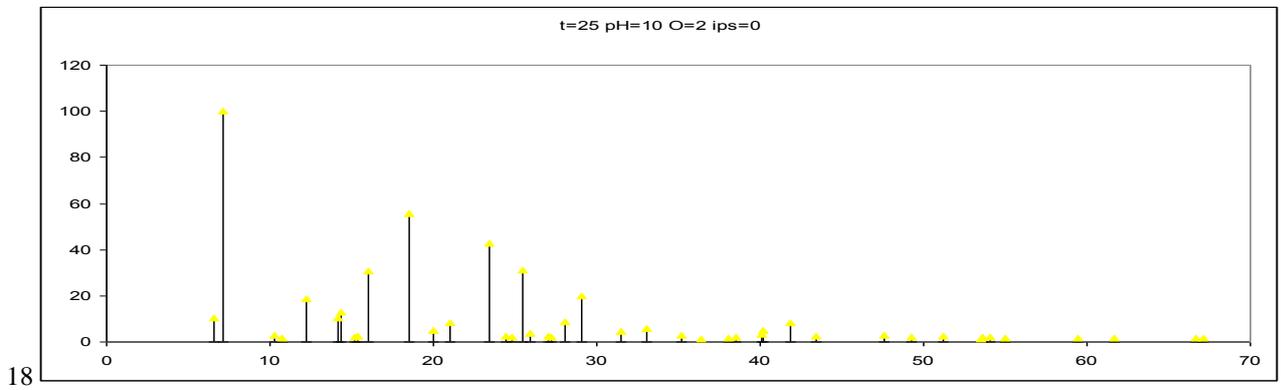
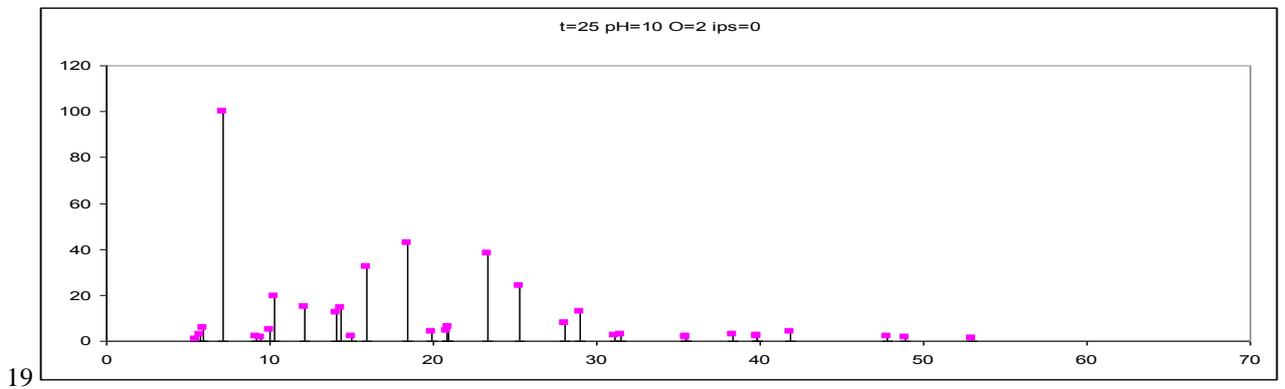
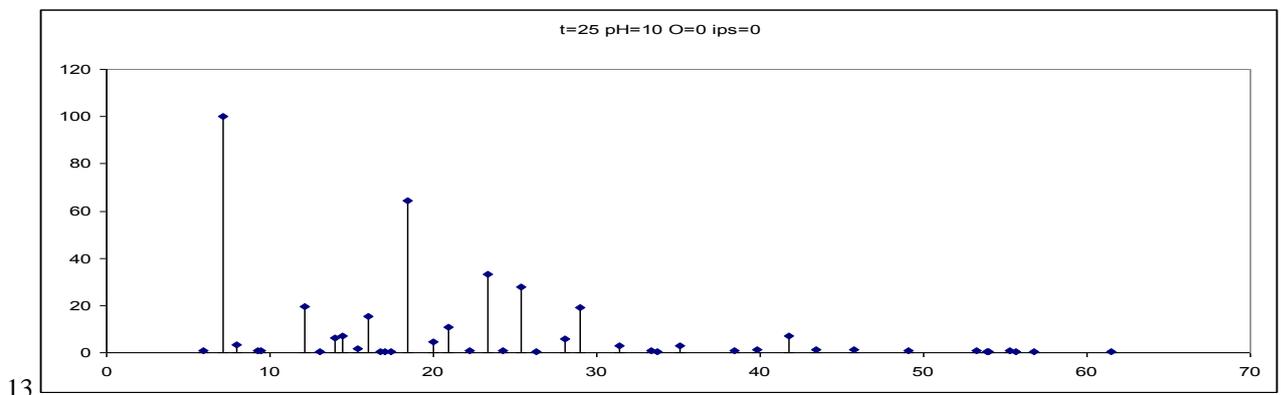


14

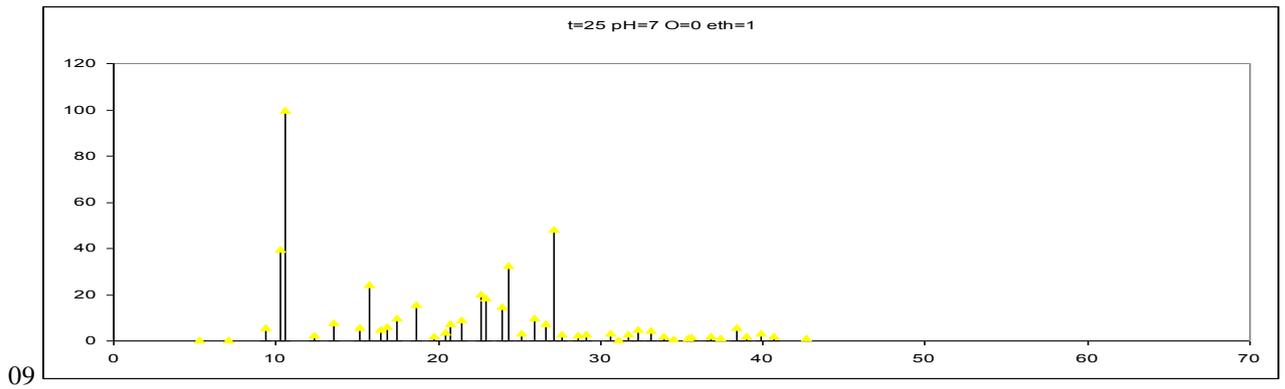
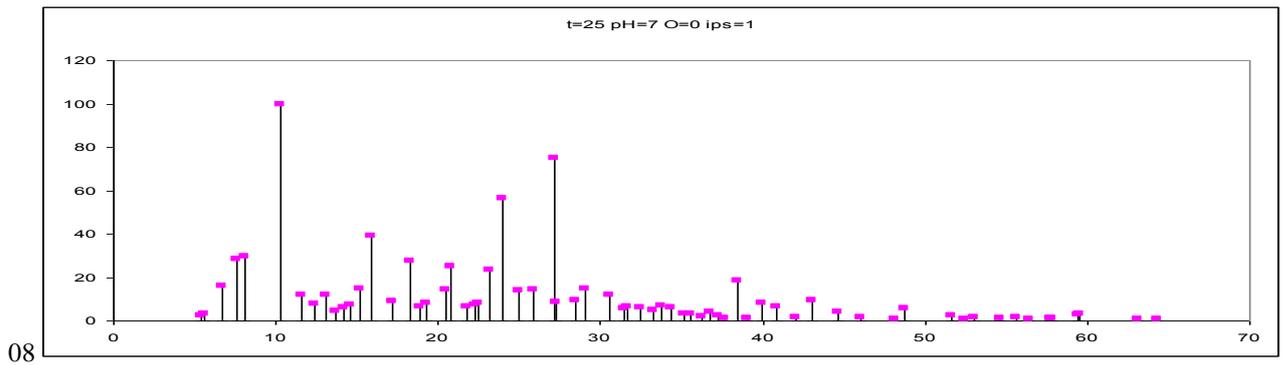
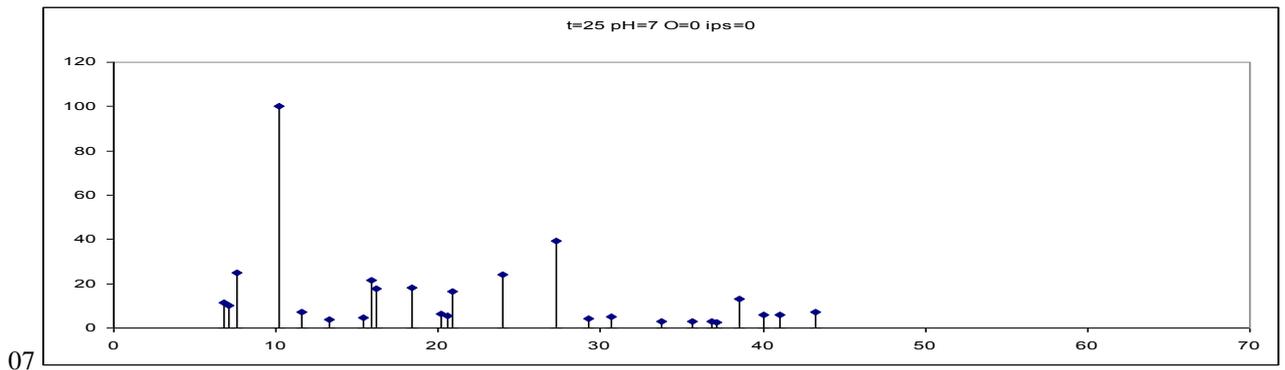




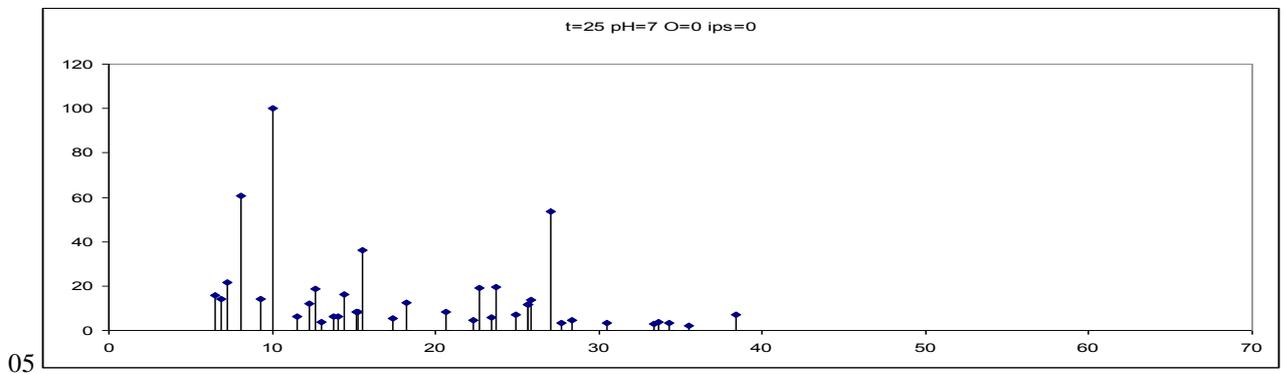
A4



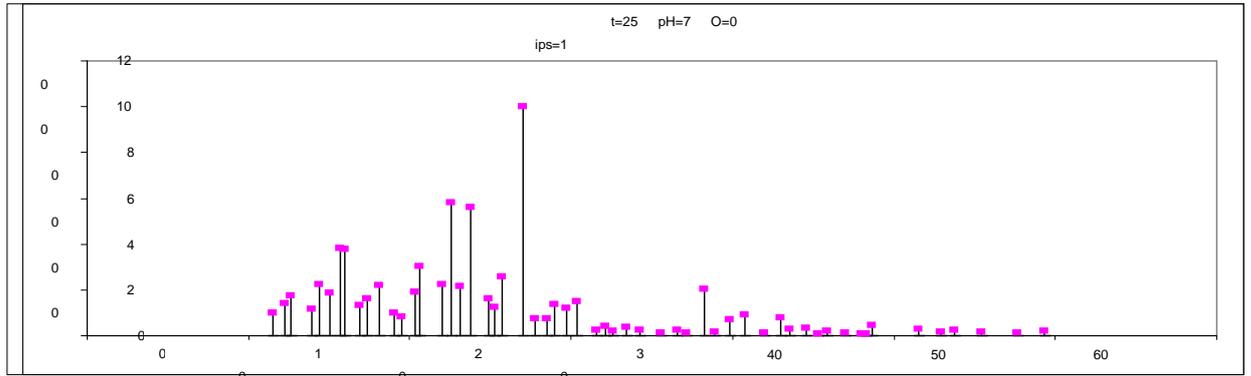
A5



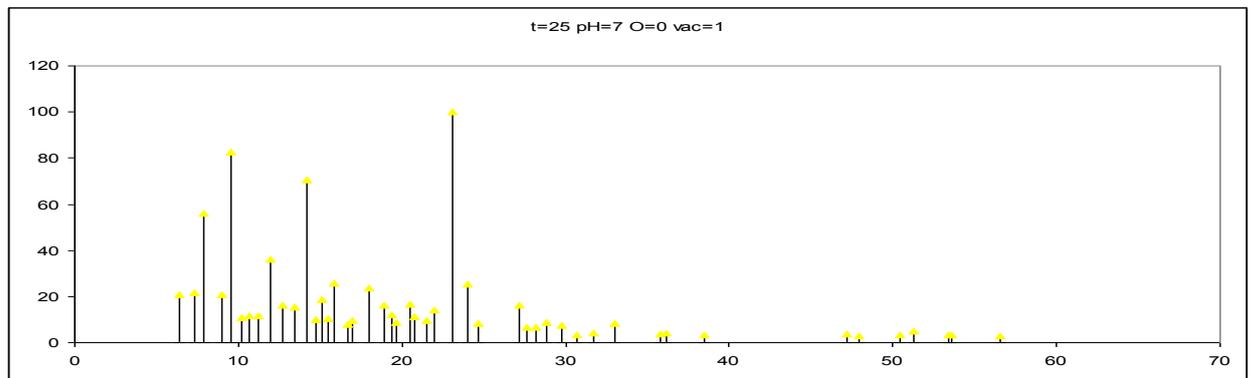
A6



06



25



26

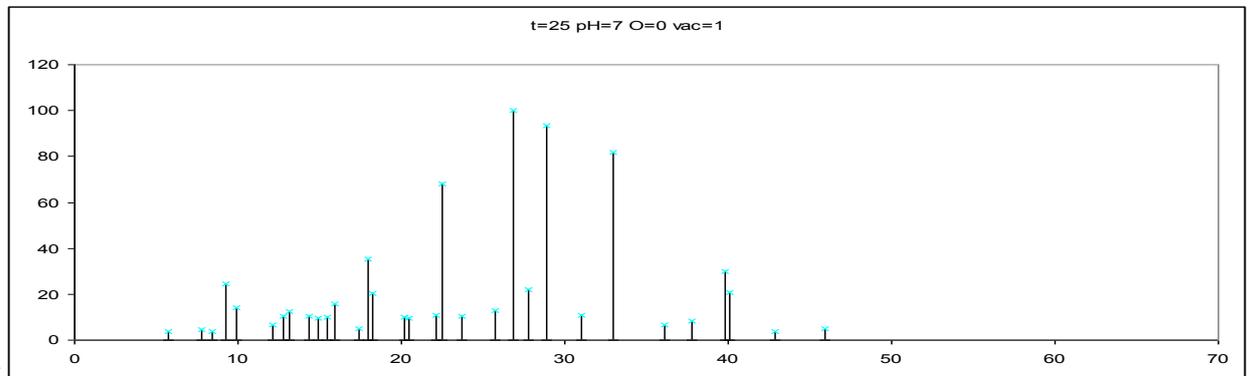


Таблица П 4. Состав порошков Alq_3 , по неорганическим примесям полученных по трем разным схемам.

Элемент	Раствор- ный синтез	Раствор- ный синтез с суб- лимацией	Синтез в тефлоно- вой посу- де и суб- лимацией	Элемент	Раствор- ный синтез	Раствор- ный синтез с сублима- цией	Синтез в тефлоновой посуде и сублимацией
	мас. %	мас. %	мас. %		мас. %	мас. %	мас. %
Li	7.72E-03	0.00E+00	0.00E+00	In	1.38E-05	9.41E-04	9.22E-05
Be	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Sn	0.00E+00	2.05E-05	0.00E+00
B	7.21E-04	0.00E+00	0.00E+00	Sb	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Na	1.35E-02	1.78E-04	4.19E-05	Te	8.71E-05	2.11E-05	4.48E-05
Mg	4.14E-04	3.64E-04	0.00E+00	Cs	1.24E-05	1.04E-06	0.00E+00
Al	matrix	matrix	matrix	Ba	9.41E-03	5.71E-04	2.66E-05
Si	1.05E-02	6.35E-03	0.00E+00	La	4.54E-05	4.29E-06	6.93E-05
K	1.78E-03	0.00E+00	0.00E+00	Ce	1.24E-05	8.52E-07	0.00E+00
Ca	8.51E-03	3.77E-04	0.00E+00	Pr	4.46E-07	2.87E-07	1.02E-07
Sc	3.00E-06	1.55E-04	1.41E-05	Nd	2.28E-06	0.00E+00	0.00E+00
Ti	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Sm	9.45E-06	0.00E+00	0.00E+00
V	5.98E-06	0.00E+00	0.00E+00	Eu	2.71E-05	0.00E+00	0.00E+00
Cr	0.00E+00	3.19E-05	4.12E-05	Gd	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Mn	3.91E-05	2.11E-05	3.75E-05	Tb	6.65E-07	0.00E+00	0.00E+00
Fe	1.14E-03	2.56E-04	3.18E-05	Dy	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Co	9.53E-07	2.70E-06	4.80E-06	Ho	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ni	1.13E-05	0.00E+00	0.00E+00	Er	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Cu	1.27E-06	1.04E-04	9.38E-05	Tm	3.20E-07	0.00E+00	0.00E+00
Zn	5.43E-03	4.02E-04	3.51E-05	Yb	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ga	2.71E-05	0.00E+00	0.00E+00	Lu	0.00E+00	0.00E+00	6.81E-07
Ge	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Hf	2.35E-06	0.00E+00	0.00E+00
As	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Ta	2.43E-06	0.00E+00	0.00E+00
Se	0.00E+00	7.41E-04	0.00E+00	W	5.24E-05	0.00E+00	0.00E+00
Kr	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Re	0.00E+00	9.42E-07	0.00E+00
Rb	1.79E-05	0.00E+00	1.49E-05	Os	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Sr	2.55E-04	0.00E+00	6.48E-05	Ir	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

Элемент	Растворный синтез	Растворный синтез с сублимацией	Синтез в тефлоновой посуде и сублимацией	Элемент	Растворный синтез	Растворный синтез с сублимацией	Синтез в тефлоновой посуде и сублимацией
	мас. %	мас. %	мас. %		мас. %	мас. %	мас. %
Y	1.11E-05	0.00E+00	0.00E+00	Pt	7.36E-06	0.00E+00	6.07E-06
Zr	1.64E-04	0.00E+00	0.00E+00	Au	8.92E-07	0.00E+00	5.24E-06
Nb	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Hg	0.00E+00	1.15E-05	0.00E+00
Mo	6.31E-04	0.00E+00	0.00E+00	Tl	2.59E-07	0.00E+00	0.00E+00
Ru	6.94E-06	0.00E+00	0.00E+00	Pb	1.39E-04	1.27E-05	9.04E-06
Rh	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Bi	1.19E-05	0.00E+00	0.00E+00
Pd	3.09E-04	5.77E-06	8.82E-05	Th	4.40E-07	5.41E-07	0.00E+00
Ag	4.45E-05	2.55E-05	1.39E-05	U	1.95E-06	0.00E+00	0.00E+00
Cd	3.26E-05	0.00E+00	0.00E+00		99.93888	99.98940	99.99826

Таблица П 5. Состав порошков Gaq₃ по неорганическим примесям, полученных по трем разным схемам.

Элемент	Растворный синтез	Растворный синтез с сублимацией	Синтез в тефлоновой посуде и сублимацией	Элемент	Растворный синтез	Растворный синтез с сублимацией	Синтез в тефлоновой посуде и сублимацией
	мас. %	мас. %	мас. %		мас. %	мас. %	мас. %
Li	1.01E-03	0.00E+00	0.00E+00	In	0.00E+00	2.79E-05	0.00E+00
Be	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Sn	0.00E+00	5.73E-05	8.62E-05
B	5.91E-04	0.00E+00	0.00E+00	Sb	2.15E-05	2.03E-05	0.00E+00
Na	1.35E-03	0.00E+00	0.00E+00	Te	1.89E-04	0.00E+00	0.00E+00
Mg	0.00E+00	0.00E+00	6.99E-05	Cs	4.31E-06	1.22E-05	0.00E+00
Al	2.24E-03	0.00E+00	0.00E+00	Ba	2.19E-03	0.00E+00	3.50E-05
Si	6.20E-03	4.32E-03	0.00E+00	La	1.38E-05	5.57E-06	1.22E-05
K	1.22E-03	0.00E+00	0.00E+00	Ce	7.21E-06	0.00E+00	4.08E-06
Ca	0.00E+00	1.47E-03	0.00E+00	Pr	1.23E-06	0.00E+00	0.00E+00
Sc	8.31E-06	0.00E+00	0.00E+00	Nd	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ti	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Sm	0.00E+00	0.00E+00	5.79E-06

Элемент	Растворный синтез	Растворный синтез с сублимацией	Синтез в тефлоновой посуде и сублимацией	Элемент	Растворный синтез	Растворный синтез с сублимацией	Синтез в тефлоновой посуде и сублимацией
	мас. %	мас. %	мас. %		мас. %	мас. %	мас. %
V	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Eu	3.15E-03	1.66E-06	0.00E+00
Cr	0.00E+00	0.00E+00	6.48E-05	Gd	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Mn	0.00E+00	1.37E-05	5.63E-05	Tb	0.00E+00	0.00E+00	6.51E-07
Fe	0.00E+00	6.26E-04	1.49E-04	Dy	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Co	0.00E+00	2.11E-05	6.48E-06	Ho	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ni	0.00E+00	0.00E+00	5.71E-05	Er	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Cu	0.00E+00	4.46E-05	7.31E-05	Tm	0.00E+00	0.00E+00	1.23E-06
Zn	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Yb	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ga	matrix	matrix	matrix	Lu	0.00E+00	0.00E+00	1.84E-06
Ge	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Hf	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
As	0.00E+00	5.27E-05	0.00E+00	Ta	9.59E-07	0.00E+00	0.00E+00
Se	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	W	4.40E-05	0.00E+00	0.00E+00
Kr	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Re	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Rb	6.62E-05	0.00E+00	1.34E-05	Os	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Sr	0.00E+00	2.85E-05	0.00E+00	Ir	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Y	1.53E-05	1.45E-05	3.57E-05	Pt	0.00E+00	6.67E-06	0.00E+00
Zr	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Au	1.36E-05	5.75E-06	7.07E-06
Nb	0.00E+00	0.00E+00	1.02E-05	Hg	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Mo	7.21E-04	0.00E+00	0.00E+00	Tl	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ru	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Pb	8.28E-05	3.77E-05	8.94E-06
Rh	0.00E+00	2.88E-06	0.00E+00	Bi	2.03E-05	3.05E-06	0.00E+00
Pd	1.84E-04	1.32E-04	9.21E-05	Th	2.44E-06	0.00E+00	0.00E+00
Ag	6.63E-05	7.12E-05	7.75E-05	U	0.00E+00	7.85E-07	0.00E+00
Cd	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00		99.98679	99.99734	99.99893

Таблица П 6. Состав порошков Inq_3 по неорганическим примесям, полученных по трем разным схемам.

Элемент	Раствор- ный синтез	Раствор- ный синтез с сублима- цией	Синтез в тефлоно- вой посуде и субли- мация	Элемент	Раствор- ный синтез	Раствор- ный синтез с сублима- цией	Синтез в тефлоновой посуде и сублимация
	мас. %	мас. %	мас. %		мас. %	мас. %	мас. %
Li	1.79E-04	3.79E-05	1.79E-05	Sb	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Be	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Te	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
B	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Cs	1.59E-05	1.67E-05	1.48E-05
Na	1.73E-03	1.62E-03	2.87E-05	Ba	1.25E-03	7.25E-04	1.12E-05
Mg	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	La	1.21E-04	2.79E-04	1.02E-05
Al	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Ce	3.05E-04	7.15E-04	2.59E-05
Si	2.73E-03	1.82E-03	0.00E+00	Pr	1.75E-05	4.03E-05	1.08E-05
K	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Nd	9.59E-05	2.15E-04	9.39E-05
Ca	1.17E-02	0.00E+00	1.17E-05	Sm	1.78E-05	6.09E-05	1.66E-05
Sc	1.30E-05	1.19E-05	1.30E-05	Eu	8.53E-06	2.96E-05	8.03E-06
Ti	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Gd	1.92E-04	5.05E-04	1.86E-05
V	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Tb	1.20E-05	2.86E-05	1.09E-05
Cr	3.16E-06	1.02E-05	3.16E-06	Dy	3.28E-04	6.97E-04	3.11E-05
Mn	5.39E-05	7.10E-05	5.39E-05	Ho	6.34E-04	1.46E-03	6.00E-05
Fe	2.17E-04	0.00E+00	2.17E-05	Er	6.05E-05	1.34E-04	5.59E-05
Co	4.43E-06	0.00E+00	4.43E-06	Tm	1.43E-05	2.98E-05	1.03E-05
Ni	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Yb	6.37E-05	1.14E-04	6.13E-05
Cu	1.27E-04	0.00E+00	1.23E-05	Lu	7.11E-06	1.51E-05	7.00E-06
Zn	2.31E-04	2.55E-04	1.12E-05	Hf	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Ga	5.70E-05	0.00E+00	5.70E-05	Ta	9.08E-07	3.21E-06	8.58E-07
Ge	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	W	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
As	0.00E+00	5.98E-05	0.00E+00	Re	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Se	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Os	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Kr	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Ir	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Rb	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Pt	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Sr	1.12E-03	1.19E-03	5.57E-05	Au	1.48E-06	0.00E+00	1.05E-06

Элемент	Раствор- ный синтез	Раствор- ный синтез с сублима- цией	Синтез в тефлоно- вой посуде и субли- мация	Элемент	Раствор- ный синтез	Раствор- ный синтез с сублима- цией	Синтез в тефлоновой посуде и сублимация
	мас. %	мас. %	мас. %		мас. %	мас. %	мас. %
Y	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Hg	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Zr	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Tl	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Nb	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Pb	3.41E-04	3.35E-04	3.12E-05
Mo	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Bi	0.00E+00	2.69E-06	0.00E+00
Ru	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	Th	0.00E+00	4.03E-07	0.00E+00
Rh	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	U	4.42E-07	1.13E-06	4.12E-07
Pd	6.13E-05	1.70E-04	4.13E-05		99.98091	99.98999	99.99829
Ag	3.42E-05	2.38E-05	2.22E-05				
Cd	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00				
In	matrix	matrix	matrix				
Sn	8.84E-05	3.25E-05	7.54E-05				

Таблица П 7. Спектральные характеристики образцов порошка три-(8-оксихинолята) алюминия, синтезированных при различных условиях.

№ опыта	Темпе- ратура синтеза °С	Характеристики люминесценции			Координаты цветности (CIE)	
		Максимум полосы, нм	Высота, отн. ед.	Площадь, (Отн. Ед.*нм)	x	y
1	50	512,8	8436	700723,4	0,228	0,570
2	50	507,4	9153	721326	0,193	0,555
3	50	504,0	7481	587867,4	0,184	0,533
4	50	505,6	7537	575047,7	0,165	0,527
5	25	507,0	5346	459569,1	0,207	0,515
6	25	496,2	6842	538788,4	0,176	0,469

№ опыта	Температура синтеза °С	Характеристики люминесценции			Координаты цветности (СИЕ)	
		Максимум полосы, нм	Высота, отн.ед.	Площадь, (Отн. Ед.*нм)	x	y
7	25	498,0	6930	579389,9	0,183	0,471
8	40	508,2	7858	678843,2	0,215	0,531
9	40	504,4	9086	716266,1	0,199	0,546
10	40	504,4	7853	531877,4	0,155	0,531
11	40	503,4	8425	545110,4	0,134	0,526
12	40	475,0	7060	491809,9	0,132	0,227
13	60	513,6	8913	737067,6	0,227	0,569
14	60	515,8	8957	744221,6	0,238	0,581
15	60	515,4	3873	334865,2	0,225	0,542
16	60	513,0	5723	496959,6	0,228	0,548
17	60	499,8	9486	786026,9	0,193	0,490
18	60	510,2	6718	236540,7	0,223	0,547
19	60	512,2	9643	786798,3	0,227	0,573
20	60	511,8	9285	765633,4	0,228	0,570
21	60	500,0	7579	624486,8	0,188	0,487
22	60	512,8	8436	700723,4	0,228	0,570

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Список публикаций по теме диссертации

Материалы конференций:

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

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

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

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

5. Белозерова О.А., Аветисов И.Х., Чердниченко А.Г. Синтез и свойства электролюминофоров на основе металлокомплексных органических соединений цинка (II) // III Всероссийская конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые

вещества». Сб. материалов. Москва: ИМЕТ РАН. 29 мая-1 июня 2012 г. С. 65-66.

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

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

8. Аветисов Р.И., Петрова О.Б., Чередниченко А.Г., Хомяков А.В., Мушкало О.А., Аветисов И.Х. Органические металло-комплексы в неорганической стеклянной матрице - перспективные гибридные люминофоры. // Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы. Материалы Всероссийской молодежной конференции, посвященной 80-летию Московского государственного открытого университета им. В.С.Черномырдина Москва: 2012. С. 8 – 9.

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

10. Чередниченко А.Г., Балановский В.Н., Аветисов И.Х., Ободовский А.С., Мятковская О.Н. Разработка технологии синтеза органических

электролюминофоров на основе соединений европия (III) // Тезисы докладов Международной конференции «Редкоземельные элементы: Геология, химия, производство и применение» REE 2012. Москва: 29-31 октября 2012. С. 71.

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

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

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

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

15. Ахметшин Э.А., Чередниченко А.Г. Применение органических красителей и люминофоров для модификации окраски природного минерального сырья // XII Международная научно-практическая

конференция «Новые идеи в науках о Земле» Москва: МГРИ-РГГРУ, 8-10 апреля 2015г. С. 326-328.

Статьи:

1.Чередниченко А.Г., Зиновьев А.Ю., Дмитриев А.В., Аветисов И.Х. Электролюминесцентные структуры на органических люминофорах // Успехи в химии и химической технологии. 2007. Т.ХVII, № 11. С. 43-47.

2.Чередниченко А.Г., Зиновьев А.Ю., Аветисов И.Х., Хомяков А.В. Синтез и свойства бис-(2-(2-гидроксифенил) бензотиазолята цинка (II) // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. XXIV, № 9. С. 97-100.

3. Чередниченко А.Г., Зиновьев А.Ю., Аветисов И.Х., Хомяков А.В. Синтез и очистка три-(8-оксихинолята) алюминия для органических электролюминесцентных структур // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. XXIV, № 9. С. 105-110.

4. Белозерова О.А., Аветисов Р.И., Аккузина А.А., Чередниченко А.Г. Синтез и исследование свойств 8-оксихинолятов циркония и металлов III подгруппы – материалов для органических электролюминесцентных структур // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. XXV, № 8. С. 80-83.

5. Аветисов Р.И., Чередниченко А.Г., Кривошапкина Я.В., Майоров И.С. Синтез и исследование свойств 8-оксихинолятов металлов I и II подгрупп – материалов для органических электролюминесцентных структур // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. XXV, № 8. С. 76-79.

6. Хомяков А.В., Чередниченко А.Г., Аветисов И.Х. Синтез и свойства (1,10-фенантролин)-три-(бензоилфенилацетоната) европия (III) // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. XXV, № 8. С. 87-89.

7. Смирнов Ю.В., Чередниченко А.Г., Тедорадзе М.Г., Ревина А.А. Физико-химические свойства гибридных композитов на основе наночастиц кремнезема и серебра в присутствии различных люминофоров //

Нанотехнологии: Наука и производство. 2011. № 6. С. 7-9.

8. Аветисов Р.И., Мушкало О.А., Хомяков А.В., Петрова О.Б., Аветисов И.Х., Чередниченко А.Г. Гибридные материалы на основе органического люминофора в боратной стеклянной матрице. // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. XXVI, №10. С. 128-131.

9. Аветисов Р.И., Гордеев Д.В., Аветисов И.Х., Чередниченко А.Г. Сублимационная очистка три-(8-оксихинолята) алюминия для технологии электролюминесцентных структур // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. XXVI, № 10. С. 123 – 127.

10. Аветисов Р.И., Белозерова О.А., Чередниченко А.Г. Органические люминофоры на основе фенантролиновых комплексов 8-оксихинолятов РЗМ // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. XXVI, № 10. С. 132 – 135.

11. Аветисов Р.И., Петрова О.Б., Аккузина А.А., Хомяков А.В., Сайфутяров Р.Р., Чередниченко А.Г., Сагалова Т.Б., Макаров Н.А., Аветисов И.Х. Новые гибридные материалы для органических светоизлучающих диодных устройств. // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. 2013. № 3. С. 20-23.

12. Белозерова О.А., Чередниченко А.Г. Синтез и люминесцентные свойства фенантролиновых комплексов самария (Sm^{3+}) с дибензоилметаном // Успехи в химии и хим. технологии. 2013.Т. XXVII, № 7. С. 121 – 125.

13. Петрова О.Б., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х., Мушкало О.А., Хомяков А.В., Чередниченко А.Г. Гибридные материалы на основе органических люминофоров в неорганической стеклянной матрице // Оптика и спектроскопия. 2013. № 6. С. 973-976.

14. Старикова А.И., Белозерова О.А., Аветисов И.Х., Чередниченко А.Г. Синтез и люминесцентные свойства комплексов европия (III) с 1,10-фенантролином и замещенными алифатическими β -дикетонами // Успехи в

химии и хим. технологии. 2013.Т. XXVII, № 7. С. 125-128.

15 Avetisov R., Petrova O., Khomyakov A., Mushkalo O., Akkuzina A., Cherednichenko A., Avetisov I. Organic luminophor metal complex in inorganic glass matrix — A new hybrid material // Journal of Crystal Growth. 2014. V. 401. P. 449-452.

16. Avetisov R. I., Petrova O. B., Akkuzina A. A., Khomyakov A. V., Saifutyarov R. R., Cherednichenko A. G., Sagalova T. B., Makarov N. A., and Avetisov I. Kh. New Hybrid Materials for Organic LightEmitting Diode Devices // Russian Microelectronics. 2014. Vol. 43, № 8. P. 526–530.

17. Поленкова А.А., Чередниченко А.Г. Синтез и люминесцентные свойства комплексов лития с замещенными 8-оксихинолинами // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII, № 6. С. 22 – 24.

18. Аветисов Р.И., Аккузина А.А., Чередниченко А.Г., Хомяков А.В., Аветисов И.Х. Полиморфизм три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия // ДАН. 2014. Т.454, № 2. С.178-180.

19. Баюшева В.В., Белозерова О.А., Чередниченко А.Г. Синтез и люминесцентные свойства комплексов редкоземельных металлов (РЗМ) с замещенным 1,10-фенантролином и β-дикетонами. // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII, № 6. С. 16 – 18.

20. Petrova O. B., Avetisov R. I., Avetisov I. Kh., Mushkalo O.A., Khomyakov A. V., and Cherednichenko A. G. Hybrid Materials Based on Organic Luminophores in Inorganic Glass Matrix // Optics and Spectroscopy. 2014. V. 114, № 6. P. 886–889.

21. Avetisov R.I., Akkuzina A.A., Cherednichenko A.G., Khomyakov A.V., and Avetisov I. Ch. Polymorphism of tris-(8-hydroxyquinoline) Aluminium, Gallium, and Indium // Doklady Chemistry. 2014. V.454. P. 6-8.

22. Медведева А.Ю., Чередниченко А.Г., Усов Н.Н. Светодиодные структуры на основе флуоресцентных органических люминофоров зеленого

цвета свечения // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. XXIX, № 3. С. 98 – 99.

23. Красильников С.В., Чердниченко А.Г. Исследование теплофизических характеристик образцов N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина и N,N'-ди-(3-метилфенил)-N,N'-дифенилбензидина методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. XXIX, № 3. С. 102 – 103.

24. Баюшева В.В., Чердниченко А.Г. Синтез и свойства координационных соединений европия (III) с 4,7-дифенил-1,10-фенантролином и β-дикетонами // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. XXIX, № 3. С. 104 – 106.

25. Хомяков А.В., Чердниченко А.Г.. Синтез и свойства три-(2-фенилпиридината) иридия (III) // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. XXIX, № 3. С. 107 – 109.

26. Дмитриев А.В., Чердниченко А.Г. Светоизлучающие структуры на основе органических координационных соединений самария (III) // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. XXIX, № 3. С. 110–111.

27. Белозерова О.А., Чердниченко А.Г. Изучение процесса деградации (1,10-фенантролин)-три-(8-оксихинолятов) европия (III) и самария (III) // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. XXIX, № 3. С. 100–102.

28. Аветисов Р.И., Чердниченко А.Г., Хомяков А.В., Аветисов И.Х. Применение оптической микроскопии для анализа качества порошков органических электролюминофоров в ОСИД-технологии // Вестник технол. универ. 2015. Т.18, № 10. С. 124-127.

29. Чердниченко А.Г.. Синтез и свойства координационных соединений европия (III) для технологии органических светоизлучающих устройств //

Вестник технол. универ. 2015. Т.18, № 10. С.15-17.

30. Р.И.Аветисов, А.Г.Чердниченко, А.В.Хомяков, И.Х.Аветисов. Методика измерения спектров фотолюминесценции порошков органических электролюминесцентных препаратов // Вестник технол. универ. 2015. Т.18, № 10. С.47-49.

31. Чердниченко А.Г., Аветисов Р.И., Аккузина А.А., Аветисов И.Х. Исследование процессов синтеза и очистки три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия для технологии органических светоизлучающих устройств // Вестник технол. универ. 2015. Т.18, № 10. С.52-55.

32. Чердниченко А.Г. Методы очистки 8-оксихинолина для технологии органических электролюминесцентных материалов // Вестник технол. универ. 2015. Т.18, № 10. С.60-63.

33. Чердниченко А.Г. Способ очистки разнолигандных координационных соединений европия на основе 1,10-фенантролина для использования в ОСИД-технологии // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2015. Т.58, № 12. С.29-31.

34. Чердниченко А.Г., Аветисов Р.И., Аккузина А.А., Аветисов И.Х. Использование масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для анализа распределения неорганических примесей в процессе синтеза и очистки три-(8-оксихинолята) алюминия // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2015 Т.58, № 10. С.63-66.

35. Чердниченко А.Г. Исследование устойчивости (1,10-фенантролин)-три-(бензоилфенилацетоната) европия (III) и (1,10-фенантролин)-три-(теноилтрифторацетоната) европия (III) в различных условиях // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2015. Т.58, № 11. С.66-68.

36. Чердниченко А.Г. Синтез и свойства электролюминесцентных

материалов на основе координационных соединений РЗМ с органическими лигандами // Сборник «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ-2015». М.: АО «ГИНЦВЕТМЕТ», 2015. С.179-184.

37. Чередниченко А.Г., Кочурихин В.Е., Аветисов И.Х. Исследование свойств порошков 1,10-фенантролин-три-(2-теноилтрифторацетоната) европия (III) // Вестник технол. универ. 2016. Т.19, № 5. С.25-28.

38. Чередниченко А.Г. Применение координационных соединений лития в ОСИД-технологии // Вестник технол. универ. 2016. Т.19, № 5. С.32-34.

39. Чередниченко А.Г. Синтез и практическое использование N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина в технологии органических светоизлучающих устройств // Вестник технол. универ. 2016. Т.19, № 5. С.78-81.

40. Чередниченко А.Г., Балановский Н.В. Разработка технологии синтеза координационных соединений европия с 1,10-фенантролином и ароматическими дикетонами // Вестник технол. универ. 2016. Т.19, № 5. С.86-89.

41. Чередниченко А.Г. Синтез и свойства материалов флуоресцентных матриц для органических светоизлучающих структур // Вестник технол. универ. 2016. Т.19, № 11. С.111-113.

42. Усов Н.Н., Грачёв О.А., Кондрацкий Б.А., Котовский О.А., Новичков А.А., Нуриев А.В., Чередниченко А.Г. Микродисплеи на основе органических светодиодов МД01 // Современная электроника. 2016. №1. С.34-37.

Учебные пособия:

1. Зиновьев А.Ю., Чередниченко А.Г., Аветисов И.Х. Технология органических электролюминесцентных устройств. Теоретические основы и

материалы: Учебное пособие. М.: РХТУ им.Д.И.Менделеева, 2010. 62 с.

2. Зиновьев А.Ю., Аветисов И.Х., Чередниченко А.Г. Технология органических электролюминесцентных устройств. Гетероструктуры: Учебное пособие. М.: РХТУ им.Д.И.Менделеева, 2011. 63 с.

3. Аветисов И.Х., Зиновьев А.Ю., Чередниченко А.Г., Аветисов Р.И. Технология органических электролюминесцентных устройств. Технологические процессы: Учебное пособие. М.: РХТУ им.Д.И.Менделеева, 2012. 63 с.

Патенты:

1. Пат. РФ № 2544047. Способ определения микровключений примесей в порошковых органических люминофорах. И.Х.Аветисов, А.В.Хомяков, Р.И.Аветисов, А.Г.Чередниченко. Подан: 07.10.2013 г. Опубликовано: 10.03.2015 г.

2. Пат. РФ № 154433. Кювета. И.Х.Аветисов, А.В.Хомяков, А.Ю. Зиновьев, А.Г.Чередниченко, Р.И.Аветисов Подан: 28.10.2014 г. Опубликовано 30.07.2015 г.

3. Пат. РФ № 2584208 С1. Способ получения электролюминесцентного материала 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия для использования в производстве органических светоизлучающих диодов (ОСИД) и структур на их основе. А.Г.Чередниченко, Н.Н.Усов, И.Х.Аветисов, Б.А.Кондрацкий, О.А.Грачев, О.Г.Котовский. Подан: 17.11.2014 г. Опубликовано: 20.05.2016 г.