

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

**АККУЗИНА АЛИНА АЛЕКСАНДРОВНА**

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

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

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
д.х.н., профессор  
Аветисов И. Х.

**Москва – 2018 год**

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ .....	7
1. ПРОБЛЕМА ВЫСОКОЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ УСТРОЙСТВ (обзор литературы).....	16
1.1 Методы исследования $p$ - $T$ диаграмм .....	16
1.2 Базовые сведения об OLED-технологии.....	22
1.2.1 Принцип работы OLED .....	22
1.2.2 Функциональные материалы для OLED-технологии.....	25
1.2.3 Проблемы нанесения слоев методом вакуумного термического испарения .....	26
1.2.4 Критерии эффективности работы OLED .....	28
1.2.5 Проблема чистоты материалов для OLED .....	29
1.3 Металлорганические координационные соединения 8-оксихинолина с $s$ - и $p$ -элементами .....	30
1.3.1 Химия 8-оксихинолина.....	30
1.3.2 Получение координационных соединений 8-оксихинолина с $s$ - и $p$ -элементами .....	31
1.3.3 8-оксихинолят лития.....	35
1.3.4 Полиморфизм три-(8-оксихинолята) алюминия и галлия .....	37
1.4 Выводы из обзора литературы.....	50
2. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 8-ОКСИХИНОЛИНА И МЕТАЛЛОВ $S$ - И $P$ -ЭЛЕМЕНТОВ .....	52
2.1 Характеристика исходных веществ и материалов.....	52
2.2 Определение примесного состава металлорганических координационных соединений .....	54
2.2.1 Определение примесного состава препаратов металлорганических координационных соединений методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой .....	54
2.2.2 Оценка фазового состава металлорганических координационных	

соединений с помощью люминесцентной оптической микроскопии .....	56
2.3 Определение структурных параметров препаратов металлорганических координационных соединений методом рентгеновской дифракции.....	57
2.4 Анализ поверхности кристаллов три-(8-оксихинолята) алюминия методом сканирующей электронной микроскопии .....	58
2.5 Методики спектральных исследований .....	58
2.6 Изготовление OLED-структур методом вакуумного термического испарения .....	60
2.7 Измерение светоизлучающих характеристик OLED-структур .....	63
2.8 Методика получения высокочистых координационных соединений 8-оксихинолина с металлами <i>s</i> - и <i>p</i> -элементов.....	64
2.9 Исследование давления насыщенного пара 8-оксихинолина.....	67
2.10 Методика построения диаграмм $p_{8-Hq}-T$ .....	68
2.10.1 Разработка методики измерения спектрально-люминесцентных характеристик $Mq_3$ в условиях контролируемой температуры и парогазовой атмосферы .....	69
2.10.2 Методика построения диаграмм $p_{8-Hq}-T$ на основе измерений спектрально-люминесцентных характеристик $Mq_3$ .....	73
2.10.3 Оценка оптических потерь в ампуле-ячейке.....	74
2.11 Синтез порошков и кристаллов $Mq_3$ ( $M = Al, Ga$ ) в пределах области существования $\alpha$ -полиморфной модификации .....	75
2.12 Методика измерения скорости растворения препаратов $\alpha$ - $Mq_3$ ( $M = Al, Ga$ ), синтезированных при фиксированной температуре и различных давлениях 8-оксихинолина.....	76
3. ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 8-ОКСИХИНОЛИНА И МЕТАЛЛОВ <i>S</i> -ЭЛЕМЕНТОВ .....	78
3.1 Оптимизация синтеза высокочистых координационных соединений на основе 8-оксихинолина и металлов <i>s</i> -элементов .....	78
3.2 Спектральные исследования координационных соединений на основе 8-	

оксихинолина и металлов <i>s</i> -элементов .....	80
3.3 Полиморфизм 8-оксихинолята лития.....	84
3.4 Выводы по разделу 3.....	92
4. ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 8-ОКСИХИНОЛИНА И МЕТАЛЛОВ <i>P</i> - ЭЛЕМЕНТОВ .....	93
4.1 Исследование давления насыщенного пара 8-оксихинолина.....	93
4.2 Исследования высокочистого три-(8-оксихинолята) алюминия.....	94
4.3 Исследования высокочистого три-(8-оксихинолята) галлия.....	104
4.3.1 Исследование фазовой $p_{8-Нq}-T$ диаграммы для высокочистого три-(8-оксихинолята) галлия.....	104
4.3.2 Синтез Gaq <sub>3</sub> в пределах области существования $\alpha$ -полиморфной модификации .....	107
4.4 Выводы по разделу 4.....	113
5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	114
6. ИТОГИ РАБОТЫ .....	119
7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	121

## СПИСОК ВВЕДЕННЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

OLED	organic light emitting diode – органические светоизлучающие диоды, ОСИД
МКС	металлорганическое координационное соединение
HIL	hole injection layer – дырочный инжекционный слой
HTL	hole transport layer – дырочный транспортный слой
EBL	electron blocking layer – электронный блокирующий слой
EML	light-emitting layer – эмиссионный слой
HBL	hole blocking layer – дырочный блокирующий слой
ETL	electron transport layer – электронный транспортный слой
EIL	electron injection layer – электронный инжекционный слой
НОМО	high occupied molecular orbital – высшая занятая молекулярная орбиталь, ВЗМО
LUMO	low unoccupied molecular orbital – низшая свободная молекулярная орбиталь, НСМО
$E_g$	ширина энергетической щели
VTE	vacuum thermal evaporation – вакуумное термическое испарение
BCO	вакуумная сублимационная очистка
ПСХЭ	периодическая система химических элементов
<i>mer-</i>	<i>meridional</i> – меридиональный
<i>fac-</i>	<i>facial</i> – фронтальный
CIE	Commission internationale de l'éclairage – Международная комиссия по освещению
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
МС-ИСП	масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
ОМ	оптическая микроскопия
ЛОМ	люминесцентная оптическая микроскопия
РФА	рентгенофазовый анализ

СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
КРС	комбинационное рассеяние света
ИК	инфракрасный (спектральный диапазон)
УФ	ультрафиолетовый (спектральный диапазон)
ФЛ	фотолюминесценция
ЭЛ	электролюминесценция
$\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$	максимум длины волны спектрального пика ФЛ
$\lambda_{\text{возб}}$	длина волны возбуждающего излучения
FWHM	full width at half maximum – полная ширина на уровне полу-высоты (спектрального) пика
$\text{Mq}_n$	оксихинолят металла
$\text{Mq}$	оксихинолят металла 1-ой группы ПСХЭ
$\text{Mq}_2$	оксихинолят металла 2-ой группы ПСХЭ
$\text{Mq}_3$	оксихинолят металла 13-ой группы ПХЭ
$\text{Liq}$	8-оксихинолят лития
$\text{Alq}_3$	три-(8-оксихинолят) алюминия
$\text{Gaq}_3$	три-(8-оксихинолят) галлия
8-Нq	8-оксихинолин
$P_{8\text{-Нq}}$	давление пара 8-оксихинолина
ITO	indium tin oxide – твердый раствор оксида индия-олова
NPB / NPD	N,N'-бис-(1-нафталин-1-ил)-N,N'-бис-(фенил) бензидин
CBP	4,4'-N,N'-дикарбазолил- 1,1'-бифенил
BCP	2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин
$\text{Eu}(\text{NTA})_3\text{Bath}$	европия (III) трис-(4,4,4-трифтор-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дионато)-(4,7-дифенил-1,10-фенантролин)

## **ВВЕДЕНИЕ**

Электроника является одной из наиболее динамично развивающихся областей науки и техники. Ее целенаправленное становление последовательно от десятилетия к десятилетию, из года в год идет по направлению миниатюризации, энергосбережения, повышение качества и уменьшения стоимости готовой продукции. Совершенствование методологии и технологии, разработка эффективных функциональных материалов открывает широкие горизонты развития современной электроники.

Твердотельные полупроводники на основе неорганических материалов совершили настоящий прорыв в электронике в середине прошлого века. Были разработаны технологии высокочистых материалов с содержанием основного вещества вплоть до 99,99999 мас. % [1] и на их основе были созданы полупроводниковые приборы, обладающие рекордными характеристиками. Однако лимитированное количество неорганических полупроводников стало тормозящим фактором в развитии электроники. Для разрешения ситуации в начале XXI века в электронику начали интенсивно внедрять элементы нанотехнологии и наноматериалов.

Параллельно начало нынешнего столетия ознаменовалось новой эрой в полупроводниковом материаловедении: конкуренцию неорганическим полупроводникам стали составлять органические материалы, которые с самого начала несли в себе элементы молекулярной электроники и нанотехнологии.

Открытие эффективной электролюминесценции металлоорганических координационных соединений и изобретение структуры базового органического светоизлучающего диода (ОСИД – OLED – organic light emitting diode) [2] в конце 80-х годов прошлого столетия привело к формированию одного из активно развивающихся направлений использования органических полупроводников – технологии органических светоизлучающих диодов. В OLED-технологиях используются различные по функциональному назначению органические

материалы: это и материалы для транспорта носителей зарядов, вспомогательные материалы для точной настройки энергетической диаграммы многослойной структуры, и, наконец, эмиссионные материалы – органические электролюминофоры.

В последние годы темп развития OLED-технологий замедлился: найдены эффективные эмиссионные материалы красного [3], зеленого [4], синего [5], белого [8] цветов свечения; ограничен круг материалов для дырочного и электронного транспортных слоев [7]; установлены наиболее эффективные матричные материалы для формирования легированных эмиссионных слоев [8]. Однако, существует ряд как технологических, так и фундаментальных проблем, решение которых должно привести к значительному повышению эффективности OLED-устройств. В первую очередь речь идет об увеличении стабильности как структур в целом, так и составляющих их материалов, и контроле над процессами переноса носителей зарядов. Два альтернативных направления решения этих проблем заключаются в 1) поиске новых органических соединений, обладающих улучшенными функциональными свойствами; и 2) совершенствовании технологий уже применяемых соединений. Первое направление характеризуется полуэмпирическим подходом. Второе направление требует развития фундаментальных знаний об органических полупроводниковых материалах.

По мнению историка и философа науки Томаса Куна, прогресс в науке определяется научными революциями, падением стереотипов и трансформации законов [9]. Бытующая нынче парадигма органических полупроводников как молекулярных кристаллов [10, 11] не позволяет перенести на них достижения технологий неорганических полупроводников.

Согласно законам классической химической термодинамики, для высокочистых кристаллических фаз сложного химического состава при температурах выше 0 К в результате колебаний атомов в узлах кристаллической решетки термодинамически неизбежно образование равновесных «точечных» дефектов на основе собственных компонентов – дефектов нестехиометрии [12]. Предельная

концентрация таких дефектов определяется границами области гомогенности кристаллической фазы вещества. Хотя известные области гомогенности для большинства неорганических химических соединений имеет небольшую ширину по составу (от  $10^{-1}$  до  $10^{-3}$  мол. %), функциональные структурно-чувствительные свойства (люминесценция, подвижность свободных носителей зарядов, химическая реакционная способность, коэффициенты диффузии и т. п.) кристаллической фазы в этом диапазоне составов могут изменяться на порядки величин [13].

Исследование явления нестехиометрии стало актуальным в технологии сложных неорганических полупроводников, когда были получены вещества с суммарной концентрацией примесей ниже  $10^{-3}$  мас. %, и структурно-чувствительные свойства материалов стали в большей мере зависеть от концентраций дефектов нестехиометрии, чем от концентраций легирующих примесей [14]. Именно такая ситуация к настоящему времени складывается в технологии органических полупроводников.

Основой для выбора условий синтеза кристаллических препаратов с заданным отклонением от стехиометрии является  $p_i-T-x$  диаграмма. Способы исследования этих диаграмм подробно описаны в [15, 16]. Однако до настоящего времени эти способы не нашли применения при исследовании кристаллических органических соединений и, в частности, металлоорганических координационных соединений (МКС), так как считалось, что эти фазы являются молекулярными кристаллами строго фиксированного состава.

Известно, что молекулярным кристаллам, как и любым другим кристаллам, свойственна периодичность в расположении частиц, составляющих кристаллическую решётку, и на них должны распространяться термодинамические закономерности, которые характерны для кристаллов неорганических соединений [17]. Поэтому вполне оправдано при исследовании полупроводниковых МКС применять подходы, используемые при изучении неорганических полупроводниковых кристаллов. В связи с вышесказанным, для создания научно

обоснованных технологий высокочистых органических полупроводниковых кристаллических материалов необходима информация фундаментального характера о  $p_i-T-x$  диаграммах МКС. И вполне логично начать работы с исследования  $p_i-T$  фазовых диаграмм МКС, так как получение информации о составе сосуществующих фаз несет в себе дополнительные трудности, приступать к решению которых не имеет смысла без получения надежных данных о  $p_i-T$  фазовой диаграмме. Получение информации о  $p_i-T$  фазовых диаграммах МКС и явилось одной из основных задач настоящей работы.

**Актуальность исследований** в области получения информации фундаментального характера об условиях синтеза полупроводниковых металлокомплексных соединений, составляющих основную часть диссертационной работы, подтверждается тем, что исследования, выполненные в рамках диссертационной работы, были поддержаны:

- грантом РФФИ «Фундаментальные исследования кристаллов высокочистых координационных соединений 8-оксихинолина с металлами  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -элементов в качестве функциональных материалов для органических полупроводниковых структур», грант №16-32-00763 РФФИ на 2016 – 2017 годы.
- стипендией Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам «Фундаментальные исследования фаз металлоорганических координационных соединений в виде непрерывного ряда составов с переменным соотношением «лиганд-координационный атом» в качестве перспективных органических полупроводниковых материалов», СП-2635.2018.1 на 2018 – 2020 годы.

Также полученные результаты были включены в отчетные материалы по темам:

- «Фундаментальные исследования в области высокоэффективных светозлучающих структур на основе органических металлокомплексов платиновой группы и гибридных органо-неорганических материалов», грант

№ 14-13-01074 РФФИ (с продлением) на 2014 – 2018 годы.

- «Исследование спектрально-люминесцентных и полупроводниковых свойств фаз металлорганических координационных соединений с контролируемой дефектностью на уровне кристаллической решетки», грант № 16-32-60035 РФФИ на период 2016 – 2018 годы.
- «Разработка технологий высокочистых веществ для компонентной базы фотоники и СВЧ электроники: металлический галлий и оксид вольфрама (VI)», соглашение о предоставлении субсидий в форме гранта Министерством науки и высшего образования РФ № 075-02-2018-185 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57418X0186) на период 2018 – 2020 годы.

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

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи.

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

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

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

**Практическая значимость работы**

- Получены данные справочного характера о зависимости насыщенного давления пара 8-оксихинолина от температуры в интервале температур 386 – 482 К.
- Разработана методика анализа спектрально-люминесцентных характеристик координационных соединений на основе металлов и симметричных лигандов при температурах от комнатной до максимальной температуры плавления препарата при контролируемой парогазовой атмосфере, которая позволяет исследовать  $p_i-T$  диаграммы МКС с симметричными лигандами.
- Доказано, что управление дефектной структурой три-(8-оксихинолятов) алюминия и галлия на уровне атомарных точечных дефектов позволяет варьировать химическую активность кристаллических препаратов и изменять функциональные характеристики изготавливаемых на их основе OLED-структур.

**Надежность и достоверность** результатов исследования основана на статистической значимости, внутренней согласованности, воспроизводимости экспериментальных данных, полученных с помощью взаимодополняющих современных инструментальных методов исследования: люминесцентная и оптиче-

ская спектроскопия, порошковая рентгеновская дифрактометрия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, сканирующая электронная и оптическая микроскопия, – а также применением при обработке и интерпретации полученных данных подходов, принятых в современной мировой научной практике.

### **Личный вклад автора**

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

### **Апробация работы**

Основные положения и результаты работы докладывались на:

12-ой, 13-ой и 14-ой Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (1 – 4 октября 2013 г., 7 – 10 октября 2014 г. и 29 сентября – 2 октября 2015 г., Саранск); X, XI, XII и XIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ – 2014», «МКХТ – 2015», «МКХТ – 2016» и «МКХТ – 2017» (27 – 30 октября 2014 г., 24 – 27 ноября 2015 г., 17 – 20 октября 2016 г. и 16 – 20 октября 2017 г., Москва); Международной конференции Российского химического общества имени Д. И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов» (23 октября 2014 г., Москва); XV Всероссийской конференции и VIII Школы молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (26 – 29 мая 2015 г., Нижний Новгород); 16-й и 17-я международной конференции «Оптика лазеров – 2015» и «Оптика лазеров – 2016» (30 июня – 4 июля 2014г. и 27 июня – 1 июля 2016 г., Санкт-Петербург);

XX и XXI всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (14 – 19 сентября 2014 г. и 18 – 24 сентября 2016 г., Краснодар); European Materials Research Society «2015 E-MRS» (May 1 to 5, 2015, Lille, France), «2016 E-MRS» (May 2 to 6 2016, Lille, France), «2017 E-MRS» (22 – 26 May, 2017, Strasbourg, France); 5<sup>th</sup> European Conference on Crystal Growth «ECCG5» (September 9 to 11, 2015, Bologna, Italy); Всероссийской молодежной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов» (26 – 27 ноября 2015 г., Москва); IX Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», (29 мая – 3 июня 2017 г., Нальчик); XIV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», (24 – 30 сентября 2017 г., Туапсе).

Всего автором опубликовано 53 работы, в том числе **по теме диссертации** – 21 работа, из которых 8 работ опубликованы в рецензируемых научных изданиях.

#### **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»**, охватывающей проблемы создания новых и совершенствования существующих технологий для изготовления и производства материалов электронной техники: полупроводников, диэлектриков, включающая проблемы и задачи, связанные с разработкой научных основ, физико-технологических и физико-химических принципов создания указанных материалов, научные и технические исследования и разработки в области технологии, моделирования, измерения характеристик указанных материалов и технологических сред, в диссертационной работе:

- разработана методика анализа спектрально-люминесцентных характеристик порошковых препаратов в широком интервале температур при контролируемой парогазовой атмосфере (оис. п. 1);
- исследованы физико-химические принципы создания металлоорганических

- полупроводниковых материалов с улучшенными электрофизическими характеристиками для OLED-технологии (оис. п. 5);
- экспериментально исследована фазовая диаграмма «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для высокочистого три-(8-оксихинолята) галлия (оис. п. 4).

### **Структура и объем диссертации**

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

### **Благодарности**

Автор выражает признательность научному сотруднику ФИАН им. П. Н. Лебедева, д.х.н. Тайдакову И. В. и научным сотрудникам ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова, д.х.н. Лысенко К. А., к.х.н. Дмитриенко А. О. за консультации по вопросам современного состояния в области структурных исследований органических кристаллических фаз, а также всему коллективу кафедры химии и технологии кристаллов за моральную поддержку и помощь в технических вопросах.

Автор благодарит студентов Присяжную О. О., Горнак А. А., Долотову Е. П., Козлову Н. Н. за интерес к проблеме данной диссертационной работы и верную службу.

Глубокая благодарность выражается автором своему научному руководителю профессору, д.х.н. Аветисову Игорю Христофоровичу, без поддержки, внимательного отношения и помощи которого, данная работа не могла бы состояться.

# 1. ПРОБЛЕМА ВЫСОКОЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ УСТРОЙСТВ (обзор литературы)

Создание научно-обоснованной технологии кристаллических соединений с контролируемой дефектной структурой требует достоверной информации о взаимосвязи между условиями синтеза и составом, в широком смысле этого понятия, включающее валовый состав, фазовый состав и информацию о термодинамических дефектах кристаллической структуры. Подобную информацию в обобщенном виде принято представлять в виде  $p_i$ - $T$ - $x$  диаграмм [17].

Построение  $p_i$ - $T$ - $x$  диаграммы включает в себя две проблемы: 1) построение диаграммы  $p_i$ - $T$  и 2) построение «внутренних» структур области гомогенности с характеристикой составов:  $p_i$ - $x$  и  $T$ - $x$  диаграмм. Причем вторая задача на порядок сложнее первой. На сегодняшний день для органических полупроводников не решена ни одна из этих проблем. Не исключено, что в перспективе для фундаментального освоения органических полупроводников знания о  $p_i$ - $T$ - $x$  диаграммах органических и металлоорганических полупроводниковых соединений будут просто необходимы, и начать это освоение следует с более простого случая: с исследования  $p_i$ - $T$  фазовых диаграмм.

## 1.1 Методы исследования $p_i$ - $T$ диаграмм

Построение любых  $p_i$ - $T$  фазовых диаграмм классических неорганических полупроводников ( $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^V$  и  $A^{IV}B^{VI}$ ) сводится к определению гетерофазных равновесий: «твердое – жидкость – пар» и, в случае образования полиморфных модификаций соединения, «твердое 1 – твердое 2 – пар». Определение равновесия «твердое – жидкость – пар» основано на установлении температуры плавления ( $T_{пл}$ ) химического соединения при контроле парциального давления одного из компонентов ( $p_i$ ) системы.

Прямой визуальный метод определения температуры плавления вещества,

ставший рабочей лошадкой в органической химии, в данном случае не подходит. Так как обычно эксперимент проводят в капилляре на воздухе, под вакуумом либо в атмосфере инертного газа [18, 19]. Плавление фиксируют визуально, наблюдая за процессом в увеличительное стекло или в микроскоп. Информация об изменениях в спектрах отражения нашла применение в современных приборах для автоматического измерения температуры плавления органических соединений [20]. Однако даже в этом случае не предусмотрен контроль за парогазовой атмосферой внутри капилляра, в котором протекает процесс плавления.

Еще одним важным моментом в исследованиях по определению  $T_{пл}$  и при построении  $p_i-T$  диаграмм, является контроль чистоты анализируемого химического соединения, так как известно, что примеси уже в концентрациях на уровне  $10^{-3}$  мас. % приводят к заметным изменениям физико-химических свойств веществ [21]. К ним относятся и такие термодинамические параметры как температура плавления и давления паров компонентов в условиях моновариантного равновесия. Поэтому изучение  $p_i-T$  диаграмм не будет иметь смысла, если степень примесной чистоты препаратов на каждом из этапов исследования будет хуже  $10^{-2} - 10^{-3}$  мас. %.

К сожалению, в классической органической химии внимания к проблеме чистоты веществ на данном уровне концентраций уделяется недостаточно. При этом утверждение о том, что индивидуальное органическое вещество плавится при более высокой температуре, чем смесь веществ (загрязненный препарат) [19], которым широко пользуются в области органической химии для доказательства «истинности» определяемой  $T_{пл}$ , является не совсем корректным с термодинамической точки зрения [15, 17].

Дифракционные, термические и дилатометрические методы анализа хорошо зарекомендовали себя при исследовании фазовых переходов [16, 22]. Результат выявления фаз, находящихся в равновесии при разных температурах, может быть основой при построении  $p_i-T$  диаграмм состояния.

В химической термодинамике для изучения  $p_i$ - $T$  диаграмм, используют методы тензиметрии. Все методы, объединенные в это общее название, направлены на изучение гетерогенных равновесий с участием паровой фазы [23]. Сюда входят статические, спектральные, квазистатические, кинетические, масс-спектрометрические методы. Каждая из этих групп методов позволяет получить определенный набор независимых уравнений, выраженных через парциальное давление.

Наиболее надежным статическим методом является статический метод с мембранным нуль-манометром, который позволяет измерять не только давление пара, но и изучать процессы в гомогенных газовых системах [24, 25]. Принцип этого метода и всех статических методов заключается в измерении свойств вещества (давление, плотность пара, брутто-состав пара и конденсата и т. д.) в замкнутой системе, пришедшей в термодинамическое равновесие. Расчет состава пара основывается на допущении, что паровая фаза ведет себя как идеальный газ.

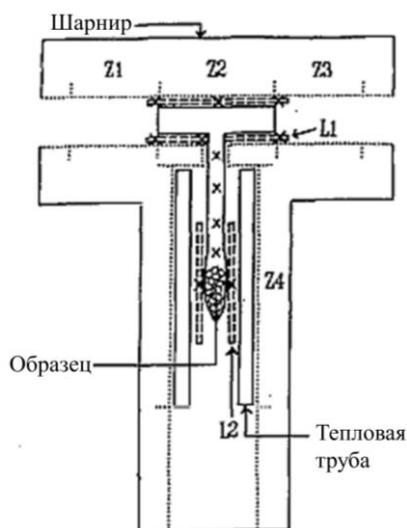


Рис. 1.1. Схема поперечного сечения Т-образной кварцевой оптической ячейки в четырехзонной (Z1-Z4) Т-образной печи, состоящей из двух шарнирно соединенных половинок. Пробоотборный луч спектрофотометра проходит через верхнюю часть Т-образной ячейки. L1 и L2– цилиндрические оболочки из хромоникелевой стали с отверстиями, параллельными цилиндрической оси для размещения термопары [28].

Перспективным для изучения  $p_i$ - $T$  диаграмм является метод оптической

абсорбции. Метод позволяет рассчитывать парциальные давления паров по оптическому поглощению в спектрах одноатомных [26] или полиатомных молекул [27, 28]. Метод реализуется в двух вариантах (Рис. 1.1): 1) выделение с помощью узкополосных фильтров характеристической длины волны колебательного спектра полиатомной молекулы с измерением оптического поглощения анализируемыми парами на данной длине волны [27]; 2) использование в качестве характеристического излучения лампы с полым катодом из измеряемого металла с последующей фиксацией поглощения анализируемыми парами [26]. Данный метод сложен в техническом исполнении и ограничен в применении для изучения сложных равновесий и анализа спектров поглощения молекулярного пара.

Установление точек на линии гетерофазного равновесия  $S_{AB}L_{A(B)}V$  для бинарных систем возможно визуально-термическим методом. В данном методе парциальное давление пара одного из компонентов ( $p_{A(B)}$ ) определяют в изотермических условиях при плавлении химического соединения АВ, которое фиксируют визуально [29]. Процесс проводят в вакуумированной ампуле, в которой фазы АВ и А(В) пространственно разделены, причем температура на препарате А(В) является самой низкой в системе и определяет парциальное давление А(В) во всем объеме ампулы [15] (Рис. 1.2).

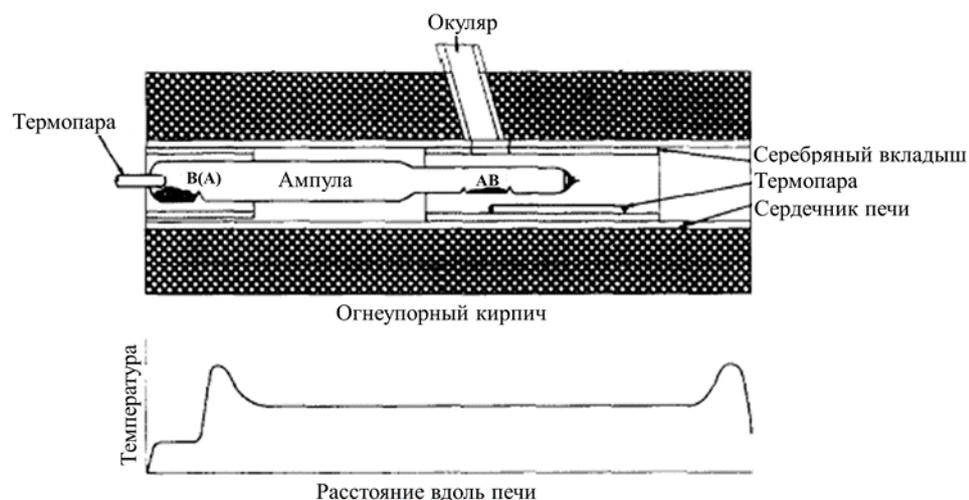


Рис. 1.2. Принципиальная схема визуально-термического метода для определения температуры плавления АВ при контролируемом давлении пара А(В) и распределение температуры вдоль печи [29].

Еще одним методом определения давления пара в условиях моновариантного равновесия  $S_{AB}L_{A(B)}V$  является весовой метод Джуетта [30, 31]. В данном методе давление пара одного из компонентов А(В) определяют по массе конденсированного равновесного пара. Расчет давления пара осуществляется при допущении, что пар представляет собой идеальный газ. Метод также подходит для определения зависимости давления насыщенного пара от температуры. Недостатком является большие временные затраты для получения одной точки на кривой  $p_i = f(T)$  и сложность точного определения свободного объема ампулы.

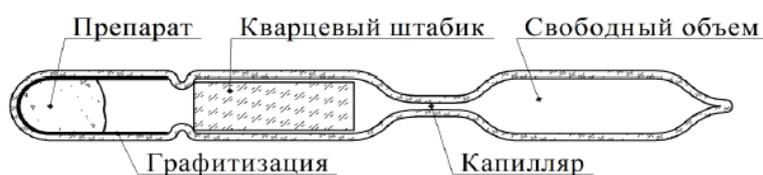


Рис. 1.3. Схема ампулы для определения давления пара весовым методом Джуетта [31].

Рабочими методами при исследовании насыщенного пара являются квазистатические методы. В отличие от статических, в квазистатических методах вещество не находится в замкнутом объеме, а сообщается с внешней средой. Истинное равновесие между паром и конденсированной фазой достигается за счет ограничения объема системы с помощью диафрагм, поставленных на пути пара из горячей зоны, и ввода инертного газа, предотвращающего массоперенос самого вещества из горячей зоны. В эту группу методов входит метод точек кипения и метод газового вытеснения [32].

Условия закипания в методе точек кипения создаются либо по изобарическому, либо по изотермическому пути. Вариант непрерывного повышения температуры при постоянном давлении является более предпочтительным. Важным при этом является скорость нагрева. Метод актуален при изучении двухкомпонентных систем, в которых давление насыщенного пара определяется температурой фазы компонента и статическим давлением (инертного газа). Также метод применим для определения давления диссоциации твердых тел.

Метод газового вытеснения считается более универсальным для определения зависимости давления насыщенного пара от температуры. Он позволяет получить кривую  $p_i = f(T)$  в широком интервале высоких температур. Основным недостатком метода – его невысокая точность.

В отличие от прямых методов определения давления пара, в кинетических методах давление пара рассчитывают по скорости испарения согласно представлениям молекулярно-кинетической теории. Сюда входят метод Ленгмюра и метод Кнудсена [33]. Методы отличаются высокой чувствительностью (до  $10^{-5}$  Па). Однако из-за трудностей в определении поверхностного испарения и необходимости знания коэффициента испарения ни метод Ленгмюра, ни метод Кнудсена не применимы для изучения сложных равновесий. Кроме того, полученные этими методами данные по давлению паров считаются надежными лишь в случае согласованности с результатами других методов.

Непосредственно измерять давление пара позволяет торсионный метод, основанный на измерении силы отдачи, возникающей при истечении пара из отверстия [34]. Трудность метода заключается в установлении температуры испаряющегося образца.

Сравнительная характеристика различных методов исследования давлений паров, включая диапазоны измерений давлений, чувствительность измерений, возможность анализа парциальных давлений, приведена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Характеристики методов исследования давления паров [32]

Метод тензиметрии	Диапазон давлений, Па	Исследуемые свойства	
		Насыщенный пар	Ненасыщенный пар
Мембранный	$\leq 13,3$	$P$	$P, m/V, N$
Оптикой абсорбции	$\leq 133$	$P, D$	$P, m/V, N, D$
Визуально-термический			$P$
Весовой	$\leq 1330$	$m/V, N$	$m/V, N$
Точек кипения	$13,3 \div 66650$	$P, N$	–
Газового вытеснения	$\leq 133$	$P$	–
Ленгмюра	$10^{-5} \div 10^{-1}$	$P\sqrt{M}$	–

Метод тензиметрии	Диапазон давлений, Па	Исследуемые свойства	
		Насыщенный пар	Ненасыщенный пар
Кнудсена	$10^{-3} \div 1$	$P\sqrt{M}$	–
Торсионный	$10^{-3} \div 10$	$P$	–

\* $M$  – молярная масса молекулы пара;  $m/V$  – плотность пара;  $N$  – отношение количества грамм-атомов элемента А к В;  $D$  – оптическая плотность.

## 1.2 Базовые сведения об OLED-технологии

Прорывная работа Танга, в которой был впервые продемонстрирован эффективный твердотельный светодиод на основе органических электролюминофоров [2], дала мощный толчок научным исследованиям и технологическим разработкам в области электролюминесценции органических материалов и ознаменовала появление новой технологии, получившей название OLED.

OLED, или органические светоизлучающие диоды (ОСИД), представляют собой диодные устройства на основе органических полупроводниковых материалов, в которых генерация света происходит за счет преобразования энергии электрического поля [7].

Интерес к органическим полупроводникам для использования в микроэлектронике обусловлен их хорошими механическими свойствами (гибкостью, способностью образовывать тонкие пленки) и высокой структурной вариабельностью, позволяющей целенаправленно получать вещества с заданными рабочими и эксплуатационными характеристиками. Такие уникальные свойства позволяют создавать тонкие, гибкие, прозрачные полупроводниковые устройства на различных поверхностях и больших площадях.

### 1.2.1 Принцип работы OLED

Современные OLED похожи на многослойный сэндвич, состоящий из:

- стеклянной подложки, которая одновременно исполняет роль выходного окна для сгенерированного излучения и роль несущей основы;
- прозрачного проводящего слоя – анода – с высокой работой выхода электрона;

- тончайших (от 1 до 60 нм) органических слоев, каждый из которых выполняет свою отведенную ему функцию;
- и завершает структуру слой металла – катода – с низкой работой выхода (Рис. 1.4) [11].

Концентрация собственных носителей заряда в органических полупроводниках крайне мала ( $<10^{10}$  см<sup>-3</sup>), а примеси в них работают скорее как ловушки, нежели как источники несобственных носителей заряда, как в случае неорганических полупроводников [36]. Поэтому носители заряда инжектируются в прилегающие органические слои из электродов.

Так при подаче на анод положительного относительно катода электрического потенциала происходит инжекция дырок от анода в дырочный транспортный слой (HTL – hole transport layer) и электронов из катода в электронный транспортный слой (ETL – electron transport layer). Инжектированные дырки и электроны мигрируют в направлении противоположно заряженному электроду. Согласно прыжковому механизму, носители заряда «прыгают» между состояниями с различными энергиями высшей занятой (HOMO – high occupied molecular orbital) и низшей свободной (LUMO – low unoccupied molecular orbital) молекулярных орбиталей и, встречаясь в эмиссионном слое (EML – light-emitting layer), излучательно рекомбинируют [38] (Рис. 1.4).

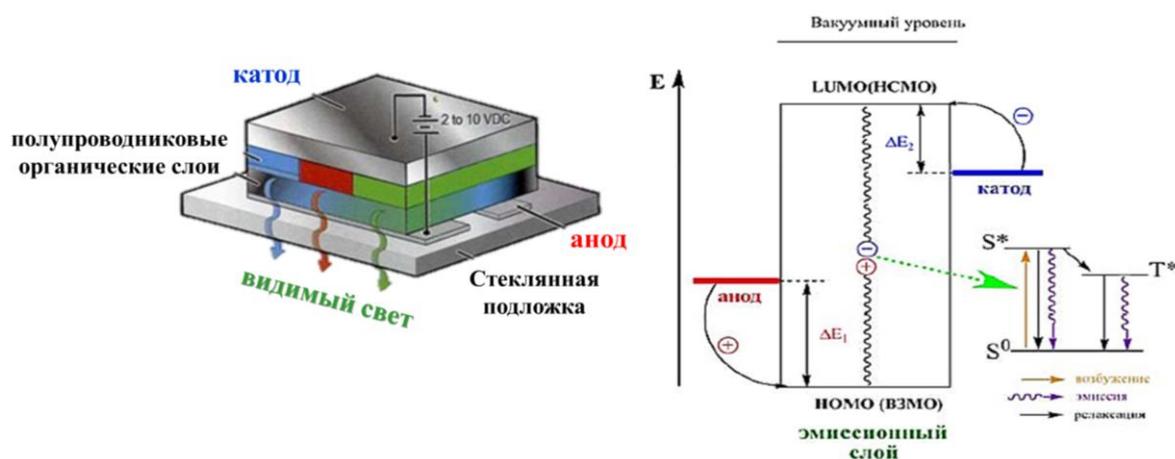


Рис. 1.4.Схема и энергетическая диаграмма простейшей OLED-структуры [37].

Эффективный транспорт носителей заряда определяется высокой подвижностью дырок в НТЛ, высокой подвижностью электронов в ЕТЛ и высокой подвижностью обоих зарядов в ЕМЛ. Кроме того, ЕМЛ должен обладать высокой эффективностью люминесценции в выбранном спектральном диапазоне.



Рис. 1.5. Схема многослойной OLED-структуры.

Часто для увеличения инжекции носителей заряда в транспортные слои в структуру OLED вводят дополнительные дырочные и/или электронные инжекционные слои (НИЛ – hole injection layer и ЕИЛ – electron injection layer) [39]. Для обеспечения баланса зарядов в эмиссионном слое архитектуру светодиода дополняют дырочно-блокирующим слоем (НВЛ – hole blocking layer), который наносят между ЕМЛ и ЕТЛ [40] (Рис. 1.5).

Связано это с тем, что подвижность положительно заряженных частиц в органических материалах обычно выше подвижности электронов, в то время как НВЛ создает барьер для дырок и препятствует их выходу из зоны рекомбинации.

Введение дополнительных слоев улучшает рабочие характеристики органического светодиода, но приводит к возрастанию электрического сопротивления устройства: увеличивается рабочее напряжение и потребляемая мощность, а в рабочих слоях повышается температура [35].

### 1.2.2 Функциональные материалы для OLED-технологии

В OLED-технологии материалы активных органических слоев с той или иной проводимостью состоят из сопряженных гетероциклических и ароматических фрагментов. В настоящее время наиболее широкое практическое применение нашли низкомолекулярные органические вещества, из которых особое распространение получили металлоорганические координационные соединения (МКС) [41]. К достоинствам МКС относится возможность получения высокочистых препаратов методом вакуумной сублимационной очистки (BCO), простота нанесения слоев МКС методом вакуумного термического испарения (VTE – vacuum thermal evaporation) и высокий квантовый выход OLED на их основе.

Координационными, или комплексными, соединениями называют соединения, в молекулах которых можно выделить центральный атом (комплексообразователь), связанный с несколькими соседними группами атомов (лигандами), причем число лигандов превышает количество связей, которые способен образовывать центральный атом в соответствующем валентном состоянии за счет своих неподеленных электронов [42]. Наибольшее количество координационных соединений образовано переходными элементами (с неполностью заполненной *d*-оболочкой) и лантаноидами (с неполностью заполненной *f*-оболочкой), однако непереходные элементы также способны к образованию координационной связи. Именно особенности координационной связи приводят к широкому многообразию структурных типов молекул, а также кристаллических структур твердых тел [43].

Сегодня известно несколько тысяч различных металлоорганических координационных соединений, пригодных для формирования OLED-структур, однако лишь несколько десятков из них нашли практическое применение в промышленном производстве.

МКС для OLED-технологии принято делить на две основные группы [44]. В первую входят координационные соединения элементов небольших атомных

весов, в которых источником эмиссии являются органические лиганды. Типичными из них является три-(8-оксихинолят) алюминия ( $Alq_3$ ) и некоторые комплексы  $f$ -элементов (лантана, церия, иттрия и лютеция), способных только к лиганд-центрированной люминесценции. Люминесценция этих МКС связана с переносом заряда между электронными уровнями органического лиганда. Управлять их люминесцентными характеристиками можно за счет ввода различных по природе заместителей в органический лиганд, или заменой центрального атома металла [7].

Вторую группу составляют координационные соединения  $f$ -элементов и других металлов с большими атомными весами, для которых наблюдается металл-центрированная люминесценция, а излучающим центром является ион соответствующего металла.

### ***1.2.3 Проблемы нанесения слоев методом вакуумного термического испарения***

Большинство коммерческих OLED-устройств на основе МКС формируют методом VTE. Метод основан на осаждении напыляемого материала на подложку из молекулярного потока [45].

Материалы, предназначенные для изготовления светодиодов методом VTE, должны обладать термической и морфологической стабильностью, обладать небольшой молекулярной массой, достаточно высоким давлением пара и возгоняться в вакууме без разложения [46]. Идеальным примером материала для нанесения слоев методом вакуумного термического испарения является  $Alq_3$ . Термическое испарение в вакууме не вызывает диссоциации  $Alq_3$  в паровой фазе, а осажденная на подложке тонкая пленка три-(8-оксихинолята) алюминия отличается стабильностью и однородностью [47].

Недостатки метода связаны с большим расходом материала, обусловленным конструкционными особенностями напылительной системы; невысокой производительностью из-за необходимости создания вакуума в большом объеме

камеры и многостадийности процесса напыления; а также сложностью нанесения однородных по толщине слоев на больших поверхностях [45].

Кроме того в случае, когда температура сублимации ( $T_{\text{суб}}$ ) материала превышает 250 °С, в результате термического нагрева начинают изменяться рабочие характеристики электродов OLED-структуры, что негативно влияет на эффективность люминесценции устройства. Поэтому актуальным является снижение  $T_{\text{суб}}$ . За идеальную температуру процесса испарения принимают 200 °С [46].

Контроль гранулометрического состава может решить проблему, связанную с высокой  $T_{\text{суб}}$  материала [49]. Кристалличность является еще одним параметром, влияющим на  $T_{\text{суб}}$ : аморфный материал имеет температуру сублимации ниже, чем кристаллический материал [50].

Еще одной из возможностей решения проблемы является контроль температуры сублимации материалов за счет их полиморфизма: из-за различной молекулярной и кристаллической структуры разные полиморфные модификации имеют различные энтальпии сублимации. В органической химии различные полиморфные модификации кристаллического соединения чаще всего получают путем изменения условий кристаллизации из различных растворителей, реже – сублимацией и кристаллизацией расплава [51].

При вакуумном осаждении из паровой фазы органические материалы нагреваются в тигле, в результате чего кристаллические полиморфные модификации и изомерные состояния молекул могут изменяться [52]. Поэтому важным является контроль полиморфных модификаций МКС. Желательным является напыление материала из четко определенной кристаллической полиморфной модификации. Зная свойства и особенности испарения (энтальпии сублимации, давление пара) архетипических соединений, можно прогнозировать эти свойства для новых соединений [52].

### **1.2.4 Критерии эффективности работы OLED**

Эффективность OLED-устройств оценивают по таким светотехническим параметрам как: энергетическая эффективность (лм/Вт); яркость свечения (кд/м<sup>2</sup>); напряжение включения и рабочее напряжение (В); энергопотребление (Вт); подвижность носителей заряда (см<sup>2</sup>/(В×с)); спектры электролюминесценции; цвет свечения; контраст; время жизни [35].

На сегодняшний день коммерческие цветные OLED приборы имеют рабочее напряжение 5 – 8 В при яркости 500 – 1000 кд/м<sup>2</sup>. Энергоэффективность опытных лабораторных образцов достигает 180 лм/Вт [48]. Однако следует отметить, что эта величина является скорее теоретическим ориентиром, к которому можно стремиться, так как она получена при экстремальных токах и напряжениях на образцах малой площади. Тогда как реальные показатели, полученные на органических светодиодах, составляет всего 60 – 80 лм/Вт [35].

Наглядным показателем эффективности OLED является максимальная яркость, достигаемая при напряжениях, близких к пробному. Значения напряжения включения (напряжение, при котором яркость свечения светодиода достигает 1 кд/м<sup>2</sup> или плотность тока достигает 0,1 мА/см<sup>2</sup>) обычно составляет 3 – 9 В. Рабочее напряжение соответствует напряжению, при котором достигается оптимальная эффективность (люминесцентная, токовая, энергетическая) или яркость конкретной структуры, и для коммерческих приборов лежит в пределах 3 – 5 В. Низкое рабочее напряжение обеспечивает высокий срок службы OLED-устройств и является выгодным с точки зрения энергосбережения.

Важной характеристикой является время устойчивого функционирования – срок службы OLED. Современные OLED-устройства имеют срок службы ~ 50000 – 100000 часов (6 – 11 лет непрерывной работы) [41]. Продолжительность срока службы зависит от начальной яркости, напряжения, плотности тока, температуры, воздействия окружающей среды. Однако основное влияние на стабильность устройства оказывает химическая и термическая устойчивость органических компонентов, прежде всего эмиссионных материалов [53].

Повышение срока службы органических полупроводниковых материалов является одной из наиболее острых проблем OLED-технологии [54]. Дegradaция OLED чаще всего возникает на межфазных границах между органическим слоем и слоем электрода [55]. Она также может происходить из-за термического разложения органических материалов в процессе их изготовления [46] и их эксплуатации при высоких рабочих напряжениях. Кроме того, повышение температуры рабочей структуры вызывает полиморфные превращения либо рекристаллизацию органических веществ в составе OLED [54, 56].

### ***1.2.5 Проблема чистоты материалов для OLED***

Очистка органических полупроводников является существенным фактором, который нельзя игнорировать при поставленной задаче – достичь эффективной люминесценции и желаемого цвета свечения OLED-устройства. Люминесценция для МКС является структурно-чувствительным свойством. Поэтому состав и строение металлокомплексного соединения оказывают значительное влияние на функциональные свойства OLED-структур. Наличие примесей в органических материалах приводит к неоднородности плотности тока в OLED, а это влечет за собой неравномерную яркость и ускоренный процесс деградации устройства.

Влияние химической чистоты на эффективность электролюминесценции органических кристаллов было замечено еще в первых работах, посвященных изучению люминесценции в кристаллах антрацена [57]. Благодаря вакуумной сублимационной очистке антрацена удалось наблюдать более яркое свечение органического светодиода при более низком приложенном напряжении [58].

На сегодняшний день ВСО является наиболее эффективным методом очистки органических материалов, в том числе МКС, от посторонних примесей органических фаз и неорганических элементов.

## 1.3 Металлорганические координационные соединения 8-оксихинолина с *s*- и *p*-элементами

### 1.3.1 Химия 8-оксихинолина

8-оксихинолин ( $C_9H_7NO$  – 8-Нq) и его производные хорошо известны благодаря их фармацевтическим (противогрибковым, антибактериальным) свойствам [59]. Биологическая активность 8-оксихинолина связана с его способностью образовывать хелатные комплексы с ионами металлов [60]. Благодаря наличию в молекуле 8-Нq функциональной группировки «гидроксильная группа ( $-OH$ ) – гетероциклический азот ( $-N=$ )», 8-оксихинолин образует хелатные соединения с более 40 элементами Периодической Системы Химических Элементов (ПСХЭ). В основном это ионы металлов, осаждаемые в водных растворах аммиаком. Однако оптимальные значения рН зависят от прочности образуемых оксихинолятов: чем меньше константа устойчивости комплекса, тем выше оптимальный рН осаждения металлокомплекса из его раствора [61].

В подавляющем большинстве случаев 8-Нq формирует комплексы с ионами металлов с потерей гидроксильного водорода, выступая как депротонированный анион. При этом азот 8-оксихинолина и гидроксильный кислород выступают в качестве доноров электронов для иона металла. Это приводит к образованию хелатного пятичленного цикла, обеспечивающего прочность образующихся оксихинолятов ( $Mq_n$ ) [62]. В редких случаях 8-Нq формирует комплексы, выступая при химическом взаимодействии как нейтральная молекула [63]. Реакции образования оксихинолятов металлов обычно протекают быстро и необратимо.

Большинство комплексов 8-оксихинолина хорошо растворимы в органических растворителях. Раствор, в котором 8-Нq находится в молекулярной форме, бесцветен, а щелочной раствор имеет желтую окраску. В среде органического растворителя с меньшей, чем у воды диэлектрической постоянной, диссоциация комплексных соединений происходит слабее, чем в водной среде, что способствует более полному связыванию элементов в продукты реакции [61].

### *1.3.2 Получение координационных соединений 8-оксихинолина с s- и p-элементами*

При «мокром» синтезе оксихинолятов Al, Ga и In ( $Mq_3$ ) образуются хелатные комплексы 8-оксихинолина, содержащие в своей структуре кристаллизационную воду, которая легко удаляется при  $\sim 130 - 140$  °С. Кроме того при определенном pH раствора может происходить соосаждение некоторых оксихинолятов металлов, вызванное изоморфизмом. Поэтому растворными методами синтеза крайне затруднительно получать однофазные препараты. Рентгенографически установлен изоморфизм оксихинолятов Ca, Cd, Cu, Mg, Pb, Zn [61].

Преимущество оксихинолятов в отличие от других МКС заключается в том, что большинство из них хорошо кристаллизуются, легко отфильтровываются и промываются, а также не разлагаются на воздухе. В вакууме оксихиноляты более устойчивы, чем на воздухе. Так, например,  $Mq_3$  возгоняются без разложения при  $(250 - 350)$  °С. Термоустойчивость  $Mq_3$  падает в ряду:  $Alq_3 - Gaq_3 - Inq_3$  [61]. Это свойство позволяет вести очистку  $Mq_3$  методом ВТО.

Металлокомплексы 8-оксихинолина с Al, Ga и In испаряются почти полностью в пределах температур  $250 - 500$  °С, тогда как 8-оксихиноляты Ba, Sr, Ca, при этих температурах и при том же давлении остаточных газов возгоняются лишь частично. Реакция разложения вызывается разрывом связи M–O и M–N, при этом плавятся продукты разложения, а не сам комплекс [61].

Обычно синтез  $Mq_n$  осуществляется в результате химической реакции 8-Нq с солями или щелочами соответствующих металлов в среде растворителя. В ходе реакции комплексообразования образуется осадок белого или желтого цветов, который промывают несколькими порциями подобранного растворителя и высушивают под вакуумом (Таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Условия синтеза координационных соединений 8-оксихинолина с металлами *s*- и *p*-элементов

$M^{n+}$	Растворитель	Условия проведения реакции	Промывка	Ссылка
Литий металлический	Ацетонитрил	Перемешивание	Ацетонитрил	[64]
Литий трет-бутилат $(CH_3)_3COLi$	Ацетонитрил	Перемешивание при $T_{ком}$ в течение 1 часа	$H_2O \rightarrow$ ацетонитрил	[65]
Калий трет-бутилат $(CH_3)_3COK$	Тetraгидрофуран	Нагрев (?)		[65]
MOH, где M = Li, Na, K, Rb, Cs	Изопропанол, этанол	Перемешивание при 40 – 50 °C	Изопропанол $\rightarrow$ н-гексан	[66]
NaOH	$H_2O$	Перемешивание в роторном испарителе при 60°C	Раствор NaOH	[65]
$CaCl_2$	$H_2O$ , уксусная кислота	Отдельное растворение 8-Hq в уксусной кислоте при ~ 70 – 80 °C и $CaCl_2$ в подщелоченной аммиаком (pH = 9,5) воде при 60 °C. Объединение растворов при перемешивании. Высаждение осадка при 60 °C в течение 10 минут	$NH_3 \times H_2O$	[67]
$Ca(NO_3)_2$	$H_2O$ , уксусная кислота	Отдельное растворение 8-Hq и $Ca(NO_3)_2$ в воде и уксусной кислоте при 50 °C в течение 4 и 1 часа соответственно. Объединение растворов при перемешивании. Добавление к смеси $NH_3 \times H_2O$ и высаждение осадка при 50 °C в течение 1 часа. Немедленное отфильтровывание выпавшего осадка	$H_2O$	[68]
Лактат алюминия $[CH_3CH(OH)C$	Этанол	Синтез в колбе, оснащенной мешалкой и обратным	Этанол $\rightarrow H_2O \rightarrow$ этанол $\rightarrow$	[69]

$M^{n+}$	Растворитель	Условия проведения реакции	Промывка	Ссылка
$OO)_3Al$		холодильником, при нагреве в течение 17 часов	→диэтиловый эфир	
Стеарата алюминия $[C_{17}H_{35}COO]_3Al$	Толуол	Отдельное растворение 8-Нq и $[C_{17}H_{35}COO]_3Al$ . Объединение растворов при перемешивании. Высаждение осадка при нагреве (?) в течение 72 часов	Толуол → петролейновый эфир	[69]
$Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$	$H_2O$ , ледяная уксусная кислота	Отдельное растворение $Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$ в воде при 60 °С и 8-Нq – в воде и ледяной уксусной кислоте. Объединение растворов при перемешивании. Добавление к смеси $NH_3 \times H_2O$ до установления рН = 8 и высаждение осадка	$H_2O$ (60 °С)	[70]
$GaCl_3$	$H_2O$	Перемешивание при 40 °С, нейтрализация с помощью $Ca(CH_3COO)$	$H_2O$	[71]

Среди координационных соединений 8-оксихинолина с *s*-элементами, а именно с щелочными (Mq) и щелочноземельными (Mq<sub>2</sub>) металлами, в настоящее время только комплекс лития (Liq) имеет заметное практическое значение для OLED-технологии [35].

Liq является наиболее прочным МКС среди других Mq. Это связано с тем, что в комплексах щелочных элементов взаимодействие центрального иона и лиганда имеет электростатическую природу, а литий в свою очередь, обладая наименьшим радиусом иона, более ярко проявляет электростатическую силу притяжения к 8-оксихинолят-иону [44].

В отличие от 8-оксихинолятов других элементов ПСХЭ синтез Mq ( $C_9H_6ON$  M) может быть осуществлен из соответствующих гидроксидов по реакции (1.1).



где  $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ .

Побочным продуктом в этом случае является лишь вода, которую нельзя отнести к активным загрязнителям. Примеси, детектируемые в целевом продукте  $Mq$ , могут наследоваться лишь из исходных реагентов и возникать в ходе технологических операций. Кроме того, отмечается высокий выход продуктов, полученных по реакции (1.1). Для 8-оксихинолята лития, синтезируемого в среде изопропанола и этилового спирта при температуре 40 – 50 °С выход составил ~ 77 % [66].

Среди МКС щелочноземельных металлов наиболее популярным являются соединения бериллия с различными органическими лигандами. Также известны комплексы 8-оксихинолина с  $\text{Mg, Ca, Sr, Ba}$  ( $Mq_2$ ), которые генерируют излучение в зеленой и зелено-голубой областях спектра [35].

Синтез  $Mq_2$ , как и  $Mq_3$ , в отличие от синтеза  $Mq$ , проводят при использовании солей металлов. Для протекания химической реакции в этом случае необходимо применение дополнительного основания для связывания кислоты, выделяющейся в ходе реакции. Наиболее простой способ получения  $Mq_2$  и  $Mq_3$  – по реакциям взаимодействия хлоридов или нитратов соответствующих металлов с 8-Нq.

В [66] процесс проводили в среде этанола и/или изопропанола, варьируя температуру синтеза и показатель pH среды за счет добавления  $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$  в реакционную массу. Для полноты осаждения реакционный раствор отстаивали в темноте в течение 72 часов. После этого осадок отфильтровывали, дважды промывали изопропанолом, высушивали на вакуум-фильтре в течение получаса и в вакуумном сушильном шкафу при температуре 50 °С и давлении остаточных газов 30 – 40 мм рт.ст. в течение 6 часов.

Наибольший выход продукта по данной методике был получен для  $\text{Alq}_3$  (до 90 %) при синтезе металлокомплекса в среде изопропанола при комнатной температуре и  $\text{pH} = 7$  [66].

### 1.3.3 8-оксихинолят лития

8-оксихинолят лития обладает интенсивной фотолюминесценцией (ФЛ) и электролюминесценцией и рассматривается в качестве эмиттера в полноцветных OLED-устройствах [72]. Однако, согласно [73], эффективность эмиссии Liq все же ниже, чем у Alq<sub>3</sub>. Отмечается, что для готового OLED-устройства [ITO/ $\alpha$ -NPD/Liq/BSP/LiF/Al] с Liq в качестве эмиссионного слоя, максимум длины волны ФЛ лежит в синей области спектра ( $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = 485$  нм), а максимум длины волны ЭЛ наблюдается в зеленой области при 520 нм и совпадает с  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$  раствора 8-оксихинолята лития (521 нм) [64].

Также интерес исследователей проявляется к использованию Liq в качестве материала для формирования электронного транспортного и матричного слоев [35, 75]. Однако наиболее широкое применение на данный момент 8-оксихинолят лития нашел в качестве материала инжекционного слоя. Сообщается, что применение Liq вместо традиционного LiF повышает эффективность OLED устройства в несколько раз [76, 77].

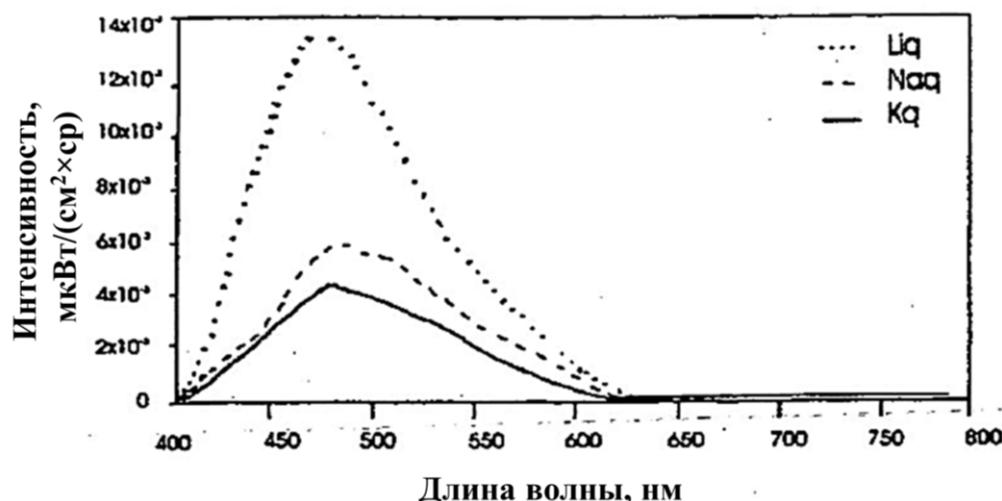


Рис. 1.6. Спектры ФЛ 8-оксихинолятов Li, Na, K,  $\lambda_{\text{возб}} = 325$  нм [78].

Среди комплексов 8-оксихинолина с Li, Na, K наибольшей интенсивностью ФЛ обладает Liq (Рис. 1.6) при  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = 465$  нм. Координаты цветности, рассчитанные по стандартам Международной комиссии по освещению (CIE – Commission internationale de l'éclairage), для него соответствуют значениям

$X=0,17$  и  $Y=0,23$  [65]. В [78] авторы связывают высокую эффективность излучения координационных соединений 8-оксихинолина с устойчивостью образуемого комплекса.

Анализ спектров возбуждения и ФЛ Liq (Рис. 1.7), регистрируемых при комнатной температуре с тонкой пленки, осажденной из раствора на стеклянную подложку, показывает, что максимум интенсивности возбуждения наблюдается при 320 нм и связан с  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходом, который локализован на ароматическом кольце лиганда. При  $\lambda_{\text{возб}}=320$  нм максимум длины волны ФЛ 8-оксихинолята лития приходится на 485 нм, а координата цветности по CIE соответствует значениям  $X = 0,17$  и  $Y = 0,23$  [64].

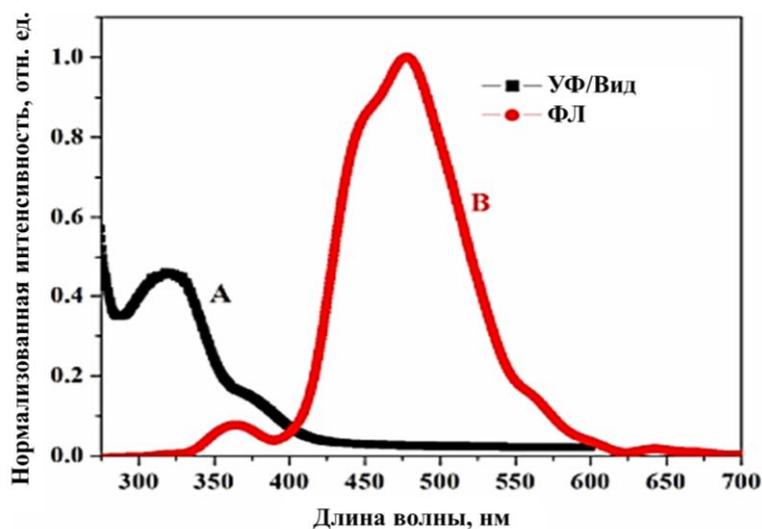


Рис. 1.7. Спектры возбуждения (кривая A) и ФЛ (кривая B) Liq [64].

Подтверждений существования полиморфных форм и конформеров 8-оксихинолята лития в литературе не приведено. Однако отмеченная в [79] неоднородность в цвете свечения порошков 8-оксихинолята цезия и рубидия после стадии «мокрого» синтеза, может свидетельствовать о получении смеси полиморфных фаз данных соединений, излучающих в разных областях спектра. Это наблюдение и факт существования полиморфных форм три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия [71] не исключают потенциальной возможности существования Liq в виде нескольких кристаллических полиморфных фаз.

### 1.3.4 Полиморфизм три-(8-оксихинолята) алюминия и галлия

Три-(8-оксихинолят) алюминия ранее широко применялся для аналитических целей [80]. Однако после доклада о его эффективной электролюминесценции и создания на основе  $Alq_3$  первого прототипа OLED-устройства [2], русло исследований данного материала повернулось в сторону его электрофизических характеристик.

$Alq_3$  показал себя одним из наиболее перспективных материалов для изготовления OLED. Сегодня он широко используется в качестве эмиссионного, электронного транспортного и матричного материала [81].  $Alq_3$  в составе OLED демонстрирует высокую стабильность и эффективность в отличие от многих других МКС [82]. Поэтому вполне оправданным оказывается поиск эффективных электролюминофоров среди комплексов 8-оксихинолина с другими металлами.

Вскоре после получения первых прототипов OLED-устройств были исследованы электролюминесцентные свойства аналогов  $Alq_3$  – три-(8-оксихинолята) галлия ( $Gaq_3$ ) и три-(8-оксихинолята) индия ( $Inq_3$ ). Примечательно то, что  $Gaq_3$  в составе простого двухслойного OLED продемонстрировал более высокую эффективность электролюминесценции, чем  $Alq_3$  [83, 84, 85]. Более высокие электролюминесцентные характеристики  $Gaq_3$  связывают с наличием сильного межмолекулярного  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия в кристаллической структуре металлокомплекса [86]. Расстояние между ароматическими кольцами в нем сопоставимо с межслойным расстоянием в графите (3,35-3,41 Å).

Большое количество работ, посвящено изучению структурных и люминесцентных характеристик три-(8-оксихинолятов) алюминия и галлия [87, 88]. Уделяется особое внимание вопросам рекристаллизации пленок [82, 89] и полиморфизму данных МКС [90, 91, 92].

На сегодняшний день установлено, что кристаллический  $Alq_3$  и  $Gaq_3$  могут существовать в виде пяти различных полиморфных модификаций [93, 94]. Из них три ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\epsilon$ ) составлены из *mer*-изомеров (*meridional* – меридиональный)

[93] и две ( $\gamma$ ,  $\delta$ ) – из *fac*-изомеров (*facial* – фронтальный)  $Mq_3$  [95].

Структура  $Mq_3$  представляет собой октаэдрически-координированный хелатный комплекс с ионом металла, окруженным тремя 8-оксихинолиновыми лигандами [96]. В таком октаэдрическом комплексе *mer*-изомером называют конфигурацию с тремя одинаковыми лигандами, расположенными вдоль одного меридиана, а *fac*-изомером – конфигурацию с лигандами, расположенными на лицевой стороне (Рис. 1.8).

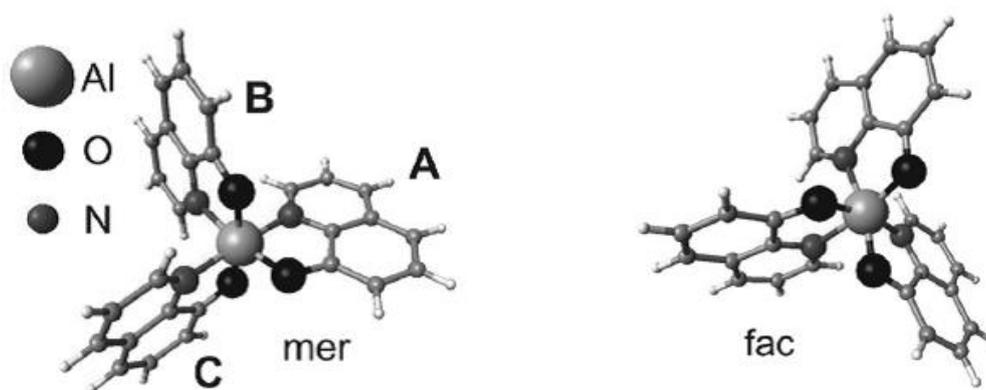


Рис. 1.8. Изомеры три-(8-оксихинолята) алюминия.

Оба этих изомера, *mer*- и *fac*- $Mq_3$ , могут существовать в растворе и превращаться один в другой. При этом говорится, что *fac*- $Mq_3$  может быть получен твердофазной реакцией из *mer*- $Mq_3$  (Рис. 1.9) [90, 95, 96, 97]. Обратный переход из *fac*- $Mq_3$  в *mer*- $Mq_3$  либо протекает очень медленно, либо вовсе не осуществим из-за кинетических затруднений [97].

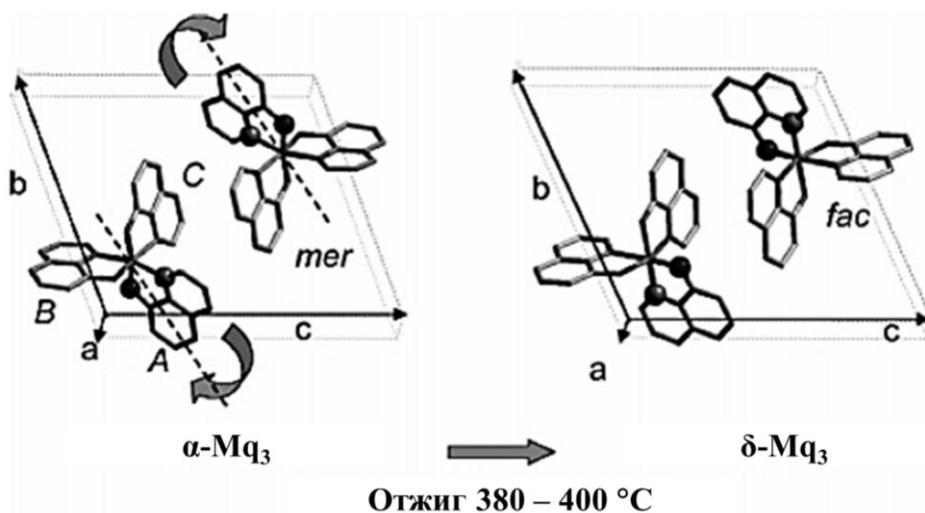


Рис. 1.9. Трансформация  $\alpha$ - $Gaq_3$  в  $\delta$ - $Gaq_3$  [71].

Исследования люминесцентных свойств показали, что за ФЛ в зеленой области спектра отвечает меридиональная конформация  $Mq_3$ . Тогда как фронтальная конформация, согласно квантово-химическим расчетам, демонстрирует сдвиг спектральной полосы ФЛ в более коротковолновую область спектра относительно спектральной полосы ФЛ  $mer-Mq_3$  [98].

Было доказано также, что за спектральные сдвиги в  $Mq_3$  в большей степени отвечает характер упаковки молекул в кристаллическую структуру, нежели их конформация [95]. Главное различие упаковок молекул – различная степень  $\pi-\pi$  стекинга, которая увеличивается при переходе от  $\delta$ - к  $\alpha$ - и  $\beta$ - $Mq_3$  полиморфным модификациям.

Исследования ФЛ свойств и электронного строения полиморфных фаз  $Alq_3$  показывают, что  $\pi-\pi$  стекинг между сопряженными фрагментами ароматических лигандов приводит к уменьшению ширины энергетической щели ( $E_g \equiv E_{НОМО-LUMO}$ ) и, следовательно, к батохромному сдвигу максимума излучения относительно исходного органического лиганда и тушению интенсивности ФЛ за счет появления дополнительных колебательных уровней (Рис. 1.7) [99].

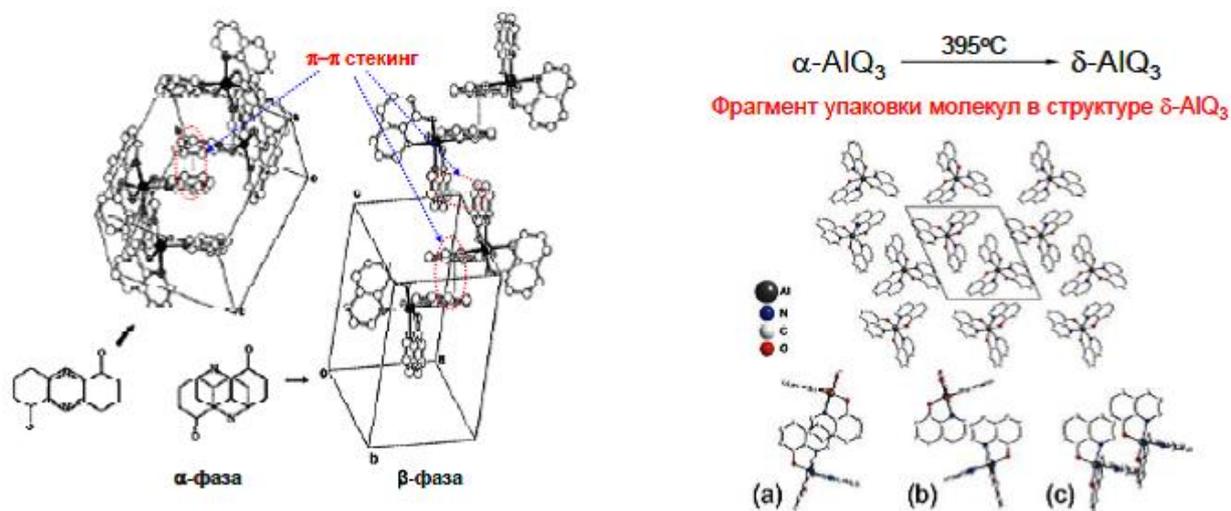


Рис. 1.10.  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы  $mer-Alq_3$  (слева) и  $\delta$ -фаза  $fac-Alq_3$  (справа) [99].

Известно, что примеси, присутствующие в образце при напылении методом VTE, а ими являются даже различные изомеры и полиморфные формы, как в случае  $Mq_3$ , приводят к тому, что возникают так называемые ловушки зарядов,

которые препятствуют переносу электронов, и тем самым ослабляют электролюминесценцию готового OLED-устройства. Поэтому для обеспечения эффективного электронного переноса важно разделять полиморфные модификации МКС [100, 101], а для этого необходимы данные о влиянии термической обработки на фазовые переходы в кристаллическом металлокомплексе.

Согласно многочисленным исследованиям, люминесцентные и структурные характеристики различных полиморфных модификаций  $Mq_3$  существенно отличаются (Таблица 1.3, Таблица 1.4). Поэтому опираясь на изменение люминесцентных и структурных характеристик можно судить о трансформациях (Рис. 1.11, Рис. 1.12), происходящих в кристаллическом  $Mq_3$ .

Таблица 1.3 – Параметры кристаллической решетки [94] и  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$  [90, 95, 102, 103, 104] для различных кристаллических полиморфных модификаций  $Alq_3$

Параметр	$\alpha$ - $Alq_3$ .	$\beta$ - $Alq_3$ .	$\gamma$ - $Alq_3$ .	$\delta$ - $Alq_3$ .	$\epsilon$ - $Alq_3$ .
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)
$\alpha$ (°)	69,890(6)	71,422(1)	90	66,06(3)	95,4940(19)
$\beta$ (°)	89,464(5)	82,936(1)	90	88,56(3)	109,774(2)
$\gamma$ (°)	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
$\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$ , нм	510 [104] 520 [95] 511 [103] 504 [90]	515 [90,96]	470 [103] 468 [104]	469-470 [102] 481 [95] 468 [103] 466 [104]	

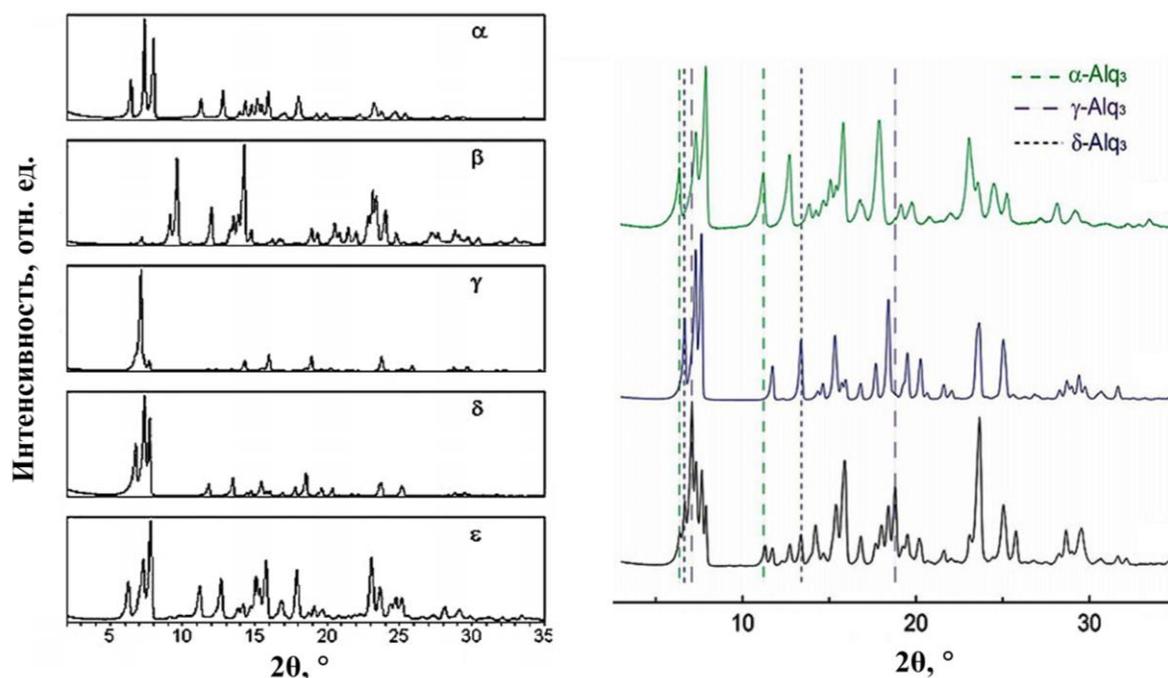


Рис. 1.11. Измеренные при  $T_{\text{ком}}$  порошковые дифрактограммы  $\text{Alq}_3$  [94, 108].

Таблица 1.4 – Параметры кристаллической решетки\* и  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$  различных полиморфных модификаций  $\text{Gaq}_3$  [71]

Параметр	$\alpha\text{-Gaq}_3$	$\beta\text{-Gaq}_3$	$\delta\text{-Gaq}_3$
Простр. 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
$\alpha$ (°)	110	108,6	114,2
$\beta$ (°)	89,2	97,3	88,4
$\gamma$ (°)	98	89,9	96,1
Z	2	2	2
V (Å <sup>3</sup> )	1123	1078	1081
R <sub>p</sub>	10,9	15,64	12,3
R <sub>pw</sub>	14,4	20,2	15,2
$\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$ , нм	528	534	487 – 488

\*Съемку проводили с излучением  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , в диапазоне углов  $2\theta$  5 – 80° с шагом 0,05° и накоплением сигнала 4 секунд на точку.

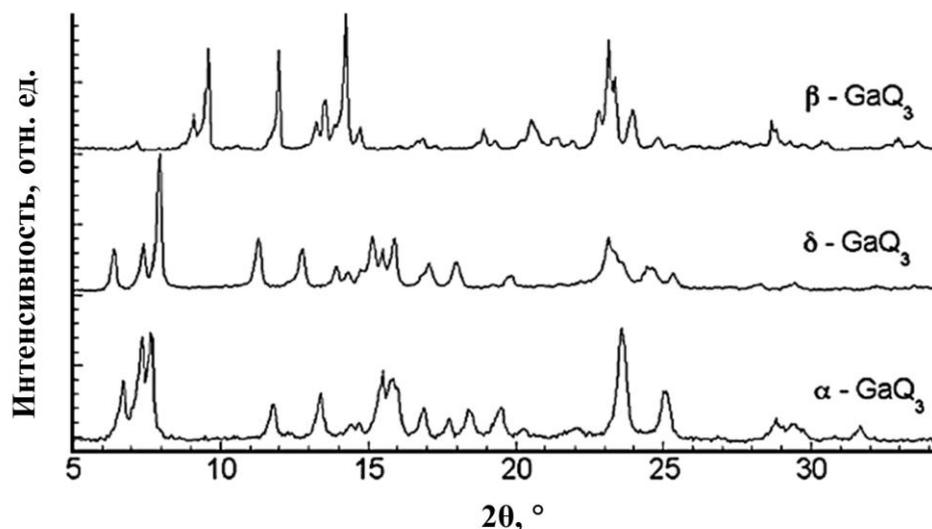


Рис. 1.12. Порошковые дифрактограммы  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\delta$ - $\text{GaQ}_3$ , измеренные при  $T_{\text{ком}}$  [71].

Методы исследования полиморфных трансформаций три-( $\delta$ -оксихинолята) алюминия и галлия

Для изучения влияния температуры на структурные изменения в  $\text{AlQ}_3$  в [94] на основании данных, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (Рис. 1.13) авторы предложили схему фазовых превращений в  $\text{AlQ}_3$  при нагреве от комнатной температуры до полного плавления:

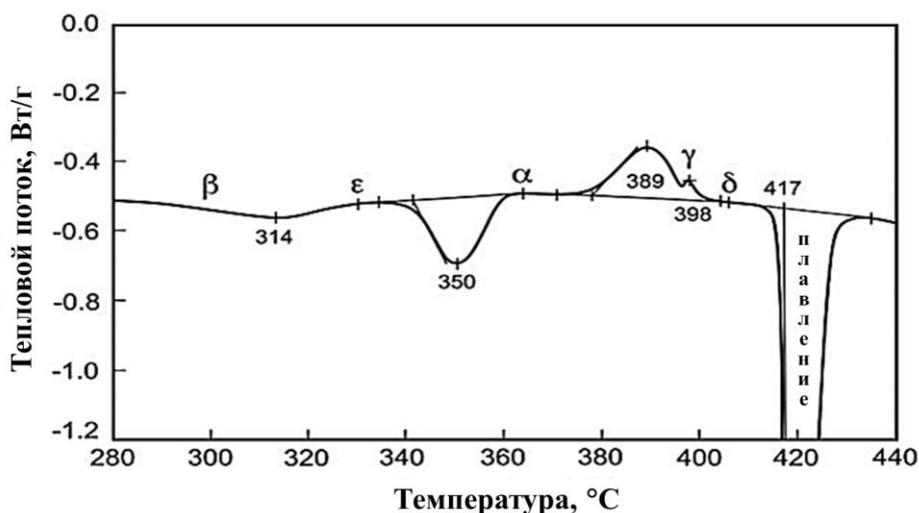
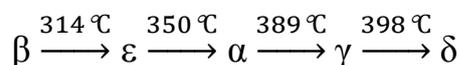


Рис. 1.13. Кривая дифференциально-сканирующей калориметрии для  $\text{AlQ}_3$  с указанием температур фазовых переходов. Метки указывают на кристаллические модификации, идентифицированные высокотемпературным РФА после нагревания до заданной температуры ( $\beta$  – 290 °С,  $\varepsilon$  – 330 °С,  $\alpha$  – 365 °С,  $\gamma$  – 389 °С,  $\delta$  – 405 °С) [94].

Согласно схеме, полученной методом ДСК, преобразование в  $\gamma$ - $\text{Alq}_3$  началось при температуре  $389^\circ\text{C}$ , что не согласуется с данными высокотемпературного рентгенофазового анализа (РФА) (Рис. 1.14).

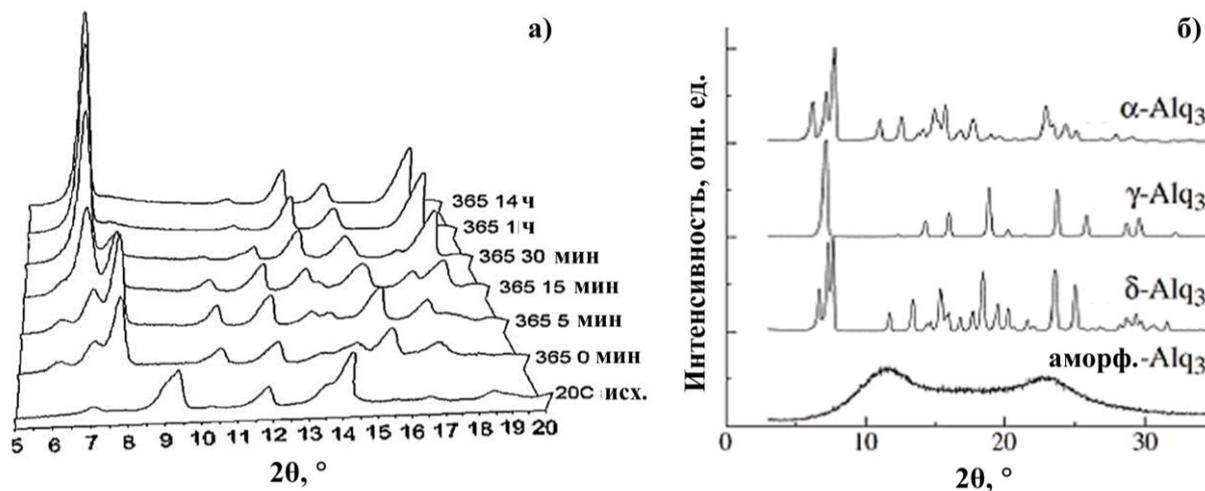


Рис. 1.14. Высокотемпературная дифракционная рентгенограмма  $\text{Alq}_3$ , отжигаемого при  $365^\circ\text{C}$  [94].

Полученные методом РФА зависимости фазового состава от времени отжига препарата показали, что в результате отжига исходного порошка  $\beta$ - $\text{Alq}_3$  в течение  $\sim 1$  часа происходил окончательный переход препарата в  $\gamma$ - $\text{Alq}_3$ . Дальнейшее увеличение времени отжига до 14 часов не приводило к изменениям фазового состава (Рис. 1.14).

Несоответствие температур полиморфных переходов авторы объяснили низкой скоростью фазовых трансформаций, происходящих в  $\text{Alq}_3$ . Поэтому температура перехода, полученная методом ДСК, как минимум на  $80^\circ\text{C}$  превышала равновесное значение. Это доказывает, что осуществление полиморфных переходов в случае  $\text{Alq}_3$  зависит не только от температуры, но и от времени выдержки при данной температуре.

Еще одним методом исследования полиморфизма является метод широкоугольной дифракционной рентгенографии (WAXD – wide-angle X-ray diffraction). В [104] производили наблюдения за изменением изомерных и кристаллических состояний  $\alpha$ - $\text{Alq}_3$  и  $\delta$ - $\text{Alq}_3$  полиморфных модификаций при

нагреве:  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> получали сублимацией исходного порошка;  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> – в результате отжига  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> при температуре 420 °С в течение 5 ч с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Измерения выполняли под вакуумом в температурном интервале 30 – 300 °С.

В результате исследований показано, что при нагреве  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> не претерпевает никаких трансформаций, и изомерное состояние сохраняется меридиональным вплоть до  $T_{\text{суб}}$  (Рис. 1.15). Кристаллическая структура  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> при температуре 180 °С начинает преобразовываться в  $\gamma$ -Alq<sub>3</sub> и при температуре ~ 200 °С полностью в нее переходит, сохраняясь в этой форме до  $T_{\text{суб}}$  (Рис. 1.16). При отжиге  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> при 320 °С в течение 3 часов с последующей закалкой препарата до 0 °С, образуется смесь полиморфных модификаций  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -Alq<sub>3</sub>.

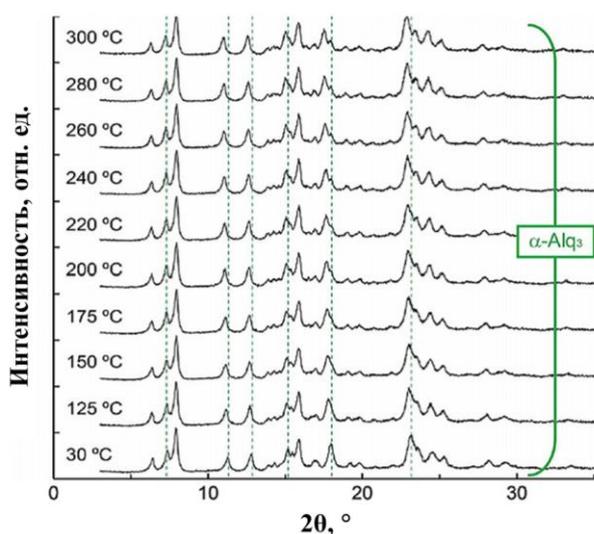


Рис. 1.15. Температурно-зависимые профили дифрактограмм порошков Alq<sub>3</sub> под вакуумом, первоначально находящихся в  $\alpha$ -форме [99].

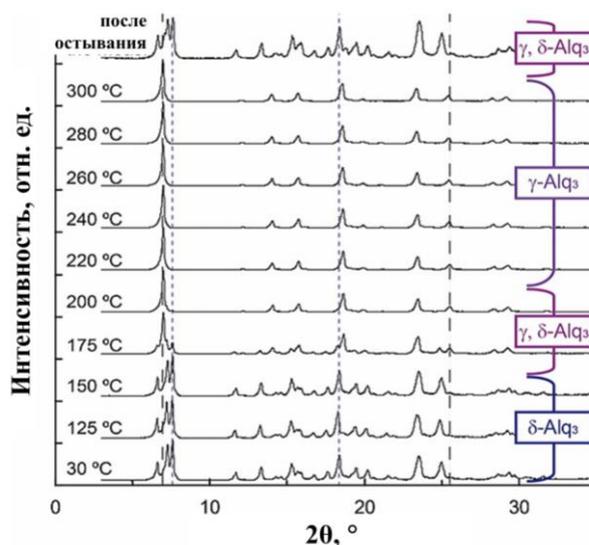


Рис. 1.16. Температурно-зависимые профили рентгеновской дифракции порошков Alq<sub>3</sub> под вакуумом, первоначально находящихся в  $\delta$ -форме [99].

Стоит отметить, что отжиг при температуре 420 °С является подозрительным, так как согласно данным производителей препарата [105], Alq<sub>3</sub> при этой температуре должен был бы уже расплавиться ( $T_{\text{пл}} = 419$  °С). Это противоречие является основанием для уточнения истинной  $T_{\text{пл}}$  три-(8-оксихинолята) алюминия.

Исследование фотолюминесцентных характеристик  $\text{Alq}_3$  показало, что энергия эмиссии уменьшается в ряду  $\gamma + \delta > \delta > \varepsilon > \alpha > \beta$  (Рис. 1.17) [102].

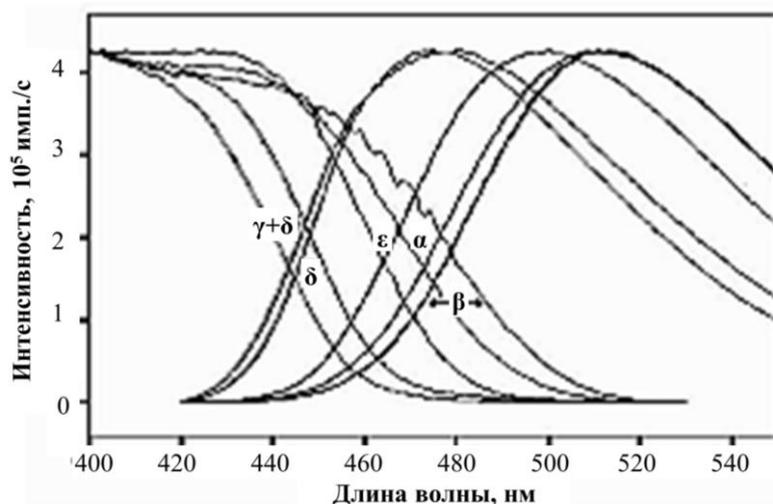


Рис. 1.17. Спектры ФЛ различных полиморфных модификаций  $\text{Alq}_3$  [102].

В результате отжига  $\text{Alq}_3$  при температуре  $\sim 390$  °С происходил фазовый переход с образованием смеси  $\gamma\text{-Alq}_3$  и  $\delta\text{-Alq}_3$ , характеризующийся смещением максимума пика ФЛ в коротковолновую область.

Анализ спектров комбинационного рассеяния света (КРС) показал, что отличие в распределении колебательных мод для  $\alpha\text{-Alq}_3$  и  $\beta\text{-Alq}_3$  незначительно (Рис. 1.18) [90].

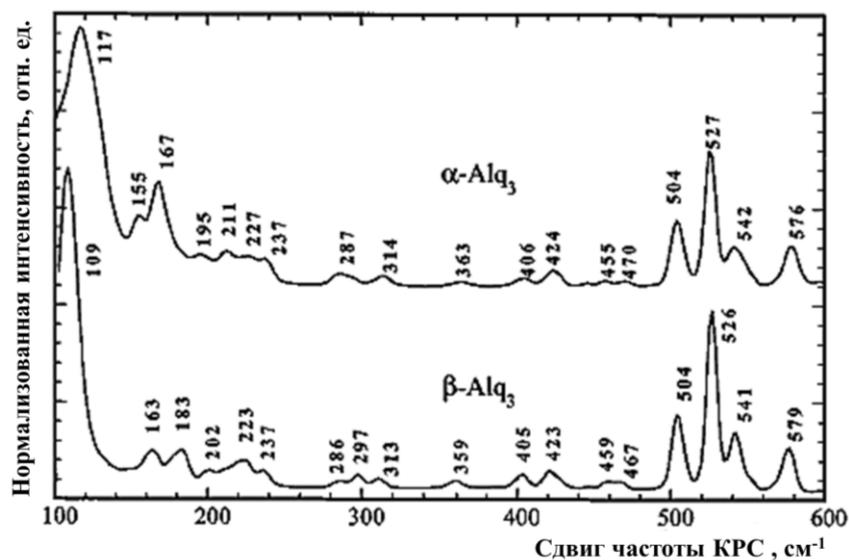


Рис. 1.18. Спектры КРС порошкового образца  $\alpha$ - и  $\beta\text{-Alq}_3$  при  $T_{\text{ком}}$  в интервале  $100 - 600 \text{ см}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{возб}} = 1064 \text{ нм}$ ) [90].

Тогда как инфракрасные (ИК) спектры  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\delta$ -GaQ<sub>3</sub> различаются существенно. Для них в диапазоне 400 – 750 см<sup>-1</sup> наблюдаются характерные полосы (Рис. 1.19). В [71].

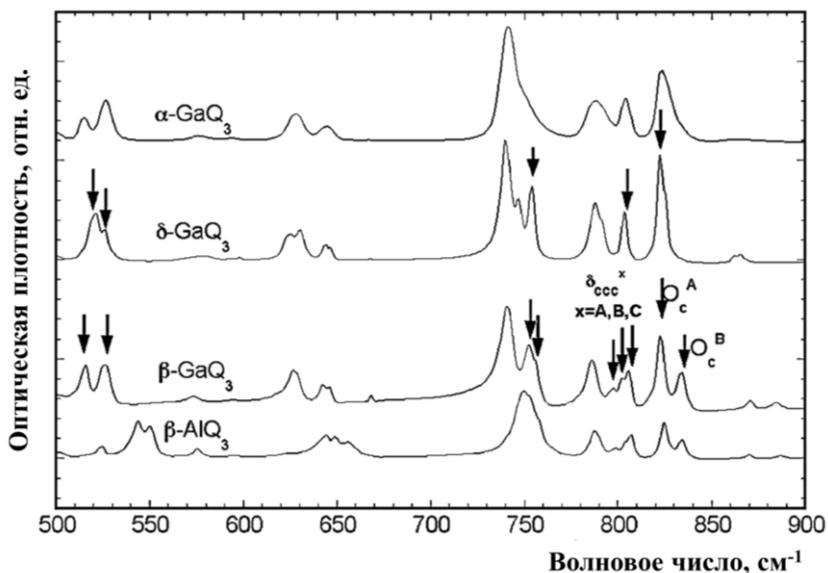


Рис. 1.19. ИК спектры  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\delta$ -GaQ<sub>3</sub> [71].

Анализ спектров ФЛ различных кристаллических модификаций Gaq<sub>3</sub> и аморфного Gaq<sub>3</sub>, измеренных при температурах 25 °С и 100 °С, показал, что при полиморфном переходе происходит смещение  $\lambda_{ФЛ}^{max}$  в коротковолновую область от 528 нм у  $\alpha$ -Gaq<sub>3</sub> до 489 нм у  $\delta$ -Gaq<sub>3</sub>, аналогично Alq<sub>3</sub> (Рис. 1.20) [71].

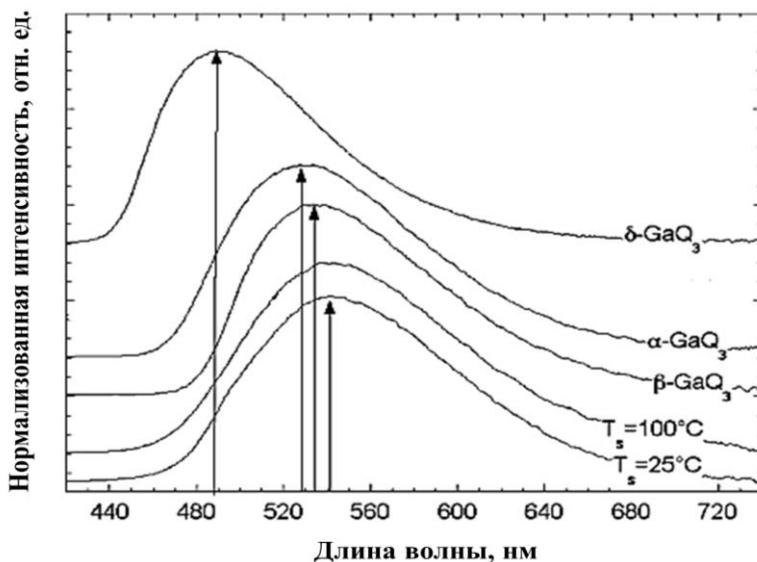


Рис. 1.20. Спектры ФЛ различных полиморфных модификаций Gaq<sub>3</sub> в аморфных и кристаллических тонких пленках, выращенных на ориентированный ПТФЭ [71].

Отжиг тонких пленок Gaq<sub>3</sub> показал, что по мере увеличения температуры отжига происходит сдвиг  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$  в коротковолновую область (Рис. 1.21). А варьируя время отжига пленок Gaq<sub>3</sub> при 255 °С, можно реализовать различные фазовые переходы и получить большую степень кристалличности поверхности [106].

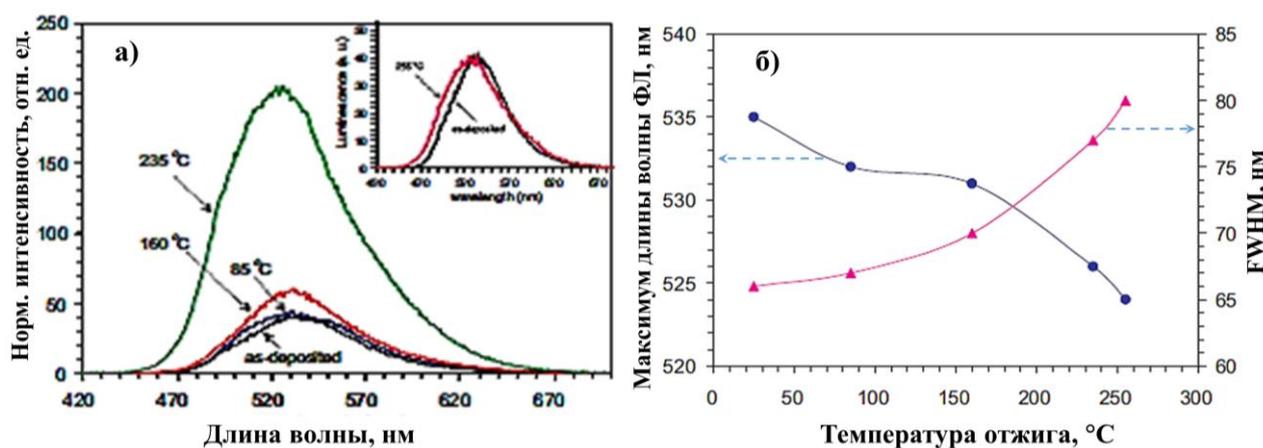


Рис. 1.21. Спектры ФЛ Gaq<sub>3</sub> (а) и зависимость положения пика ФЛ и значений ширины на полувысоте пика ФЛ (FWHM) (б) для осажденных пленок Gaq<sub>3</sub> и отожженных в течение 10 минут в атмосфере азота [106].

Исследования влияния статического давления на ФЛ свойства Alq<sub>3</sub> и Gaq<sub>3</sub> [107] показали, что с увеличением давления приводит к существенному сдвигу пика ФЛ в длинноволновую область спектра (Рис. 1.22). На кривой зависимости  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$  от давления видно, что сначала по мере повышения статического давления  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$  увеличивается незначительно, однако в области высоких давлений происходит резкий скачок и увеличение  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$ .

Батохромный сдвиг спектров ФЛ при увеличении давления (Рис. 1.22) может быть связан с уменьшением межмолекулярного расстояния, что ведет к усилению взаимодействия между молекулярными орбиталями. Следует отметить, что, вероятно, в силу технических ограничений авторы [107] использовали  $\lambda_{\text{возб}} = 425$  нм, которая не очень хорошо согласуется со спектром поглощения изучаемых люминофоров. Поэтому корректная интерпретация полученных данных затруднена.

По мере увеличения статического давления также наблюдалось существенное сокращение времени жизни ФЛ для Alq<sub>3</sub> и Gaq<sub>3</sub> (Рис. 1.23). При этом скорость снижения времени жизни ФЛ для Gaq<sub>3</sub> оказалась выше, чем для Alq<sub>3</sub>.

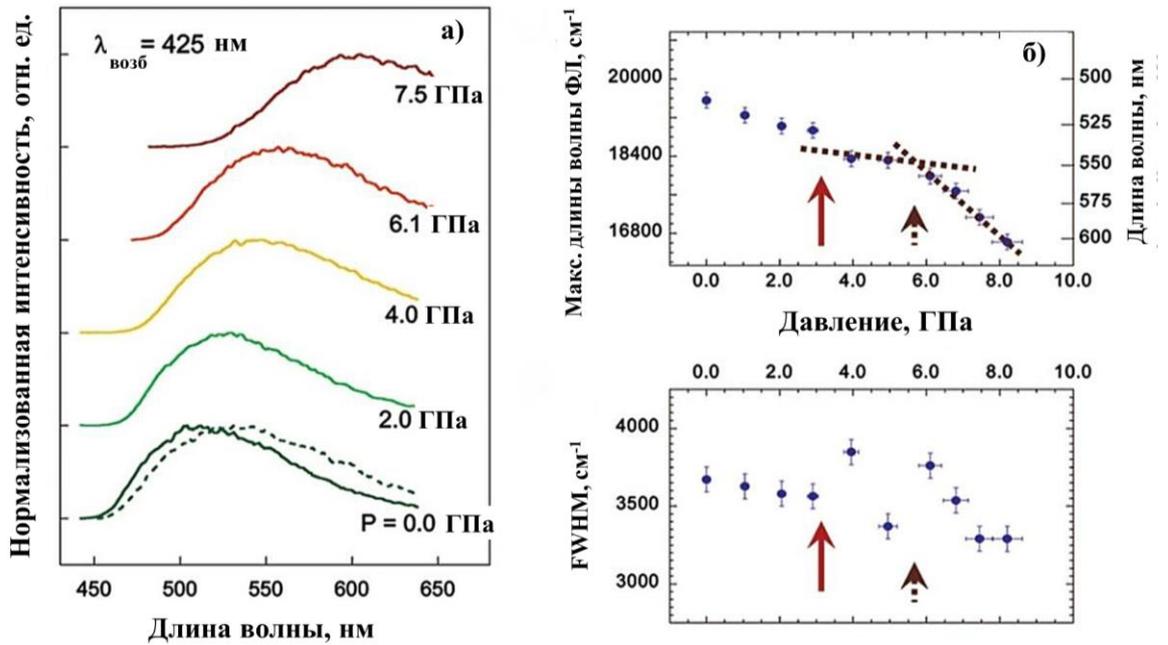


Рис. 1.22. Спектры ФЛ ( $\lambda_{\text{возб}} = 425$  нм) Alq<sub>3</sub> и их зависимость от давления [107].

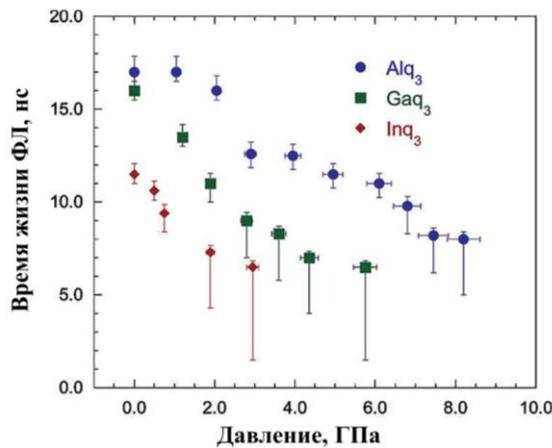


Рис. 1.23. Зависимость времени жизни люминесценции Alq<sub>3</sub>, Gaq<sub>3</sub> и Inq<sub>3</sub> от статического давления [107].

Характеристики OLED-структур, изготовленных на основе различных полиморфных модификаций три-(8-оксихинолята) алюминия и галлия

Анализ характеристик OLED-структур, изготовленных из  $\delta$ -Alq<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> и смеси  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> с топологией: ITO/ $\alpha$ -NPD/Alq<sub>3</sub>/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al – показал, что

эффективность электролюминесценции (ЭЛ) выше для структур, изготовленных из  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> и смеси  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -Alq<sub>3</sub>, чем для структуры с  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> [99]. Однако при этом максимум длины волны электролюминесценции ( $\lambda_{ЭЛ}^{max}$ ) не зависел от полиморфных модификаций исходных порошков: у всех OLED-структур наблюдалась зеленая эмиссия при  $\lambda_{ЭЛ}^{max} = 525$  нм (Рис. 1.24).

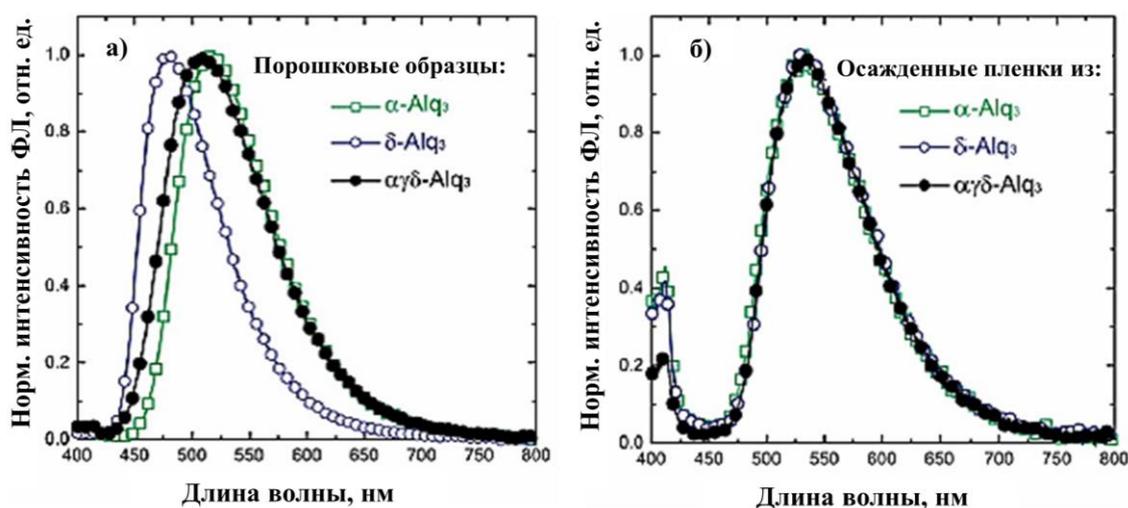


Рис. 1.24. Нормализованные спектры ФЛ (а) порошковых образцов Alq<sub>3</sub> ( $\alpha$ -Alq<sub>3</sub>,  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> и смеси  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -Alq<sub>3</sub>) и (б) осажденных пленок при  $\lambda_{возб} = 375$  нм [99].

Аналогичные результаты были получены в [102, 108]. Это свидетельствует о том, что в процессе VTE происходят конформационные изменения молекул из *fac*- в *mer*-Alq<sub>3</sub> и перестройка кристаллической структуры в осажденных пленках [104].

Несмотря на заметные различия в характеристиках тонких пленок Alq<sub>3</sub>, напыленных из различных полиморфных модификаций, коммерческие производители органических материалов для OLED-технологии никак не характеризуют препараты по принадлежности к той или иной полиморфной модификации. Обычно рынок предлагает сублимационно очищенный препарат [105] той или иной квалификации, тогда как известно, что методом ВСО нельзя эффективно разделить полиморфные модификации МКС. РФА анализ коммерческих препаратов чаще всего обнаруживает смесь полиморфных модификаций метал-

локомплекса. В связи с этим обстоятельством для получения высокоэффективного OLED-устройства целесообразно перед использованием МКС для формирования OLED-слоев методом VTE дополнительно подвергать его термической или иной обработке для получения однофазного препарата конкретной полиморфной модификации.

#### 1.4 Выводы из обзора литературы

Проведенные фундаментальные исследования органических электролюминесцентных полупроводниковых соединений вместе с интенсивным развитием самой OLED-технологии привели к появлению высокоэффективных OLED-устройств. Переход от создания прототипов таких устройств к их коммерциализации состоялся. Уже сейчас OLED-устройства демонстрируют достойную конкуренцию жидкокристаллическим и неорганическим светодиодным дисплеям. Однако все еще остается ряд технологических проблем, связанных с увеличением срока службы OLED, повышением эффективности OLED-устройств, расширением спектрального диапазона свечения электролюминофоров. Все эти проблемы в той или иной мере связаны с созданием новых МКС с улучшенными функциональными характеристиками. Не исключено, что решением этих проблем может стать синтез МКС с заданными свойствами за счет контроля его дефектной кристаллической атомной структуры, как это наблюдалось для классических неорганических люминофоров.

Этот шаг должен сопровождаться фундаментальным освоением органических полупроводников и, в первую очередь, необходимы будут знания о  $p_i-T$  диаграммах органических и металлоорганических полупроводников.

Построение  $p_i-T$  диаграмм напрямую связано с существующими полиморфными переходами. В органических полупроводниковых МКС, в частности в комплексах 8-оксихинолина с алюминием и галлием, исследование полиморфизма и полиморфных переходов обычно проводят на закаленных образцах по результатам РФА, ДСК и данным спектрально-люминесцентного анализа.

Сочетание методов РФА со спектроскопическими и люминесцентными методами анализа являются более выигрышным, чем использование ДСК. Недостатком ДСК является то, что анализ происходит при заданной скорости нагрева или охлаждения, тогда как в некоторых материалах полиморфные переходы могут протекать настолько медленно, что действительные температуры фазовых переходов будут заметно отличаться от результатов ДСК.

Сведения, приведенные в литературе, о температурах полиморфных переходов и их последовательности для  $Alq_3$  и  $Gaq_3$  противоречивы. Это можно объяснить недостаточной чистотой исследуемых образцов и/или недостаточным контролем над термодинамическими условиями синтеза препаратов.

Анализ показал, что в литературе отсутствует информация о равновесных значениях температур полиморфных переходов, так как исследования проводились либо в условиях динамического изменения температуры, либо на препаратах, охлажденных с той или скоростью от температуры синтеза до комнатной температуры.

Целенаправленных исследований по формированию дефектов на уровне единичных атомов в кристаллических МКС в литературе не найдено.

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 8-ОКСИХИНОЛИНА И МЕТАЛЛОВ S- И P-ЭЛЕМЕНТОВ

### 2.1 Характеристика исходных веществ и материалов

Получение и исследование материалов для полупроводниковой техники предъявляет высокие требования к исходным реактивам и сопутствующим материалам.

В настоящей работе использовались следующие исходные реактивы, растворители и сопутствующие материалы (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Материалы и реактивы

Наименование	Квалификац ия	Марка/ГОСТ/ТУ	Примечание
8-оксихинолин* $C_9H_7OH$	Ч	ГОСТ 5847-62	99,9986 мас. % (МС-ИСП)
$Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$	ОСЧ 17-3	ТУ 6-09-3657-74	Реахим, 99,9890 мас. % (МС-ИСП)
$Ga(NO_3)_3 \times 8H_2O$	ОСЧ 14-3	ТУ 6-09-4733-79	99,9016 мас. % (МС-ИСП)
LiOH	ХЧ	ТУ-6-09-3767-84	99,9918 мас. % (МС-ИСП)
NaOH	Ч	ГОСТ 4328-77	Merck, 99,8045 мас. % (МС-ИСП)
KOH	ХЧ	ГОСТ 24363-80	Лаверна
$CsOH \times H_2O$	ХЧ	ТУ-6-09-04-88-82	99,9981 мас. % (МС-ИСП)
$RbOH \times H_2O$	Ч		99,9112 мас. % (МС-ИСП)
$CaCl_2$	ХЧ	ГОСТ 450-77	
$Sr(NO_3)_2$	ХЧ	ГОСТ 2820-73	
$Ba(NO_3)_2$	ОСЧ 10-2	ТУ 6-09-353-76	
Изопропанол $2-C_3H_7OH$	ОСЧ	ТУ 6-09-07-1718-91	Компонент-реактив, 99,9902 мас. % (МС-ИСП)
Аммиак водный 25 % $NH_3 \times H_2O$	ХЧ	ГОСТ 3760	99,9960 мас. % (МС-ИСП)
н-Гексан $C_6H_{14}$	ОСЧ 9-5	ТУ 20.14.11-212- 44493179-2017	ЗАО «Экос-1», 99,9943 мас. % (МС-ИСП)
Азотная кислота $HNO_3$	ОСЧ 18-4	ГОСТ 11125-84	

Наименование	Квалификац ия	Марка/ГОСТ/ТУ	Примечание
Стекловолоконные фильтры			Whatman (GF/B)
Вода бидистилли- рованная		ГОСТ 6709–72	
Кварцевое стекло		Марка КС–1/ ТУ 21–23–238–88	
Графит			Изостатический «Полипроф»
Аргон газообразный	ОСЧ	марка 5.0/ ТУ 2114- 005-53373468-2006	содержанием основного вещества не менее 99,999 %
Ацетон (СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> СО	ОСЧ	ТУ 2633-039- 44493179-00	
Вода деионизованная			Удельное сопротивление >7 МОм
Подложки стеклянные с нанесенным слоем In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub> (ITO – indium tin oxide)			Электрическое сопротивление Ω=10 – 15 Ом/кв; шероховатость поверхности R <sub>a</sub> < 5 нм
МоО <sub>3</sub>	ОСЧ	ТУ 6-09-4471-77	Материал неорганического дырочного инжекционного слоя
NPB (N,N'-бис(1- нафталин-1-ил)-N,N'- бис(фенил)бензидин) C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub>		Aldrich	Материал органического дырочного инжекционного слоя; T <sub>пл</sub> =281 ± 2 °С
СВР(4,4'-N,N'- дикарбазолил- 1,1'- бифенил) C <sub>36</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	99,9 мас. %	Aldrich	Материал матричного слоя; T <sub>пл</sub> =283 ± 2 °С
ВСР (2,9-диметил-4,7- дифенил-1,10- фенантролин) C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>		Aldrich	Материал органического дырочного блокирующего слоя; T <sub>пл</sub> =282 ± 3 °С
LiF		ТУ 6-09-448-70	Материал неорганического электронного инжекционного слоя
Фольга алюминиевая		ТУ-1811-005- 53974937-2004	Материал катода

Наименование	Квалификац ия	Марка/ГОСТ/ТУ	Примечание
Eu(NTA) <sub>3</sub> (Bath) <sup>1</sup> (европия (III) трис- (4,4,4-трифтор-1-(2- нафтил) бутан-1,3- дионато)-(4,7- дифенил-1,10- фенантролин) C <sub>15</sub> H <sub>40</sub> EuF <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>			Материал эмиссионного слоя
Хлороформ CHCl <sub>3</sub>	ХЧ	ТУ 6-09-4263-76	
Гелий газообразный	марка 6.0	ТУ 0271-001- 45905715-02	содержание основного вещества не менее 99,9999 %
Многоэлементный стандарт 3 (Li, Be, Na, Mg, Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Cd, In, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi, U) с концентрацией 10 мкг/мл производства		PerkinElmer Inc.; NexioN setup solution (Be, Ce, Fe, In, Li, Mg, Pb, U) с концентрацией 1 мкг/л	

\*8-оксихинолин был дополнительно очищен методом вакуумной сублимации [66]

## 2.2 Определение примесного состава металлоорганических координационных соединений

### 2.2.1 Определение примесного состава препаратов металлоорганических координационных соединений методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой<sup>2</sup>

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), обладающая возможностью детектирования большинства элементов ПСХЭ за исключением H, C, N, O, F, Cl, Br, I, S и инертных газов с пределом определения на уровне 0,1 – 0,01 ppb ( $10^{-10}$  –  $10^{-11}$  г/г) нашла широкое использование для определения примесного состава различных твердых и жидких препаратов [109].

<sup>1</sup> Автор благодарит научного сотрудника Физического института им П. Н. Лебедева РАН, д.х.н., Тайдакова И. В. за предоставленный препарат

<sup>2</sup> Автор выражает благодарность старшему научному сотруднику Российского химико-технологического университета им.Д.И.Менделеева, к.х.н., Можевитиной Е. Н. за проведение элементного анализа методом МС-ИСП.

Суть метода заключается в определении количества электрически заряженных частиц в потоке аргоновой плазмы путем измерения соответствующих ионных токов, возникающих после разделения частиц в электромагнитном поле спектрометра по величине отношения заряда к массе [110]. В стандартном варианте для проведения анализа методом МС-ИСП пробу твердого анализируемого препарата предварительно переводят в раствор.

Растворение проб металлокомплексных соединений осуществляли азотной кислотой с чистотой 99,9999 мас. % (по 67 элементам) в пробирках из полипропилена. Непосредственно перед измерением полученный раствор разбавляли деионизованной водой, очищенной с помощью системы ультратонкой очистки воды AquaMAX™ – Ultra 370 Series (Young Lin Instruments Co., Южная Корея) до чистоты 99,999999 мас. % с сопротивлением 18,2 МОм/см. В качестве внутреннего стандарта при проведении аналитических измерений использовали индий In.

Измерения проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой NexION 300D (Perkin Elmer Instruments, США) в коллизионном режиме (Таблица 2.2), который позволял устранять интерференции полиатомных ионов.

Таблица 2.2 – Типичные условия проведения анализа и инструментальные параметры МС-ИСП

Тип распылителя	концентрический (Майнхарда), PFA
Распылительная камера	двухпроходная камера Скотта, PFA
Потоки аргона, л/мин	
через распылитель	0,96
плазмообразующий	15
вспомогательный	1,2
Мощность генератора, Вт	1450
Поток коллизионного газа (He), л/мин	4,6
Число циклов сканирования	10

Обработку и вывод сигналов, регистрируемых детектором, выполняли с использованием стандартного программного обеспечения от NexION, предназначенного для решения различных аналитических и исследовательских задач.

Все процессы, связанные с растворением проб и измерениями, проводили в помещении лабораторного типа (класс ISO-6) при температуре окружающей среды  $23 \pm 2$  °С и другими климатическими условиями, соответствующими требованиями ГОСТ 12997-76.

### ***2.2.2 Оценка фазового состава металлоорганических координационных соединений с помощью люминесцентной оптической микроскопии<sup>3</sup>***

Оценка фазового состава люминесцентных МКС проводилась по методике, описанной в [111], с помощью оптического микроскопа Stereo Discovery V.12 (Carl Zeiss GmbH, Германия) и установленным на него и подключенным к ПК фотоаппаратом Canon EOS 450D (Canon Inc., Япония).

Порошкообразный препарат МКС (0,01 – 0,02 г) располагали на предметное стекло и выравнивали его поверхность. Образец устанавливали на предметном столике микроскопа и делали серию снимков с плоского участка поверхности препарата при облучении источником белого и УФ-света.

Полученные изображения обрабатывали в программном пакете Adobe Photoshop CS2, создавая единую картинку из трех слоев: кадр образца в видимом свете, кадр образца в УФ-свете и кадр с изображением пятен загрязнений на оптике.

Пятна загрязнений заливали контрастным цветом и получали «карту пятен», соответствующим нелюминесцирующим микровключениям.

Определив общую площадь выделенных участков на картинке в пикселях, высчитывали поверхностную долю областей, соответствующих микровключе-

---

<sup>3</sup> Методика разработана на кафедре химии и технологии кристаллов Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева.

ниям по формуле (2.1), которая соответствовала максимальной объемной концентрации микровключений в исследуемом образце.

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^n S_i}{S_0}, \quad (2.1)$$

где  $S_i$  – суммарная площадь областей на  $i$ -ом кадре,  $S_0$  – площадь всего кадра,  $n$  – количество кадров.

Предел обнаружения методики люминесцентной оптической микроскопии (ЛОМ) оценен авторами [111] в интервале от 0,001 до 0,003 об. %.

### **2.3 Определение структурных параметров препаратов металлоорганических координационных соединений методом рентгеновской дифракции<sup>4</sup>**

Дифрактограммы образцов были получены с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance (Bruker Corp., Германия), оснащенного рентгеновской трубкой с медным анодом ( $\lambda(\text{CuK}_\alpha) = 1,5418 \text{ \AA}$ ), никелевым фильтром и позиционно чувствительным детектором LynxEye в геометрии Брэгга-Брентано. Шаг съёмки –  $0,01^\circ 2\theta$ ; интервал съёмки  $4 - 120,0^\circ 2\theta$ .

В качестве внутреннего стандарта во все исследуемые образцы добавляли примерно 20 % порошка кремния. Обработку полученных данных проводили в программном комплексе TOPAS 4.2 [112]. Параметры решетки уточнялись методом Паули, фиксируя параметр кубической ячейки кремния на значении  $5,431179 \text{ \AA}$ . Из-за отсутствия на высоких углах разрешенных линий и сильной корреляции с параметрами фона, интенсивности всех пиков образцов МКС с  $2\theta > 50^\circ 2\theta$  принимались равными нулю.

Стабилизация температуры не проводилась, так как температурный эффект находился за пределами точности измерения параметров решетки.

Тестовые измерения<sup>5</sup> образцов проводили на дифрактометре D2 PHASER

---

<sup>4</sup> Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН научным сотрудником, к.х.н., Дмитриенко А. О.

<sup>5</sup> Автор выражает благодарность доценту Российского химико-технологического университета, к.х.н., Жукову А. В. за проведение тестовых съемок образцов на дифрактометре D2

(Bruker Corp., Германия) с излучением  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), шагом  $0,05^\circ 2\theta$  в режиме накопления импульсов по 2,5 секунду на точку.

#### **2.4 Анализ поверхности кристаллов три-(8-оксихинолята) алюминия методом сканирующей электронной микроскопии<sup>6</sup>**

Анализ поверхности препаратов  $\text{Alq}_3$  проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в режиме вторичных электронов на электронном микроскопе VEGA-3 LMU (TESCAN, Чехия). Ускоряющее напряжение подбирали в интервале 10 – 25 кВ, не допуская распыления препарата под воздействием электронного пучка.

#### **2.5 Методики спектральных исследований**

##### *Измерения спектров отражения и фотолюминесценции*

Исследования фотолюминесценции порошковых и монокристаллических образцов МКС проводили на двух видах спектрометров: спектрофлуориметре Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon, Франция)<sup>6</sup>, и спектрофотометрическом комплексе Ocean Optics QE65000 (Ocean Optics Inc., США).

Для измерения ФЛ в диапазоне длин волн от 400 до 700 нм с шагом 0,1 нм и кинетики затухания ФЛ использовали спектрофлуориметр Fluorolog FL3-22 с двойной монохроматизацией как возбуждающего ( $\lambda_{\text{возб}} = 377 \text{ нм}$ ), так и сгенерированного излучений. Кинетику затухания ФЛ изучали путем возбуждения импульсным диодным лазером ( $\lambda_{\text{возб}} = 377 \text{ нм}$ ,  $\Delta\tau = 1,5 \text{ нс}$ ) или ксеноновой лампой Xenon 450W Ushio UXL-450S/O ( $\lambda_{\text{возб}} = 355 \text{ нм}$ ). Съёмку проводили при комнатной температуре.

Обработку кривых затухания ФЛ и анализа характеристик пиков ФЛ про-

---

PHASER..

<sup>6</sup> Автор выражает благодарность ведущему специалисту Российского химико-технологического университета, Хомякову А. В. за съёмку образцов на электронном микроскопе VEGA-3 LMU за проведение измерений на спектрофлуориметре Fluorolog FL3-22.

водили с использованием программного обеспечения OriginPro 8 SR4 с помощью процедуры Fit Exponential и Fit Multiple Peak.

Спектрофотометрический комплекс Ocean Optics включал в себя:

- 1) спектрофотометр QE65000 с линейным ПЗС детектором Hamamatsu S7031-1006 (спектральный диапазон 200 – 1100 нм; время интегрирования от 8 мс до 15 мин);
- 2) сдвоенный Y-образный волоконно-оптический кабель BIF600-UV-VIS (длина кабеля 2 м; диаметр сердцевины  $600 \pm 10$  мкм; числовая апертура  $0,22 \pm 0,02$  с формированием угла расходимости в воздухе  $25,4^\circ$ ; спектральный диапазон 300 – 1100 нм; диапазон наибольшей эффективности 300 – 800 нм);
- 3) два независимых источника возбуждения:
  - а) светодиодный LLS-365 для съемки спектров ФЛ (минимальная мощность 1 мВт;  $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм)
  - б) вольфрамовый галогенный HL-2000-HP-FHSA для измерения спектров отражения (мощность 20 Вт; спектральный диапазон 360 – 2400 нм).
- 4) программное обеспечение SpectraSuite для управления спектрометром, получения и отображения данных и выполнения различных спектроскопических задач.

Система оптических волноводов позволяла конфигурировать спектрометр под нестандартные ячейки и проводить съемку в режиме обратного отражения, собирая сгенерированное излучение под углом  $180^\circ$  к падающему. Поэтому данный спектрофотометр использовался в работе как инструмент для разработки методики измерения спектрально-люминесцентных характеристик МКС в условиях контролируемой температуры и парогазовой атмосферы (см. раздел 2.10).

#### Измерение спектров комбинационного рассеяния света

Спектры комбинационного рассеяния света измеряли с помощью спектрофотометрического комплекса Ocean Optics, в состав которого входил спектро-

фотометр QE65000, источник излучения Laser-785, содержащий стабилизированный лазер мощностью 500 мВт и длиной волны возбуждения 785 нм, а также волоконно-оптического зонда для ввода и вывода излучения с фокусным расстоянием 7,5 мм.

Съемку проводили в режиме обратного отражения в интервале сдвига частоты КРС 200 – 2000 см<sup>-1</sup> с переменным шагом 1,9 – 2,5 см<sup>-1</sup> и временем интегрирования 30 с. Мощность возбуждающего пучка регулировали, изменяя токовую нагрузку от 300 до 1500 мА, подбирая ее так, чтобы не происходило выгорания материала при сохранении высокой интенсивности сгенерированного излучения. Энергетическая плотность пучка при диаметре в точке фокусировки 0,35 мм не превышала 150 Дж/мм<sup>2</sup>.

#### Измерение инфракрасных спектров

Съемку инфракрасных (ИК) спектров проводили на Фурье-спектрометре TENSOR 27 (Bruker, Германия). Измерения осуществляли в проходящем свете с порошкового образца, запрессованного в таблетку KBr. Ввиду высокой гигроскопичности щелочных галогенидов непосредственно перед измерениями KBr прокаливался в вакуумной печи при температуре 573 К в течение 3 часов. Количество исследуемого образца в матрице KBr составила 1 мас. %. Съемку проводили в интервале волновых чисел 8000 – 600 см<sup>-1</sup> с шагом 1,9 см<sup>-1</sup>.

Управление процессом измерения осуществляли от внутреннего контроллера, совмещенного с ПК с помощью программного комплекса OPUS.

## **2.6 Изготовление OLED-структур методом вакуумного термического испарения<sup>7</sup>**

Изготовление лабораторных образцов OLED-структур выполняли методом вакуумного термического испарения (VTE) на модифицированной промышленной установке УНВ-71 (СССР). Схема операций при формировании изделий

---

<sup>7</sup> Автор благодарит научного сотрудника Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева, Сайфутярова Р. Р. за помощь в изготовлении OLED-структур.

приведена на Рис. 2.1.

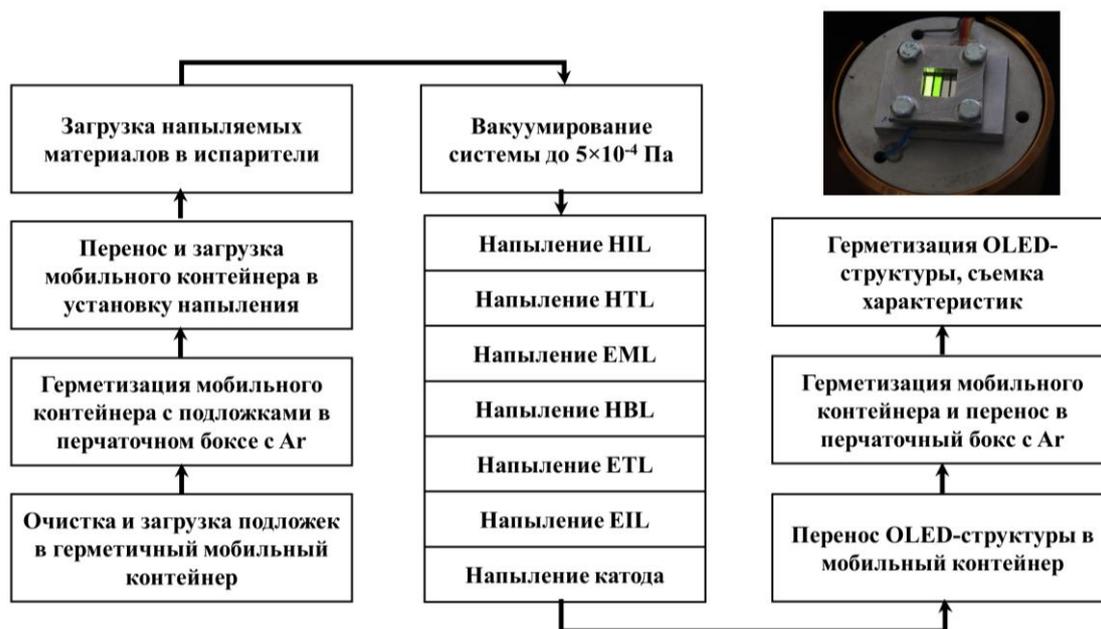


Рис. 2.1. Принципиальная схема процесса формирования многослойных OLED-структур методом VTE.

Полученные экспериментальные образцы OLED представляли собой многослойные структуры с площадью активных элементов  $0,525 \text{ см}^2$  (Рис. 2.2, Рис. 2.3, Рис. 2.4).

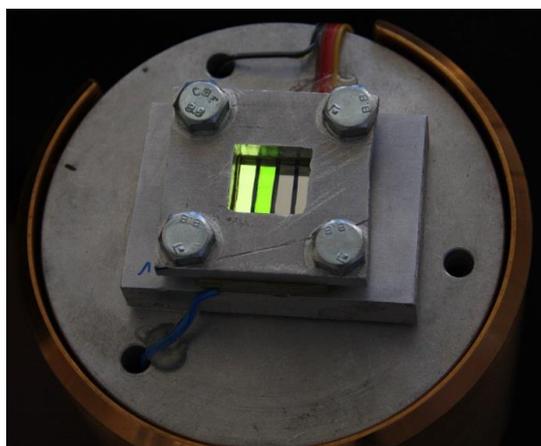


Рис. 2.2. Фотография тестовой OLED-структуры.

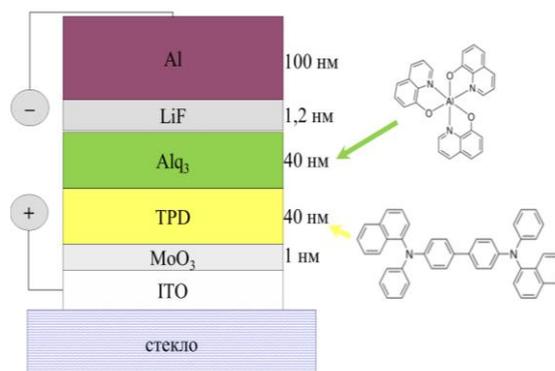


Рис. 2.3. Топология OLED-структуры.

Нанесение слоев осуществляли из независимых испарителей. Испарители для LiF и  $\text{MoO}_3$  представляли собой танталовую и молибденовую лодочки, со-

ответственно, в углубление которых помещали испаряемое вещество. Органические слои напыляли из испарителей, на основе коаксиально расположенных цилиндров из кварцевого стекла, между которыми была намотана резистивно нагреваемая вольфрамовая спираль. Для предотвращения распыления веществ по объему рабочей камеры испарители были оснащены специальными экранами.

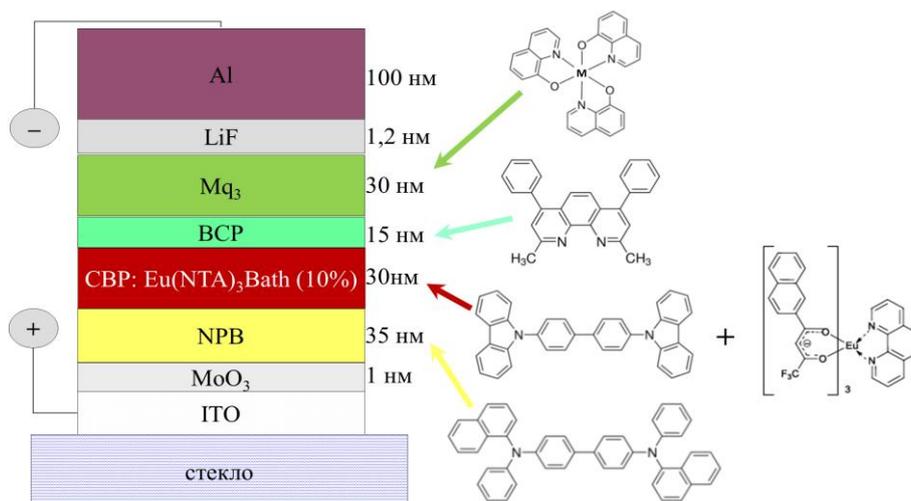
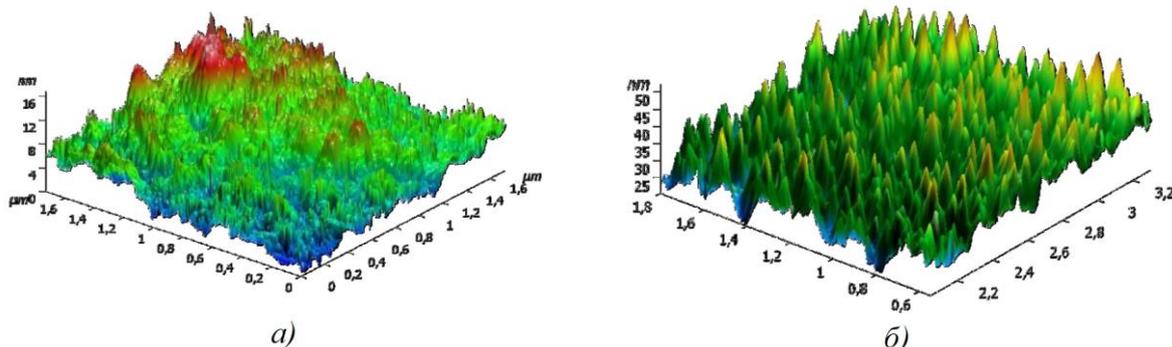


Рис. 2.4. Топология многослойной OLED-структуры.

Скорость напыления органических материалов (0,05 – 0,01 нм/с) подбирали из условий обеспечения минимальной шероховатости и формирования упорядоченной кристаллической структуры [66].



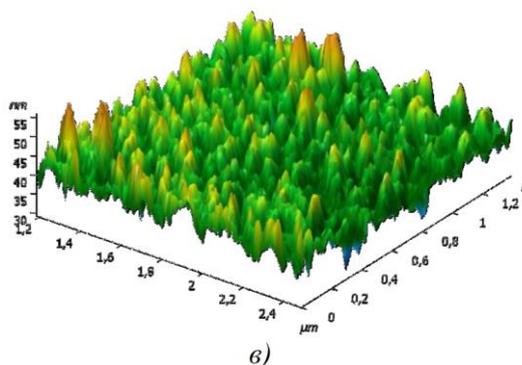


Рис. 2.5. Поверхность слоев  $\text{Alq}_3$  в зависимости от скорости напыления: 1,5 (а) 0,3 (б) и 0,055 (в) нм/с [66].

Управление нагревом проводили с помощью тиристорного регулятора с компьютерным управлением. Контроль над температурой осуществляли с помощью трехканального терморегулятора Термодат-13К2 (Россия). Позиционирование подложек над соответствующими испарителями осуществляли посредством шагового двигателя. Толщину напыляемых слоев контролировали датчиком толщины на основе кварцевых микровесов.

Все процедуры перемещения подложек от помывки до вакуумной установки и далее в бокс с инертной атмосферой, в которой проводили измерения электролюминесцентных характеристик готовых OLED-структур, осуществляли с помощью специального мобильного контейнера [66].

## 2.7 Измерение светоизлучающих характеристик OLED-структур

Тестирование характеристик OLED-структур в рабочем режиме осуществляли с помощью фотометра-колориметра LumiCAM 1300 (Instrument Systems Optische Messtechnik, GmbH, Германия), который предназначен для измерения яркости и координат цветности светоизлучающих изделий. Питание структур осуществляли с помощью стабилизированного источника питания GPD-73303D (Good Will Instrument Co., Тайвань). Вольт-амперные характеристики измеряли с помощью универсального цифрового вольтметра GDM-78261 (Good Will Instrument Co., Тайвань). Постоянное напряжение, подаваемое на OLED-структуры, варьировали в интервале от 0 до 17 – 25 В (до пробоя структур). Точность формирования напряжения составляла 0,005 В.

При проведении светотехнических характеристик OLED-структур были

выбраны режимы настройки LumiCAM 1300, рекомендованные производителем для анализа соответствия анализируемых характеристик стандарту ISO/TR 9241-309:2008 (Рис. 2.6).

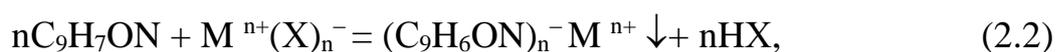
Camera:	LumiCam 14813313		
Lens:	Sigma 105mm	Iris: 2.8	Distance: 0.5 m
Median alg.:	median2x2	Spike alg.:	spike9
Exposures:	auto exposure; 1 x (Y=(0.1035) [sec])		
Image name:	LumiCam 1300: pic #3976		
Program version:	4.4		
DC date:	01.10.2013	DC time:	12:38:21
Calib file name:	LumiCam 14813313 Sigma 105mm Calibration.cal		
Calib file path:	C:/Program Files (x86)/Instrument Systems/LumiCam 4.4/LumiCam 14813313/Sigma 105mm		
Calib date:	05.07.2013	Calib time:	11:34:16

Рис. 2.6. Режимы настройки фотометра-калориметра LumiCAM 1300 при измерении светотехнических характеристик OLED структур.

Спектры электролюминесценции OLED-структур измеряли с помощью спектрофотометра QE65000 (Ocean Optics Inc, США) в диапазоне длин волн 300 – 800 нм со временем интегрирования 30 мс (см. раздел 2.5.1).

## 2.8 Методика получения высокочистых координационных соединений 8-оксихинолина с металлами *s*- и *p*-элементов

Синтез координационных соединений 8-оксихинолина с *s*- и *p*-элементами проводили по общей схеме, описанной в [66], по базовой реакции (2.2).



где  $\text{M}^{n+} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Al}, \text{Ga}$ ;  $\text{X} = \text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$ ,  $n$  – степень окисления соответствующего элемента.

В тефлоновый стакан емкостью 100 мл засыпали навеску сублимационно очищенного 8-оксихинолина и приливали 50,0 мл изопропанола. При непрерывном перемешивании получали прозрачный раствор 8-оксихинолина ( $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON} = 8\text{-Hq}$ ) в изопропаноле. К раствору добавляли навеску  $\text{M}^{n+}(\text{X})_n^-$ . В случае  $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}$  это были соответствующие гидроксиды щелочных металлов; в случае других металлов – нитраты или хлориды. В реакционный стакан с образовавшейся смесью по каплям приливали раствор аммиака до установле-

ния  $pH = 10$ . Для протекания химической реакции 8-оксихинолина с гидроксидами этого не требовалось, так как исходный реагент сам являлся сильным основанием и гарантировал щелочную среду раствора (Таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Условия синтеза координационных соединений 8-оксихинолина с металлами *s*- и *p*-элементов

Синтезируемый препарат	$m(8\text{-Hq}), \text{ г}$	$\text{Me}^{n+}\text{X}_n$	$m(\text{Me}^{n+}\text{X}_n), \text{ г}$	$V(\text{H}_2\text{O}), \text{ мл}$	$V(\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}), \text{ мл}$
Alq <sub>3</sub>	3,791	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ×9H <sub>2</sub> O	3,268	—	6
Gaq <sub>3</sub>	3,466	Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ×8H <sub>2</sub> O	3,187	—	3
Liq	3,841	LiOH	0,636	30	—
Naq	3,473	NaOH	0,958	10	—
Kq*	3,169	KOH	1,224	—	—
Rbq*	2,533	RbOH×H <sub>2</sub> O	2,096	—	—
Csq*	2,094	CsOH×H <sub>2</sub> O	2,426	—	—
Caq <sub>2</sub>	3,537	CaCl <sub>2</sub>	1,354	10	3
Srq <sub>2</sub>	3,085	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,255	10	2
Baq <sub>2</sub>	2,729	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,456	50	0,5

\* Препараты Kq, Rbq, Csq отфильтровывали немедленно после выпадения осадка.

В процессе комплексообразования получали устойчивый осадок желтого или белого цветов. Длительность синтеза – 1 час. Полученный осадок отфильтровывали и промывали двумя порциями *n*-гексана по 50 мл. Выделенный осадок высушивали в течение 6 часов в реакторе из кварцевого стекла при температуре 323 К и остаточном давлении  $1 \times 10^{-2}$  Па.

Далее полученный продукт «мокрого» синтеза ((C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>ON)<sub>n</sub> M = Mq<sub>n</sub>) очищали от примесей методом ВСО при динамической откачке в реакторе из кварцевого стекла в специально изготовленной сборке из изостатического графита (Рис. 2.7) на двух установках с различными степенями высоковакуумной откачки рабочего объема: магниторазрядной (Ti) ( $P < 10^{-5}$  Па) и диффузионной ( $P < 10^{-4}$  Па).

Температуру на препарате поднимали ступенчато с выдержкой при каждой

установившейся температуре 1 час до образования первых кристаллов на внутренних стенках графитового приемника (Рис. 2.8). Процесс сублимации начинался при температуре, при которой давление насыщенного пара металлокомплекса начинало превышать давление остаточных газов в реакторе (Таблица 2.4). После этого нагрев прекращали и проводили процесс сублимации МКС.

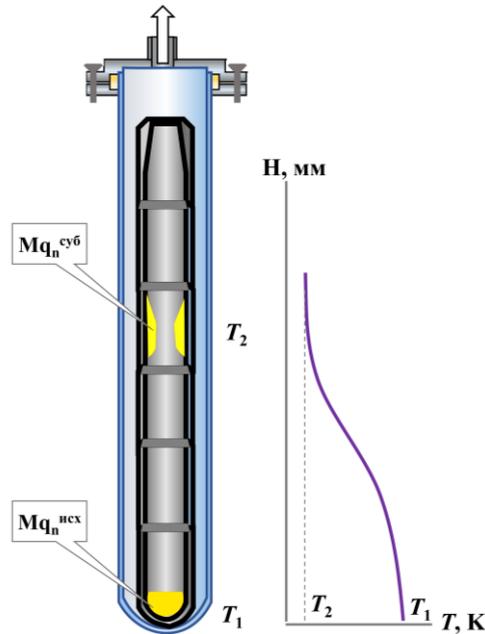


Рис. 2.7. Схема реактора для сублимационной очистки в условиях динамического вакуума.

Таблица 2.4 – Температурные режимы для сублимации

Очищаемый препарат	$T_{\text{суб}}(\text{Me}^{n+}q_n)$ , К
Alq <sub>3</sub>	543
Gaq <sub>3</sub>	558
Liq	570

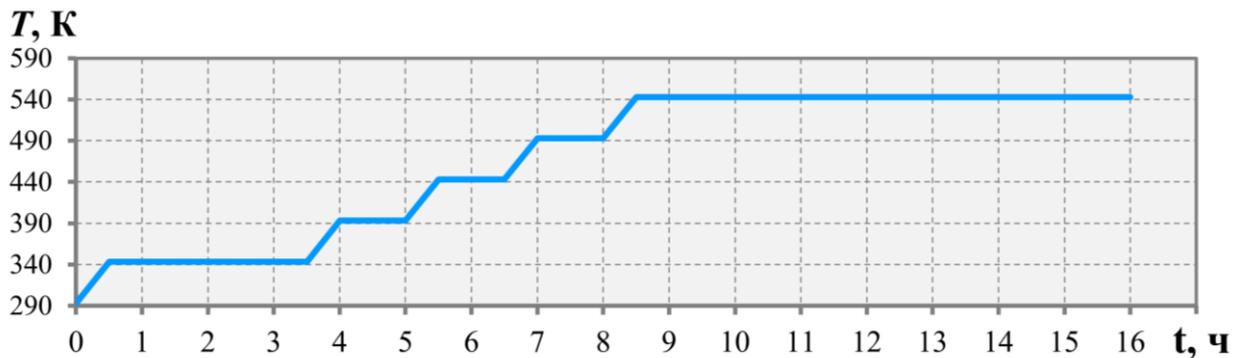


Рис. 2.8. Режим нагрева реактора для сублимационной очистки Alq<sub>3</sub> в условиях динамического вакуума.

Осажденный на стенках препарат представлял собой крупнозернистые пленки желтого или молочного-белого цвета. Для предотвращения поверхностного окисления сублимированный препарат непосредственно после сбора загружали в ампулы и хранили под вакуумом для проведения дальнейших исследований.

## **2.9 Исследование давления насыщенного пара 8-оксихинолина<sup>8</sup>**

Одним из наиболее надежных методов, непосредственно измеряющих давление в системе, является статический метод с мембранным нуль-манометром. Метод позволяет измерять давления паров в интервале от 13,3 до  $10^5$  Па или даже выше при условии работы с металлической вакуумной системой [32].

Измерение давления насыщенного пара 8-оксихинолина в данной работе проводили с помощью нуль-манометра (Рис. 2.9), изготовленного из «молибденового» стекла, и имеющего чувствительную серповидную мембрану, которая позволяла детектировать изменения давления на уровне 13 – 27 Па в диапазоне от 20 до  $10^5$  Па.

В реакционный сосуд (Рис. 2.9) объемом 6,95 мл загружали 63 мг очищенного вакуумной сублимацией 8-оксихинолина. Рабочий объем нуль-манометра с веществом откачивали до давления остаточных газов 13,3 Па, после чего систему герметично запаивали. Для измерения давления насыщенного пара 8-оксихинолина, развивающегося в реакционном сосуде, использовали компенсационное устройство, состоящего из системы кранов для компенсации давления и измерительного U-образного ртутного манометра МЧР-3 с точностью определения давления  $\pm 13$  Па. Измерения давления проводили в интервале от 660 до 28000 Па. Нагрев осуществляли погружением реакционного сосуда в легкоплавкий сплав Вуда ( $T_{пл} = 341,5$  К).

---

<sup>8</sup> Автор выражает благодарность старшему преподавателю Российского химико-технологического университета, Смирнову С. П. за предоставление установки и помощь в проведении измерений.

Для фиксации нулевого положения стрелки мембранного манометра (Рис. 2.9) (1) к трубке компенсационного объема (2) на внешней и обратной стороне стеклянной трубки были нанесены вертикальные риски так, чтобы они составляли со стрелкой мембраны единую прямую линию. Отклонение положения мембраны от равновесного положения фиксировали с помощью катетометра КМ-8. Изменяя давление инертного газа в компенсационном пространстве до достижения стрелки мембраны равновесного положения, оценивали давление в рабочем пространстве нуль-манометра.

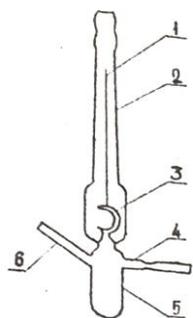


Рис. 2.9. Нуль-манометр с серповидной мембраной. 1 – стрелка; 2 – трубка компенсационного пространства; 3 – серповидная мембрана; 4 – трубка с перетяжкой; 5 – реакционный сосуд; 6 – трубка для ввода навески.

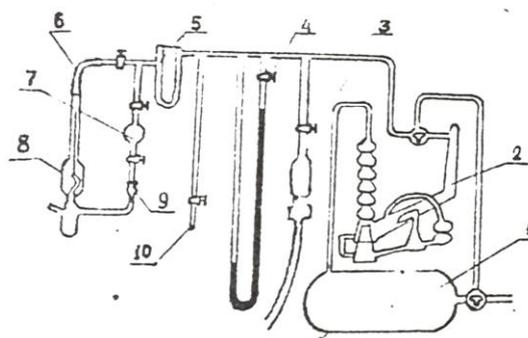


Рис. 2.10. Схема вакуумной установки: 1 – ресиверный баллон; 2 – диффузионный насос; 3 – лампа термопарного вакуума; 4 – ртутный манометр; 5 – азотная ловушка; 6 – верхний отвод установки; 7 – калиброванный объем для градуировки рабочего объема нуль-манометра; 8 – мембранный нуль-манометр; 9 – нижний отвод установки; 10 – трубка для напуска воздуха.

## 2.10 Методика построения диаграмм $p_{8-Nq}-T$

Построение  $p_{8-Nq}-T$  диаграмм исследуемых  $Mq_3$  было проведено в результате анализа изменений спектрально-люминесцентных характеристик при отжиге препаратов  $Mq_3$  в контролируемой парогазовой атмосфере.

Изучение моно- и бивариантных равновесий проводили с использованием метода двух температур [15]. При этом  $Mq_3$  рассматривали как квазибинарное соединение, состоящее из двух квазикомпонентов – координационного иона  $M^{3+}$  и 8-оксихинолят-иона ( $8-q^-$ ). Во время нагрева системы в градиенте температуры 8-Nq испарялся из загруженной исходной смеси и конденсировал на

«холодном» конце системы, где поддерживалась самая низкая температура. Эта температура ( $T_{8-Hq}$ ) определяла  $p_{8-Hq}$  во всей системе.

Несмотря на то, что температура на конце системы ( $T_{Mq_3}$ ), где находился препарат  $Mq_3$ , была самой высокой, давление пара молекул  $Mq_3$  было на несколько порядков ниже давления 8-оксихинолина, что обеспечивало подавление массопереноса  $Mq_3$  в холодную часть системы.

### 2.10.1 Разработка методики измерения спектрально-люминесцентных характеристик $Mq_3$ в условиях контролируемой температуры и парогазовой атмосферы<sup>9</sup>

В ходе выполнения диссертационной работы, была разработана новая методика исследования моновариантных равновесий в системах на основе МКС, основанная на одновременной высокотемпературной съемке спектров фотолюминесценции и спектров отражения высокочистых металлокомплексов при контролируемом парциальном давлении пара лигандообразующего компонента 8-оксихинолина ( $p_{8-Hq}$ ). Принципиальная схема приведена на Рис. 2.11.

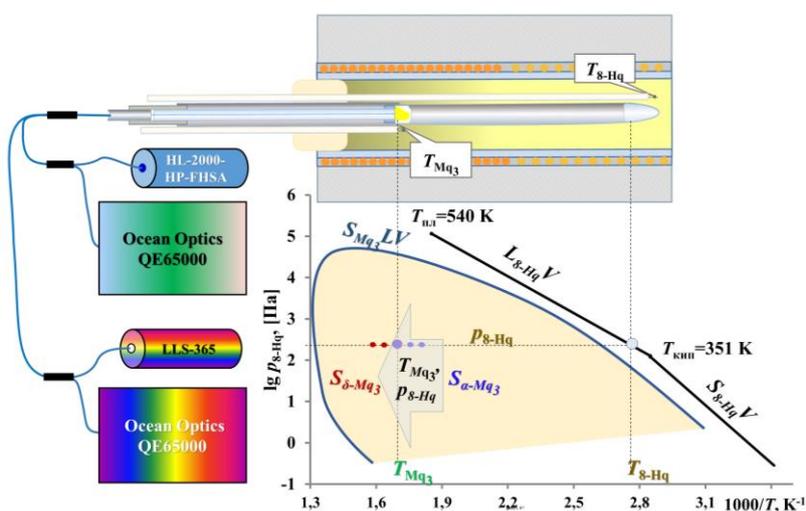


Рис. 2.11. Принципиальная схема методики анализа  $p_{8-Hq}-T$  диаграмм с помощью измерения спектрально-люминесцентных характеристик  $Mq_3$  в условиях контролируемой температуры и паро-газовой атмосферы.

<sup>9</sup> Avetissov I. Ch, Akkuzina A. A., Kozlova N. N., Avetisov R. I. To the homogeneity range of tris-(8-hydroxyquinoline) gallium // CrystEngComm. 2018. V. 20. No. 7. P. 930-936.

Блок-схема методики определения точки моновариантного равновесия на  $p_i$ - $T$  диаграмме  $Mq_3$  приведена на Рис. 2.12. На первой стадии к трубке из кварцевого стекла с внутренним диаметром 6 мм и длиной 220 мм соосно встык припаивали стержень из кварцевого стекла диаметром 3 мм и длиной 130 мм с отполированными с двух сторон торцами. Далее спаянную ампулу промывали последовательно смесью воды с ПАВ, механически удаляя при этом органические загрязнения; водопроводной водой, смывая ПАВ; кипящей азотной кислотой (ХЧ), избавляясь от неорганических загрязнений, и многократно бидистиллированной водой. После помывки ампулу откачивали до давления остаточных газов  $\sim 0,67$  Па и при динамической откачке прогревали и проводили полирующий отжиг кислородно-пропановой горелкой. Для предотвращения диффузии кислорода через стенки ампулы при синтезе и окисления препаратов внутреннюю поверхность ампулы графитизировали пиролизом ацетона.

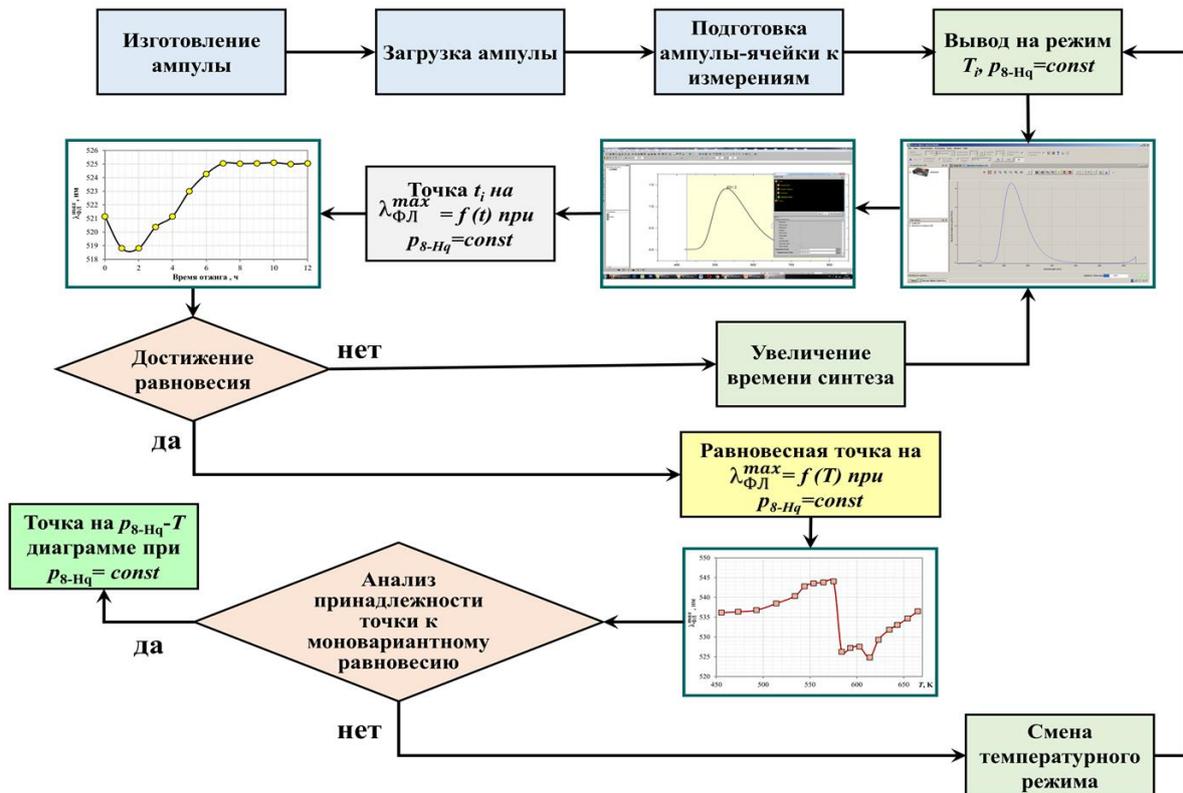


Рис. 2.12. Блок-схема методики определения точки моновариантного равновесия на  $p_i$ - $T$  диаграмме  $Mq_3$ .

Воспроизводимость результатов спектральных измерений на одной и той

же ампуле с одним препаратом была не хуже 5 отн. %.

На второй стадии осуществляли загрузку ампулы. Загрузку порошкообразных препаратов  $Mq_3$  (10 – 15 мг) и 8-Нq (50 – 100 мг) в ампулу осуществляли с помощью воронки из кварцевого стекла, носик которой достигал дна ампулы. Порошковый препарат заполнял носик воронки и касался дна. Воронку медленно приподнимали, так чтобы порошок не подбрасывало вверх. После загрузки препарата воронку аккуратно вынимали, не допуская касания носика стенок ампулы.

Далее внутрь ампулы помещали стержень из кварцевого стекла длиной 160 мм. Эта процедура позволила уменьшить свободный объем внутри ампулы, позволяя загружать меньшее количество 8-оксихинолина для образования насыщенного пара. После этого ампулу вакуумировали до давления остаточных газов  $\sim 10^{-3}$  Па, герметично запаивали. Конечная длина опаянной ампулы-ячейки составила 180 мм.

Ампулу-ячейку помещали в двузонную печь сопротивления с контролируемым профилем печи. При этом препарат  $Mq_3$  располагался в «горячей» зоне в интервале температур от комнатной до максимальной температуры плавления препарата, а 8-Нq находился в «холодной» зоне, температура которой определяла парциальное давление пара 8-оксихинолина.

Свободный конец ампулы-ячейки, заканчивающийся полированной торцевой поверхностью стержня, располагался вне печи и являлся выходным оптическим окном. К нему коммутировали волоконно-оптический зонд спектрометра Ocean Optics QE65000, по которому осуществляли возбуждение и измерение фотолюминесценции препаратов  $Mq_3$ . Также путем расщепления светового потока осуществлялось измерение спектров отражения. Методика позволила проводить съемку спектров ФЛ и спектров отражения без извлечения препарата из ампулы и его «закалки».

После выхода на заданный режим, при котором контролировали как тем-

пературу  $Mq_3$ , так и температуру 8-оксихинолина, проводили спектральные измерения. Каждый спектр ФЛ обрабатывали в программе Origin Pro 8.0 (см. раздел 2.5.1), и в результате обработки получали  $\lambda_{ФЛ}^{max}$ , FWHM, интенсивность ФЛ, площадь пика ФЛ.

О достижении равновесного состояния в системе судили по неизменности характеристик спектров ФЛ при увеличении длительности отжига.

Была получена общая закономерность изменения максимума длины волны ФЛ от времени отжига ( $\tau$ ), характерная для всех температур в интервале 300 – 670 К, при которых выдерживался препарат. Так при времени отжига 3 – 5 часов происходил резкий провал на кривой зависимости  $\lambda_{ФЛ}^{max} = f(\tau)$ , далее значения увеличивались, а спустя 7 – 8 часов величина  $\lambda_{ФЛ}^{max}$  стабилизировалась и оставалась неизменной вплоть до  $\tau = 72$  часа (Рис. 2.13).

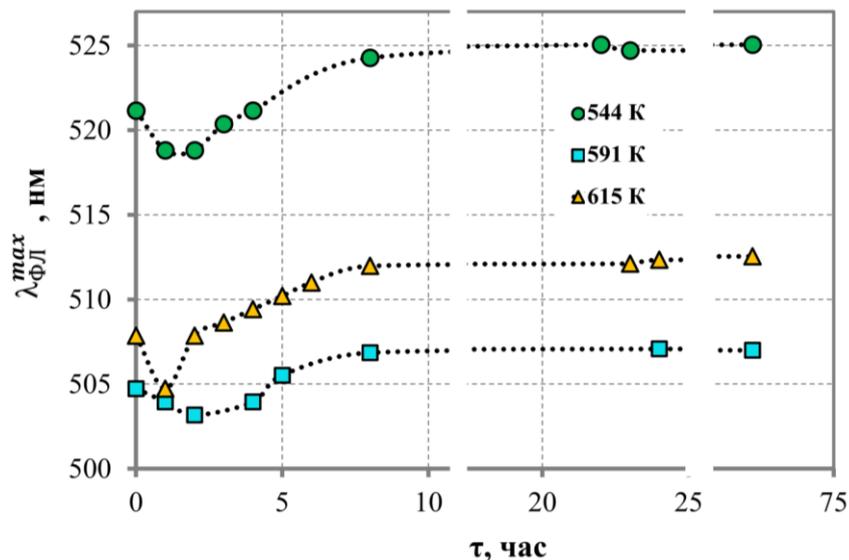


Рис. 2.13. Зависимость максимума длины волны ФЛ от времени отжига порошковых препаратов  $Alq_3$  при различных температурах при фиксированном  $p_{8-Нq}$ .

Таким образом, получали единичную точку на зависимости  $\lambda_{ФЛ}^{max} = f(T)$  при фиксированном  $p_{8-Нq}$ . (Рис. 2.14). Повышая температуру на препарате  $Mq_3$ , переходили к получению новой равновесной точки.

Параллельно проводили анализ спектра отражения, оценивая относительное изменение интенсивности отражения на длине волны 500 нм (на блок схеме не указано).

### 2.10.2 Методика построения диаграмм $p_{8\text{-Нq}}-T$ на основе измерений спектрально-люминесцентных характеристик $Mq_3$

По разработанной методике определяли два типа моновариантных равновесий. Первый из них касался полиморфных превращений  $S_{i-Mq_3}S_{j-Mq_3}V$ , где  $S_{i-Mq_3}$  - твердая фаза  $i$ -полиморфной модификации  $Mq_3$ , а  $S_{j-Mq_3}$  - твердая фаза  $j$ -полиморфной модификации  $Mq_3$ . Равновесие  $S_{i-Mq_3}S_{j-Mq_3}V$  фиксировали по изменению максимума полосы ФЛ ( $\Delta\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$ ) и полной ширины на уровне полувысоты спектрального пика ФЛ (FWHM) (Рис. 2.14).

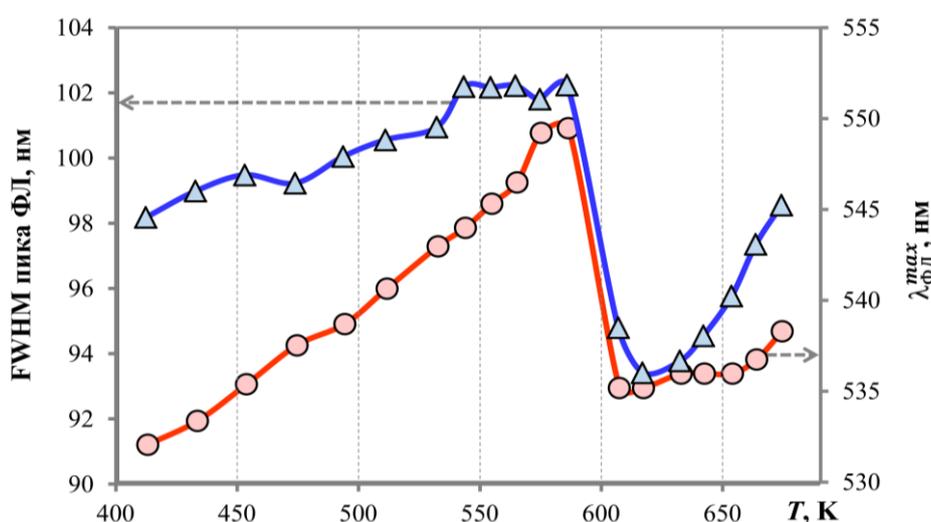


Рис. 2.14. Зависимость  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$  и FWHM препаратов  $Alq_3$ , от температуры отжига при фиксированном  $p_{8\text{-Нq}}$ .

Второй тип моновариантного равновесия был связан с плавлением той или иной фазы полиморфной модификации –  $S_{i-Mq_3}LV$ . При этом мы фиксировали образование первой капли жидкости в условиях равновесия  $S_{i-Mq_3}LV$  как при повышении  $p_{8\text{-Нq}}$  и  $T = const$ , так и при повышении температуры при  $p_{8\text{-Нq}} = const$ . При проведении эксперимента по линейному повышению температуры с конечной скоростью начало анализируемого равновесия  $S_{i-Mq_3}LV$  соответствовало появлению первой капли и характеризовало температуру солидуса, а конец анализируемого равновесия  $S_{i-Mq_3}LV$  соответствовал исчезновению последнего кристалла  $Mq_3$  и определял температуру ликвидуса для квазибинарной системы химического соединения  $Mq_3$  и 8-Нq.

Резкие изменения в спектрах ФЛ и отражения (Рис. 2.15) были связаны с изменением состояния системы за счет перехода от бивариантного к моновариантному равновесию. Появление первых капель жидкости в гетерофазной смеси определяли по резкому излому, наблюдаемого при максимальных температурах на кривых зависимостях фотолюминесценции и спектрах отражения от температуры отжига  $T_{Mq3}$ .

Точность определения температуры  $S_{i-Mq3}S_{j-Mq3}V$  составила  $\pm 3$  К, точность определения температуры  $S_{i-Mq3}LV$  –  $\pm 2$  К.

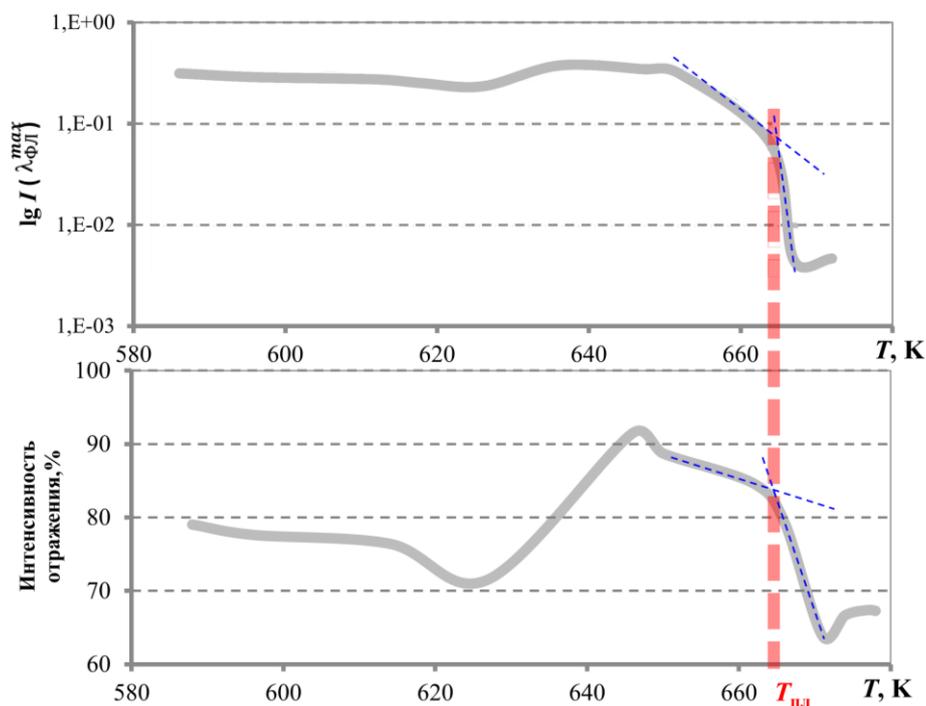


Рис. 2.15. Зависимость а) интенсивности на максимуме ФЛ и б) интенсивности отражения на  $\lambda = 500$  нм от температуры отжига при  $p_{8-нq}=1002$  Па.

### 2.10.3 Оценка оптических потерь в ампуле-ячейке

Испытание ампулы-ячейки на предмет оптических потерь на кварцевом стержне-волноводе осуществляли на неорганическом люминофоре ZnS:Sn. Тестирование проводили посредством сравнения спектров ФЛ, измеренных при комнатной температуре с порошкового люминофора через стержень-волновод из кварцевого стекла, и непосредственно с открытой поверхности порошкового люминофора ZnS:Sn, размещенного в плоской кювете.

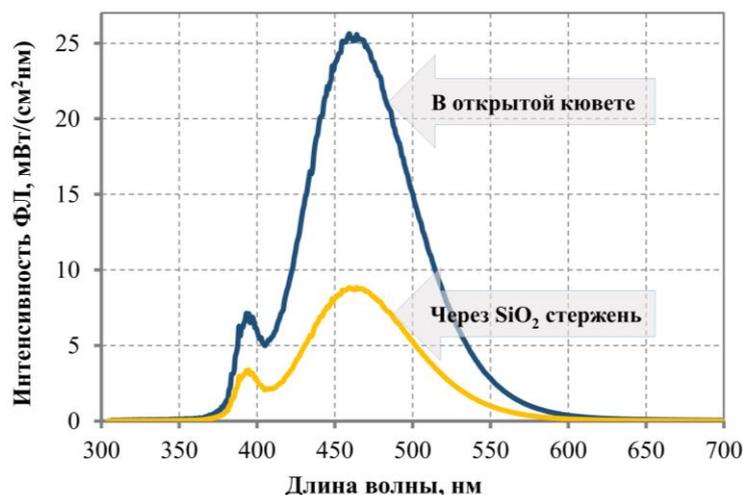


Рис. 2.16. Спектры ФЛ люминофора ZnS:Sn, измеренные через стержень-волновод из кварцевого стекла и в открытой кювете непосредственно с поверхности порошкового препарата при  $T_{ком}$ .

Сопоставление полученных результатов показало, что кварцевый стержень-волновод ослабляет интенсивность ФЛ примерно в 4 раза (Рис. 2.16). При этом такие характеристики как максимум длины волны ( $\lambda_{ФЛ}^{max}$ ) и полная ширина на уровне полувысоты спектрального пика (FWHM) оставались неизменными в пределах инструментальной погрешности (Таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Фотолюминесцентные характеристики тестируемой ячейки с порошковым люминофором ZnS:Sn

Условия съемки	$I_{ФЛ}^{max}$ , мкВт/(см <sup>2</sup> ·нм)	$\lambda_{ФЛ}^{max}$ , нм	FWHM, нм
В открытой кювете	24	$461,4 \pm 0,4$	$79,0 \pm 0,4$
Через SiO <sub>2</sub> стержень	6	$461,6 \pm 0,4$	$79,2 \pm 0,4$
Среднее значение	15	$461,5 \pm 0,4$	$79,1 \pm 0,4$

## 2.11 Синтез порошков и кристаллов Mq<sub>3</sub> (M = Al, Ga) в пределах области существования $\alpha$ -полиморфной модификации

Кристаллы и порошковые препараты  $\alpha$ -Mq<sub>3</sub> были получены в условиях бивариантного равновесия  $S_{\alpha-Mq_3}V$ , как в вакуумированных ( $10^{-3}$  Па), так и заполненных высокочистым аргоном ( $10^2 - 10^3$  Па) (в случае роста кристаллов Alq<sub>3</sub>) ампулах из кварцевого стекла. Процесс нагрева проводили в двухзонной гради-

ентной печи. При этом 8-Нq располагался в «холодной», относительно температуры  $\alpha$ -Mq<sub>3</sub> зоне. Температура на конце ампулы, где находился 8-Нq, определяла парциальное давление пара 8-оксихинолина. Синтез проводили при фиксированной температуре и фиксированном  $p_{8\text{-Нq}}$ , в пределах области существования полиморфной модификации  $\alpha$ -Mq<sub>3</sub> (Рис. 2.17). «Заморозку» высокотемпературного равновесия осуществляли посредством быстрой заделки ампулы с препаратом от температуры отжига в воду со льдом.

Температуры синтеза были выбраны таким образом, чтобы Mq<sub>3</sub> в парах не диссоциировал, а 8-Нq в парах не разлагался.

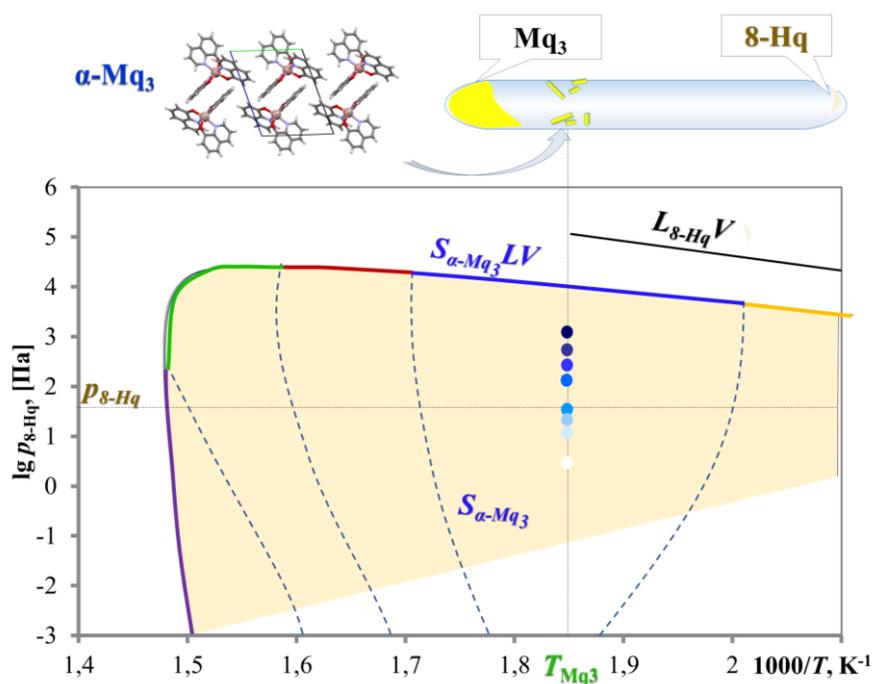


Рис. 2.17. Высокотемпературный синтез в пределах области существования  $\alpha$ -Mq<sub>3</sub>.

## 2.12 Методика измерения скорости растворения препаратов $\alpha$ -Mq<sub>3</sub> (M = Al, Ga), синтезированных при фиксированной температуре и различных давлениях 8-оксихинолина

Растворение кристаллических препаратов  $\alpha$ -Mq<sub>3</sub>, синтезированных при фиксированной температуре  $T_{Mq3}$  и различных  $p_{8\text{-Нq}}$  осуществляли в хлороформе CHCl<sub>3</sub> в специальных стеклянных ячейках, изготовленных в виде двух цилиндрических углублений в предметном стекле (Рис. 2.18). Диаметр каждой ячейки составлял 2 мм при глубине 2 мм. Ячейки изготавливали таким образом, чтобы

они полностью попадали в поле зрения микроскопа при увеличении 96 крат.

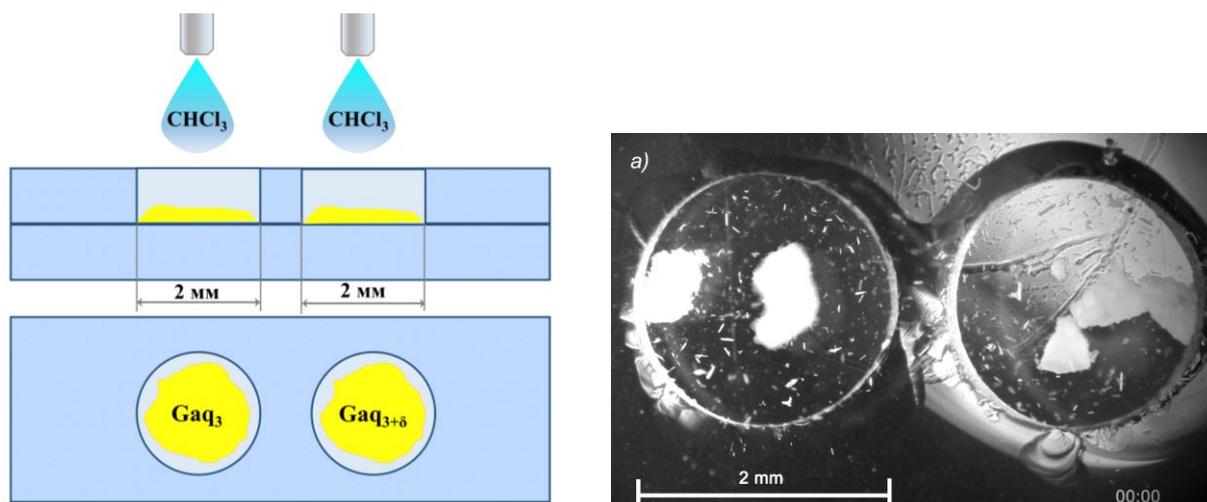


Рис. 2.18 Схема и микрофотография ячеек, заполненных образцами и хлороформом.

Исследование процесса растворения проводили в следующей последовательности. Каплю  $CHCl_3$  наносили на стеклянную пластину, перемещали с помощью покровного стекла в сами ячейки, одновременно заполняя одну и вторую. Далее покровным стеклом толщиной 0,2 мм полностью закрывали обе ячейки с исследуемым препаратом и раствором, снижая скорость испарения хлороформа до минимальных значений. Тестирование показало, что в такой системе жидкий хлороформ может сохраняться в ячейках более 24 часов.

Процесс растворения наблюдали с использованием микроскопа Stereo Discovery V.12 (Carl Zeiss GmbH, Германия) и фиксировали на фотокамеру Canon EOS 450D, подключенную к ПК.

В предварительных экспериментах было установлено, что количества хлороформа, заполняющего весь объем ячейки, было достаточно для полного растворения порошкового  $\alpha-GaCl_3$ , занимающего половину ячейки.

### 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 8- ОКСИХИНОЛИНА И МЕТАЛЛОВ *s*-ЭЛЕМЕНТОВ

#### 3.1 Оптимизация синтеза высокочистых координационных соединений на основе 8-оксихинолина и металлов *s*-элементов

Металлокомплексы 8-оксихинолина с *s*-элементами получали по методике, приведенной в разделе 2.8, по схеме

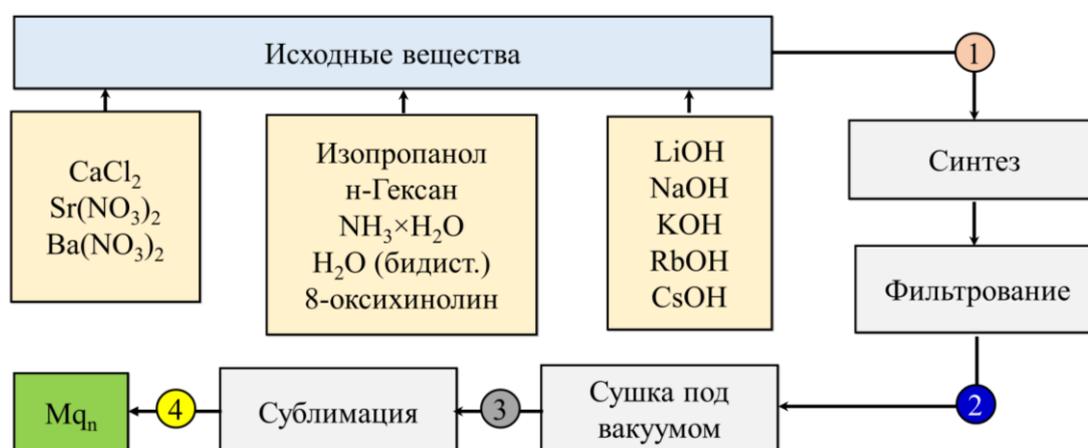


Рис. 3.1.

Рис. 3.1. Общая схема получения координационных соединений на основе 8-оксихинолина и металлов *s*-элементов.

С целью оценки влияния различных технологических факторов на примесную чистоту конечного продукта была проведена серия опытов с использованием различной лабораторной посуды (шпатели, фильтры). Был осуществлен анализ примесной чистоты методом МС-ИСП исходных, промежуточных и конечных веществ в точках отбора проб (

Рис. 3.1).

В ходе исследования было установлено, что примесная чистота существенно зависит не только от используемых реактивов, но и от инструментов, качества посуды и вспомогательных материалов. Так, замена металлического шпателя на тефлоновый позволила улучшить примесную чистоту более чем на порядок: с 2 до 3 N (Рис. 3.2).

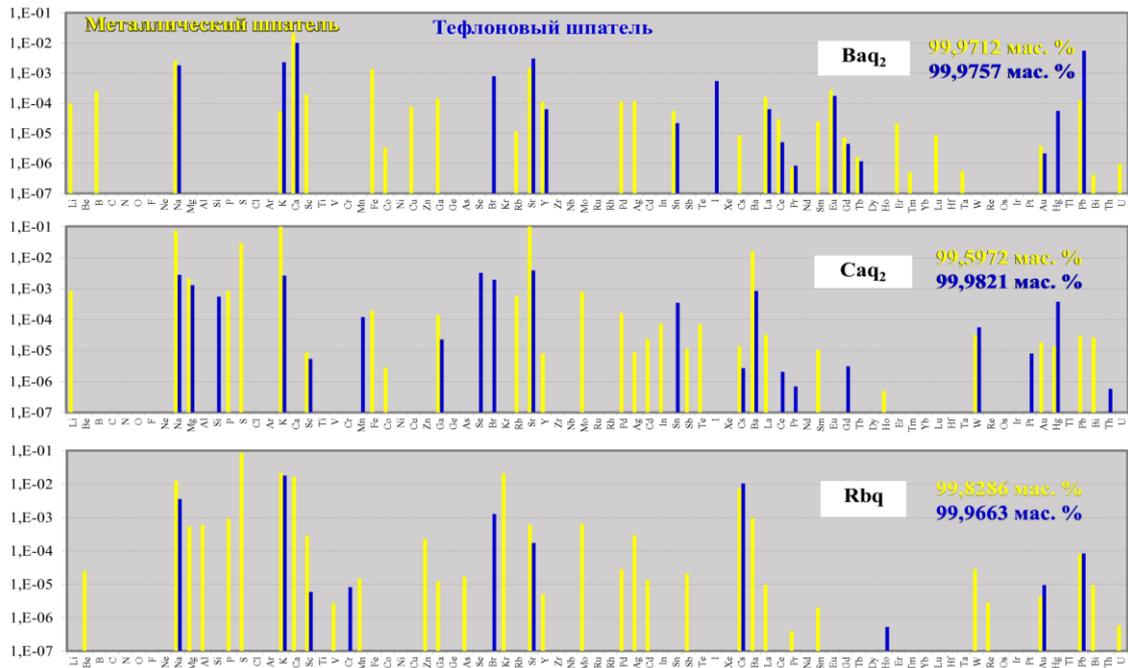


Рис. 3.2. Распределение примесей в основном веществе, мас. % в зависимости от материала шпателя.

Замена стандартных стеклянных фильтров Шотта на одноразовые стекловолоконные фильтры (Whatman (GF/B)) позволила существенно снизить концентрацию *d*-элементов (Рис. 3.3).

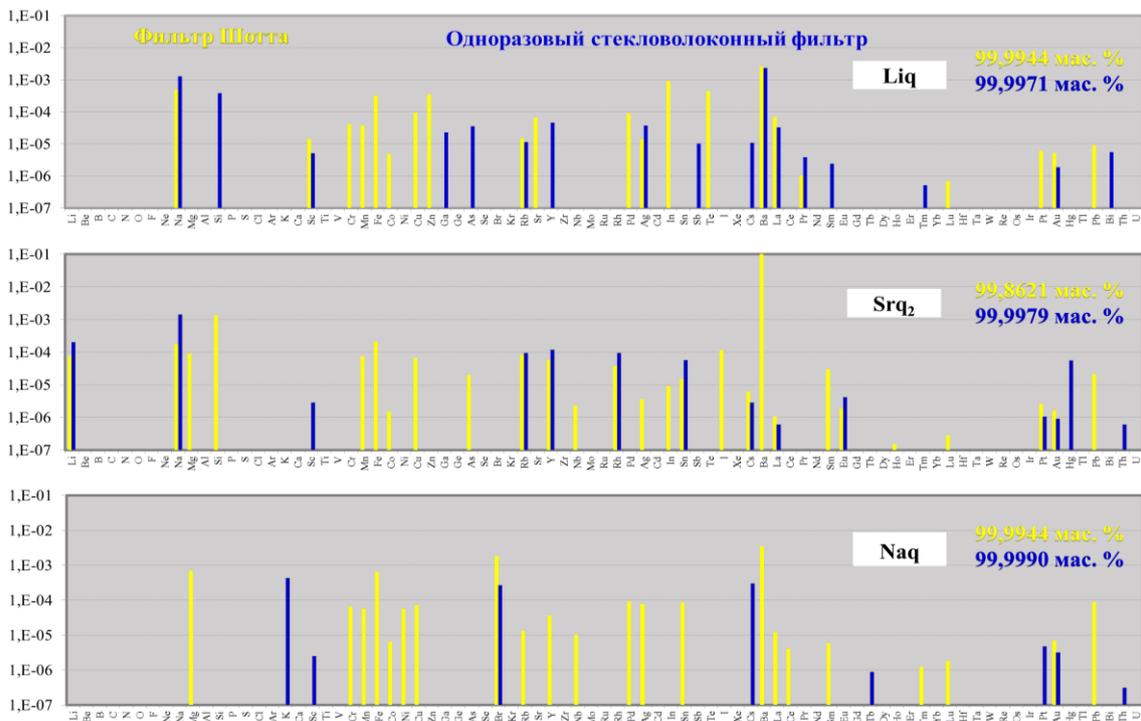
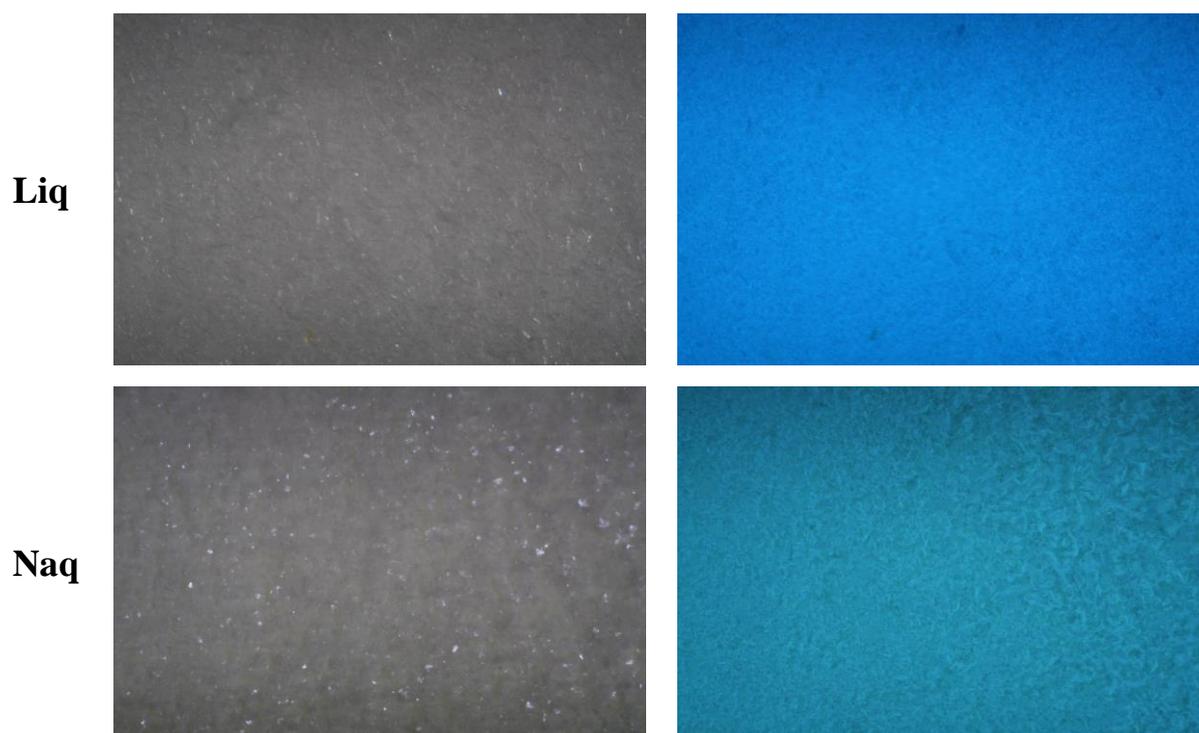


Рис. 3.3. Распределение примесей в основном веществе, мас. %, в зависимости от используемого фильтра.

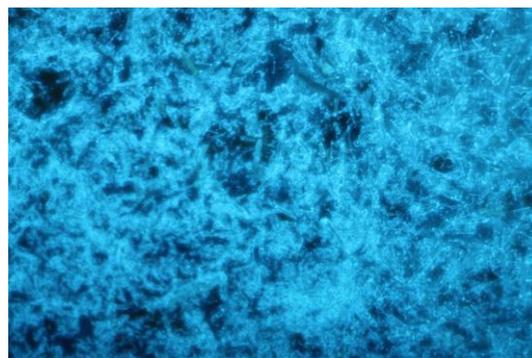
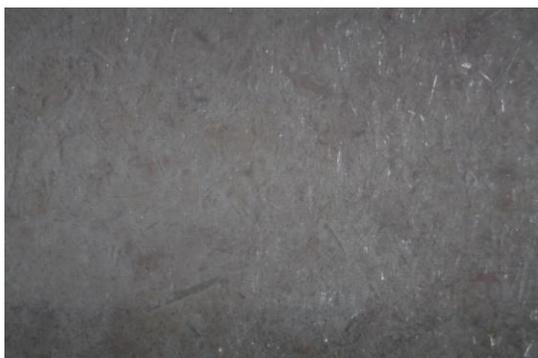
По результатам анализа установлено, что исходные гидроксиды и соли содержали значительное количество примесей легких и средних по массе атома элементов. При этом «легкие» примеси практически не наследовались синтезированными препаратами, тогда как «средние» концентрировались в целевом продукте.

### 3.2 Спектральные исследования координационных соединений на основе 8-оксихинолина и металлов *s*-элементов

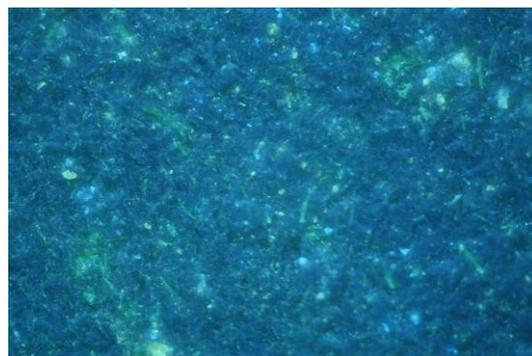
Практически все синтезированные препараты координационных соединений на основе 8-оксихинолина и металлов *s*-элементов ( $Mq$  и  $Mq_2$ ) представляли собой однородные крупнокристаллические порошки белого или светло-желтого цвета, проявляющие голубую и бирюзовую люминесценцию при возбуждении УФ-светом (Рис. 3.4, Рис. 3.5).



**Kq**



**Rbq**



**Csq**



Рис. 3.4. Микрофотографии (194х) порошковых препаратов Mq в видимом свете (левая колонка) и при возбуждении УФ-светом ( $\lambda_{\text{возб}} = 370$  нм) (правая колонка).

**Caq<sub>2</sub>**



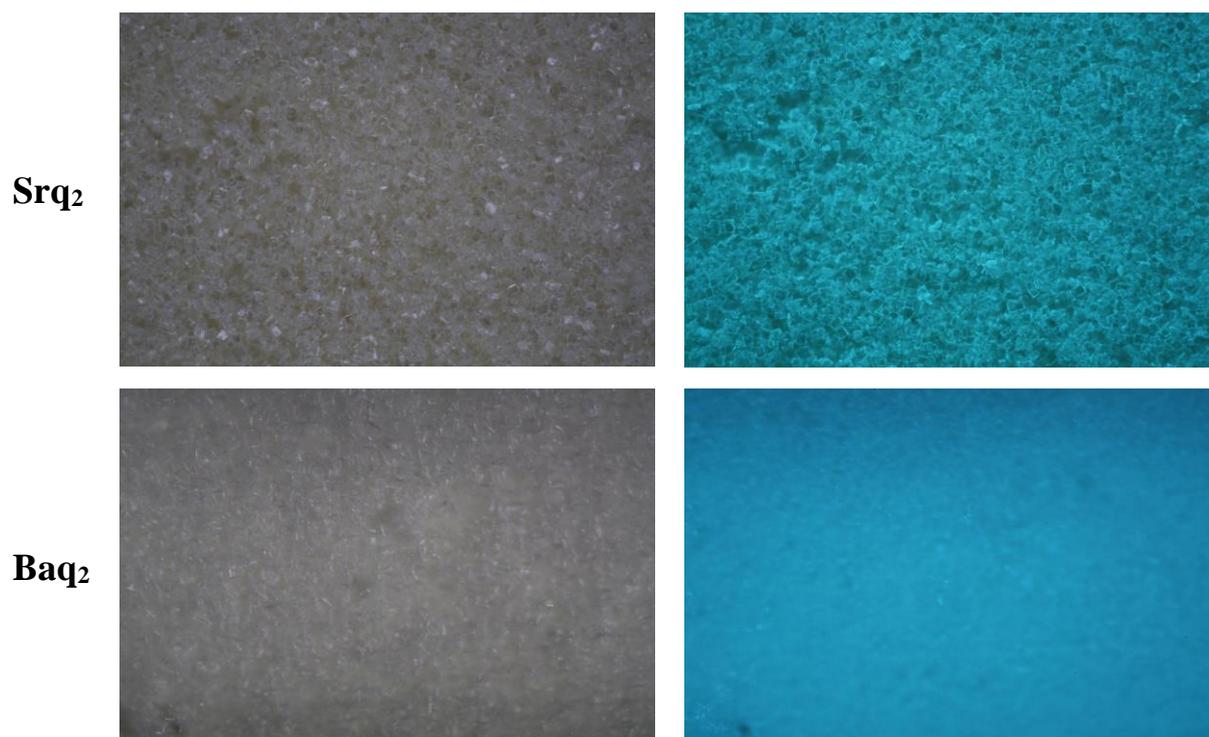


Рис. 3.5. Микрофотографии (194х) порошковых препаратов  $Mq_2$  в видимом свете (левая колонка и при возбуждении УФ-светом ( $\lambda_{\text{возб}} = 370$  нм) (правая колонка).

В ходе анализа примесной чистоты  $Mq$  методом МС-ИСП и ЛОМ было установлено, что для всех синтезированных препаратов фазовая чистота, определяемая методом ЛОМ, оказалась ниже чистоты по неорганическим примесям (Таблица 3.1). Наиболее чистым продуктом по содержанию микропримесей после «мокрого» синтеза  $Mq$  оказался 8-оксихинолят лития (Liq) (МС-ИСП – 99,9991 мас. %). Однако, фазовая чистота продукта (ЛОМ – 99,438 об. %) оказалась недостаточно высокой. Эту ситуацию удалось исправить проведением сублимационной очистки.

Таблица 3.1 – Характеристика кристаллических препаратов  $Mq$  и  $Mq_2$  после «мокрого» синтеза

$Mq_n$	$\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$ , нм	Координаты цветности (СIE)		Содержание основного вещества	
		X	Y	мас. % (МС-ИСП)	об. % (ЛОМ)
Liq	446	0,1484	0,0569	99,9991	99,438
Naq	474	0,1770	0,2842	99,9962	99,381
Kq	469	0,1660	0,2426	99,9386	99,323

Mq <sub>n</sub>	$\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$ , нм	Координаты цветности (CIE)		Содержание основного вещества	
		X	Y	мас. % (МС-ИСП)	об. % (ЛОМ)
Rbq	469	0,1767	0,2538	99,9663	98,105
Csq	509	0,2463	0,5106	99,9974	99,257
Caq <sub>2</sub>	465	0,1392	0,1071	99,9821	98,089
Srq <sub>2</sub>	459	0,1413	0,0851	99,9979	99,413
Baq <sub>2</sub>	459	0,1403	0,0907	99,9757	98,983

В процессе ВСО 8-оксихинолята лития снижалась концентрация «тяжелых» элементов и возрастала концентрация «легких» элементов. Максимальная чистота после ВСО составила 99,9983 мас. %, в то время как фазовая чистота повысилась до 99,995 об. % (Рис. 3.6).

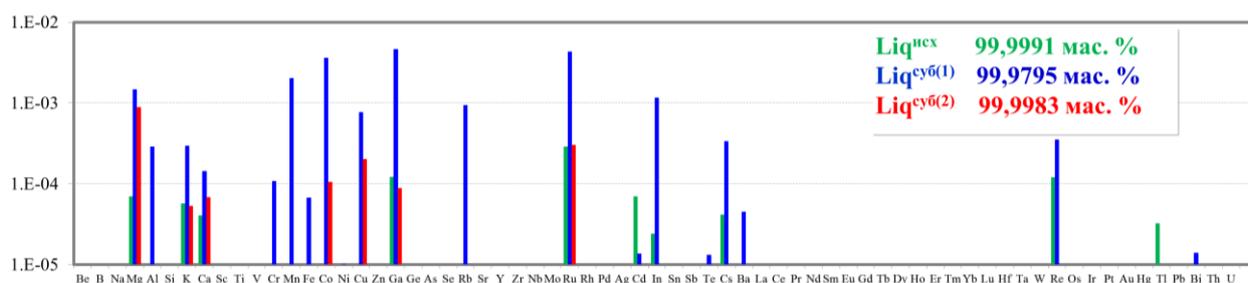


Рис. 3.6. Распределение микропримесей в различных препаратах Liq, мас. %.

Анализ спектров ФЛ показал, что в ряду: Liq → Naq → Kq → Rbq → Csq – наблюдался батохромный сдвиг спектральной полосы и уменьшение интенсивности ФЛ по мере увеличения атомного радиуса металла в координационном соединении Mq (Рис. 3.7). Наибольшим смещением  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$  в коротковолновую область и наибольшей интенсивностью ФЛ обладал препарат Liq. Общая тенденция снижения интенсивности ФЛ в ряду Liq → Naq → Kq → Rbq → Csq нарушалась только для Rbq, что можно объяснить низкой фазовой чистотой данного препарата по сравнению с остальными МКС данной группы.

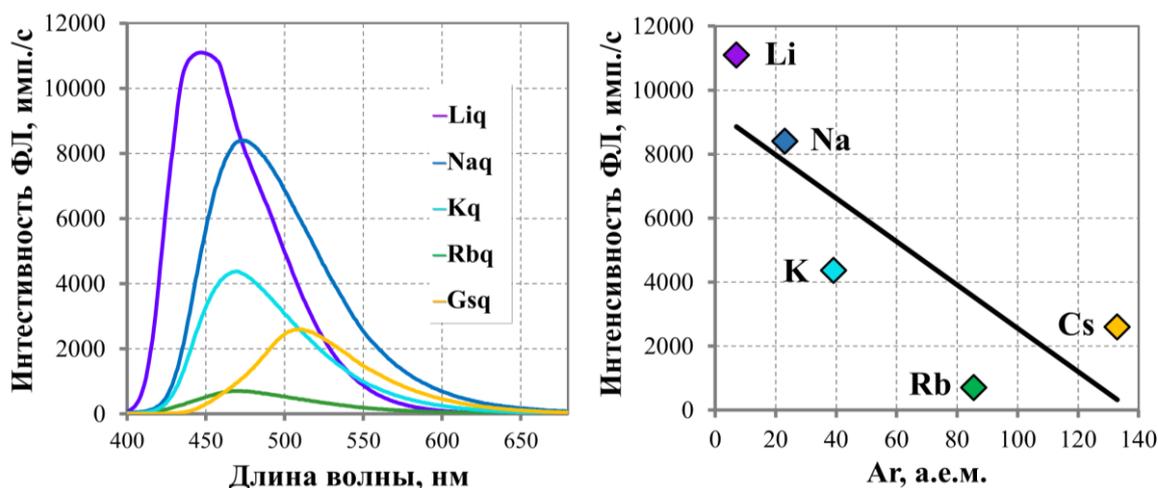


Рис. 3.7. Спектры фотолюминесценции Мq ( $\lambda_{\text{возб}} = 377 \text{ нм}$ ) и зависимость интенсивности ФЛ препаратов Мq от относительной атомной массы координационного металла.

### 3.3 Полиморфизм 8-оксихинолята лития

Высокочистый Liq был получен в результате вакуумной сублимации исходного порошкообразного образца (99,9795 мас. %), по методике, описанной в разделе 2.9.

В ходе сублимации было выделено две фракции 8-оксихинолята лития, осажденных на трубке-приемнике (Рис. 3.8): при более высокой (Liq<sup>суб(2)</sup> – 99,9983 мас. %) и более низкой (Liq<sup>суб(1)</sup> – 99,9795 мас. %) температурах. По различному цвету свечения при УФ-возбуждении данные фракции были проассоциированы с различными полиморфными модификациями кристаллического Liq по аналогии с Alq<sub>3</sub> и Bq<sub>3</sub><sup>10</sup>.

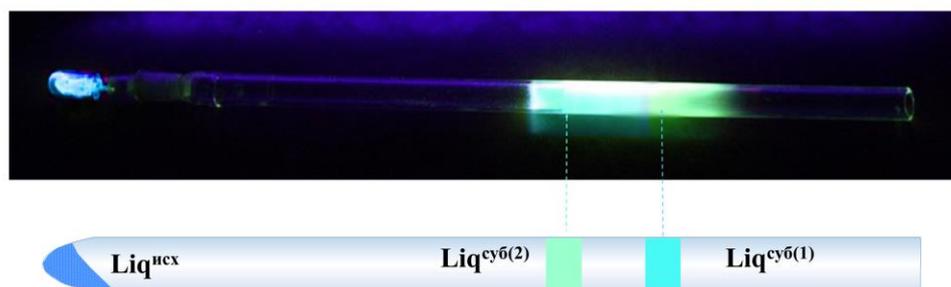


Рис. 3.8. Изображение приемной трубки с двумя фракциями 8-оксихинолята лития.

<sup>10</sup> Avetisov R. I., Petrova O., Khomyakov A., Mushkalo O., Akkuzina A., Cherednichenko A., Avetisov I. Organic luminophor metal complex in inorganic glass matrix — A new hybrid material // J. Cryst. Growth. 2014. V. 401. P. 449–452.

Согласно данным РФА (D2 PHASER, Bruker)  $\text{Liq}^{\text{исх}}$  существенно отличался от сублимированных препаратов (Рис. 3.9). Это может быть связано с включением растворителя в кристаллическую структуру препарата  $\text{Liq}$ , полученного после «мокрого» синтеза. Обе фракции сублимированного препарата относились к пространственной группе  $P\bar{1}$  (Таблица 3.2). Различия в структурных параметрах были весьма незначительны, хотя объем кристаллической ячейки различался больше, чем на погрешность его определения.

В целом параметры кристаллической решетки сублимированных препаратов  $\text{Liq}$  были близки к параметрам кристаллов  $\text{Liq}$ , приведенным в литературе [113] (Таблица 3.2).

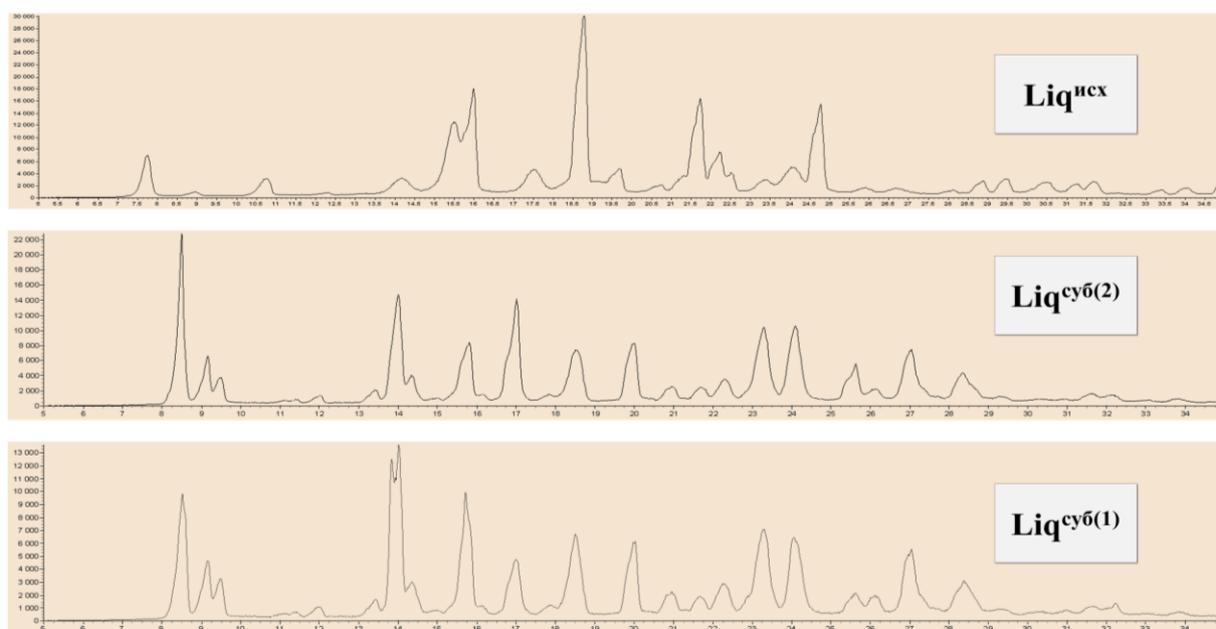


Рис. 3.9. Порошковые дифрактограммы исходного и сублимированных препаратов  $\text{Liq}$ .

Таблица 3.2 – Структурные параметры кристаллических препаратов  $\text{Liq}$

Образец	$\text{Liq}^{\text{суб}(2)}$	$\text{Liq}^{\text{суб}(1)}$	$\text{Liq}$ [113]
Простр. группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a, Å	9,76(3)	9,78(3)	9,6725(3)
b, Å	11,79(1)	11,79(2)	11,765(4)
c, Å	11,87(5)	11,89(9)	11,8623(4)
$\alpha$ , °	62,9(3)	62,7(6)	63,043(1)
$\beta$ , °	74,0(2)	73,9(9)	74,089(1)

Образец	Li <sub>q</sub> <sup>суб(2)</sup>	Li <sub>q</sub> <sup>суб(1)</sup>	Li <sub>q</sub> [113]
$\gamma$ , °	77,1(9)	77,1(2)	77,357(1)
Объем эл. ячейки, Å <sup>3</sup>	1162,(9)	1165,(8)	1150,0(4)
Z	2	2	2

Анализ спектров ФЛ (Рис. 3.10) исходного 8-оксихинолята лития и сублимированных порошков Li<sub>q</sub><sup>суб(1)</sup> и Li<sub>q</sub><sup>суб(2)</sup> показал, что освобожденный от примесей посторонних органических фаз 8-оксихинолят лития ( $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = 472$  и 482 нм) демонстрирует батохромный сдвиг спектральной полосы относительно спектра исходного порошкообразного образца Li<sub>q</sub> ( $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = 447$  нм) (Рис. 3.10).

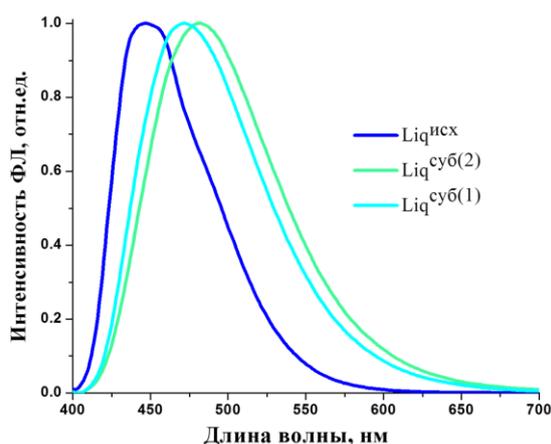


Рис. 3.10. Спектры ФЛ 8-оксихинолята лития.

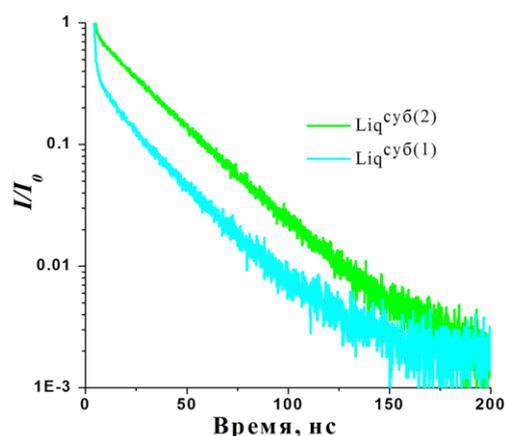


Рис. 3.11. Кинетические кривые затухания ФЛ 8-оксихинолята лития.

Обработка кинетических кривых затухания ФЛ (Рис. 3.11) сублимационно очищенных порошков показала, что в обоих случаях кривая удовлетворительно описывается двумя экспонентами, что указывает на наличие в материалах двух типов центров свечения: с быстрым и медленным затуханием. Обнаружено, что с изменением структуры полиморфных модификаций и смещением люминесценции Li<sub>q</sub> в синюю область, времена жизни короткоживущих ( $t_1$ ) и долгоживущих ( $t_2$ ) центров уменьшаются (Таблица 3.3). При этом времена жизни короткоживущих центров для Li<sub>q</sub> почти в 5 раз меньше по сравнению с аналогич-

ными центрами  $\text{Alq}_3^{11}$ , в то время как для долгоживущих центров были получены сопоставимые величины времен жизни.

Таблица 3.3 – Результаты обработки кинетики затухания ФЛ

Образец	$\lambda_{\text{ФЛ}, \text{max, нм}}$	$t_1, \text{нс}$	$t_2, \text{нс}$
$\beta\text{-Alq}_3$	518	$8,09 \pm 0,42$	$24,26 \pm 0,14$
$\alpha\text{-Alq}_3$	501	$5,86 \pm 0,24$	$18,28 \pm 0,09$
$\text{Liq}^{\text{суб}(2)}$	482	$1,26 \pm 0,03$	$25,97 \pm 0,04$
$\text{Liq}^{\text{суб}(1)}$	472	$0,84 \pm 0,01$	$20,97 \pm 0,07$

Все колебательные моды спектров ИК (Рис. 3.12) и КРС (Рис. 3.13) препаратов  $\text{Liq}^{\text{суб}(1)}$  и  $\text{Liq}^{\text{суб}(2)}$  совпали с колебательными модами 8-оксихинолина (Таблица 3.4). Значимых различий между спектрами  $\text{Liq}^{\text{суб}(1)}$  и  $\text{Liq}^{\text{суб}(2)}$  не выявлено. Отсутствие различий в колебательных спектрах указывает на возможную существенную структурную аналогию двух полиморфных модификаций, как это наблюдается для  $\alpha$ - и  $\beta\text{-Alq}_3$  [90].

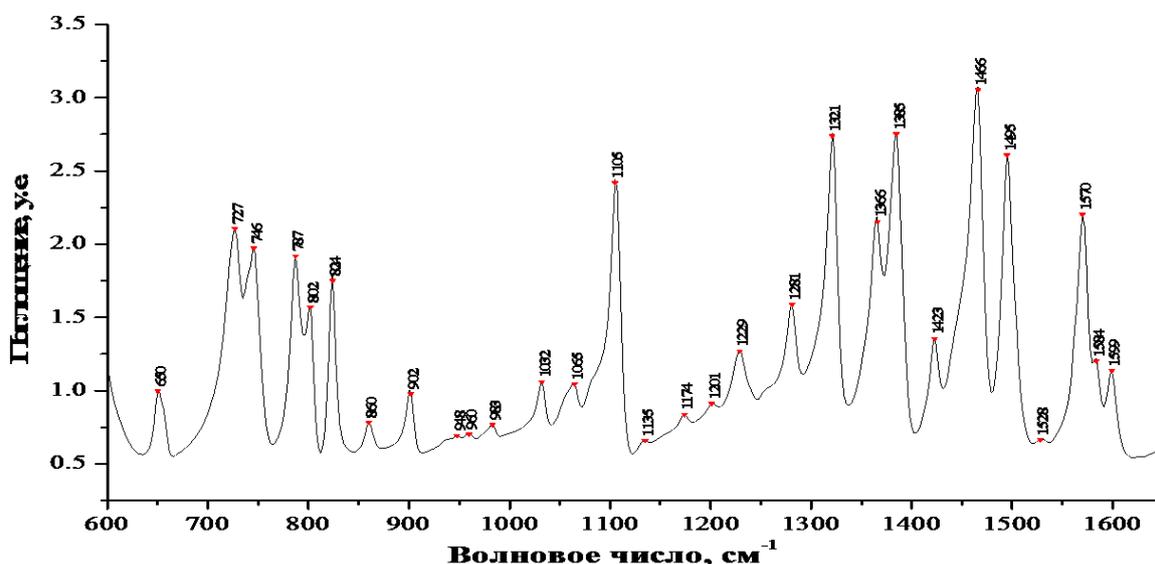


Рис. 3.12. Инфракрасный спектр высокочистого кристаллического  $\text{Liq}^{\text{суб}(2)}$ .

<sup>11</sup> Аветисов Р. И., Петрова О. Б., Аккузина А. А., Хомяков А. В., Сайфутяров Р. Р., Черденченко 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 (64). С. 20 – 23.

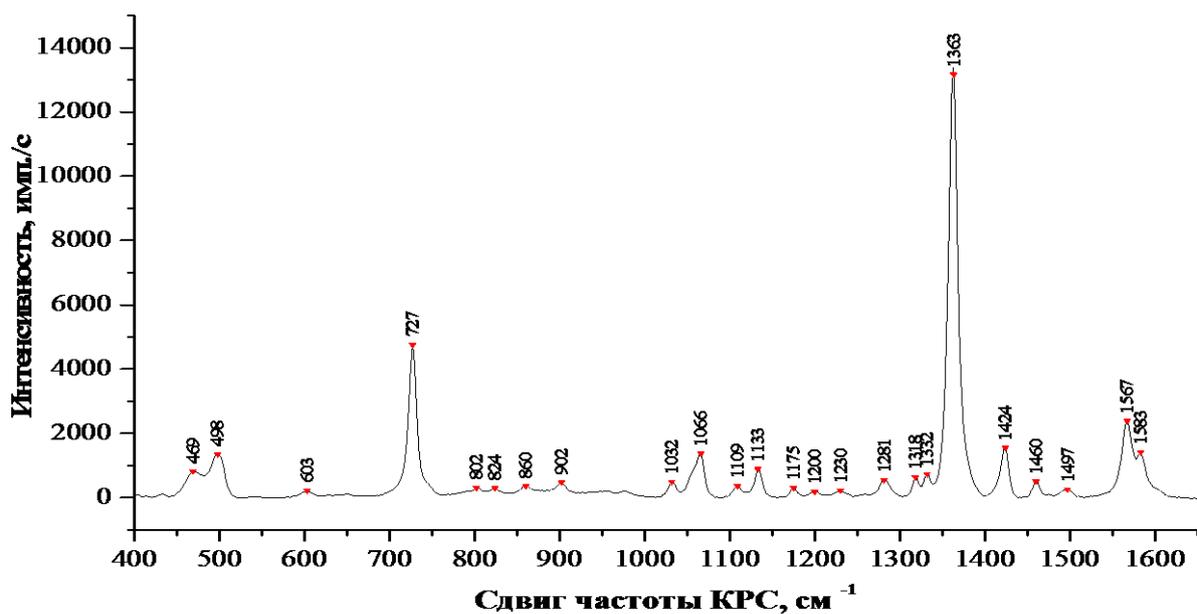


Рис. 3.13. Спектр комбинационного рассеяния света высокочистого кристаллического препарата  $\text{Liq}^{\text{суб}(2)}$ .

Исследование полиморфизма  $\text{Liq}^{\text{суб}(2)}$  проводили по методике, описанной в работе <sup>12</sup>.

Таблица 3.4 – Расчетные данные (VЗLYP/6-31G) колебательных полос 8-Нq и распределение колебательных мод в молекуле  $\text{Liq}^{\text{суб}(2)}$  по данным КРС и ИК спектроскопии

8-Нq [114]	Частота колебаний, $\text{см}^{-1}$		Характеристика
	КРС	ИК	
469	469		Изгиб CO
498	498		Кручение кольца
580	603		Изгиб CO и CH
642		650	Дыхательные колебания + растяжение кольца + изгиб CH
714	727	727	Кручение кольца
747		746	Изгиб кольца
786		787	Изгиб CH и OH
813	802	802	Изгиб CH

<sup>12</sup> Аветисов Р. И., Аккузина А. А., Чередниченко А. Г., Хомяков А. В., Аветисов И. Х. Полиморфизм три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия, индия // Доклады Академии наук. 2014. Т. 454. № 2. С. 178–180.

8-Нq [114]	Частота колебаний, см <sup>-1</sup>		Характеристика
	КРС	ИК	
824	824	824	Изгиб кольца
874	860	860	Изгиб СН
900	902	902	Изгиб ОН
957		948	Изгиб СН
963		960	Изгиб СН
981		983	Изгиб СН
1039	1032	1032	Изгиб СН
1066	1066	1065	Изгиб СН
1099	1109	1105	Изгиб СН + растяжение СС
1151	1133	1135	Изгиб СН
1176	1175	1174	Изгиб СН
1211	1200	1201	Растяжение CN и CO
1233	1230	1229	Растяжение СС
1279	1281	1281	Изгиб СН + растяжение CN
1293	1318	1321	Изгиб СН + растяжение CN
	1332		Изгиб СН и ОН + растяжение кольца
	1363	1366	Изгиб СН и ОН + растяжение кольца
1387		1385	Растяжение и изгиб СС
1417	1424	1423	Растяжение и изгиб СС
1463	1460	1466	Изгиб ОН, растяжение СС
1476	1497	1495	Растяжение СС
		1528	Растяжение СС
	1567	1570	Растяжение СС
1582	1583	1584	Растяжение СС
1592		1599	Растяжение СС и CN

Анализ ФЛ спектров Liq<sup>суб(2)</sup>, закаленного от различных температур, показал, что при повышении температуры  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$  сначала смещается в коротковолновую область до 477 нм, затем возрастает до величины 488 нм, далее опять сме-

щается в коротковолновую область до 482 нм и к точке плавления увеличивается до 493 нм. Интенсивность ФЛ при приближении к температуре плавления резко падает (Рис. 3.14).

В качестве интегрального параметра спектра фотолюминесценции зачастую используют координаты цветности. Обработка спектров ФЛ показала, что, как и на других зависимостях, при повышении температуры наблюдается экстремум в поведении координат цветности, как по координате X, так и по координате Y и кривой цветности в целом. Этот экстремум на всех закономерностях приходится на температуру  $574 \pm 5$  К (Рис. 3.15). При этом экстремум по координате Y выглядит гораздо отчетливее.

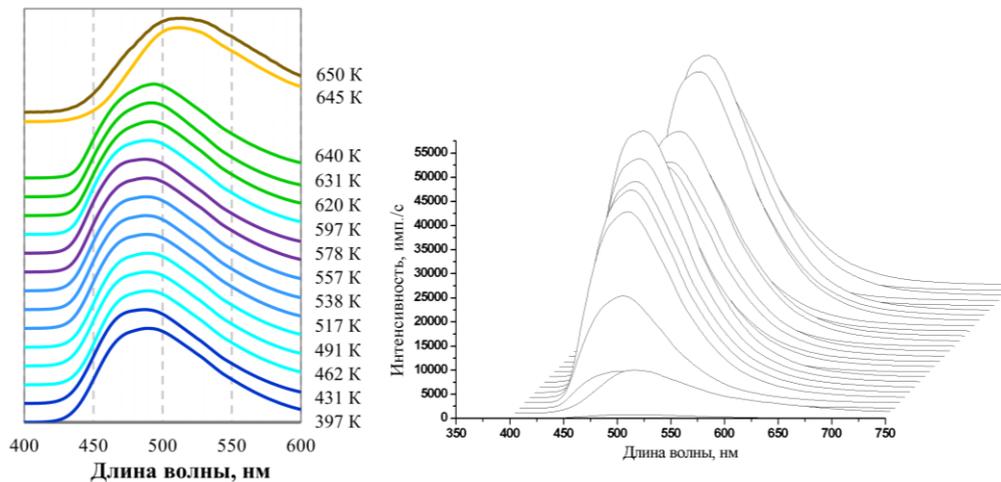


Рис. 3.14. Зависимость изменения спектров ФЛ препарата  $\text{Liq}^{\text{суб}(2)}$ , закаленного при различных температурах.

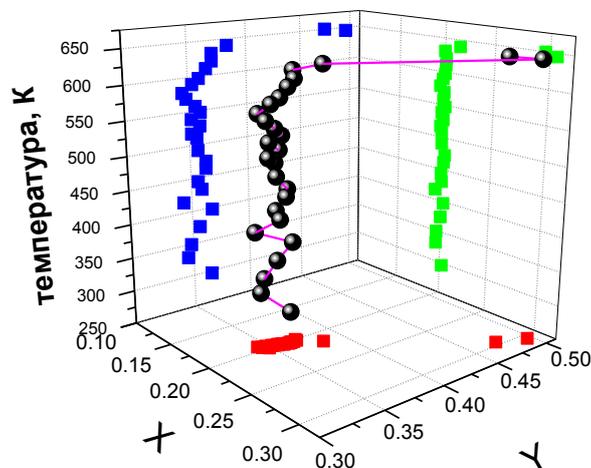


Рис. 3.15. Зависимость изменения координат цветности X–Y (CIE) от температуры отжига препарата  $\text{Liq}^{\text{суб}(2)}$ .

На спектрах КРС препаратов, закаленных при различных температурах, были замечены изменения в структуре отдельных пиков (Рис. 3.16).

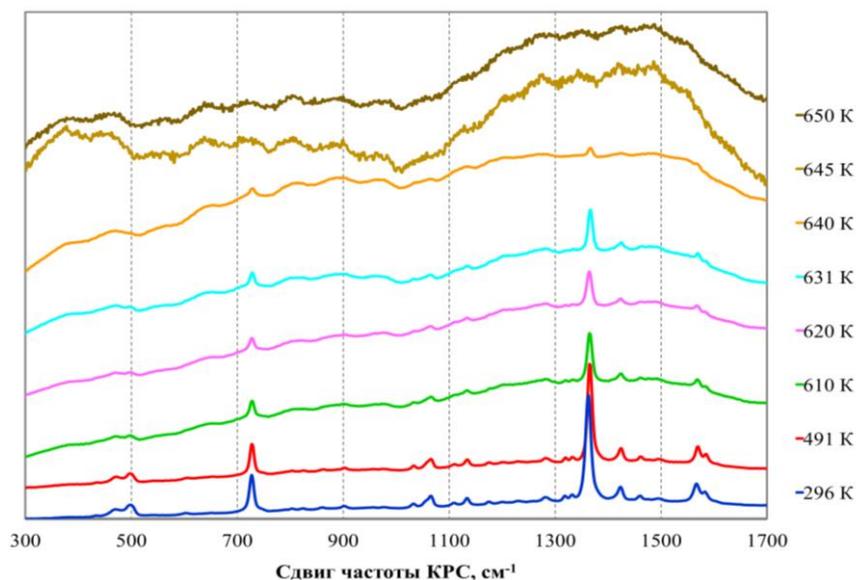


Рис. 3.16. Зависимость изменения спектров КРС препарата  $\text{Li}q^{\text{суб}(2)}$ , закаленного при различных температурах.

Наиболее явно нарушение в изменении характеристик пиков проявилось при анализе их FWHM: наблюдался резкий провал для большинства характеристических частот колебаний в окрестностях температуры 580 К (Рис. 3.17).

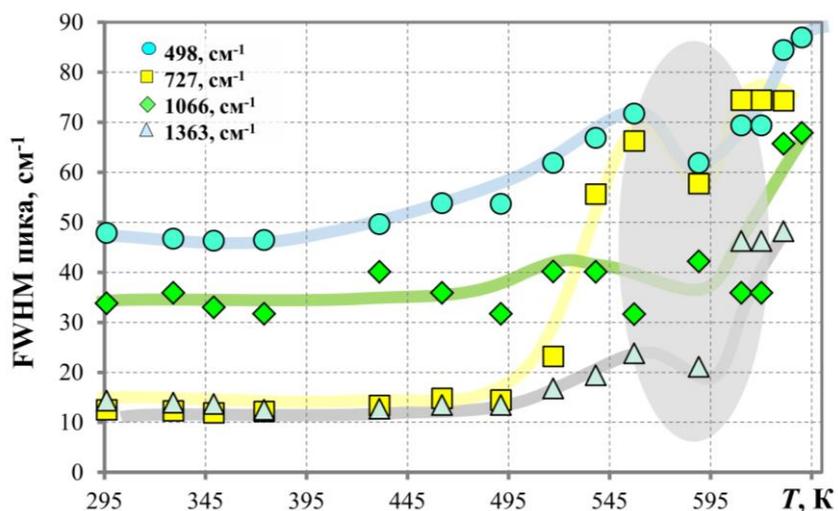


Рис. 3.17. Температурная зависимость FWHM пиков спектра КРС препарата  $\text{Li}q^{\text{суб}(2)}$ , закаленного при различных температурах.

Согласно литературным данным по закономерностям полиморфных превращений в  $\text{Al}q_3$ , описанные выше изменения, скорее всего, связаны с трансформацией кристаллической структуры  $\text{Li}q$  (Рис. 3.18).

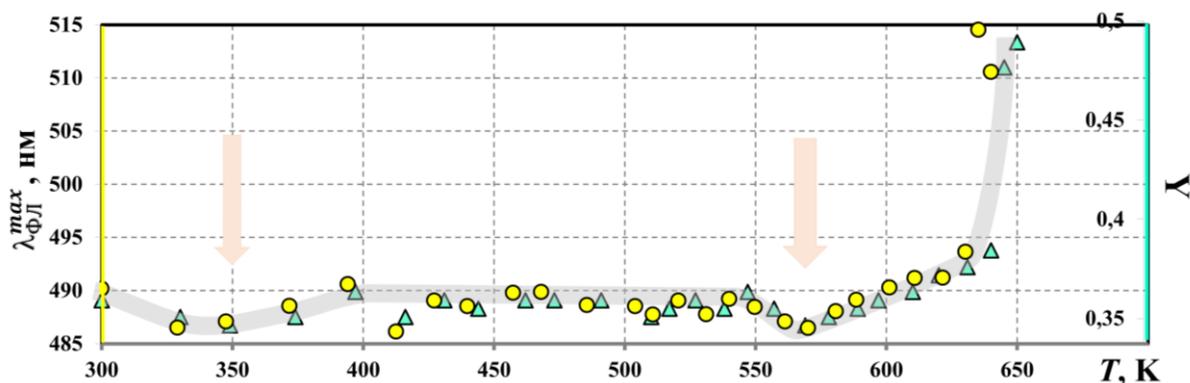


Рис. 3.18. Зависимость длины волны максума фотолюминесценции ( $\circ$ ) и изменение координаты цветности  $Y$  ( $\blacktriangle$ ) (по CIE), рассчитанной из спектров ФЛ, от температуры для  $\text{Liq}^{\text{суб}(2)}$  с предполагаемыми температурами полифных переходов.

### 3.4 Выводы по разделу 3

- Синтезированы металлокомплексы 8-оксихинолина с  $s$ -элементами  $\text{Mq}$  (где  $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) и  $\text{Mq}_2$  (где  $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Проведена оценка примесной и фазовой чистоты порошковых препаратов и определены закономерности изменения фотолюминесцентных характеристик высокочистых комплексов  $\text{Mq}$  и  $\text{Mq}_2$ .
- Методом вакуумной сублимации очищен порошковый препарат  $\text{Liq}$  до уровня 99,9983 мас. % по элементным примесям и 99,995 об. % по фазовым примесям.
- Показано, что кристаллический 8-оксихинолят лития в интервале температур 300 – 650 К может существовать в виде как минимум двух полиморфных модификаций.
- Изучено влияние температуры на спектрально-люминесцентные свойства  $\text{Liq}$  как представителя 8-оксихинолятов  $s$ -элементов.
- Установлено, что в интервале температур от комнатной до температуры плавления (650 К) происходит немонотонное изменение в спектрах ФЛ  $\text{Liq}$ : при повышении температуры  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$  сначала смещается в коротковолновую область до 477 нм, затем возрастает до величины 488 нм, далее опять смещается в коротковолновую область до 482 нм и к точке плавления увеличивается до 493 нм.

## 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 8-ОКСИХИНОЛИНА И МЕТАЛЛОВ P-ЭЛЕМЕНТОВ

### 4.1 Исследование давления насыщенного пара 8-оксихинолина<sup>13</sup>

Исследование зависимости давления насыщенного пара 8-оксихинолина от температуры проводили по методике, описанной в разделе 2.9 в диапазоне температур 386 – 482 К с использованием порошка 8-Нq с содержанием основного вещества 99,9986 мас. % (Таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Давление насыщенного пара 8-Нq при разных температурах

<i>T</i> , К	<i>p</i> <sub>8-Нq</sub> , Па	<i>T</i> , К	<i>p</i> <sub>8-Нq</sub> , Па
386,5	733	455,5	11732
396,2	1067	467,2	16772
409,0	2026	472,5	20038
423,0	3666	482,0	26131
431,9	4840	540,0	100242 [115]
438,5	6293		

Совместная обработка полученных экспериментальных данных с литературными результатами по давлению сублимации 8-Нq, найденных эффузионным методом Кнудсена в температурном диапазоне 298,18 – 303,45 К [116] позволила определить температуру плавления 8-оксихинолина ( $T_{пл}=351 \pm 2$  К) (Рис. 4.1), которая в пределах погрешности согласуется с литературными данными:  $345,74 \pm 0,15$  К – для препаратов 8-Нq с чистотой 99,5 мас. % [117];  $348 \pm 2$  К для препаратов 8-Нq с чистотой 99,8 мас. % [118].

В результате обработки экспериментальных данных было получено уравнение (4.1), описывающее температурную зависимость давления насыщенного

<sup>13</sup> Avetissov I.Ch., Akkuzina A., Avetisov R., Khomyakov A., Saifutyarov R. Nonstoichiometry of tris(8-hydroxyquinoline) aluminium. Is it possible? // CrystEngComm. 2016. V. 18. P. 2182–2188.

пара 8-оксихинолина ( $p_{8-Нq}$ ) в диапазоне температур 351 – 539 К.

$$\lg p_{8-Нq}, [\text{Па}] = - (2963,5 \pm 43,1)/T + (11,3058 \pm 0,09797) \quad (4.1)$$

Из уравнений зависимости  $\lg p_{8-Нq} = f(1/T)$  были рассчитаны энтальпии испарения ( $56,7 \pm 0,3$  кДж/моль), сублимации ( $89,5 \pm 0,9$  кДж/моль) и плавления ( $32,6 \pm 1,7$  кДж/моль) 8-оксихинолина.

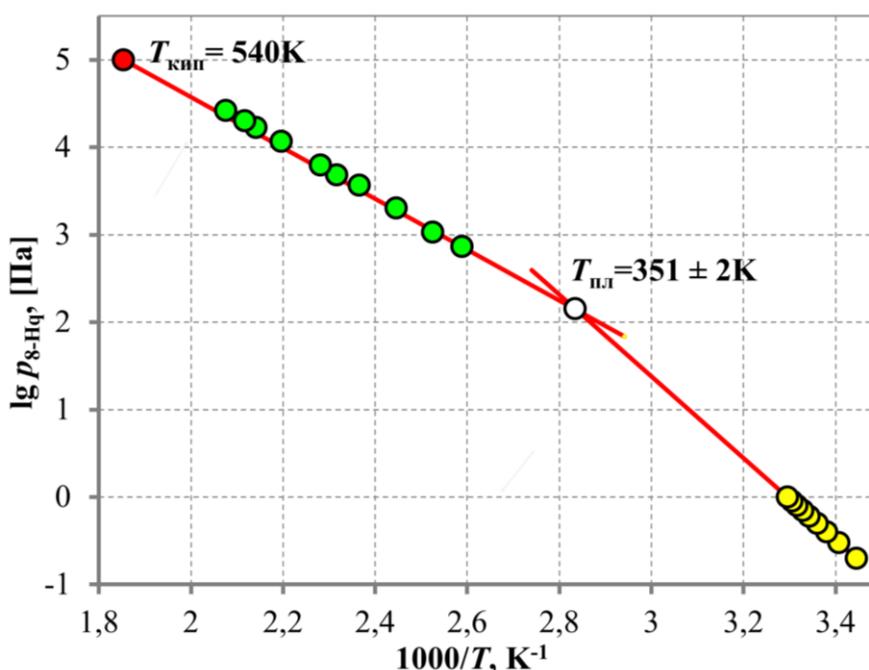


Рис. 4.1. Зависимость давления насыщенного пара 8-оксихинолина от температуры: ●—данные по испарению, полученные методом нуль-манометра; ●— данные по сублимации, полученные эффузионным методом Кнудсена [116].

#### 4.2 Исследования высокочистого три-(8-оксихинолята) алюминия

Рост кристаллов три-(8-оксихинолята) алюминия осуществляли по методике, описанной в разделе 2.12.

На первых этапах ростовых экспериментов, на стенках ампулы образовывались сростки  $Alq_3$ , имеющие различный габитус и свечение при УФ-облучении (Рис. 4.2).

Данную проблему удалось решить в ходе высокотемпературного исследования спектров ФЛ порошковых  $Alq_3$ , отжигаемых при различном давлении пара 8-Нq, по методике, описанной в разделе 2.10. Было обнаружено, что  $\alpha-Alq_3$

существует в более узком температурном диапазоне (Рис. 4.3), чем предсказывали результаты, полученные на закаленных порошковых препаратах  $\text{Alq}_3$ <sup>14</sup>.

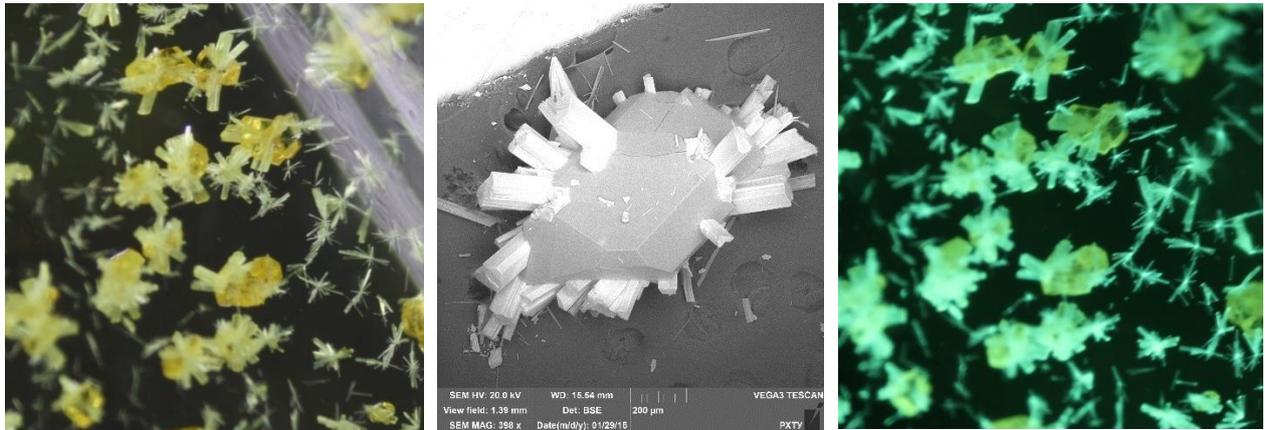


Рис. 4.2. Микрофотографии (100x) ампулы со сrostками кристаллов  $\text{Alq}_3$  в отраженном белом свете (слева), при УФ-облучении (справа) и СЭМ-изображение (в центре)

По мере увеличения  $p_{8\text{-Hq}}$  полиморфный переход  $\alpha\text{-Alq}_3 \rightarrow \delta\text{-Alq}_3$  смещался в сторону более высоких температур.

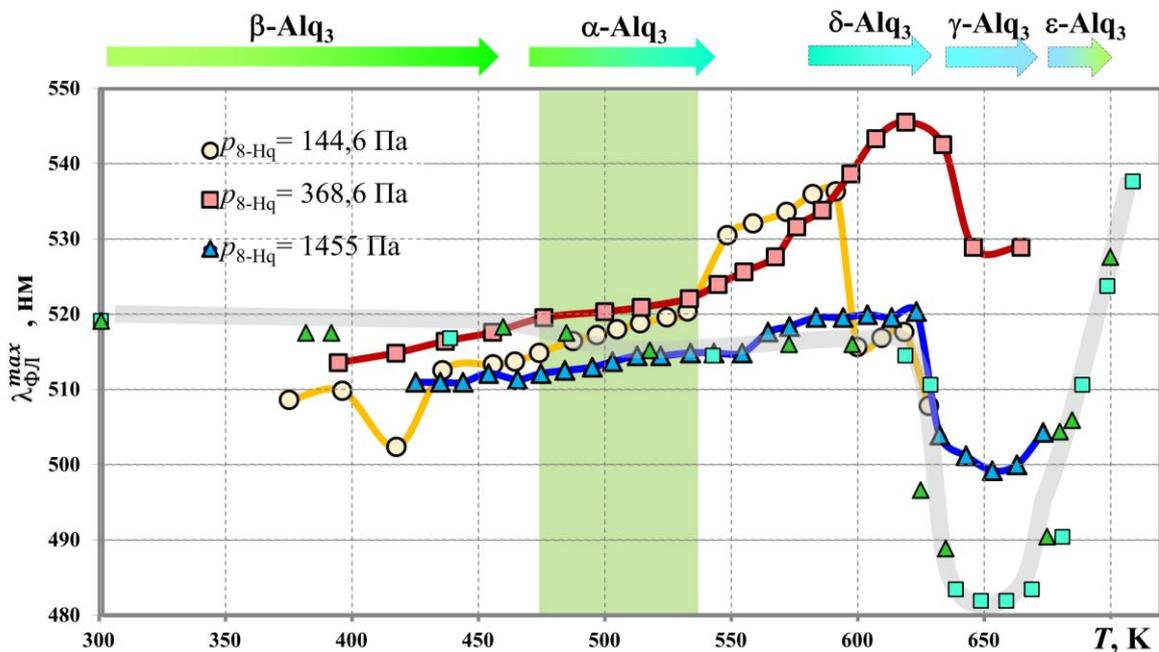


Рис. 4.3. Зависимость максимума длины волны ФЛ от температуры отжига для закаленных препаратов  $\text{Alq}_3$  (серая кривая) и для препаратов  $\text{Alq}_3$ , отжигаемых при различных  $p_{8\text{-Hq}}$ .

Данные результаты позволили оптимизировать схему роста кристаллов и

<sup>14</sup> Аветисов Р. И., Аккузина А. А., Чередниченко А. Г., Хомяков А. В., Аветисов И. Х. Полиморфизм три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия, индия // Доклады Академии наук. 2014. Т. 454. № 2. С. 178–180.

отжига порошков три-(8-оксихинолята) алюминия в парах 8-оксихинолина (Таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Условия отжига порошков  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub>

$T_{Alq_3}$ , К	Время синтеза, ч	$T_{8-Нq}$ , К	$\lg p_{8-Нq}$ , [Па]	$p_{8-Нq}$ , Па
$483 \pm 5$	55	–*	–	–
$480 \pm 5$	57	320	0,82	6,58
$483 \pm 5$	66	341	1,72	52,1
$479 \pm 6$	62	369	2,52	330
$478 \pm 6$	47	374	2,63	423
$481 \pm 4$	65	387	2,89	781
$480 \pm 6$	64	388	2,91	817
$481 \pm 5$	63	402	3,18	1507

\*Условия конгруэнтной сублимации.

Так в ходе ростовых экспериментов удалось выделить отдельные монокристаллы Alq<sub>3</sub>, отличающиеся габитусом и цветом свечения при УФ-облучении (Рис. 4.4).

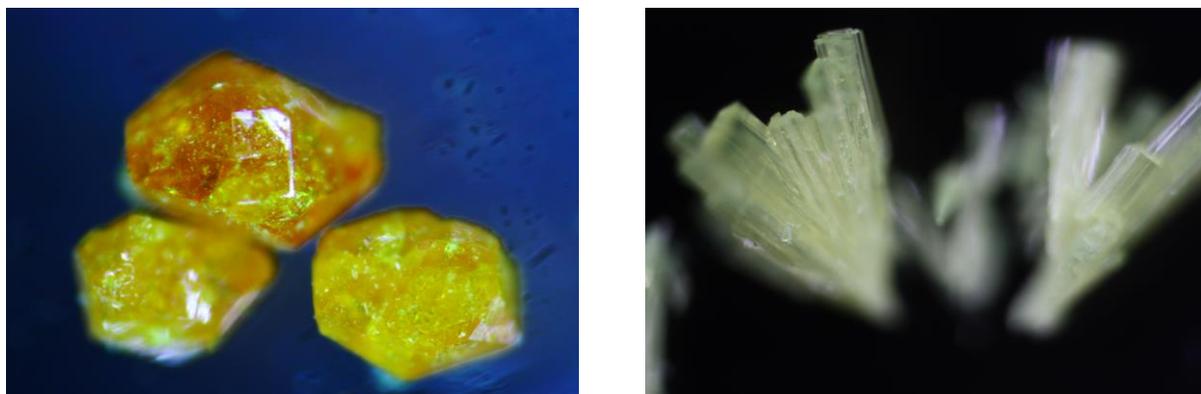


Рис. 4.4. Микрофотографии (134 $\times$ ) кристаллов три-(8-оксихинолята) алюминия.

Так в температурном диапазоне  $483 \pm 5$  К кристаллизовались крупные хорошо ограненные кристаллы  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> желтого цвета, обладающие ФЛ в зеленой области спектра (СИЕ: X = 0,2228; Y = 0,5376). При температуре на 10 – 15 К выше происходил рост вытянутых призматических кристаллов  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> белого цвета, обладающих ФЛ в более коротковолновой области спектра (СИЕ: X =

0,2150;  $Y = 0,5109$ ). Однако их количество «белых» кристаллов было мало, поэтому дальнейшие исследования этих кристаллов не проводили.

### Структурные свойства кристаллов $\alpha\text{-Alq}_3$

Выращенные при различных парциальных давлениях 8-Нq кристаллы, согласно РФА, относились к пространственной группе  $P\bar{1}$  и были идентифицированы как  $\alpha\text{-Alq}_3$  (Таблица 4.3). Однако оценка параметров кристаллической решетки выявила значимые различия между их структурными параметрами.

Таблица 4.3 – Структурные параметры кристаллов  $\text{Alq}_3$ , выращенных при различном парциальном давлении 8-оксихинолина

$p_{8\text{-Нq}}$ , Па	75,86	4677	8511
Простр. группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a, Å	6,4474(13)	6,445(3)	6,4466(12)
b, Å	12,9050(13)	12,902(2)	12,8958(12)
c, Å	14,7715(14)	14,768(2)	14,7661(14)
$\alpha$ , °	110,159(7)	110,179(13)	110,265(7)
$\beta$ , °	88,650(14)	88,53(4)	88,618(15)
$\gamma$ , °	98,32(2)	98,34(4)	98,42(2)
Z	2	2	2
Объем эл. ячейки, Å <sup>3</sup>	1141,1(3)	1140,0(6)	1138,7(3)

\*Условия конгруэнтной сублимации.

Приняв объемы кристаллических ячеек различных кристаллов  $\alpha\text{-Alq}_3$  в качестве интегрального параметра кристаллической решетки, была выведена зависимость объема ячеек от давления пара 8-Нq. При этом обнаружено систематическое уменьшение объема ячеек кристаллов  $\alpha\text{-Alq}_3$  при увеличении  $p_{8\text{-Нq}}$  (Рис. 4.5). Данное уменьшение было намного больше, чем точность определения структурных параметров кристаллов три-(8-оксихинолята) алюминия методом РФА.

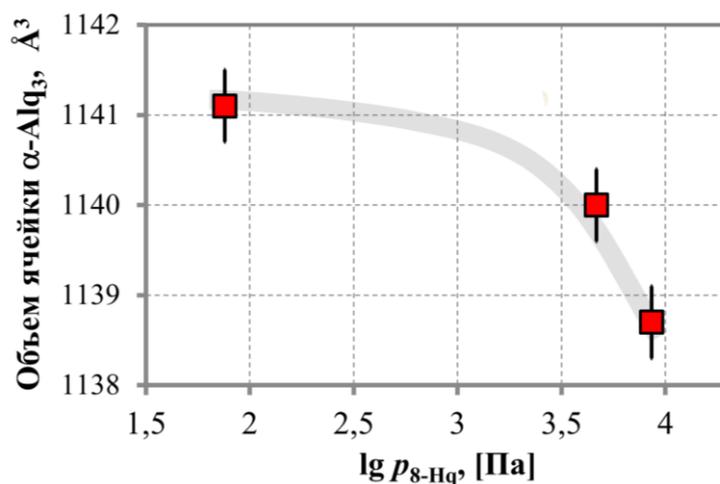


Рис. 4.5. Зависимость объема кристаллической ячейки кристаллов  $\alpha\text{-Alq}_3$ .

Рентгенофазовый анализ порошковых препаратов не показал присутствия других полиморфных модификаций, кроме  $\alpha\text{-Alq}_3$ . В пределах инструментальной погрешности их структурные параметры совпадали с данными РФА для выращенных кристаллов. Кроме того, параметры кристаллической решетки для порошков  $\alpha\text{-Alq}_3$  значительно отличались между собой. Как и в случае кристаллов  $\alpha\text{-Alq}_3$ , было обнаружено систематическое уменьшение объема ячейки при увеличении  $p_{8\text{-Hq}}$ .

Предположительно такое поведение может являться результатом генерации точечных дефектов в кристаллической решетке. Термин «точечный дефект» здесь следует понимать, как локальное изменение периодичности кристаллической решетки на уровне Al или лигандов. По аналогии с неорганическими полупроводниками, уменьшение объема кристаллической ячейки можно объяснить образованием вакансий в любой из подрешеток. В случае металлокомплекса 8-оксихинолина вероятность генерации вакансии в узле Al ( $V_{\text{Al}}$ ), по сравнению с вероятностью образования вакансии на месте лиганда, намного выше, поскольку при увеличении парциального давления 8-Hq наблюдается уменьшение объема.

#### Электронно-микроскопические исследования кристаллов $\alpha\text{-Alq}_3$

Анализ СЭМ-изображений кристаллов показал, что фазовый контраст (по-

ток электронов обратного рассеяния) выращенных кристаллов при более высоком давлении 8-Нq больше (яркость ниже), на что указывает более низкое среднее Z-число на поверхности кристалла или меньшая электропроводность поверхности (Рис. 4.6, нижний ряд). Это согласуется с гипотезой о наличии дефектов в виде вакансий в узлах алюминия, которые генерируют свободные носители заряда в кристалле. Таким образом, кристаллы с более высокой концентрацией вакансий будут иметь более высокую проводимость и меньшую яркость СЭМ-изображений.

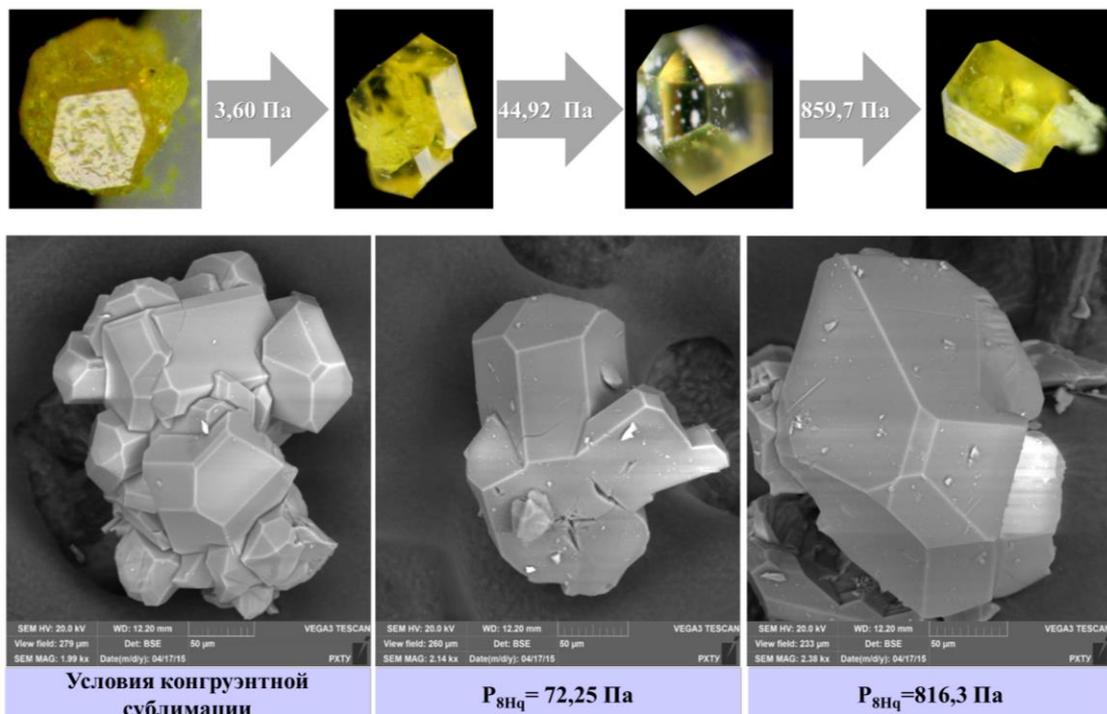


Рис. 4.6. Микрофотографии (верхний ряд) и СЭМ-изображения (нижний ряд) кристаллов  $Alq_3$ , выращенных при  $T = 483 \pm 5 \text{ К}$  и различном  $p_{8\text{-Hq}}$ .

Уровень концентрации предполагаемых Al-вакансий довольно низок, поэтому измерить разницу в валовой концентрации Al в препаратах три-(8-оксинолята) алюминия, выращенных в парах, не удалось. Это обычная ситуация, которая представляет собой реальную проблему для современной аналитической химии, когда отклонение от стехиометрии составляет менее  $10^{-2}$  мол. %.

#### Фотолюминесценция кристаллического $\alpha\text{-Alq}_3$

Все спектры фотолюминесценции  $\alpha\text{-Alq}_3$  характеризовались единственной полосой с максимумом в районе 500 нм. Установлено, что увеличение давления

пара 8-Нq при синтезе образцов приводил к гипсохромному сдвигу максимума полосы ФЛ закаленных препаратов (Рис. 4.7).

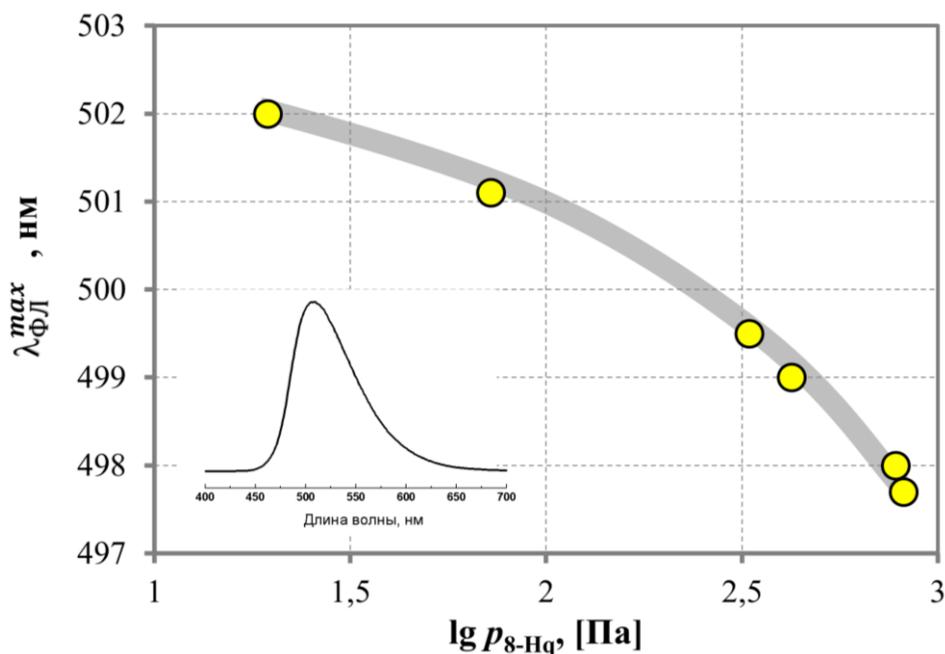


Рис. 4.7. Максимум полосы ФЛ порошковых препаратов  $Alq_3$ , полученных при  $T = 483$  К и различных  $p_{8-Нq}$ . На врезке – типичный спектр ФЛ  $\alpha-Alq_3$ .

Гипсохромный сдвиг можно объяснить ослаблением взаимодействия молекулярных орбиталей при наличии Al-вакансий. Этот результат коррелирует с батохромным сдвигом в 100 нм [107], наблюдаемым при высоком статическом давлении в 7,5 ГПа. Авторы объяснили этот результат уменьшением межмолекулярных расстояний и усилением взаимодействия молекулярных орбиталей.

Также увеличение давления пара 8-Нq при синтезе препаратов приводил к изменению кинетики затухания фотолюминесценции  $\alpha-Alq_3$  (Рис. 4.8). Все кривые затухания ФЛ для препаратов  $\alpha-Alq_3$ , отожженных при разных  $p_{8-Нq}$ , были успешно описаны двумя экспонентами.

Этот результат указывает на существование двух типов центров – с коротким ( $\sim 6$  нс) и длинным ( $\sim 20$  нс) временами жизни (Таблица 4.4). Зависимости времени жизни каждого компонента демонстрировали немонотонное поведение при увеличении  $p_{8-Нq}$ : на кривой зависимости наблюдался максимум вре-

мени жизни в интервале  $p_{8\text{-Hq}}$  от 650 до 900 Па. Это можно объяснить изменениями симметрии кристаллического поля для кристаллов три-(8-оксихинолята) алюминия с различным содержанием Al-вакансий.

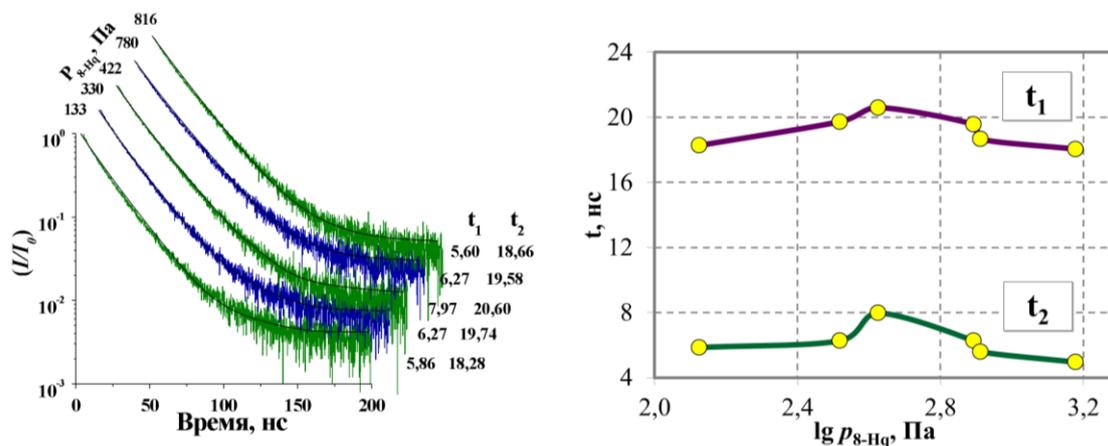


Рис. 4.8. Кинетики затухания ФЛ (слева) и зависимость времен жизни различных компонент (справа) в препаратах  $\text{Alq}_3$  от  $p_{8\text{-Hq}}$  при синтезе ( $T = 483 \pm 5$  К).

Таблица 4.4 – Результаты обработки кинетики затухания ФЛ образцов  $\text{Alq}_3$ , полученных при  $483 \pm 5$  К и различном  $p_{8\text{-Hq}}$

$p_{8\text{-Hq}}$ , Па	$\lg p_{8\text{-Hq}}$ , Па	$t_1$	$t_2$
133	2,12	$5,86 \pm 0,24$	$18,28 \pm 0,09$
330	2,52	$6,27 \pm 0,22$	$19,74 \pm 0,10$
422	2,63	$7,97 \pm 0,36$	$20,60 \pm 0,15$
780	2,89	$6,27 \pm 0,22$	$19,58 \pm 0,10$
816	2,91	$5,60 \pm 0,21$	$18,66 \pm 0,09$
1506	3,18	$4,95 \pm 0,15$	$18,05 \pm 0,08$

### Влияние условий синтеза на стабильность $\alpha\text{-Alq}_3$ <sup>15</sup>

Было обнаружено, что под действием ксеноновой лампы в процессе измерения ФЛ препаратов  $\text{Alq}_3$  на воздухе происходило смещение максимума полосы фотолюминесценции.

Установлено, что образец, синтезированный при  $p_{8\text{-Hq}} = 814$  Па, оказался

<sup>15</sup> Аккузина А. А., Хомяков А. В., Аветисов Р. И., Аветисов И. Х. Влияние условий синтеза на стабильность металлоорганического люминофора три-(8-оксихинолята) алюминия // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 122, № 4. С. 607–610.

наиболее стабильным относительно деградации спектрально-люминесцентных характеристик. Деградация оценивалась по сдвигу максимума полосы ФЛ в длинноволновую область (4.2).

$$\Delta \lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = (\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}})_{t=5 \text{ min}} - (\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}})_{t=0 \text{ min}}. \quad (4.2)$$

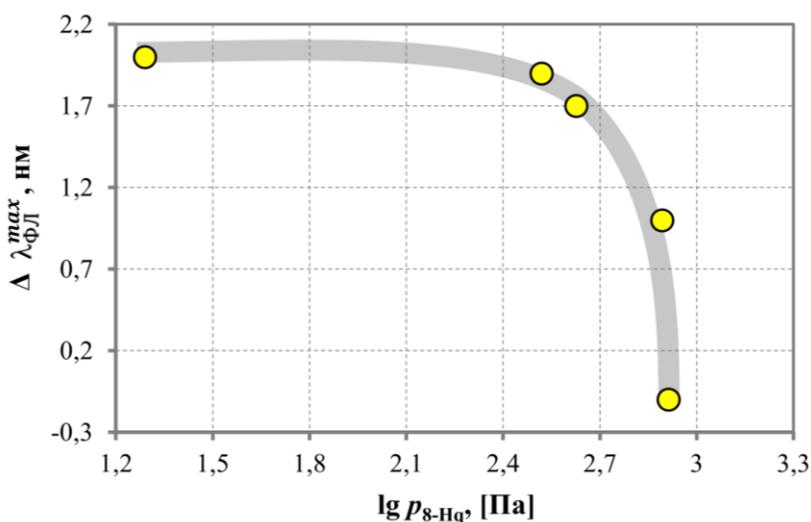


Рис. 4.9. Абсолютный сдвиг максимума полосы фотолюминесценции при возбуждении ксеноновой лампы ( $\lambda_{\text{возб}} = 377 \text{ нм}$ ) в течение 5 мин порошковых препаратов  $\text{Alq}_3$ , синтезированных при  $T = 483 \text{ К}$  и различных  $p_{8\text{-Nq}}$ .

Поведение кривой зависимости спектральных характеристик от  $p_{8\text{-Nq}}$  можно объяснить тем, что в интервале исследуемых давлений концентрация точечных структурных дефектов монотонно изменяется по мере повышения парциального давления 8-Nq. Так как здесь рассматривается термодинамически стабильная фаза, то изменение концентрации точечных дефектов должно быть симбатно изменению парциального давления 8-Nq. То есть при повышении  $p_{8\text{-Nq}}$  концентрация дефектов ( $V_{\text{Al}}$ ) должна расти. При этом препарат  $\text{Alq}_3$  с предполагаемой более высокой концентрацией  $V_{\text{Al}}$  должен легче образовывать связь Al–O при взаимодействии  $\text{Al}^{3+}$  с атмосферным кислородом из-за более низкой энергии связей Al–q, чем Al–O в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Что и наблюдалось в данном случае.

### OLED-структуры на основе $\alpha\text{-Alq}_3$

Многослойные OLED-структуры [ITO/ $\text{MoO}_3$  (1 нм)/TPD (40 нм)/ $\text{Alq}_3$  (40

nm)/LiF (1,2 nm)/Al (100 nm)] были изготовлены по методике, описанной в разделе 2.6. В качестве эмиссионного материала использовали препараты три-(8-оксихинолята) алюминия с разной чистотой, а также препараты  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub>, синтезированные при различных  $p_{8-Нq}$ .

Было показано, что от чистоты МКС больше зависит электролюминесценция, чем фотолуминесценция OLED-структур. Так, OLED-структура, полученная на основе более чистого (99,9987 мас. %) препарата Alq<sub>3</sub>, демонстрировала энергоэффективность в три раза превышающую энергоэффективность структуры на основе менее чистого Alq<sub>3</sub> (99,9950 мас. %) (Рис. 4.10).

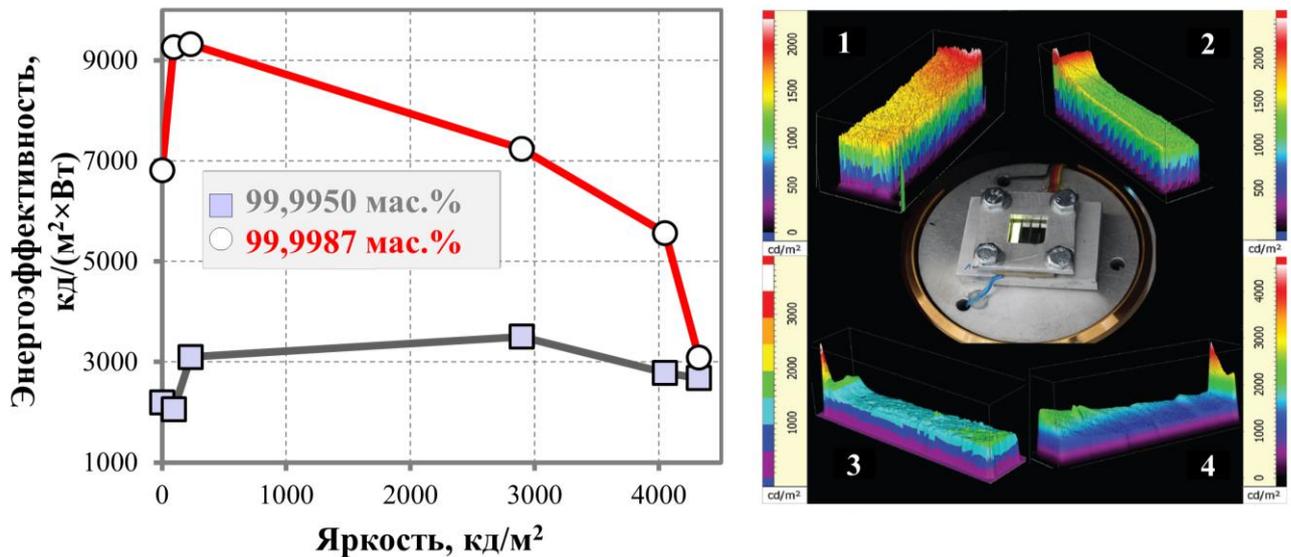


Рис. 4.10. Энергоэффективность OLED-структур при использовании в качестве эмиссионного материала порошкового Alq<sub>3</sub> разной чистоты и 3D распределение интенсивности ЭЛ OLED на основе различных  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> при 4,5 В.

Анализ характеристик OLED-структур, полученных с использованием порошковых препаратов Alq<sub>3</sub>, синтезированных при разных  $p_{8-Нq}$ , показал значительные различия в равномерности распределения и в значениях яркости ЭЛ (Рис. 4.10). В общем, характеристики улучшались при использовании Alq<sub>3</sub>, синтезированного при более высоком  $p_{8-Нq}$  (см. 3D распределение интенсивности электролюминесценции OLED-структуры №1 на Рис. 4.10).

### 4.3 Исследования высокочистого три-(8-оксихинолята) галлия

#### 4.3.1 Исследование фазовой $p_{8-Нq}$ - $T$ диаграммы для высокочистого три-(8-оксихинолята) галлия<sup>16</sup>

Высокочистый Gaq<sub>3</sub> был получен по методике, описанной в разделе 2.9. Спектры ФЛ измеряли при сканировании температуры Gaq<sub>3</sub> и давлении пара 8-Нq в интервале 10<sup>-3</sup> – 10<sup>4</sup> Па. О достижении равновесного состояния в условиях бивариантного равновесия  $S_{i-Gaq_3}V$  судили по неизменности спектральных характеристик фотолюминесценции (положений  $\lambda_{ФЛ}^{max}$  и FWHM) при выдержке в течение от 1 до 50 часов.

При проведении исследований в изотермических условиях при различных фиксированных  $p_{8-Нq}$  в первом эксперименте использовали сублимированный Gaq<sub>3</sub> без добавления 8-оксихинолина в ампулу. Чтобы предотвратить испарение Gaq<sub>3</sub> во время отжига, «пустой» конец ампулы держали перегретым, по отношению к другому концу ампулы, в котором находился препарат. Таким образом, были воспроизведены условия конгруэнтной сублимации Gaq<sub>3</sub>.

Известно, что Gaq<sub>3</sub> испаряется в виде молекул три-(8-оксихинолята) галлия [84]. При этом диссоциация молекул Gaq<sub>3</sub> по аналогии с Alq<sub>3</sub> составляет не более 5 – 10 %. Такой процент диссоциированных молекул в интервале температур 470 – 640 К заведомо не мог обеспечить  $p_{8-Нq}$  выше 10<sup>-3</sup> – 10<sup>-1</sup> Па. В противном случае, напыление три-(8-оксихинолята) галлия на холодную подложку при формировании OLED-структур при давлении остаточных газов 10<sup>-4</sup> Па было бы невозможным из-за разрушения его молекул в паре. Что не согласуется с экспериментальными результатами и литературными данными [83, 84, 85], доказывающими возможность формирования OLED на основе Gaq<sub>3</sub>.

Два других эксперимента были проведены при парциальных давлениях 8-оксихинолина равных 368,6 и 1002 Па, соответственно.

---

<sup>16</sup> Avetissov I. C., Akkuzina A., Kozlova N., Avetisov R. To the homogeneity range of tris (8-hydroxyquinoline) gallium // CrystEngComm. 2018. V. 20. No. 7. P. 930–936.

Анализ изменения спектров ФЛ от температуры отжига показал смещение пика ФЛ относительно исходного спектра три-(8-оксихинолята) галлия при повышении температуры на препарате Gaq<sub>3</sub> (Рис. 4.11).

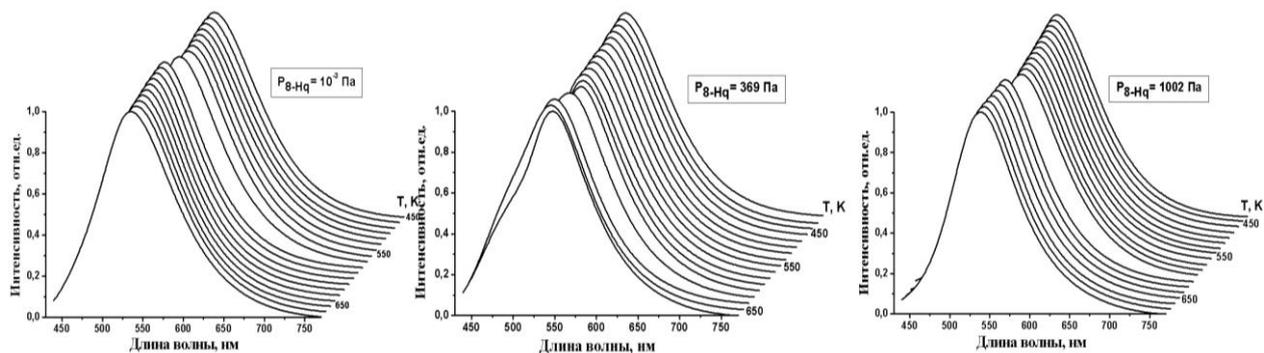


Рис. 4.11. Спектры фотолуминесценции препаратов Gaq<sub>3</sub>, измеренные при различных температурах при разных парциальных давлениях 8-Нq.

При этом во всех случаях наблюдался общий вид кривой зависимости  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = f(T)$ , но со своими, характерными для каждого фиксированного  $p_{8\text{-Нq}}$ , температурными скачками (Рис. 4.12). Эти скачки были приписаны к полиморфным переходам Gaq<sub>3</sub>, происходящим при повышении температуры. Существование соответствующих полиморфных модификаций по разные стороны от скачка было подтверждено РФА, при котором анализировались закаленные образцы Gaq<sub>3</sub>, отжигаемые в соответствующих условиях.

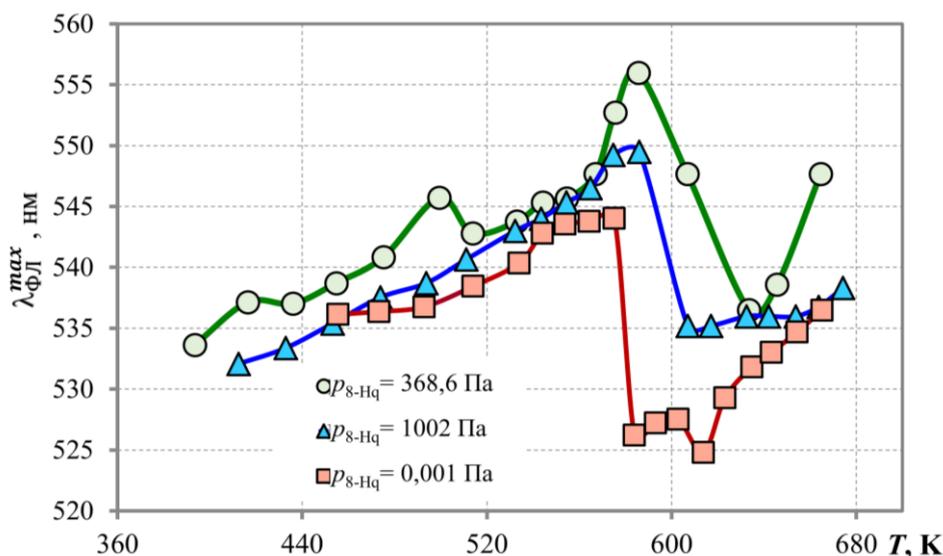


Рис. 4.12. Максимум длины волны спектров ФЛ препаратов Gaq<sub>3</sub> в зависимости от температуры отжига, измеренные при различных парциальных давлениях 8-Нq.

Скачкообразные изменения в зависимостях, измеренных при различных фиксированных  $p_{8\text{-Hq}}$ , свидетельствовали о прохождении через точку моновариантного равновесия  $S_i\text{-Gaq}_3S_j\text{-Gaq}_3V$ . Полученные координаты точек ( $T, p_{8\text{-Hq}}$ ) для моновариантных равновесий позволили определить границы областей существования (гомогенности) различных полиморфных модификаций на  $p_{8\text{-Hq}}\text{-}T$  диаграмме три-(8-оксихинолята) галлия (Рис. 4.13).

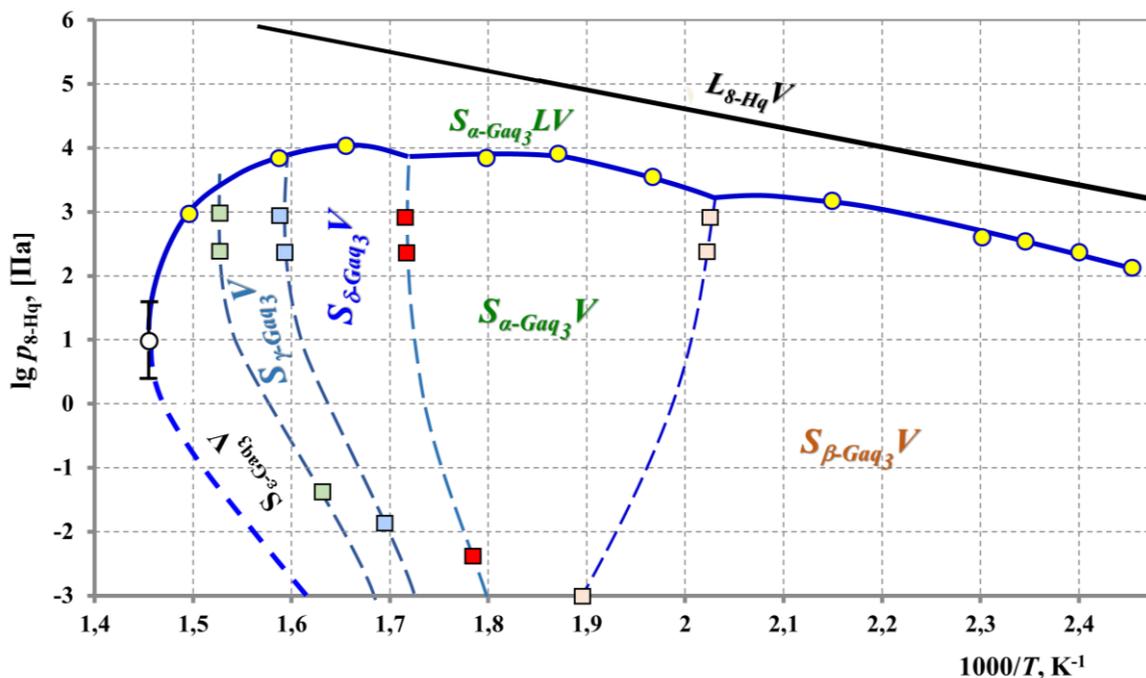


Рис. 4.13.  $P_{8\text{-Hq}}\text{-}T$  диаграмма три-(8-оксихинолята) галлия: ● – трехфазное равновесие  $S_i\text{-Gaq}_3LV$ ; ■ – трехфазное равновесие вида  $S_i\text{-Gaq}_3S_j\text{-Gaq}_3V$ ; ○ – максимальная температура плавления [101].

Таким образом, было показано, что, как и в случае экспериментов с закалкой<sup>17</sup>, при исследовании полиморфизма непосредственно во время отжига, сохранялась последовательность и общий вид полиморфных превращения в три-(8-оксихиноляте) галлия. Однако соответствующие высокотемпературные полиморфные переходы  $\delta\text{-GaQ}_3 \rightarrow \gamma\text{-GaQ}_3$  и  $\gamma\text{-GaQ}_3 \rightarrow \varepsilon\text{-GaQ}_3$  наблюдались при более высоких температурах.

<sup>17</sup> Аветисов Р.И., Аккузина А.А., Чередниченко А.Г., Хомяков А. В., Аветисов И. Х. Полиморфизм три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия, индия // Доклады Академии наук. 2014. Т. 454. № 2. С. 178–180.

Как видно из диаграммы (Рис. 4.13), рост  $p_{8\text{-Нq}}$  приводит к расширению областей существования  $\alpha$ -,  $\delta$ -,  $\gamma$ - $\text{GaQ}_3$  полиморфных модификаций, тогда как для  $\beta$ - $\text{GaQ}_3$  наблюдается заметное сужение области гомогенности. Область существования  $\varepsilon$ - $\text{GaQ}_3$  нуждается в уточнении, так как располагается очень близко к линии моновариантного равновесия  $S_{\varepsilon\text{-GaQ}_3}LV$ .

Момент появления жидкой фазы на диаграмме  $p_{8\text{-Нq}}-T$  фиксировали по одновременному резкому изменению в спектрах ФЛ и спектрах отражения в интервале температур 408 – 665 К. Положение линий  $S_{i\text{-GaQ}_3}LV$  на  $p_{8\text{-Нq}}-T$  диаграмме определяли путем повышения парциального давления 8-Нq при фиксированной температуре на  $\text{GaQ}_3$ . Равновесный характер определяемой точки подтверждался тем, что после формирования жидкой фазы, при последующем понижении  $p_{8\text{-Нq}}$  наблюдалось обратимое формирование кристаллической фазы  $\text{GaQ}_3$ .

Обнаружено, что максимальное парциальное давление 8-Нq, при котором  $\text{GaQ}_3$  оставался твердым, соответствовало  $1,1 \times 10^4$  Па при температуре  $604 \pm 2$  К. При отжигах при более высоких  $p_{8\text{-Нq}}$  получить кристаллический три-(8-оксихинолят) галлия было никак нельзя.

#### ***4.3.2 Синтез $\text{GaQ}_3$ в пределах области существования $\alpha$ -полиморфной модификации***

Согласно теории химии твердого тела, в пределах области гомогенности полиморфная модификация кристаллической фазы может иметь различную дефектную структуру в зависимости от условий синтеза. С целью проверки применимости данного утверждения для МКС была проведена серия отжигов порошкообразных препаратов  $\text{GaQ}_3$  при различных парциальных давлениях 8-Нq и фиксированной температуре на препарате –  $540 \pm 2$  К.

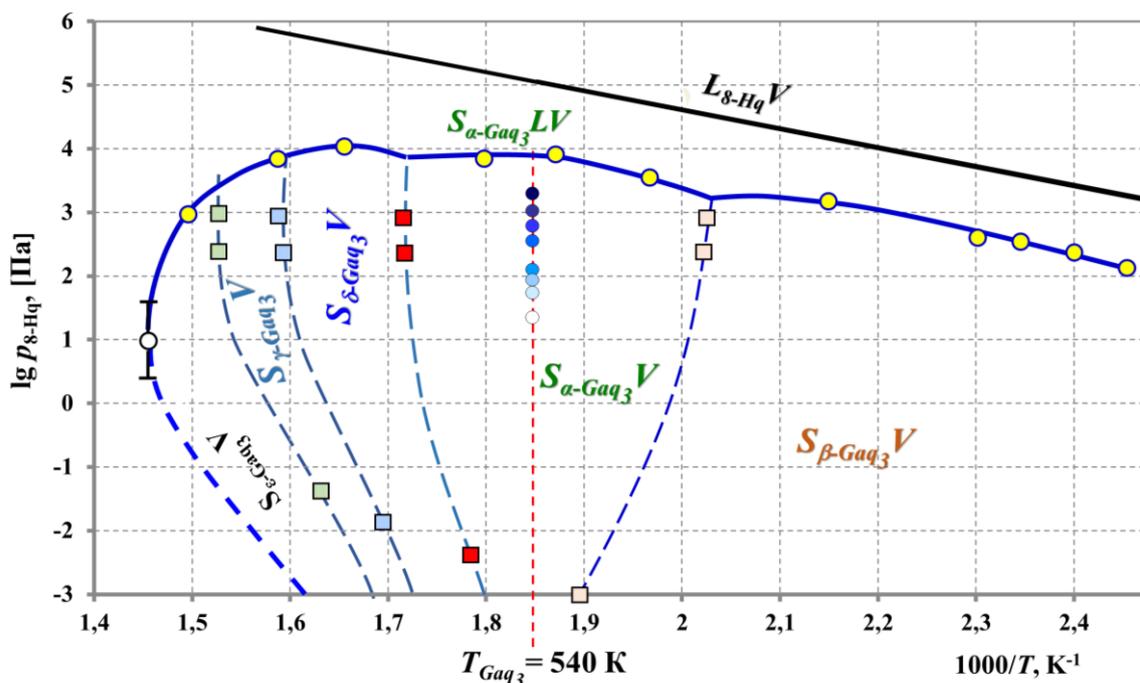


Рис. 4.14. Синтез  $Gaq_3$  в пределах области существования  $\alpha$ -полиморфной модификации.

Отжиг высокочистого порошкового препарата три-(8-оксихинолята) галлия проводили по методике, описанной в разделе 2.12 (Таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Условия отжига  $\alpha$ - $Gaq_3$  в пределах области гомогенности

$T_{8-Hq}$ , К	Время отжига, ч	$\lg p_{8-Hq}$ , [Па]	$p_{8-Hq}$ , Па
335	26	1,46	28,8
348	27	2,01	102
358	27	2,27	186
370	18	2,53	342
383	16	2,81	646
396	27	3,07	1175
407	27	3,27	1860
420	26	3,49	3090

### Структурные свойства кристаллического $\alpha$ - $Gaq_3$

Согласно результатам РФА все синтезируемые препараты были однофазными и представляли собой  $\alpha$ - $Gaq_3$  полиморфную модификацию со структурными параметрами близкими к описанным в литературе [96], что доказывает

надежность построенной диаграммы  $p_{8\text{-Hq}}-T$  для  $\text{Gaq}_3$ . Однако между собой параметры кристаллической решетки значительно отличались.

Оценка изменения параметров кристаллической решетки позволила обнаружить систематическое уменьшение объема кристаллической ячейки  $\alpha\text{-Gaq}_3$  при увеличении  $p_{8\text{-Hq}}$  аналогичное  $\alpha\text{-Alq}_3$  (Рис. 4.15). Данное уменьшение было намного больше, чем точность инструментального определения самого объема ячейки.

Снижение объема кристаллической ячейки по мере отжига и роста кристаллов  $\text{Mq}_3$  при более высоких давлениях пара 8-оксихинолина можно объяснить формированием большего числа вакансий в кристаллической решетке, которое приводит к соответствующему сжатию объема кристаллической ячейки  $\text{Mq}_3$ .

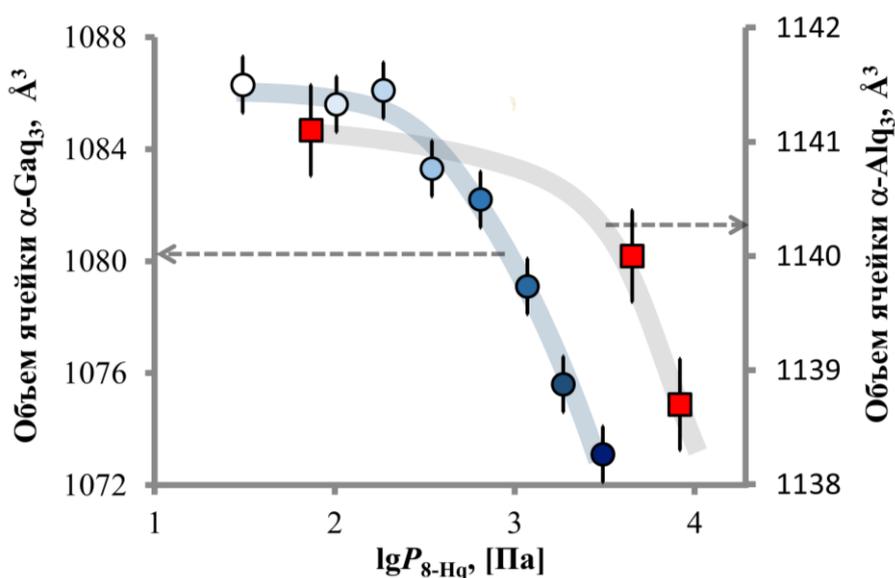


Рис. 4.15. Объемы кристаллических ячеек порошков  $\alpha\text{-GaQ}_3$ , синтезированных при  $540 \pm 1$  К (●) и  $\alpha\text{-AlQ}_3$ , синтезированных при  $483 \pm 5$  К (■) при разных  $P_{8\text{-Hq}}$ .

### Фотолюминесценция кристаллического $\alpha\text{-GaQ}_3$

Анализ спектров ФЛ показал небольшие изменения в люминесцентных характеристиках закаленных образцов  $\alpha\text{-GaQ}_3$ , синтезированных при разных  $p_{8\text{-Hq}}$ : с повышением давления пара 8-Нq максимум длины волны ФЛ сдвигался на 10 нм в сторону коротковолновой области спектра (Рис. 4.16).

Систематическое снижение объема кристаллической ячейки и гипсохромный сдвиг максимума полосы ФЛ кристаллического Gaq<sub>3</sub> при увеличении  $p_{8\text{-Hq}}$  коррелирует с отмеченными изменениями, происходящими в Alq<sub>3</sub> под действием паров 8-Hq. Как и в случае Alq<sub>3</sub>, предполагается, что это является результатом генерации точечных дефектов в кристаллической решетке МКС.

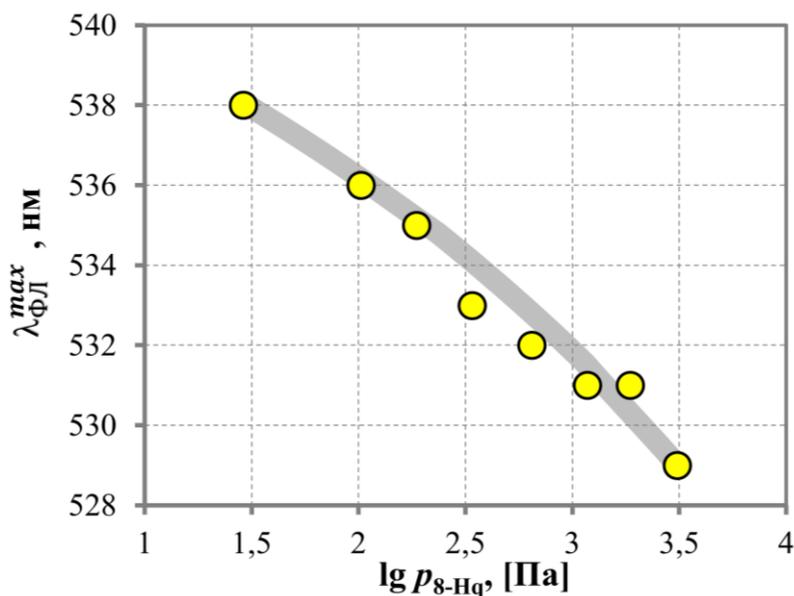


Рис. 4.16. Зависимость длины волны максимума ФЛ α-Gaq<sub>3</sub> от давления пара 8-Hq.

### Химическая активность α-Gaq<sub>3</sub>

Известно, что дефектная структура кристаллического препарата обуславливает его химическую активность, так как многие процессы гетерофазных химических реакций протекают при участии точечных дефектов [13]. Чтобы проверить это утверждение по отношению к МКС, была проанализирована скорость растворения препаратов α-Gaq<sub>3</sub>, синтезированных при 540 К при разных давлениях 8-Hq ( $p_{8\text{-Hq}} = 10^3$  Па и  $10^{-3}$  Па). Методика эксперимента описана в разделе 2.13.

Экспериментально показано, что скорость растворения в хлороформе препарата α-Gaq<sub>3</sub> с меньшим объемом кристаллической ячейки ( $T = 540$  К,  $P_{8\text{-Hq}} = 10^3$  Па) оказалась в 5 раз ниже скорости растворения препарата, полученного в условиях конгруэнтной сублимации ( $T = 540$  К,  $p_{8\text{-Hq}} = 10^{-3}$  Па).

Обычно кристаллические фазы с более высоким совершенством обладают

более низкой химической активностью из-за меньшей энергии образования Гиббса [120]. Однако конкретный вариант процесса зависит от механизма химической реакции.

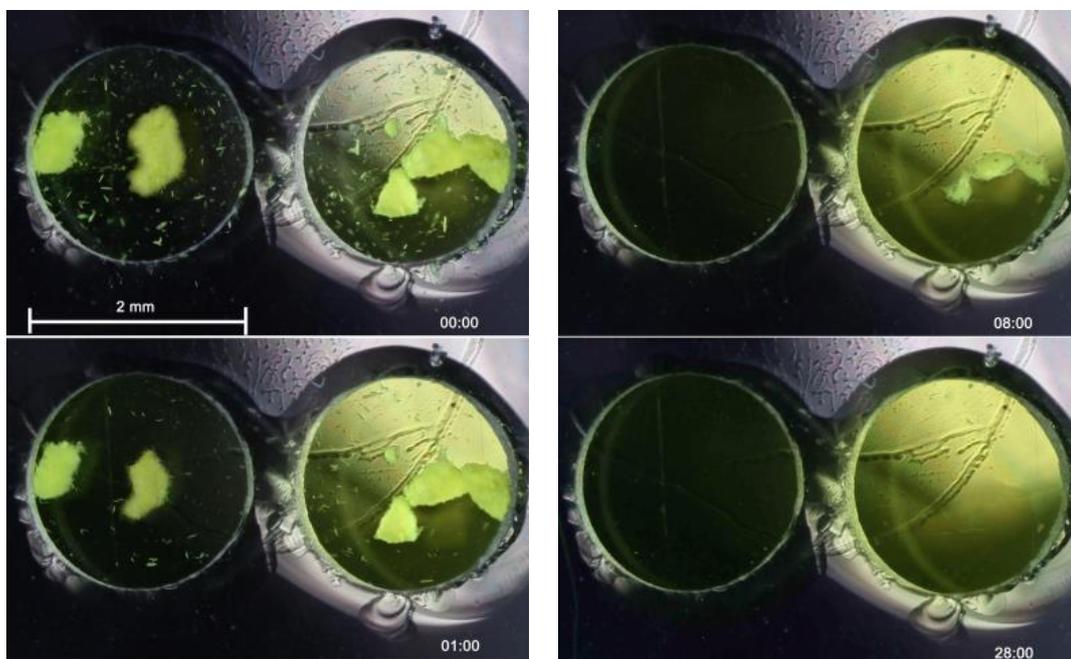


Рис. 4.17. Микрофотографии (96х) препаратов  $Gaq_3$ , растворяющихся в  $CHCl_3$ . Время в минутах указано в нижнем правом углу. Левые канавки - препараты, синтезированные при 540 К и  $p_{8-Hq} = 10^{-3}$  Па, канавки справа – при  $p_{8-Hq} = 10^{-3}$  Па.

Возможное объяснение процесса растворения  $Gaq_3$  может быть следующим. Когда кристаллический  $Gaq_3$  с идеальной структурой растворяется в  $CHCl_3$ , наблюдается последовательное расщепление молекул от кристаллической фазы, в результате чего образуется истинный раствор. Когда растворяется три-(8-оксихинолят) галлия, содержащий вакансии в узлах Ga, силы кристаллического поля препятствуют расщеплению целых молекул  $Gaq_3$  и уменьшают скорость растворения. Так получается раствор молекул  $Gaq_3$  и молекул 8-Hq (или ионов  $8-q^-$ ) в среде  $CHCl_3$ .

#### *OLED-структуры на основе $\alpha-Gaq_3$*

Три-(8-оксихинолят) галлия считается эффективным электронным транспортным материалов [86]. Также известно, что подвижность и концентрация свободных электронов зависят от дефектов структуры кристаллического материала, особенно точечных дефектов [121].

Ранее нами было продемонстрировано, что комплексы Eu с пиразол-замещенными 1,3-дикетонами, несущими фторированные алкильные группы, перспективны для создания OLED, излучающих в красной области спектра<sup>18</sup>. Поэтому было решено использовать Gaq<sub>3</sub>, полученного при разных  $p_{8-Hq}$ , в качестве электронного транспортногo слоя (ETL), а Eu(NTA)<sub>3</sub>(Bath) – в качестве красного эмиссионного материала (EML) в изготавливаемых OLED.

Многослойные OLED-структуры [ITO/MoO<sub>3</sub> (1 нм)/NPB (35 нм)/CBP:Eu(NTA)<sub>3</sub>(Bath) (10%) (30 нм)/BCP 15 нм/Mq<sub>3</sub> (30 нм)/LiF (1,2 нм)/ Al (100 нм)] были изготовлены по методике, описанной в разделе 2.6.

Обнаружено, что применение Gaq<sub>3</sub> вместо Alq<sub>3</sub> в качестве ETL привело к увеличению яркости получаемых OLED. Причем OLED-структура с Gaq<sub>3</sub>, синтезированного при  $p_{8-Hq} = 10^3$  Па, показала яркость на 30 % большую, чем OLED-структура с сублимированным Gaq<sub>3</sub>.

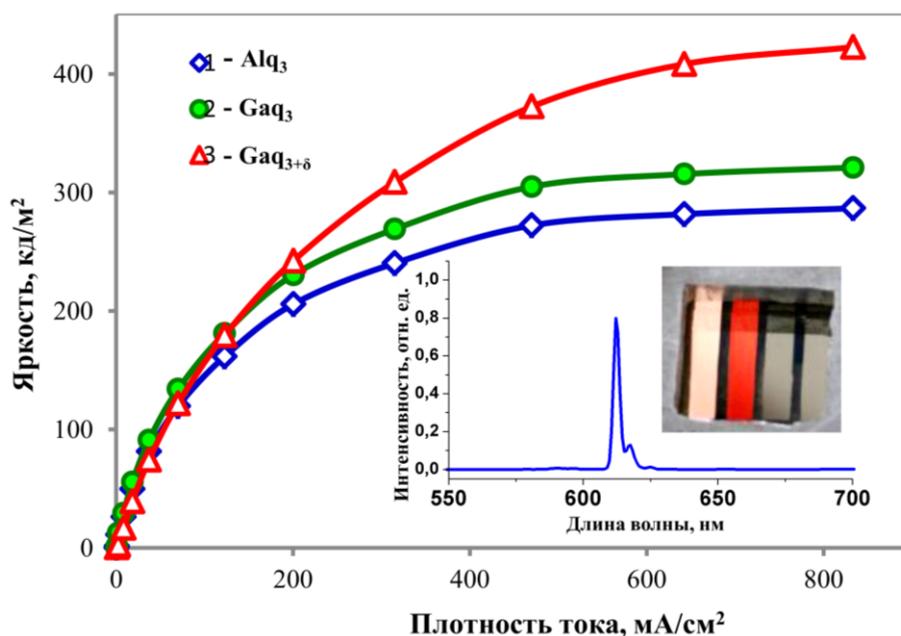


Рис. 4.18. Зависимость яркости OLED от плотности тока. В качестве материала ETL был использован Mq<sub>3</sub>: сублимированный Alq<sub>3</sub> (1) и Gaq<sub>3</sub> (2) и Gaq<sub>3</sub>, отожженный при  $p_{8-Hq} = 10^3$  Па (3). На вставке изображен спектр ЭЛ и фотография OLED-структуры.

<sup>18</sup> Taydakov I. V., Akkuzina A. A., Avetisov R. I., Khomyakov A. V., Saifutyarov R. R., Avetisov I. Ch., Effective electroluminescent materials for OLED applications based on lanthanide 1,3-diketones bearing pyrazole moiety // J. Lumin. 2016. V. 177. P. 31–39.

#### 4.4 Выводы по разделу 4

- Исследованы закономерности полиморфных превращений в  $Alq_3$  и  $Gaq_3$  в зависимости от температуры и парциального давления пара лигандообразующего компонента 8-оксихинолина.
- Проведен анализ структурных и спектрально-люминесцентных характеристик высокочистых однофазных порошковых препаратов  $Alq_3$  и  $Gaq_3$ , термообработанных при контролируемой температуре и давлении пара 8-оксихинолина, включая кинетические исследования фотолюминесценции.
- Экспериментально показано, что изменение условий синтеза (температуры и парциального давления пара 8-оксихинолина) в пределах одной полиморфной модификации приводит к систематическому изменению структурно-чувствительных характеристик кристаллической фазы исследованных соединений, что можно объяснить формированием атомных дефектов в кристаллической решетке.
- Изготовлены лабораторные образцы многослойных OLED-структур на основе полученных металлокомплексов методом вакуумного термического испарения, и выполнен анализ их электролюминесцентных характеристик. Показано, что варьирование условий синтеза полиморфной модификации  $\alpha-Alq_3$  и  $\alpha-Gaq_3$  приводит к существенному изменению характеристик OLED-структур.

## 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

### О полиморфизме $\delta$ -оксихинолята лития

В работе<sup>19</sup> были получены зависимости трансформации полиморфных модификаций  $Mq_3$  ( $M=Al, Ga, In$ ) от температуры. Исследования проводились в вакуумированных или заполненных инертным газом ампулах. Спектрально-люминесцентные свойства измеряли после закалки препаратов от температуры отжига. Обобщенная картина полиморфных в препаратах  $Mq_3$  в приведенных температурах (Рис. 5.1) позволила снять противоречия о последовательности полиморфных переходов для данных соединений.

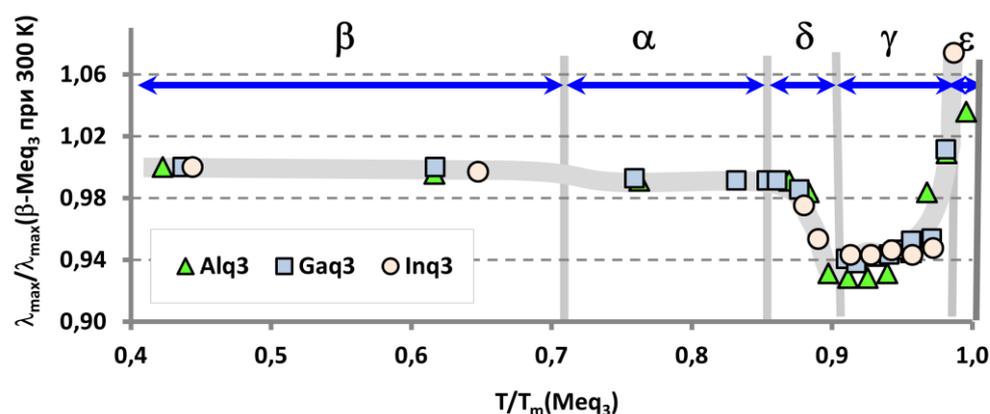


Рис. 5.1. Обобщенная картина полиморфных переходов для соединений  $Mq_3$  ( $M=Al, Ga, In$ ) в зависимости от приведенной температуры.

Сопоставление результатов исследований полиморфизма в  $Mq_3$  с аналогичными исследованиями для  $Liq$  (Рис. 5.2) показали, что, как и в случае  $Mq_3$ , для  $Liq$  наблюдается сложная картина изменения положения максимума ФЛ с повышением температуры. Так как в случае  $Liq$  нет возможности образовывать конформационные изомеры, то, вероятно, количество полиморфных модификаций для  $Liq$  будет меньше, чем для  $Mq_3$ . В настоящей работе удалось достоверно зафиксировать только две полиморфные модификации, которые значительно отличались по структурным и спектральным характеристикам.

<sup>19</sup> Аветисов Р. И., Аккузина А. А., Чередниченко А. Г., Хомяков А. В., Аветисов И. Х. Полиморфизм три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия, индия // Доклады Академии наук. 2014. Т. 454. № 2. С. 178–180.

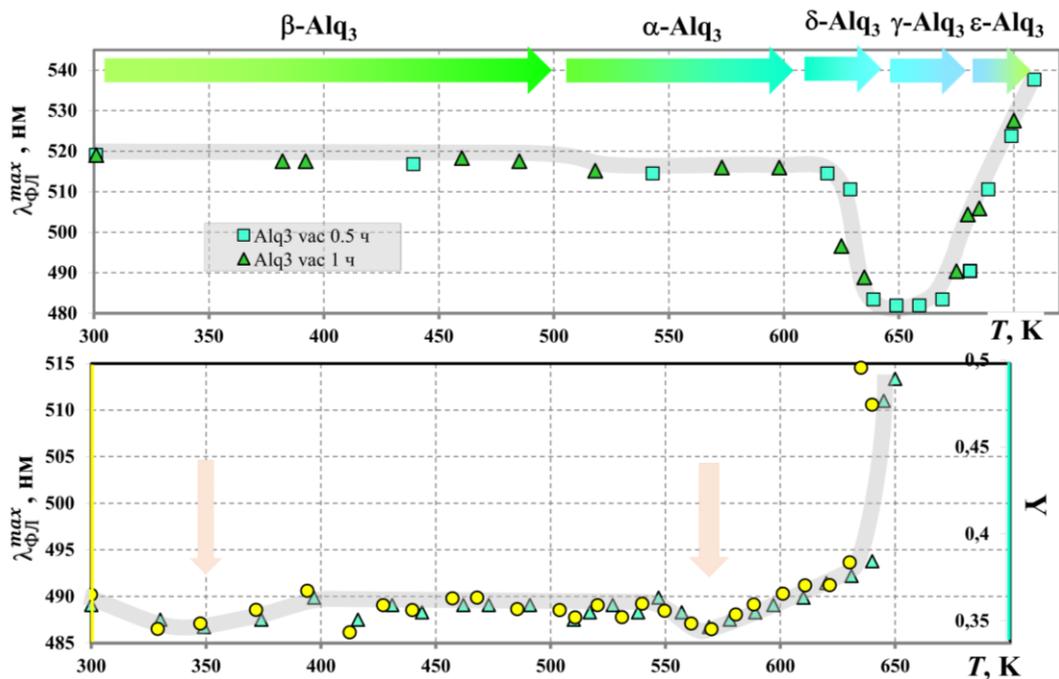


Рис. 5.2. Зависимость максимума длины волны ФЛ от температуры для Alq<sub>3</sub> (вверху) и Liq (внизу) с предполагаемыми температурами полифных превращений.

### О дефектообразовании в кристаллических фазах Alq<sub>3</sub> и Gaq<sub>3</sub>.

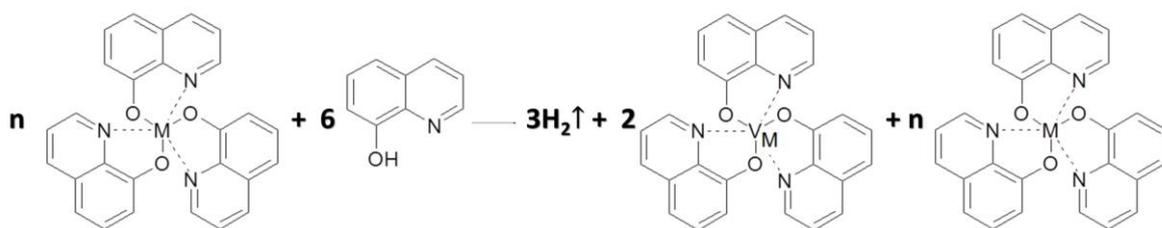
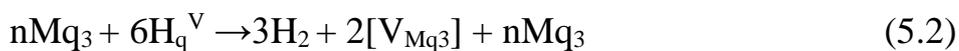
Согласно термодинамическим законам, для квазибинарного соединения при постоянном статическом давлении ( $P$ ) парциальное давление ( $p_i$ ), как мера химического потенциала  $i$ -го компонента ( $\mu_i$ ), и  $T$  однозначно определяют  $x$  (состав), который является сопряженным параметром химического потенциала [122]. Таким образом, при постоянном статическом давлении определенное парциальное давление и определенная температура однозначно определяют состав. Стабилизируя условия синтеза, в пределах области гомогенности можно получить один и тот же состав от эксперимента к эксперименту. Но для определения этого состава необходимо разработать специальный аналитический метод. К сожалению, универсальной методики для измерений концентраций нестехиометрических компонентов ниже уровня  $10^{-2}$  мол. % на сегодняшний день не существует [121].

Условия термодинамической устойчивости бинарной кристаллической фазы химического соединения описываются выражением (5.1) [122].

$$(\partial\mu_i/\partial x_i)_{P,T} > 0 \quad (5.1)$$

Согласно выражению (5.2) увеличение химического потенциала компонента  $\mu_i$  приводит к увеличению концентрации этого компонента ( $x_i$ ) в фазе при фиксированной температуре и статическом давлении. В нашем случае увеличение  $p_{8\text{-Hq}}$  ( $\mu_{8\text{-Hq}}$ ) приводит к увеличению концентраций вакансий в подрешетке координационных атомов Ga и Al – снижению объема кристаллической ячейки (Рис. 4.15). Последнее эквивалентно увеличению концентраций компонента, образующего лиганд (8-q) в кристаллической структуре.

Вероятным механизмом генерации дефектов может быть следующее. В парах происходит частичная диссоциация молекул 8-Hq на  $\text{H}^+$  и  $8\text{-q}^-$ . Степень диссоциации может быть очень малой, но, согласно термодинамическим законам, такая диссоциация неизбежна. В противном случае энергия Гиббса образования химического соединения должна стремиться к  $-\infty$ . Степень диссоциации зависит от парциального давления лиганда: чем выше  $p_{8\text{-Hq}}$ , тем выше степень диссоциации. Таким образом, когда кристаллическая структура образуется из более высоко диссоциированного пара, кристаллическая фаза  $\text{Ga}_3\text{q}_3$  может быть построена не только из молекул  $\text{Mq}_3$ , но и из фрагментов компонентов диссоциации – лиганд-образующих компонентов (8-q). Лиганды занимают свои позиции в кристаллической решетке, а место для координационного атома Ga или Al может стать вакантным<sup>20</sup>. В классической химии твердого тела неорганических соединений это обычный способ генерации вакансий (5.2).



<sup>20</sup> Avetissov I. C., Akkuzina A. A., Avetisov R. I., Khomyakov A. V., Saifutyarov R. R. Non-stoichiometry of tris (8-hydroxyquinoline) aluminium: is it possible? // CrystEngComm. 2016. V. 18. No. 2. P. 2182-2188.

Генерация вакансий приводит к отклонению состава от стехиометрического. Такое явление в случае неорганических кристаллов называют «нестехиометрией». Для кристаллов МКС данная проблема возникла впервые, вероятно, потому что ранее не было систематических исследований на высокочистых препаратах МКС.

В ходе проведения исследований было обнаружено, что в случае  $\text{Gaq}_3$  воспроизводимые данные при исследовании  $p_i$ - $T$  диаграммы получались только тогда, когда общая концентрация примесей была меньше  $3 \times 10^{-3}$  мас. %. Это косвенно показало, что максимальная концентрация точечных дефектов в виде вакансий в подрешетке галлия сравнима со значением  $(3 - 5) \times 10^{-3}$  мол. %.

В этом случае сила поля кристаллической решетки компенсирует отсутствие координационного атома. Поскольку общая концентрация вакансий очень мала ( $\sim (3 - 5) \times 10^{-3}$  мол. %), нет необходимости в высокой энергии кристаллического поля.

Обычно энтальпия образования вакансий ( $\Delta H_{V_{\text{Ga}}}$ ) составляет не более  $E_g/2$ . В случае  $\text{Gaq}_3$  с  $E_{\text{НОМО-LUMO}} \approx 2,64$  эВ [84] это означает, что  $\Delta H_{V_{\text{Ga}}} \approx 1,32$  эВ. Принимая во внимание максимальную концентрацию вакансий, энергии кристаллического поля для стабилизации кристаллической решетки нужно всего  $\sim 0,9 - 1,1$  Дж на 1 моль  $\text{Gaq}_3$ . В литературе не удалось найти энергию Гиббса кристаллического  $\text{Gaq}_3$  и  $\text{Alq}_3$ , но оценка с использованием инкрементов дала значение  $\sim 290$  кДж/моль. Эта величина в  $10^5$  раз больше, чем необходимо для стабилизации дефектов полем кристаллической решетки. Таким образом, с энергетической точки зрения формирование вакансий в позициях координационного атома в МКС представляется весьма вероятным. То есть впервые экспериментально продемонстрировано, что кристаллическое соединение, относящееся к классу координационных соединений металлов с симметричными органическими лигандами, может существовать в пределах области гомогенности. На  $p_{8\text{-Hq}}-T$  диаграмме были нанесены области гомогенности различных по-

лиморфных модификаций Gaq<sub>3</sub>. Установлено также, что  $p_{8-Hq}$ - $T$  диаграмма металлоорганического соединения Gaq<sub>3</sub> аналогична структуре  $p_i$ - $T$  диаграмм классических неорганических полупроводников, таких как GaAs, CdTe, PbTe.

За счет контроля дефектной структуры кристаллического Mq<sub>3</sub>, обеспечиваемый синтезом в пределах области гомогенности, можно получить препараты с различными структурно-чувствительными свойствами. В первую очередь это касается химической активности и электрических свойств.

В случае оценки деградиационной устойчивости Alq<sub>3</sub> при синтезе в пределах области гомогенности  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> при различных фиксированных  $p_{8-Hq}$  можно предположить такой ход развития событий в присутствии атмосферного кислорода. Алюминий, выполняя роль центрального атома в координационном соединении Alq<sub>3</sub>, находится в форме положительно заряженного иона Al<sup>3+</sup> и связан с кислородом и азотом 8-оксихинолинового лиганда [96]. Связь Al–O в молекуле Alq<sub>3</sub> имеет более низкую энергию, нежели связь Al–O в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Последний легко образуется при взаимодействии Al<sup>3+</sup> с кислородом воздуха. Этот процесс протекает еще более активно в присутствии паров воды [89], что является общепризнанным фактом в технологии OLED-устройств. Продолжительный контакт Alq<sub>3</sub> с воздушной атмосферой может приводить к образованию Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и, как следствие, к разрушению кристаллической структуры Alq<sub>3</sub>. Наличие V<sub>Al</sub>, особенно в поверхностных слоях кристаллической структуры, снижает вероятность протекания реакции образования Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: кислороду становится сложнее образовать связь Al–O, так как появляются узлы, не занятые Al. Данная гипотеза объясняет, почему повышение концентрации вакансий приводит к уменьшению деградации спектрально-люминесцентных свойств.

Таким образом, кроме контроля примесной чистоты исходных препаратов для получения высокоэффективных материалов и дальнейшего прогресса в разработке OLED-технологий, необходимо тщательно подбирать условия термодинамического синтеза полупроводниковых МКС, контролируя тем самым его дефектную структуру на уровне атомов кристаллической решетки.

## 6. ИТОГИ РАБОТЫ

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

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

2. Разработана методика анализа спектрально-люминесцентных характеристик координационного соединения на основе металла и симметричного лиганда при контролируемом давлении пара лигандообразующего компонента в интервале температур от 300 К до максимальной температуры плавления координационного соединения.
3. Определены закономерности изменения фотолюминесцентных характеристик высокочистых комплексов  $Mq$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) и  $Mq_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Показано, что кристаллический 8-оксихинолят лития в интервале температур 300 – 650 К может существовать в виде как минимум двух полиморфных модификаций.
4. Экспериментально исследована фазовая диаграмма «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для высокочистого три-(8-оксихинолята) галлия. На диаграмме определены положения линий равновесия «жидкость – твердое – пар» и «твердое 1– твердое 2– пар» для соответствующих полиморфных модификаций.
5. Экспериментально показано, что изменение условий синтеза (температуры и парциального давления пара 8-оксихинолина) в пределах одной полиморфной кристаллической модификации  $Mq_3$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ) приводит к закономерному изменению структурно-чувствительных характеристик и к изменению химической активности кристаллической фазы. Предложена модель дефектообразования в кристаллическом  $Mq_3$ , согласно которой дефицит металла связан с наличием вакансий в узлах координационного металла.
6. Изготовлены лабораторные образцы многослойных OLED-структур на основе полученных высокочистых металлокомплексов методом вакуумного

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

## 7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Audet N., Cossette M. Synthesis of Ultra-High-Purity CdTe Ingots by the Traveling Heater Method // *J. Electron. Mater.* 2005. V. 34. N. 6. P. 683-686.
2. Tang C. W., VanSlyke S. A. Organic Electroluminescent Diodes // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. No. 12. P. 913-915.
3. Wang P., Hong Z., Xie Z., Tong S., Wong O., Lee C.S., Wong N., Hung L., Lee S. A bis-salicylaldiminato Schiff base and its zinc complex as new highly fluorescent red dopants for high performance organic electroluminescence devices // *Chem. Commun.* 2003. V. 14. P. 1664–1665.
4. Bučinskas A., Volyniuk D., Danyliv Y., Grazulevicius J. V., Baryshnikov G., Minaev B., Ivaniuk K., Cherpak V., Stakhira P. N-annelated perylenes as effective green emitters for OLEDs. *RSC Advances.* 2015. V. 5. No. 95. P. 78150-78159.
5. Kessler F., Watanabe Y., Sasabe H., Katagiri H., Nazeeruddin M. K., Grätzel M., Kido J. High-performance pure blue phosphorescent OLED using a novel bis-heteroleptic iridium (III) complex with fluorinated bipyridyl ligands // *Journal of Materials Chemistry C.* 2013. V. 1. No. 6. P. 1070-1075.
6. Zhou G., Wong W. Y., Yao B., Xie Z., Wang L. Triphenylamine-dendronized pure red iridium phosphors with superior OLED efficiency/color purity trade-offs // *Angewandte Chemie.* 2007. V. 119. No. 7. P. 1167-1169.
7. Зиновьев А. Ю., Чердниченко А. Г., Аветисов И. Х. Технология органических электролюминесцентных устройств. Теоретические основы и материалы: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2010. 62 с.
8. Müllen K., Scherf U. (ed.). *Organic light emitting devices: synthesis, properties and applications.* New York: John Wiley & Sons, 2006. 410 p.
9. Кун Т. Структура научных революций. М.: Прогресс, 1962. 300 с.
10. Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. М.: АН СССР, 1955. 558 с.
11. Schwoerer M., Wolf H. C. *Organic molecular solids.* New York: John Wiley & Sons, 2007. 429 p.

12. Ковтуненко П. В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М.: Высшая школа, 1998. 352 с.
13. Zlomanov V. P. // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2000. V. 45. Supp. 3. P. S292-S311.
14. Леонович Б. Н. Разработка физико-химических основ технологий получения монокристаллов и поликристаллических пленок широкозонных полупроводниковых соединений группы  $A^2B^6$  с управляемыми свойствами: дис. ... докт. физ.-мат. наук. М., 2010. С. 460.
15. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
16. West A. R. Solid State Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 2013. 584 p.
17. Зломанов В. П., Фазовые равновесия. Химия дефектов в кристалле. М.: МГУ, 2011. 114 с.
18. Берлин А. А. Техника лабораторных работ в органической химии. Л.: Химия, 1963. 372 с.
19. Годовская К. И., Рябина Л. В., Новик Г. Ю., Гернер М. М. Технический анализ. М.: Высшая школа, 1972. 48 с.
20. URL: <https://www.buchi.com/ru-ru/products/melting-point/> (дата обращения: 14.11.2018).
21. Чурбанов М. Ф. Актуальные задачи химии высокочистых веществ. Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 9. С. 1029-1034.
22. Агеев Н. В. Диаграммы состояния металлических систем: термодинамические расчеты и экспериментальные методы. М.: Наука, 1981. 257 с.
23. Зломанов В. П. P–T–x-диаграммы двухкомпонентных систем. М.: МГУ, 1980. 152 с.
24. Novoselova A. V., Zlomanov V. P., Karbanov S. G., Matveyev O. V., Gas'kov A. M. Physico-chemical study of the germanium, tin, lead chalcogenides // Progress in Solid State Chemistry. 1972. V. 7. P. 85-115.
25. Гуськов В. Н., Гринберг Я. Х., Лазарев В. Б. Тензиметрическое исследование

- фазовых равновесий в системе цинк-мышьяк. Экспериментальные результаты // М.: Деп. ВИНТИ: № 56-85, 1984. 76 с.
26. Вишняков А. В., Гребенник А. В., Межуев О. М., Миронов И. А., Петровский Г. Т. Оптический метод определения отклонений от стехиометрии в оптических материалах на основе соединений  $A^2B^6$  // Оптический журнал. 1994. № 4. С. 111-124.
27. Brebrick R. F. Partial Pressures of Zn and  $Te_2$  over ZnTe up to 917 °C // Journal of The Electrochemical Society. 1969. V. 116. No. 9. P. 1274-1279.
28. Fang R., Brebrick R. F. CdTe I: solidus curve and composition-temperature-tellurium partial pressure data for Te-rich CdTe(s) from optical density measurements // J. Phys. Chem Solids. 1996. V. 57. No. 4. P. 44-450.
29. Bis R. F. Temperature-pressure projection of lead telluride phase diagram // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1963. V. 24. No. 4. P. 579-581.
30. Jewett F. B. LXI. A new method of determining the vapour-density of metallic vapours, and an experimental application to the cases of sodium and mercury // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 1902. V. 4. No. 23. P. 546-554.
31. Можевитина Е. Н. Нестехиометрические фазы на основе теллурида кадмия и цинка: дис. ... канд. хим. наук. М., 2013. С. 158.
32. Суворов А. В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия. 1970. 208 с.
33. Суров О. В. Эффузионная установка для определения давления насыщенного пара в широком диапазоне значений // Иваново: Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. №. 8. С. 56-58.
34. Новоселов Б. М., Дубинин Э. Л., Тимофеев А. И. Измерение давления пара чистых металлов при высоких температурах эффузионно-торзионным методом // Известия высших учебных заведений. 1978. Т. 21. №. 4-6.
35. Бочкарев М. Н., Витухновский А. Г. Органические светоизлучающие диоды (OLED) // Н. Новгород: Деком, 2011. 364 с.

36. Karl N. Getting beyond impurity-limited transport in organic photoconductors, in: K. Sumino (Ed.) // Defect Control in Semiconductors, Amsterdam: Elsevier, 1990. P. 1725-1746.
37. Тайдаков И. В. Комплексные соединения редкоземельных элементов с 1,3-дикетонами пиразольного ряда – синтез и физико-химические свойства: дис. ... докт. хим. наук. М., 2015. С. 465.
38. Chen Z., Ogino K., Miyata S., Lu Y., Watanabe T. The pure white light emission from three-layer electroluminescent device // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. No. 8. P. 742-746.
39. Зиновьев А. Ю. Чередниченко А. Г., Аветисов И. Х. Технология органических электролюминесцентных устройств. Гетероструктуры: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. 63 с.
40. Jonda C., Mayer A. B., Stolz U., Elschner A., Karbach A. Surface roughness effects and their influence on the degradation of organic light emitting devices // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. No. 22. P. 5645-5651.
41. Merters R. The OLED Handbook. A Guide to OLED Technology, Industry & Market. OLED-Info, 2014. 140 p.
42. Скопенко В. В., Цивадзе А. Ю. Савранский Л. И., Гарновский А. Д. Координационная химия. М.: Академкнига, 2007. 487 с.
43. Минкин В. И. Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. М.: Феникс, 1997. 560 с.
44. Котова О. В., Елисеева С. В. Люминесценция и органические светоизлучающие элементы. М.: ФНМ МГУ, 2009. 114 с.
45. Аветисов И. Х., Чередниченко А. Г., Зиновьев А. Ю., Аветисов Р. И. Технология органических электролюминесцентных устройств. Технологические процессы: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. 64 с.
46. Baldo M., Deutsch M., Burrows P., Gossenberger H., Gerstenberg M., Ban V., Forrest S. Organic vapor phase deposition // Adv. Mater. 1998. V. 10. No. 18. P. 1505-1514. Martens R.

47. Gavrillko T., Fedorovich R., Dovbeshko G., Marchenko A., Naumovets A., Nechytyaylo V., Puchkovskaa G, Vidutaa L, Baranb J, Ratajczak H. FTIR spectroscopic and STM studies of vacuum deposited aluminium (III) 8-hydroxyquinoline thin films // *Journal of molecular structure*. 2004. V. 704. No. 1-3. P. 163-168.
48. Mladenovski S., Neyts K., Pavicic D., Werner A., Rothe C. Exceptionally efficient organic light emitting devices using high refractive index substrates // *Optics Express*. 2009. V. 17. No. 9. P. 7562-7570.
49. Buffat P. H., Borel J. P. Size effect on the melting point temperature of gold particles // *Phys. Rev. A*. 1976. V. 13. No. 6. P. 2287-2298.
50. Nanda K. K. Bulk cohesive energy and surface tension from the size-dependent evaporation study of nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. No. 2. P. 21909-1-21909-3.
51. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
52. Pardo D. A., Peyghambarian N., Jabbour G. E. In situ purification of organic materials for Organic Light-Emitting Device fabrication // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001. V. 40. No. 8. P. 4922-4923.
53. Papadimitrakopoulos F., Zhang X. M., Higginson K. A. Chemical and morphology stability of aluminum tris(8-hydroxyquinoline)(Alq/sub 3/): effects in Light-Emitting Devices // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 1998. V. 4. No. 1. P. 49-57.
54. Kim T. S., Kim D. H., Im H. J., Shimada K., Kawajiri R., Okubo T., Murata H., Mitani T. Improved lifetime of an OLED using aluminum(III) tris(8-hydroxyquinolate) // *Sci. Tech. Adv. Mater.* 2004. V. 5. No. 3. P. 331-337.
55. Jonda C., Mayer A. B., Stolz U., Elschner A., Karbach A. Surface roughness effects and their influence on the degradation of Organic Light Emitting Devices // *J. Mater. Sci.* 2000. V. 35. No. 22. P. 5645-5651.
56. Mullin J. W. *Crystallization* // Paperback edition, Butterworth-Heinemann. 1997. P. 172-188.
57. Helfrich W., Schneider W. G. Recombination radiation in anthracene crystals //

- Phys. Rev. Lett. 1965. V. 14. P. 229-231.
58. Vincett P. S., Barlow W. A., Hann R.A., Roberts G. G. Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films // *Thin Solid Films*. 1982. V. 94. P. 171-183.
59. Bamirya R. E. *Burger's Medicinal Chemistry*. New York: John Wiley. P. 41-48.
60. Martell A. E., Calvin M., Latimer W. M. *Chemistry of the metal chelate compounds*. New York: Prentice-Hall, 1953. 613 p.
61. Виноградов А. В., Елинсон С. В. *Оксихинолин*. М.: Наука, 1979. 329 с.
62. Palenik G. J. The structure of coordination compounds. II. The crystal and molecular structure of the  $\beta$  form of anhydrous copper 8-hydroxyquinolate // *Acta Crystallographica*. 1964. V. 17. No. 6. P. 687-695.
63. Banerjee T., Saha N. N. Hydrogen-bonding patterns in 8-hydroxyquinoline derivatives: (I) structure of 5-chloro-8-hydroxyquinoline and (II) refinement of the structure of 8-hydroxyquinoline // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*. 1986. V. 42. No. 10. P. 1408-1411.
64. Kumar A. *Synthesis and optoelectronic characterization of some metal complexes*. 2013.
65. Electroluminescent quinolates: пат. US 20060003089 A1, заявл. 27.05.05; опубл. 05.01.06.
66. Чередниченко А. Г. Синтез, свойства и практическое использование материалов для органических светоизлучающих устройств: дис. ... докт. хим. наук. М., 2016. С. 485.
67. Quinolates electroluminescents: пат. EP №1144543B1, заявл. 01.12.99; опубл. 17.03.04.
68. Nagpure I. M., Duvenhage M. M. Pitale S. S., Ntwaeaborwa O. M., Terblans J. J., Swart H. C. Synthesis, Thermal and Spectroscopic Characterization of Caq<sub>2</sub> (Calcium 8-Hydroxyquinoline) Organic Phosphor // *Journal of fluorescence*. 2012. V. 22. No. 5. P. 1271-1279.
69. Method of making metal 8-quinolinato complexes: пат. EP1218345A1; заявл.

29.11.99; опубли. 03.07.02.

70. Ravi Kishore V. V. N. Photo-luminescence and electron-luminescence of hydroxy quinoline based organic semiconductors. Doctoral dissertation ... PhD Thesis. Bombay, 2004.
71. 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.
72. Li J. F., Song Q., Shi W. B., Zhang F. J. Atomic Force Microscopy and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study on the Surface and Interface States of Liq and ITO Films // Advanced Materials Research. 2011. V. 152. P. 566-571.
73. 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-L3.3.
74. Tsujimura T., OLED Display: Fundamentals and Applications. New York: John Wiley & Sons, 2017. 256 p.
75. Divayana Y., Sun X.-W. Electroluminescence in organic light-emitting diodes. Saarbrücken: VDM Publ. 2009. 160 p.
76. Cho K., Cho S. W., Jeon P. E., Lee H., Whang C. N., Jeong K., Kang S. J., Yi Y. Energy level alignments at tris (8-hydroxyquinoline) aluminum /8-hydroxyquinolato-lithium/ aluminum interfaces // Applied Physics Letters. 2008. V. 92. No. 9. P. 93304-93304.
77. Yi Y., Lee Y. M., Park Y., Kim J. W. Gap state formation by interfacial interaction between Al and 8-hydroxyquinolato-lithium // Physical Chemistry Chemical Physics. 2010. V. 12. No. 32. P. 9441-9444.
78. Масалович М. С. Синтез и исследование новых фото- и электроноактивных полимеров на основе комплексных соединений металлов Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II) с лигандом 8-оксихинолин: дис. ... канд. хим. наук., СПб., 2008.
79. Аветисов Р. И., Кривошапкина Я. В., Майоров И. С., Чередниченко А. Г.

- Синтез и исследование свойств 8-оксихинолятов металлов I и II групп – материалов для органических электролюминесцентных структур // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25. №8 (124). С. 76-79.
80. Schmidbauer H., Lettenbauer J., Wilkinson D. L., Müller G., Kumberger O. Modellsysteme für die Gallium-Extraktion, I. Struktur und Moleküldynamik von Aluminium- und Galliumtris(oxinaten) // Zeitschrift für Naturforschung B. 1991. V. 46. No. 7. P. 901-911.
81. Shinar J., Savvateev V. Introduction to Organic Light-Emitting Devices // Organic Light-Emitting Devices, Springer, New York, USA, 2003. P. 15-17.
82. Higginson, K. A., Thomsen D. L., Yang B., Papadimitrakopoulos F. Chemical degradation and physical aging of aluminum(III) 8-hydroxyquinoline: implications for Organic Light-Emitting Diodes and materials design // Organic Light-Emitting Devices, Springer, New York, USA, 2003. P. 96-98.
83. Burrows P. E., Sapochak L. S., McCarty D. M., Forrest S. R., Thompson M. E. Metal ion dependent luminescence effects in metal tris-quinolate organic heterojunction light emitting devices // Applied physics letters. 1994. V. 64. No. 20. P. 2718-2720.
84. Wang L., Jiang X., Zhang Z., Xu S. Organic thin film electroluminescent devices using Gaq<sub>3</sub> as emitting layers // Displays. 2000. V. 21. No. 2. P. 47-49.
85. Shukla V. K., Kumar S. Optical studies on environmental and light induced effects on 8-hydroxyquinoline derivative metal complex small molecular thin films: Proc. of The 9<sup>th</sup> Asian Symposium on Information Display. New Delhi: Proc. of ASID. 2006. P. 248-251.
86. Wang Y., Zhang W., Li Y., Ye L., Yang G. X-ray crystal structure of gallium tris-(8-hydroxyquinoline): intermolecular  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions in the solid state // Chemistry of materials. 1999. V. 11. No. 3. P. 530-532.
87. Cölle M., Dinnebier R. E., Brütting W. The structure of the blue luminescent  $\delta$ -phase of tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III)(Alq<sub>3</sub>) // Chem. Commun. 2002. V. 23. P. 2908-2909.
88. Hing L. S., Chen C. H. Recent progress of molecular organic electroluminescent

- materials and devices // *Mater. Sci. Eng.* 2002. V. 39. No. 5-6. P. 143-222.
89. Higginson K. A., Zhang X. M., Papadimitrakopoulos F. Thermal and morphological effects on the hydrolytic stability of aluminum tris (8-hydroxyquinoline) ( $\text{Alq}_3$ ) // *Chemistry of Materials*. 1998. V. 10. No. 4. P. 1017-1020.
90. Brinkmann M., Gadret G., Muccini M., Taliani C., Masciocchi N., Sironi A. 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. No. 21. P. 5147-5157.
91. Rajeswaran M., Blanton T. N., Klubek K. P. Refinement of the crystal structure of the  $\delta$ -modification of tris(8-hydroxy-quinoline)aluminum(III),  $\delta\text{-Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ , the blue luminescent  $\text{Alq}_3$  // *Zeitschrift fur Kristallographie – New Crystal Structures*. 2003. V. 218. P. 439-440.
92. Rajeswaran M., Blanton T. N. Single-crystal structure determination of a new polymorph ( $\varepsilon\text{-Alq}_3$ ) of the electroluminescence OLED (Organic Light-Emitting Diode) material, tris(8-hydroxyquinoline) aluminum( $\text{Alq}_3$ ) // *J. Chem. Crystallogr.* 2005. V. 35. No. 1. P. 71-76.
93. Hongze G., Zhang H., Zhang H., Gen Y., Su Z. M. Theoretical study of isomerism/phase dependent charge transport properties in tris(8-hydroxyquinolinato) aluminum(III) // *J. Physical Chemistry A*. 2006. V. 115. No. 33. P. 9259-9264.
94. Rajeswaran M., Blanton T. N., Tang C. W., Lenhart W. C., Switalski S. C., Giesen D. J., Antalek B. J., Pawlik T. D., Kondakov D. Y., Zumbulyadis N., Young R. H. Structural, thermal, and spectral characterization of the different crystalline forms of  $\text{Alq}_3$ , tris(quinolin-8-olato)aluminum(III), an electroluminescent material in OLED technology // *Polyhedron*. 2009. V. 28. No. 4. P. 835-843.
95. Muccini M., Loi M. A., Kenevey K., Zamboni R., Masciocchi N., and Sironi A. Blue luminescence of facial tris(quinolin-8-olato)aluminum(III) in solution, crystals, and thin films. // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. No. 11. P. 861-864.
96. Yao G. U., Zhi-Bing W., Yi-Ping C., Jia-Yu Z., Yong-Hong Y. Tris (8-Hydroxyquinoline) aluminium nanostructure film and its fluorescence properties //

- Chin. Phys. Lett. 2008. Vol. 25. No. 12. P.4428-4430.
97. Cölle M., Gmeiner J., Milius W., Hillebrecht H., Brütting W. Preparation and characterization of blue-luminescent tris (8-hydroxyquinoline)-aluminum ( $\text{Alq}_3$ ) // *Advanced Functional Materials*. 2003. V. 13. No. 2. P. 108-112.
98. Braun M., Gmeiner J., Tzolov M., Coelle M., Meyer F. D., Milius W., Hillebrecht H., Wendland O., von Schutz J. U., Brütting W. A new crystalline phase of the electroluminescent material tris (8-hydroxyquinoline) aluminum exhibiting blueshifted fluorescence // *The Journal of Chemical Physics*. 2001. V. 114. No. 21. P. 9625-9632.
99. Fukushima T., Kaji H. Green- and blue-emitting tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) ( $\text{Alq}_3$ ) crystalline polymorphs: Preparation and application to organic light-emitting diodes // *Organic Electronics*. 2012. V. 13. P. 2985-2990.
100. Anderson J. D., McDonald E. M., Lee P. A., Anderson M. L., Ritchie E. L., Hall H. K., Hopkins T., Mash E. A., Wang J., Padias A., Thayumanavan S. Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence processes of the components of aluminum quinolate/triarylamine, and related organic light-emitting diodes // *Journal of the American Chemical Society*. 1998. V. 120. No. 37. P. 9646-9655.
101. Sapochak L. S., Ranasinghe A., Kohlmann H., Ferris K. F., Burrows P. E. Structure and three-dimensional crystal packing preferences for mer-tris (8-quinolinolato) indium (III) vapor-phase-grown crystals // *Chemistry of materials*. 2004. V. 16. No. 3. P. 401-406.
102. Xu B., Wang H., Hao Y., Gao Z., Zhou H. Preparation and performance of a new type of blue light-emitting material  $\delta\text{-Alq}_3$  // *Journal of Luminescence*. 2007. V. 122-123. P. 663-666.
103. Kaji H., Kusaka Y., Onoyama G., Horii F. R. relationships between light-emitting properties and different isomers in polymorphs of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) ( $\text{Alq}_3$ ) analyzed by solid-state  $^{27}\text{Al}$  NMR and density functional theory (DFT) calculations // *Japan. J. Applied Physics*. 2005. V. 44.No. 6A. P.

- 3706–3711.
104. Kaji H., Kusaka Y., Onoyama G., Horii F. CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR characterization of the isomeric states and intermolecular packing in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) ( $\text{Alq}_3$ ) // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. No. 13. P. 4292-4297.
  105. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/697737?lang=en&region=RU> (дата обращения 12.02.18).
  106. Muhammada F. F., Sulaimana 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.
  107. Hernandez I., Gillin W. P. Influence of high hydrostatic pressure on  $\text{Alq}_3$ ,  $\text{Gaq}_3$ , and  $\text{Inq}_3$  ( $q = 8\text{-hydroxyquinoline}$ ) // *J. Phys. Chem. B*. 2009. V. 113. No. 43. P. 14079–14086.
  108. Tsuboi T., Torii Y. Selective synthesis of facial and meridional isomers of  $\text{Alq}_3$  // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2010. V. 529. P. 42-52.
  109. Harvey D. *Modern Analytical Chemistry*. Boston: Springer, 2000. 798 p.
  110. Пупышев А. А., Суриков В. Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с.
  111. Способ определения микровключений примесей в порошковых органических люминофорах: пат. G01N21/88 Рос. Федерация. № 2544047; заявл. 07.10.13; опубл. 10.03.15.
  112. Bruker TOPAS 4/2 User Manual. Karlsruhe: Bruker AXS GmbH, 2009. 68 p.
  113. Begley W. J., Rajeswaran M. // *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. 2006. V. 62. No. 6. P. m1200-m1202.
  114. Krishnakumar V., Ramasamy R. DFT studies and vibrational spectra of isoquinoline and 8-hydroxyquinoline // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2005. V. 61. No. 4. P. 673-683.
  115. URL:<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/h6878?lang=en&region=RU> (дата обращения: 14.10.2016).

116. Da Silva M.A., Monte M. J., Matos M. A. Enthalpies of combustion, vapour pressures, and enthalpies of sublimation of 8-hydroxyquinoline, 5-nitro-8-hydroxyquinoline, and 2-methyl-8-hydroxyquinoline // *J. Chem. Thermodyn.* 1989. V. 21. P. 159-166.
117. Wang Sh.-X., Tan Zh.-Ch., Li Y.-Sh., Tong B., Li Y., Shi Q., Zhang J.- N. // *Chinese J. Chem.* 2008. V. 26. P. 2016.
118. URL: <http://www.odysseychem.net/products/148-24-3.htm> (дата обращения: 19.12.2015).
119. Yase K., Takahashi Y., Ara-Kato N., Kawazu A. Evaporation rate and saturated vapor pressure of functional organic materials. *Japanese journal of applied physics* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1995. V. 34. No. 2R. P. 636.
120. Zlomanov V. P., Khoviv A. M., Zavrazhnov A. Ju., *Physicochemical Analysis and Synthesis of Nonstoichiometric Solids*. In: *Materials Science, Advanced Topics*. 2013. P. 103-128.
121. Avetissov I., Mozhevitina E., Khomyakov A., Khanh T. Universal approach for nonstoichiometry determination in binary chemical compounds // *Crystal Research and Technology*. 2015. V. 50. No. 1. P. 93-100.
122. Stolen S., Grande T., Allan N. L., *Chemical Thermodynamics of Materials*. New York: John Wiley & Sons, 2004. 397 p.