

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Сайфутяров Расим Рамилевич

**ВЫСОКОЧИСТЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ
ЛИГАНДАМИ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ 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 – 2019 год

ВВЕДЕНИЕ	6
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1 Органические люминофоры.....	12
1.2 Органические светоизлучающие диодные структуры.	13
1.3 Очистка органических люминофоров.....	19
1.4 Органические металлокомплексные соединения платины (II)	22
1.5 Гибридные материалы	24
1.6 Выводы из обзора литературы.....	30
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	32
2.1 Используемые реактивы и материалы	32
2.2 Определение примесного состава металлоорганических координационных соединений	33
2.3 Методика исследования поверхности тонкопленочных образцов	34
2.4 Методика изготовления OLED структур.....	35
2.5 Измерение характеристик тестовых OLED-структур	40
3. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ	43
3.1 Разработка методики вакуумной сублимационной очистки	43
3.2 Сравнение эффективности очистки различных вакуумных систем. ...	45
3.3 Получение высокочистых металлокомплексов 8-оксихинолина.....	49
3.4 Выводы по главе 3.....	79
4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ВЫСОКОЧИСТЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ	80
4.1 Получение высокочистых комплексов органических металлокомплексов платины	80
4.2 Светоизлучающие структуры с комплексами платины (II).....	86
4.3 Выводы по главе 4.....	94
5. ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ГИБРИДНЫЕ СТРУКТУРЫ	95
5.1 Методика формирования тонкопленочных гибридных гетероструктур.....	95
5.2 Гибридные структуры на основе трис(8-оксихинолята) алюминия и оксида бора (III).....	96

5.3 Гибридные структуры на основе трис(8-оксихинолята) алюминия с соединениями оксида и фторида свинца (II).....	99
5.4 Выводы по главе 5.....	107
6. ИТОГИ РАБОТЫ.....	108
7. СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	110

СПИСОК ВВЕДЕННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

OLED	organic light emitting diode – органические светоизлучающие диоды, ОСИД
HIL	hole injection layer – дырочный инжекционный слой
HTL	hole transport layer – дырочный транспортный слой
EML	light-emitting layer – эмиссионный 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
VTE	Вакуумное осаждение или вакуумное термическое испарение
OVPD	Осаждение из органической паровой фазы
МС-ИСП	масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
РСА	рентгеноструктурный анализ
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ФЛ	фотолюминесценция
УФ	ультрафиолет (спектральный диапазон)
λ_{ext}	длина волны максимума излучения
ГМ	гибридный материал
КТ	квантовые точки
Mq_x	оксихинолят металла
Liq	8-оксихинолят лития
Znq_2	бис(8-оксихинолят) цинка
Mgq_2	бис(8-оксихинолят) магния
Alq_3	трис(8-оксихинолят) алюминия

Gaq ₃	трис(8-оксихинолят) галлия
Bq ₃	трис(8-оксихинолят) бора
Ptq ₂	бис(8-оксихинолят) платины
Pt(2-Meq) ₂	бис(2-метил-8-оксихинолинят) платины
(Pt(mpp)(dbm)).	(2- (4-метилпиразол-1-ил) фенил) Pt (дибензоилметан)
8-Hq	8-оксихинолин
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
ПАВ	поверхностно активное вещество
УЗВ	ультразвуковая ванна
УВН	установка вакуумного напыления
ПИД	пропорционально-интегрально-дифференцирующий (регулятор)
ДМФА	N,N-диметилформаид
ЯМР	ядерный магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время технология электролюминесцентных диодных структур (ОСИД₁) на основе органических и металлоорганических полупроводниковых светоизлучающих материалов рассматривается как наиболее перспективная для создания энергосберегающих гибких дисплейных и осветительных устройств. ОСИД устройства выгодно отличаются своими светотехническими показателями: малым энергопотреблением), высокой яркостью, работой в широком интервале температур (-70 – +60 °С), широкими углами обзора, малой толщиной и весом.

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

Одной из актуальных проблем технологии ОСИД является получение высококачественных кристаллических органических и металлоорганических препаратов сложного состава, отвечающих полупроводниковым стандартам для неорганических материалов. Традиционные методы контроля чистоты, принятые в органической химии, применительно к технологии органических полупроводников и, в частности, к ОСИД технологиям, недостаточно эффективны. В открытых источниках информации ведущие производители ОСИД устройств (Samsung, Sony, Imagine, Kodak) и материалов для них (UDC, Novaled, BASF, DuPont Displays, Merck KGaA, Mitsubishi Chemical Corporation) не публикуют требования, предъявляемые к препаратам для ОСИД технологий. Российский рынок материалов ОСИД сформирован на основе исключительно импортных препаратов.

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

Связано это прежде всего с отсутствием нормативной базы, на основе которой отечественные производители могли бы разрабатывать технологию соответствующих материалов. Поэтому разработка новых подходов к оценке качества органических препаратов, используемых в ОСИД технологии, и создание национальных стандартов на их основе является актуальной.

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

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

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

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

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие задачи:

- Разработаны лабораторные технологии высокочистых комплексных соединений 8-оксихинолятов и его производных с металлами s- и p- групп, а также соединений платины, пригодных для формирования OLED структур.
- Получены высокочистые симметричные комплексы Pt(II) с 8-

оксихинолином и 2-метил-8-оксихинолином и асимметричный комплекс Pt(II) (2- (4-метилпиразол-1-ил) фенил) Pt (дибензоилметан) (Pt(mpp)(dbm)).

- Изготовлены электролюминесцентные тонкопленочные структуры на основе полученных высокочистых комплексных соединений платины и исследовать их характеристик.
- Изготовлены и исследованы характеристики тонкопленочных гибридных органо-неорганических структур на основе три(8-оксихинолята) алюминия и различных неорганических матриц.

Научная новизна

- Определена зависимость чистоты получаемого материала на примере комплексного соединения трис(8-оксихинолята)алюминия от условий проведения вакуумной сублимационной очистки.
- Впервые получена электролюминесценция комплексов Pt(II) с лигандами 8-оксихинолином и 2-метил-8-оксихинолином.
- Синтезирован и охарактеризован новый асимметричный комплекс (2- (4-метилпиразол-1-ил) фенил) Pt (дибензоилметан) обладающий фото- и электролюминесценцией в зеленой области спектра.
- Показана возможность проведения обменной реакции с помощью непрерывного и фемтосекундного лазерного воздействия в ИК диапазоне в локальных областях тонкопленочных структур органо-неорганического гибридных материалов, изготовленных на основе неорганических бинарных фаз (B_2O_3 , PbO, PbF_2) и трис(8-оксихинолята)алюминия, обеспечивающие получение управляемых люминесцентных характеристик.

Практическая значимость работы

- Разработаны лабораторные технологии получения высокочистых кристаллических люминесцентных координационных комплексов 8 оксихинолина с Li, Mg, Zn, Ga, Al, Pt, а также комплекса Pt с 2-метил-8-

оксихинолином с химической чистотой вплоть до 99,9998 мас.%, пригодных для изготовления светоизлучающих диодных структур.

- Получены справочные данные о кристаллической структуре нового асимметричного комплекса (2- (4-метилпиразол-1-ил) фенил) Pt (дибензоилметан) (Pt(mpp)(dbm)), данные внесены в базу данных The Cambridge Crystallographic Data Centre под номером CCDC 1511807.
- Показана возможность изготовления упорядоченных тонкопленочных структур на основе гибридных органо-неорганических материалов с контролируемыми фотолюминесцентными характеристиками, определяемыми площадью воздействия непрерывного и фемтосекундного лазерного излучения ИК диапазона.

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

Личный вклад автора

В диссертационной работе изложены результаты исследований, выполненные автором в течении 5 лет. Личный вклад автора в работе заключается в участие постановки задач, конструировании используемых вакуумных систем очистки, проведение всех стадий экспериментов, в обсуждении и обработке результатов и формулировании основных выводов. Анализ и обобщение результатов по примесному анализу методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, а также синтез и анализ продуктов комплексов платины выполнены в соавторстве.

Апробация работы

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

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 материаловедения полупроводниковых материалов и направленных на решение научных и технических проблем по разработке новых и совершенствовании существующих полупроводниковых материалов, повышении их функциональных и эксплуатационных характеристик, а также эффективности применения в диссертационной работе:

- разработаны лабораторные технологии кристаллических препаратов органических металлокомплексов с химической чистотой до 99,9998 мас.% (оис. п. 5);
- исследовано влияние условий проведения процесса вакуумной сублимационной очистки на химическую чистоту конечного органического полупроводникового материала (оис. п. 1.3);
- получены новые тонкопленочные органо-неорганические гибридные материалы с контролируемыми люминесцентными свойствами (оис. п. 1);

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

Благодарности

Автор выражает признательность ведущему научному сотруднику ФИАН им П. Н. Лебедева, д.х.н., Тайдакову И. В. за помощь в синтезе комплексных соединений платины (II), старшему научному сотруднику кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева, к.х.н. Можевитиной Е. Н. за анализ химической чистоты препаратов и помощь в обработке полученных данных, ведущему инженеру кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева А.В. Хомякову за помощь в решении технических проблем в ходе работы.

Глубокая благодарность выражается автором своему научному руководителю профессору, д.х.н. Аветисову Игорю Христофоровичу.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Органические люминофоры

Люминесценция – это спонтанное излучение света материалом, при его релаксации из электронно-возбужденного состояния. Вещества способные люминесцировать под воздействием различного рода возбуждений, называют люминофорами [1,2]. В зависимости от типа возбуждающей энергии принято различать:

- фотолюминесценция (возбуждение светом разной длины волны);
- радиолюминесценция (возбуждение проникающей радиацией);
- электролюминесценция (возбуждение приложенным электрическим полем или током);
- катодолюминесценция (возбуждение пучком электронов высокой кинетической энергии);
- хемилюминесценция (возникающая при некоторых химических реакциях)
- триболюминесценция (возбуждение при механическом воздействии)
- и др. [1]

При этом один и тот же материал может люминесцировать при различных видах возбуждений, к примеру, фотолюминофоры могут обладать радиолюминесцентными свойствами и служить сцинтилляторами [3-5].

По природе веществ, люминофоры делят на органические и неорганические. Для неорганических люминофоров люминесценция определяется кристаллической решеткой, разрушение которой приводит к изменению или исчезновению люминесценции. Для органических люминофоров свойства люминесценции, в первую очередь, определяет молекулярная структура. Поэтому, во многих случаях, разрушение кристаллической структуры органических люминофоров путем испарения или растворения не приводит к исчезновению их люминесценции. [1].

Органические люминофоры являются полупроводниками, и обладают π -электронной системой, сформированной p_z -орбиталями атомов углерода с sp^2 -гибридизацией. Минимальная энергия π - π^* перехода определяет ширину запрещенной зоны люминофора, и, обычно, расположена в диапазоне от 1,5 до 3 эВ [6]. Большое число исследований показали взаимосвязь между энергией перехода и структурой молекулы органического полупроводника [7-9]. Это создает неограниченные возможности управления люминесцентными свойствами материалов благодаря молекулярному дизайну.

Взаимосвязь энергетических уровней со спектрами поглощения и люминесценции лучше всего демонстрирует энергетическая диаграмма, предложенная Яблонским (Рис. 1.1). Где S_0 , S_1 и S_2 – основное, первое и второе энергетические состояния соответственно, aT_1 и T_2 – первый и второй возбужденные триплетные состояния соответственно. Каждый из энергетических уровней может состоять из множества колебательных подуровней.

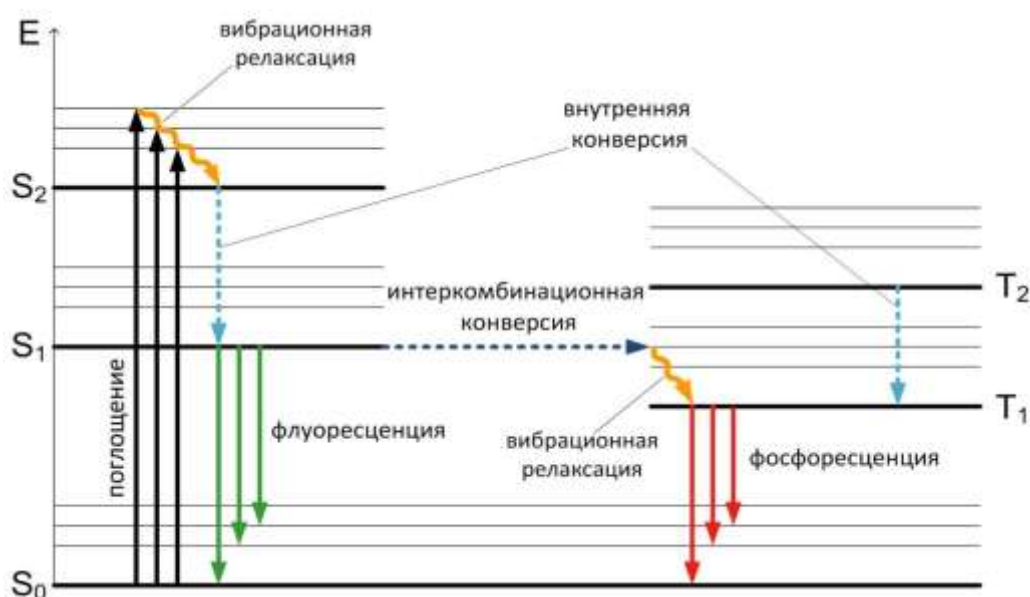


Рис. 1.1. Диаграмма энергетических уровней Яблонского [10].

1.2 Органические светоизлучающие диодные структуры.

Самыми коммерчески успешными органическими люминофорами являются, пожалуй, электролюминофоры [11], исследования которых началось с открытия электролюминесценции на кристаллах антрацена [12]. Но большой ин-

интерес к этим соединениям возник после работы Танга в 1987 г. [13].

Эмиссия света люминофорами происходит в составе светоизлучающих диодных структур (OLED), при рекомбинации носителей зарядов [14-17]. OLED представляют собой «сэндвичные» структуры из последовательно нанесенных тонких пленок.

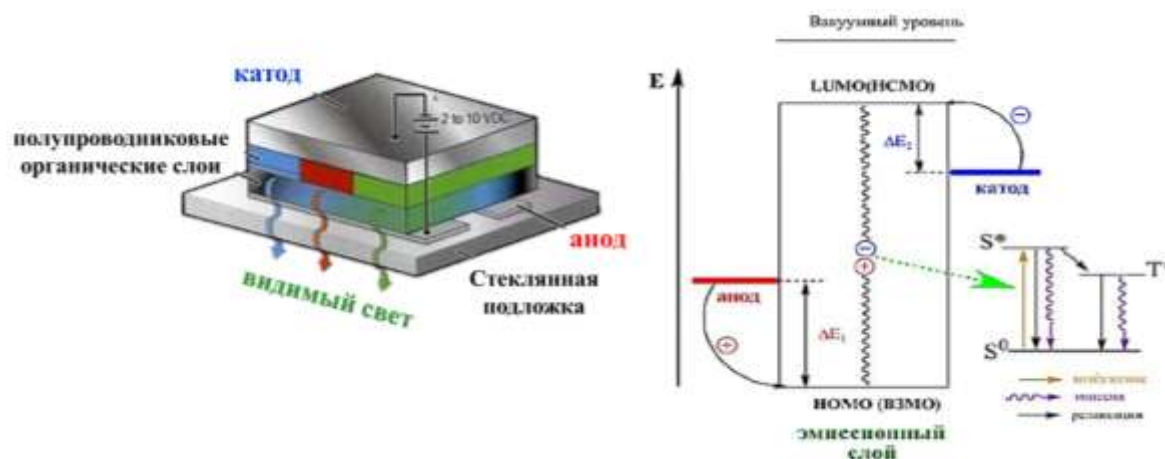


Рис. 1.2. Схема и энергетическая диаграмма простейшей светоизлучающей диодной структуры [18].

В простейшем исполнении светоизлучающая структура представляет собой слой органического электролюминофора между двумя электродами, осажденные на прозрачной стеклянной подложке. В классическом варианте, анод представляет собой смесь оксид индия-олова в соотношении 90 к 10 моль.% соответственно, и являющийся прозрачным полупроводниковым материалом. Катодами могут служить металлы или интерметаллиды с низкой работой выхода электронов [19].

При приложении потенциала к электродам OLED структуры, происходит генерация носителей зарядов, которые, под воздействием электрического поля, начинают встречное движение. В слое люминофора происходит столкновение носителей – электронов и дырок, с образованием экситона, который, по причине малого времени жизни, вскоре рекомбинирует с образованием кванта света [20].

Как можно заметить по энергетической диаграмме (Рис. 1.2), на границе между электродами и слоем органического люминофора возникает энергетиче-

ский барьер, при преодолении которого возникают значительные энергетические потери, снижающие эффективность светодиодных структур. В идеальной модели OLED структур (где толщина органического слоя стремится к нулю), энергетические барьеры и работа выхода носителей зарядов определяют минимальный электрический потенциал необходимый для возникновения электролюминесценции структуры – напряжение зажигания. В реальных случаях влияние также оказывают: подвижности носителей зарядов в слоях, поверхностное состояние пленок электродов, а также наличие загрязняющих примесей, энергетические уровни которых, вероятнее всего, работают как ловушки.

С целью увеличения эффективности светоизлучающих структур вводят дополнительные функциональные слои различных материалов. Это приводит к увеличению эффективности электролюминесценции, но также повышает общее сопротивление, и, следовательно, температуру саморазогрева рабочих слоев [21].

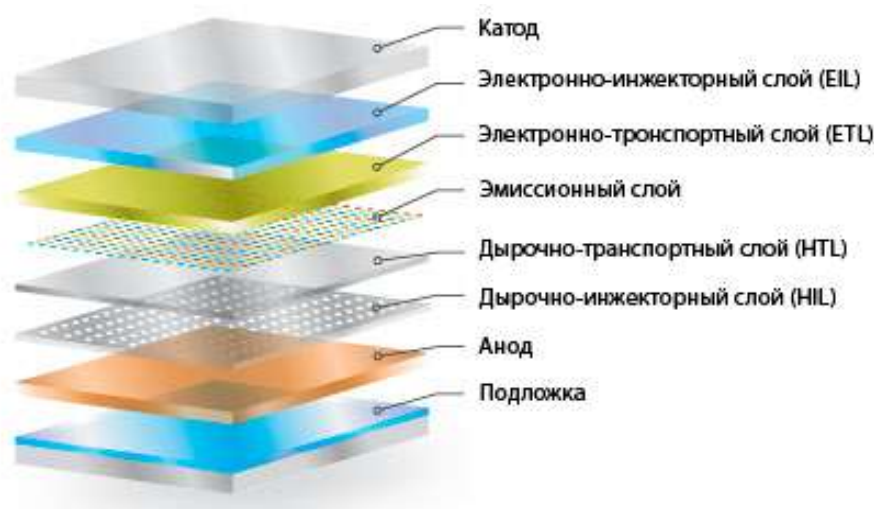


Рис. 1.3. Топология семислойной OLED структуры [22].

Введение электронно- и дырочно- инжекционных слоев (EIL и HIL) на границах с катодом и анодом соответственно, позволяет увеличить эффективность генерации носителей зарядов. Достигается это, вероятнее всего, за счет изменения поверхностных состояний электродов, что снижает работу выхода носителей [23]. Использование электронно – транспортного и дырочно – транс-

портного слоев (ETL и HTL) позволяет снизить величину энергетических барьеров, а также позволяют регулировать концентрации носителей зарядов, подводимых в эмиссионный слой. Также между транспортными слоями и эмиссионным слоем иногда вводят блокирующие слои. Это позволяет локализовать область рекомбинации носителей в эмиссионном слое, и позволяет избежать люминесценции материалов транспортных слоев. Преимущественно используют дырочно - блокирующие слои, что связано с тем, что дырки, как правило, имеют меньшую эффективную массу [24]. Поэтому, при повышении напряжения в работе светоизлучающей структуры, область рекомбинации смещается к границе эмиссионного слоя с электронно – транспортным слоем. Стоит отметить, что некоторые материалы могут выполнять как транспортные, так и блокирующие функции в светоизлучающих структурах, как например бис-(2-(2-гидроксифенил) бензотиазолят) цинка [25].

1.2.1 Методы формирования тонкопленочных светоизлучающих структур

Органические светоизлучающие диодные структуры могут формироваться методами как классическими для тонкопленочных структур, так и методами, специально разработанными для OLED технологии. Основные различия методов заключаются в способах нанесения слоев органических материалов. По фазовому состоянию используемых материалов методы можно разделить на *парофазные* и *жидкофазные*. Выбор используемого метода зависит от ряда факторов: используемые материалы и себестоимость получаемой светодиодной структуры.

Парофазные методы могут использоваться только при формировании тонких пленок материалов не подверженных разложению при испарении. Поэтому данные методы, как правило, используются при нанесении низкомолекулярных полупроводниковых соединений: органических металлокомплексов и красителей (гетероциклических соединений) [21]. Данные соединения часто обладают высоким химическим потенциалом и реакционно активны. В следствии этого парофазные методы требуют использования вакуумных установок или наличия

инертных газов – носителей [26], что повышает себестоимость конечных изделий и ограничивает размеры используемых подложек.

Жидкофазные методы формирования органических светодиодных структур используются для нанесения более устойчивых, в основном полимерных соединений. Несмотря на значительно более низкую стоимость технологий, структуры, полученные данными методами, обладают рядом недостатков, главные из которых низкая разрешающая способность и малый срок службы [21].

Вакуумное осаждение или вакуумное термическое испарение (VTE)

Является классическим методом формирования тонкопленочных структур, используемый в микроэлектронике [27]. Также данный метод наиболее активно используется в промышленном изготовлении OLED структур [28,29].

В данном методе нанесение тонких пленок производится в вакуумной камере с давлением остаточных газов не выше 10^{-4} торр. Испарение происходит при нагреве органических соединений в тигельных испарителях. Пары материала осаждаются на подложки, для формирования необходимой топологии используют теневые маски [28-32]. Данная технология позволяет изготавливать светодиодные структуры с высокой точностью и малыми размерами, что позволяет создавать OLED устройства с большим разрешением [33].

Осаждение из органической паровой фазы (OVPD)

В данной методике используют газ носитель для переноса испаряемого материала. Давление газа носителя может достигать 1 торр [34]. Осаждение на подложки происходит в вакуумной камере реакторного типа с нагреваемыми стенками. Данная технология имеет ряд преимуществ, по сравнению VTE технологией, среди которых стоит отметить: более высокую скорость процесса, высокий коэффициент переноса органических материалов (более 50%), возможность вводить допанты с точностью до 0,5 моль.%. Среди недостатков: низкая точность формирования заданной топологии и меньшее совершенство структур формируемых пленок, по сравнению с технологией вакуумного осаждения [32,34-38].

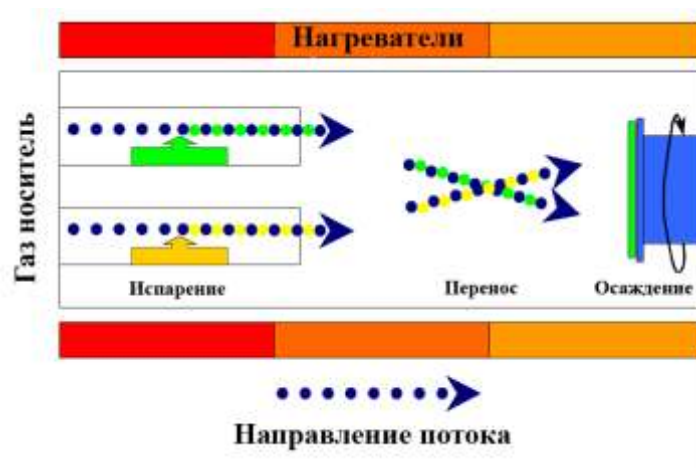


Рис. 1.4. Принципиальная схема процесса OVPD [34].

Метод струйной печати

Данный метод основан на нанесении материалов в виде чернил выбросом из пьезоэлектрических сопел на подложку. Чернила состоят из растворенных функциональных материалов, или диспергированных иными способами. Данный метод не имеет принципиальных различий с технологией струйной печати в бытовых струйных принтерах. Точность печати определяется формой и размером осаждаемой капли, и может управляться изменением вязкости чернил [39]. Пленки, нанесенные таким образом, имеют большое число дефектов [39-44].

Покрытие погружением

Суть метода заключается в погружении подложки в раствор с последующим осаждением материала на подложке. Одним из основных преимуществ метода заключается в возможности использовать подложки не только из различных материалов, но и различных форм, что создает возможность воплощения различных геометрических конфигураций [45]. Данный метод является одним из наиболее быстрых при формировании светоизлучающих структур на подложках большого размера, но не позволяет создавать многослойные OLED со сложной топологией [45-48].

Центрифугирование

В данном методе небольшое количество раствора органического материала

помещают на вращающуюся подложку. Под воздействием центробежной силы происходит распределение раствора по подложке от центра к периферии, с образованием пленки [49-53]. Данный метод широко используется для предварительной оценки люминесцентных свойств материалов при изготовлении однослойных светоизлучающих диодных структур [32,52].

Метод рулонной прокатки

Данный метод по сути является наиболее технически удачной реализацией метода струйной печати [32], при которой создается непрерывный конвейерный процесс формирования OLED структур на гибкой полимерной подложке, с последующей герметизацией (Рис. 1.5) [54-57]. Особенностью является возможность включения стадий формирования слоев различными жидкофазными методами. Это делает метод рулонной прокатки наиболее перспективным для формирования гибких OLED структур [57].

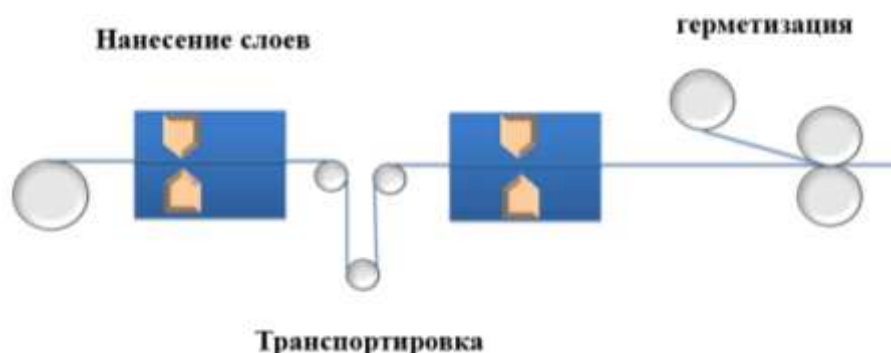


Рис. 1.5. Схема процесса метода рулонной прокатки [54].

1.3 Очистка органических люминофоров

Вскоре после открытия явления электролюминесценции в органических люминофорах, было обнаружено влияние примесной чистоты на эффективность электролюминесценции кристаллов антрацена [12].

В органической химии существует сложившийся ряд стандартных методов очистки веществ после синтеза [58]. К ним относятся:

- *Экстракция;*
- *Дистилляция;*

- *Перекристаллизация;*
- *Электрофорез;*
- *Хроматография.*

За исключением дистилляции, все методы основаны на разделении в растворителях основного продукта синтеза от побочных продуктов и сторонних примесей. Примеси, которые присутствуют в исходных растворителях, могут проникать в целевые продукты после выделения. Следовательно, возникает необходимость использования ультрачистых растворителей, что не всегда решает проблему с возникновением загрязнений в ходе проведения синтеза люминофоров. Из этого следует, что после стандартных методов, не удастся достичь чистоты органических материалов, соответствующих требованиям выдвигаемым материалам микроэлектроники [59].

Дистилляция же предполагает наличие жидкого продукта синтеза, тогда как, используемые в OLED технологии вещества должны быть твердофазными.

Большинство исследователей не используют дополнительных методов очистки кроме представленных выше [60-66], что в свою очередь может приводить к снижению эффективности работы светодиодных структур и уменьшению их сроков эксплуатации, вследствие ускорения деградации структур. Несмотря на то, что в ходе проведения исследования возможно создание подобных допущений, в промышленном производстве наличие загрязнений может оказаться фатальным, из-за несоответствия современным потребительским критериям [67].

Использование большинства методов очистки неорганических полупроводниковых материалов [59,68-71], затруднено для органических люминофоров, из-за их высокой химической активности и термической нестабильности. Однако для органических соединений, данные методы могут быть оптимизированы и успешно использоваться.

Метод зонной плавки может применяться для очистки органических люминофоров, плавящихся без разложения [72]. Применение данного метода к ор-

ганическим материалам возможно при подборе условий проведения процесса с исключением вероятности прохождения побочных реакций и разложения материала (инертные конструкционные материалы и атмосфера).

Наиболее эффективным методом очистки органических полупроводниковых материалов является *вакуумная сублимационная очистка* [73-75]. Данный метод широко используется для получения высокочистых низкомолекулярных органических люминофоров. Сублимационная очистка является сложным многостадийным процессом, где при нагреве происходит диффузия вещества из объема твердой фазы на его поверхность, с последующим переходом в паровую фазу. Под воздействием разницы давлений или потока газа носителя, происходит перенос пара материала в «холодную» зону и обратный переход в конденсированное состояние [69]. Использование газа-носителя в качестве рабочей среды позволяет минимизировать потери очищаемого материала в ходе процесса, но глубоковакуумные системы позволяют получать более химически чистые препараты [68].

В работах, с использованием материалов очищенных сублимацией, авторы, как правило, не указывают условия очистки, ограничиваясь только указанием метода [76,77]. Данное обстоятельство приводит к отсутствию достоверных данных по исследованию метода вакуумной сублимационной очистки. В большинстве случаев авторы предпочитают патентовать свои разработки [78-80]. Стоит отметить, что в своих патентах авторы отражают техническое исполнение систем очистки, но не приводят условия проведения процесса и их влияние на чистоту получаемого препарата. Данное обстоятельство создает необходимость изучения влияния различных параметров вакуумной сублимационной очистки на прохождение процесса и конечный результат.

Недостатками метода являются сложное техническое исполнение и большая длительность процесса очистки, максимальная скорость которой может быть рассчитана из уравнения Герца-Кнудсена:

$$w_{\text{эфф}} = \alpha(p_{\text{п}} - p_{\text{г}}) \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}, \quad (1.1)$$

где, $p_{\text{п}}$ и $p_{\text{г}}$ – равновесное давление над нагреваемым веществом и парциальное давление веществ в газовой фазе соответственно, а α – коэффициент осаждения [81]. Данное уравнение верно для равновесных систем, в динамических условиях реального процесса скорость всегда ниже.

Сложное техническое исполнение и длительность процесса сублимационной очистки привели к появлению метода очистки *In Situ* (в процессе). Данный метод может применяться только при формировании светоизлучающих диодных структур вакуумным термическим испарением, и заключается в частичной пересублимации органических материалов в ходе напыления тонких пленок [82-84]. Несмотря на простоту, метод позволяет значительно увеличивать эффективность формируемых светодиодных структур, хоть не достигает уровня характеристик, которые получаются при использовании материалов, подвергшихся вакуумной сублимационной очистке [83]. Явным недостатком метода является отсутствие возможности контроля химической чистоты материалов.

1.4 Органические металлокомплексные соединения платины (II)

Металлокомплексы платины (II) являются вторыми по эффективности электролюминофорами, уступая лишь комплексам иридия (III) [21]. Связано это с высокими квантовыми выходами люминесценции [85-89], что делает данные комплексы привлекательными для OLED технологии. Высокий квантовый выход обусловлен люминесценцией при переходе с нижнего возбужденного триплетного уровня на основной синглетный. И хотя формально триплет-синглетные переходы являются запрещенными, они становятся возможными благодаря спин-орбитальному взаимодействию, создаваемому атомом платины [90-93]. Впервые подобные переходы были обнаружены именно на соединениях платины [94].

Наиболее изучаемыми являются металлокомплексы платины с C^N хилатными, N^N и O^N бидентатными, N^CN и C^NN тридентатными лигандами,

а также порфириновые комплексы и комплексы с основанием Шиффа [21]. Большая часть соединений платины обладает люминесценцией в красной области спектра [95]. Молекулы органических комплексов платины, как правило, обладают плоским строением, и в конденсированном состоянии агрегируют, образуя кристаллическую структуру с низкой подвижностью носителей зарядов [87]. Данное обстоятельство привело к тому, что металлокомплексы платины напыляют совместно с другими материалами, которые создают основную структуру эмиссионного слоя. Сами же соединения платины используются в качестве допантов, создавая систему гость-хозяин [21]. Склонность к агрегации соединений платины создает возможность делокализации заряда на агрегатах из двух и более молекул, что приводит к их совместной люминесценции [96]. Это позволяет управлять цветом свечения светодиодных структур путем подбора матричных материалов эмиссионного слоя и изменением концентрации платинового допанта [21]. Данное обстоятельство позволило долго время считать комплексы платины перспективными материалами для создания источников белого света, получаемого смешением свечения двух совместно люминесцирующих материалов (красного и сине-зеленого) [97-100].

Было замечено, что использование лигандов с сильным акцепторным заместителем приводило к смещению спектров люминесценции в коротковолновую область. Особенно сильно данное явление проявлялось для хлор-платиновых соединений [88,100]. Продемонстрированная возможность изменения цвета свечения органических комплексов платины путем замены заместителя в лиганде [101], делает данные соединения весьма перспективными в OLED технологии. Аналогичные свойства были обнаружены на комплексах иридия (III), что позволило им, благодаря меньшей склонности к агрегации и более высоким значениям подвижности зарядов, занять лидирующее положение среди люминесцентных материалов для OLED технологии [67].

1.5 Гибридные материалы

Гибридными материалами называют многокомпонентные материалы, образованные за счет межмолекулярных связей между компонентами. Преимущественно создаются гибридные материалы с использованием органических и неорганических компонентов [102]. Свойства гибридных материалов во многом зависят от свойств исходных компонентов, но также могут обладать синергетическим эффектом за счет межмолекулярного взаимодействия компонентов.

Возможность комбинирования структурных свойств одних с функциональными (электрофизическими, оптическими и т.п.) свойствами других материалов, позволяет расширить области применения исходных компонентов. Данное обстоятельство привело к широкому применению гибридных материалов практически во всех отраслях промышленности. Наиболее успешными примерами являются использование гибридных материалов в электронике [103] и медицине [104].

В зависимости от природы основного компонента, определяющего структурные свойства, гибридные материалы принято подразделять на органо-неорганические и неоргано-органические [105]. Неоргано-органическими называются материалы, образованные введением неорганических компонентов в структуру органического вещества (чаще всего полимера). Если же происходит внедрение органических компонентов в матрицу неорганического, то полученные материалы называют органо-неорганическим.

Полученные таким образом материалы нередко решают проблему взаимодействия одного из компонентов со средой, в которой они используются, и, в частности, решают проблему биосовместимости в медицине [104]. Также важным моментом является возможность преодоления ограничений в использовании некоторых функциональных материалов из-за их механических недостатков [106].

1.5.1 Получение гибридных материалов

Существует два подхода в получении гибридных материалов. Один из них основан на использовании структурированных компонентов, между которыми происходит частичное взаимодействие в ходе синтеза гибридного материала. При этом сохраняются свойства исходных компонентов. Вторым подходом является практически полное преобразование одного из компонентов в новое соединение при химическом взаимодействии со вторым компонентом.

Наиболее простым является получение гибридных материалов путем механического смешения исходных компонентов. Исходными материалами как правило служат нано- и микropорошки неорганических материалов, и органические полимеры или их олигомеры.

Использование расплавных методов синтеза гибридных материалов позволяет контролировать формирование структуры ГМ и распределение компонентов в объеме [107]. Но использование высоких температур для достижения температуры плавления неорганических материалов является существенной проблемой, ограничивающей область применения метода в синтезе органо-неорганических ГМ.

Широко используемым является технология золь-гель синтеза гибридных материалов. Данный процесс является примером процесса поликонденсации и позволяет получать ГМ различных структур [108]. Высокая вариативность условий процесса позволяет использовать метод для синтеза ГМ из различных исходных компонентов (Рис. 1.6).

1.5.2 Люминесцентные гибридные материалы

Открытие квантовых точек в 1981 году породило большой интерес к оптически активным неорганo-органическим гибридным материалам. Первые квантовые точки (КТ) нанокристаллов полученные в матрице стекла являются примером ГМ [109]. Зависимость физических свойств КТ полупроводниковых материалов от их размеров привела к необходимости защиты КТ от агломерации. Использование поверхностно активных веществ позволило контролировать

размеры КТ в жидкофазной среде [110], а использование органических полимеров позволяет решить проблему срока службы устройств на базе КТ.



Рис. 1.6. Схема сочетания органических и неорганических компонентов в золь-гель методе получения гибридных материалов.

Стоит отметить, что высокий интерес и быстрые темпы развития позволили перейти технологии ГМ с КТ на промышленный уровень. Создаваемые устройства отображения с использованием люминесцентных КТ начинают конкурировать с устройствами, изготовленными с использованием иных технологий [111-113].

Использование органических полимеров в качестве матричного материала позволяет добиться хорошего распределения неорганического компонента, что позволяет получать функциональные ГМ с высоким контролем характеристик.

Возможность изоляции органических люминофоров от взаимодействия с агрессивной для них атмосферой, путем введения в неорганическую матрицу, обуславливает интерес к люминесцентным органо-неорганическим гибридным материалам. Для изготовления подобных материалов разработан простой золь-гель метод, при которой кристаллиты органического материала встраиваются в матрицу силикатного стекла [115]. В предложенном методе происходит рост кристаллов органического материала в порах геля, благодаря чему удается контролировать размеры получаемых кристаллитов варьируя условия синтеза.

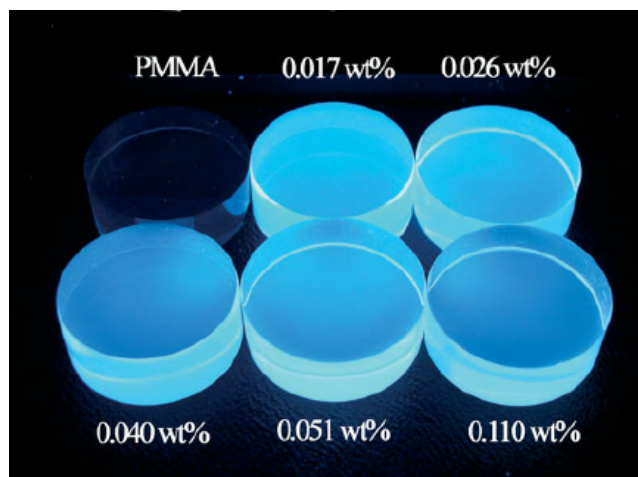


Рис. 1.7. Фотография УФ фильтров из ГМ изготовленного из наночастиц ZnO в оргстекле с различными концентрациями, сделанная при облучении УФ [114].

Подобным образом были изготовлены различные ГМ с использованием органических люминофоров, в частности с использованием комплексов редкоземельных металлов [116,117]. Особый интерес вызывают ГМ с использованием металлокомплексов европия (III), что обусловлено возможностью использования данных соединений в качестве сцинтилляторов. При этом было обнаружено, что использование органических металлокомплексов европия, гораздо эффективнее чем неорганического люминофора EuCl_3 , за счёт более интенсивной люминесценции [119,120]. При этом скорость деградации металлокомплексов европия значительно снижается при внедрении в силикатные стекла [121].

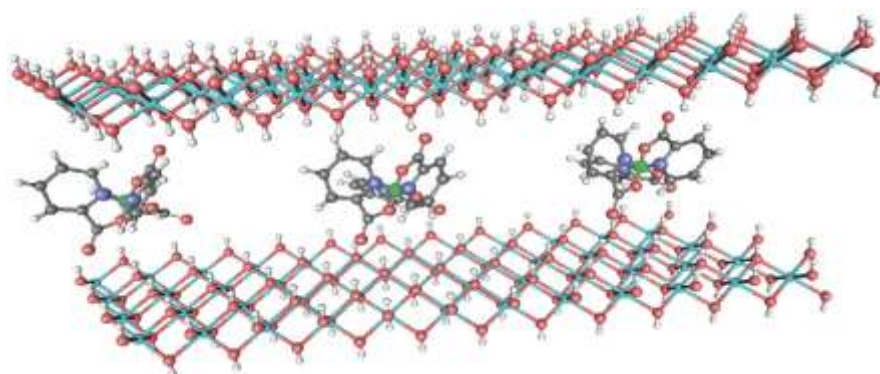


Рис. 1.8. Структурная модель слоистого двойного гидроксида, где в межслоевом пространстве находится комплекс $\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})$ [118].

Присутствие растворителей негативно сказывается на продолжительности

жизни органических металлокомплексных соединений. Решением для некоторых систем стал разработанный расплавный метод синтеза ГМ [107]. Данный метод основан на использовании низкоплавких составов в качестве матрицы. Поэтому данным методом преимущественно внедряют органические люминофоры в боратные, а не в силикатные стекла [122-124].

При использовании комплексов с лигандом 8-гидроксихинолина, высокие температуры могут инициировать прохождение обменной реакции в объеме ГМ [107]. Исследователям удалось получить метастабильное соединение Vq_3 , сохраняющее свои свойства на протяжении длительного времени [124]. Обнаружить образование данного комплекса удалось благодаря смещению спектра фотолюминесценции ГМ, которое постоянно проявлялось вне зависимости от используемого комплексного соединения Mq_x , где M может быть любой s- или p-металл, образующий люминесцирующие комплексы с 8-гидроксихинолином. Разложение полученных спектров при помощи функции Гаусса позволило найти полосу люминесценции, не принадлежащую известным комплексам 8-гидроксихинолина.

Люминесцирующие ГМ могут использоваться в качестве лазерных материалов, при условии создания лазерной генерации люминесцентным материалом. Используемые матричные материалы могут увеличить стабильность люминофоров, и обладать высокой прозрачностью в требуемом диапазоне спектра. Данные материалы могут быть как органо-неорганическими, так и неорганно-органическими, в зависимости от используемых материалов [125-127]. Использование подобных ГМ может значительно снизить стоимость перестраиваемых лазеров [125].

1.5.3 Тонкопленочные гибридные материалы

Пленочные ГМ обладают немалым потенциалом в качестве материалов компонентов электронной техники. Это стало связано с открытием уникальных свойств графена, который активно применяется в качестве одного из компонентов электропроводящих гибридных материалов. Введение графена в матрицу

полимера позволяет создавать гибкие электроды. Высокая устойчивость к изгибам и простота получения данных гибридных материалов делает их привлекательными для использования совместно с органическими полупроводниками, в частности в технологии OLED. [128]. Также гибкие проводящие слои гибридных материалов могут использоваться при создании ячеек аккумуляторных перезаряжаемых батареек, с высокой механической прочностью и большим количеством циклов перезарядки [129].

Схожие ГМ с использованием графена стали основой для создания больших электрохимических конденсаторов. Использование графена вместо традиционных материалов позволило увеличить емкость суперконденсаторов, а использование полимерной матрицы повысило структурную стабильность графена [128,130].

Немаловажным являются ГМ, используемые в качестве биосенсоров. Данные материалы позволяют с высокой точностью обнаруживать дофамин, аскорбиновую кислоту, мочевины [131], а также некоторые онкомаркеры [132]. В большинстве случаев подобные биосенсоры формируются осаждением на полимерной подложке из плазмы тлеющего разряда слоя углеродных нанотрубок, служащих электродом, с последующим формированием на нанотрубках нанокластеров металлов (как правило Au/Pt) электрохимическим осаждением или напылением в вакууме [131,132].

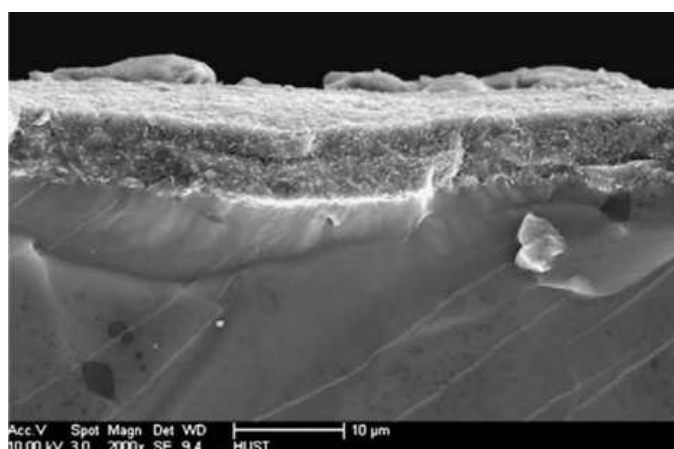


Рис. 1.9. Снимок СЭМ среза биосенсора [133].

В качестве оптических материалов тонкопленочные ГМ нашли применение

ние в роли волноводов [134] и нелинейно оптических элементов [135]. Будучи более легкими в производстве ГМ материалы обладают преимуществом перед монокристаллами, но имеют ограниченный срок службы. Особенностью нелинейно-оптических гибридных материалов является возможность управления коэффициентом преломления посредством приложения электрического потенциала, но и изменением температуры [135,136].

Создание гибридных фотовольтаических материалов, в особенности на основе перовскита, дает надежду на окупаемость технологий преобразования солнечной энергии. Несмотря на простоту изготовления, фотоэлементы гибридных материалов позволяют достигать коэффициента преобразования солнечного света свыше 9% [137].

Тонкопленочные ГМ с использованием люминесцентных материалов, как правило, являются частным случаем реализации люминесцентных ГМ представленных выше и не имеют принципиальных различий.

1.6 Выводы из обзора литературы

Высокие темпы развития технологии OLED позволили за последние годы достичь уровня, позволяющего OLED устройствам конкурировать с устройствами, изготовленными по иным технологиям. Можно ожидать, что в течение ближайших 10 лет OLED технологии займут одно из лидирующих положений. Несмотря на это, потенциал использования органических электролюминофоров еще далек до реализации.

Основная часть исследований в области материалов для органических светодиодов определили два основных пути развития OLED технологии. Большая часть работ посвящена изготовлению высокоэффективных структур с высокими светотехническими параметрами. Благодаря комплексам металлов платиновой группы, обладающим теоретическим внутренним квантовым выходом до 100%, удалось добиться коммерческой реализации устройств, изготовленных с использованием OLED технологии. Одним из важнейших условий для изготов-

ления высокоэффективных светоизлучающих структур с использованием низкомолекулярных металлокомплексов является высокая чистота используемых материалов. Отсутствие достоверной информации по очистке подобных соединений создает ограничение в научном и техническом развитии отдельных организаций и стран, не обладающих собственными разработками в области получения высокочистых органических люминофоров. Подобное положение создает огромную потребность в исследованиях технологий высокочистых соединений.

Вторым направлением стало использованием более дешевых, технологий формирования светоизлучающих структур, как правило, жидкофазных, не требующих использования материалов высокой чистоты. Используемые технологии позволяют достичь больших объёмов производства при более низкой себестоимости. Ключевыми недостатками для всех подобных технологий являются низкая эффективность, и короткий срок службы устройств, вызванный деградацией органических электролюминесцентных материалов.

Создание люминесцентных светоизлучающих структур на основе органо-неорганических материалов может стать важнейшим шагом на пути создания стабильных OLED устройств с низкой себестоимостью.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Используемые реактивы и материалы

В таблице 2.1 приведены основные вещества и материалы, используемые при проведении исследования. Особый акцент в работе был сделан на максимальную степень использования отечественных материалов и веществ, что является залогом успешной разработки импортозамещающих OLED технологий в Российской Федерации.

Таблица 2.1 – Основные вещества и материалы, используемые при проведении исследования.

Наименование	Квалификация	Марка/ГОСТ/ТУ	Примечание
КОН	ХЧ	ГОСТ 24363-80	Лаверна
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	ОС.Ч.	ТУ 6-09-3657-74	
ZnCl_2	ОС.Ч.	ГОСТ 4529-78	
MgCl_2	ОС.Ч.	ГОСТ 10398-76	
LiOH, р-р 17%	ОС.Ч.	ТУ КОМП 3-124-09	
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	ОС.Ч.	ТУ 6-09-4733-79	
Изопропанол 2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	ОС.Ч.	ТУ 6-09-07-1718-91	Компонент-реактив, 99,9902 мас. % (МС-ИСП)
Н-гексан C_6H_{14}	ОС.Ч.	ТУ 20.14.11-212-44493179-2017	
8-гидроксихинолин $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$	99,99 мас. %	Aldrich	
Азотная кислота HNO_3	ОСЧ 18–4	ГОСТ 11125–84	
Кварцевое стекло		Марка КС–1/ ТУ 21–23–238–88	
Аргон газообразный	ОСЧ	марка 5.0/ ТУ 2114-005-53373468-2006	содержанием основного вещества не менее 99,999 %
Ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	ОСЧ	ТУ 2633-039-44493179-00	
Вода бидистиллированная		ГОСТ 6709–72	
Вода деионизованная			Удельное сопротивление >15 МОм

Наименование	Квалификация	Марка/ГОСТ/ТУ	Примечание
Подложки стеклянные с нанесенным слоем $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (ITO – indium tin oxide)			Электрическое сопротивление $\Omega=10 - 15$ Ом/кв; шероховатость поверхности $R_a < 5$ нм
MoO_3	ОСЧ	ТУ 6-09-4471-77	Материал неорганического дырочного инжекционного слоя
NPB (N,N'-бис(1-нафталин-1-ил)-N,N'-бис(фенил)бензидин) $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_2$		Aldrich	Материал органического дырочного инжекционного слоя; $T_{\text{пл}}=281 \pm 2$ °С
СВР(4,4'-N,N'-дикарбазолил- 1,1'-бифенил) $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_2$	99,9 мас. %	Aldrich	Материал матричного слоя; $T_{\text{пл}}=283 \pm 2$ °С
ВСР (2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин) $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$		Aldrich	Материал органического дырочного блокирующего слоя; $T_{\text{пл}}=282 \pm 3$ °С
LiF		ТУ 6-09-448-70	Материал неорганического электронного инжекционного слоя
Фольга алюминиевая		ТУ-1811-005-53974937-2004	Материал катода
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	

2.2 Определение примесного состава металлоорганических координационных соединений

Определение примесного состава проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Измерения выполняли на приборе NexION 300D (Perkin Elmer Instruments, США).

Для перевода твердых препаратов в раствор использовали растворение в азотной кислоте с чистотой 99,9999 мас.% и деионизованной воде (AquaMAX™

– Ultra 370 Series (Young Lin Instruments Co., Южная Корея) с удельным сопротивлением 18,1 Мом.

Все работы по подготовке растворных проб и измерениям проводили в чистой комнате, соответствующей ISO-6.

2.3 Методика исследования поверхности тонкопленочных образцов

Морфология поверхности тонкопленочных образцов исследовалась с помощью электронной микроскопии. В работе использовался электронный микроскоп TESCAN Vega 3 LMU с катодом из кристалла LaB₆.

Исследуемые образцы закреплялись на предметные столики с использованием токопроводящего графитового скотча. Затем между поверхностью исследуемой пленки и предметным столиком создавалась «перемычка» из токопроводящего скотча, для снятия поверхностного заряда в ходе измерений. Предметный столик с образцом помещались в камеру микроскопа, где закреплялись на специальном держателе. Камера микроскопа вакуумировалась до достижения рабочего давления.



Рис. 2.1. Фотография сканирующего электронного микроскопа TESCAN Vega3 LMU в базовой комплектации.

В связи с малой толщиной исследуемых пленок, ускоряющее напряжение выбиралось невысокое (5-10 кВ). Плотность тока пучка устанавливалась <100

на для того, чтобы избежать образования поверхностного заряда на образцах с низкой электропроводностью.

2.4 Методика изготовления OLED структур

2.4.1 Методика подготовки подложек

Многослойные OLED структуры имеют в своем составе слои толщиной от 1,2 до 30 нм. Это означает, что на поверхности подложки, предназначенной для формирования OLED структуры не должно быть объектов, формирующих шероховатость более 1-2 нм. Для удаления загрязнений с размерных фактором вплоть до 1 нм поверхность подложек очищали в несколько этапов.

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

В работе использовали УЗВ, емкости которых изготовлены из материалов устойчивых к агрессивным средам. Механическая очистка проходила в помещении соответствующей требованиям к техническим помещениям производств микроэлектроники. Последующие стадии очистки производили в перчаточном боксе с инертной атмосферой. После очистки подложки устанавливали в герметичный мобильный контейнер для транспортировки (Рис. 2.2).

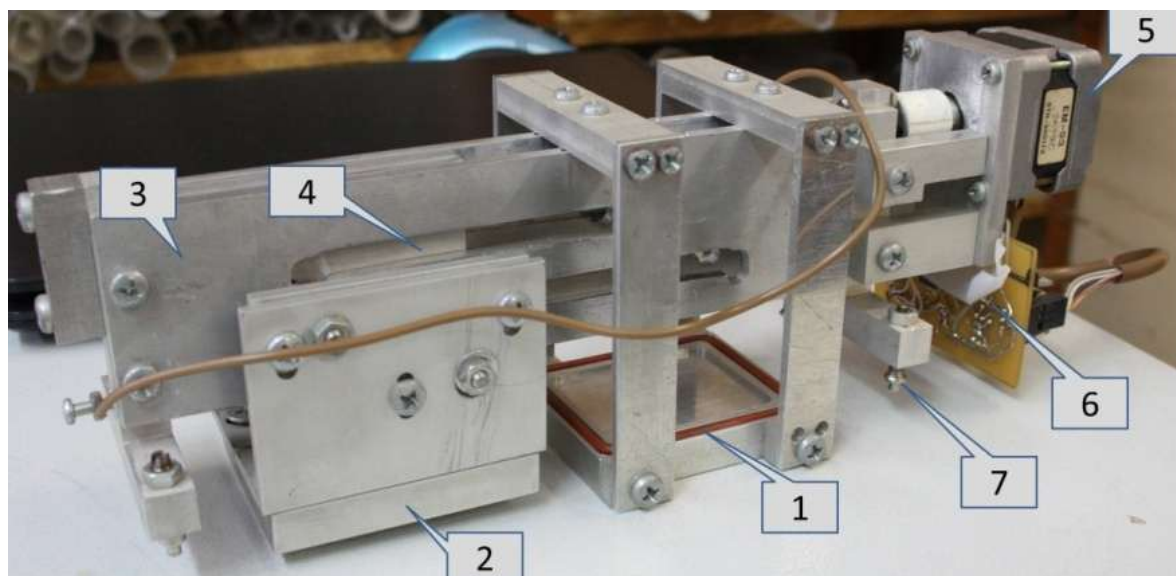


Рис. 2.2. Фотография мобильного контейнера используемого для транспортировки подложек (в открытом состоянии): 1 – герметичная неподвижная крышка, 2 – подвижный подложкодержатель, 3 – направляющие, 4 – толкатель, 5 – шаговый двигатель, 6 – плата управления, 7 – регулируемые ножки².

2.4.2 Улучшение стандартной системы очистки воды для OLED технологии

Деионизованную воду в работе получали с использованием деионизатора «Водолей» производства НПП «Химэлектроника». В используемой системе, как и подавляющем большинстве подобных, применяются ионообменные смолы для устранения ионов растворенных в воде веществ. Контроль эффективности очистки осуществляли измерением удельного сопротивления воды на выходе из системы. Недостатком такой установки является отсутствие детектирования не ионизирующихся (электрически нейтральных) частиц в воде. Для проверки наличия недетектируемых частиц очищенная вода раскапывалась в перчаточном боксе с воздухом очищаемом фильтром тонкой очистки. В работе использовали автоматическую пипетку Pipetman P5000 с одноразовым наконечником, предварительно промытый пяти-кратным объемом исследуемой воды. Нанесенные на подложки капли воды высушивали в вакууме без нагрева. После

² Автор выражает благодарность ведущему инженеру кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им Д.И. Менделеева Хомякову А.В. за разработку конструкции мобильного контейнера.

сушки подложки помещались в СЭМ TESCAN Vega 3 LMU. При исследовании были обнаружены твердые частицы размерами до 10 мкм (Рис. 2.3).

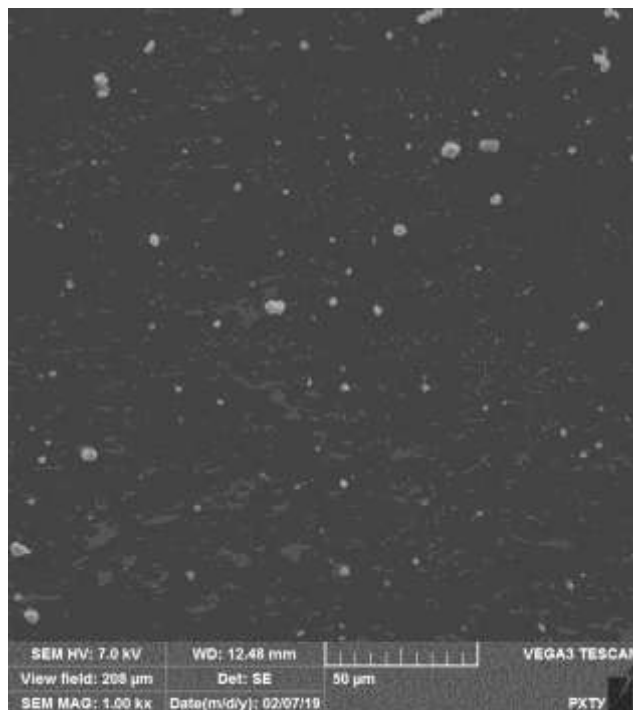


Рис. 2.3. Снимок СЭМ поверхности графитового после осушки капли деионизированной воды.

Наиболее вероятно, что данные частицы попадают из ионообменных смол. Размеры частиц значительно превышают толщины слоев органических компонентов в органических светодиодах, что создает возможность пробоя в работе. Для решения данной проблемы, была добавлена дополнительная стадия очистки воды с использованием многоступенчатого керамического фильтра. Это позволило устранить наличие твердых недетектируемых частицы в воде (Рис. 2.4), без увеличения количества проводящих компонентов в получаемой воде.

Система получения деионизированной воды была помещена в ламинарный шкаф. Данное решение позволяет избежать возможности попадания взвешенных в воздухе частиц в очищенную воду при ее разливе.

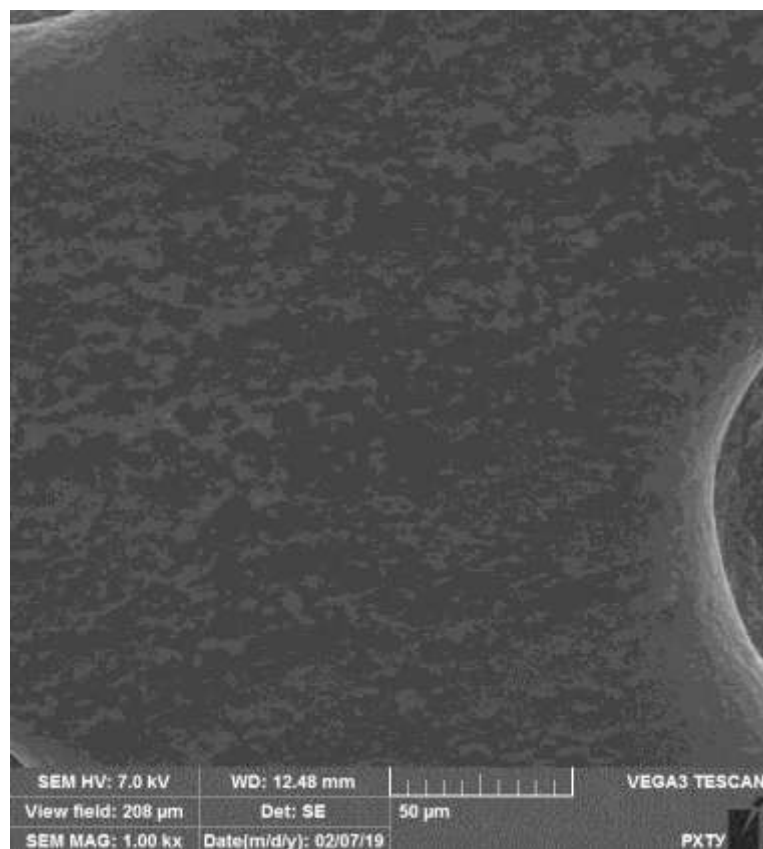


Рис. 2.4. Снимок СЭМ поверхности графитового скотча после осушки капли деионизированной воды полученной с дополнительной стадией фильтрации.

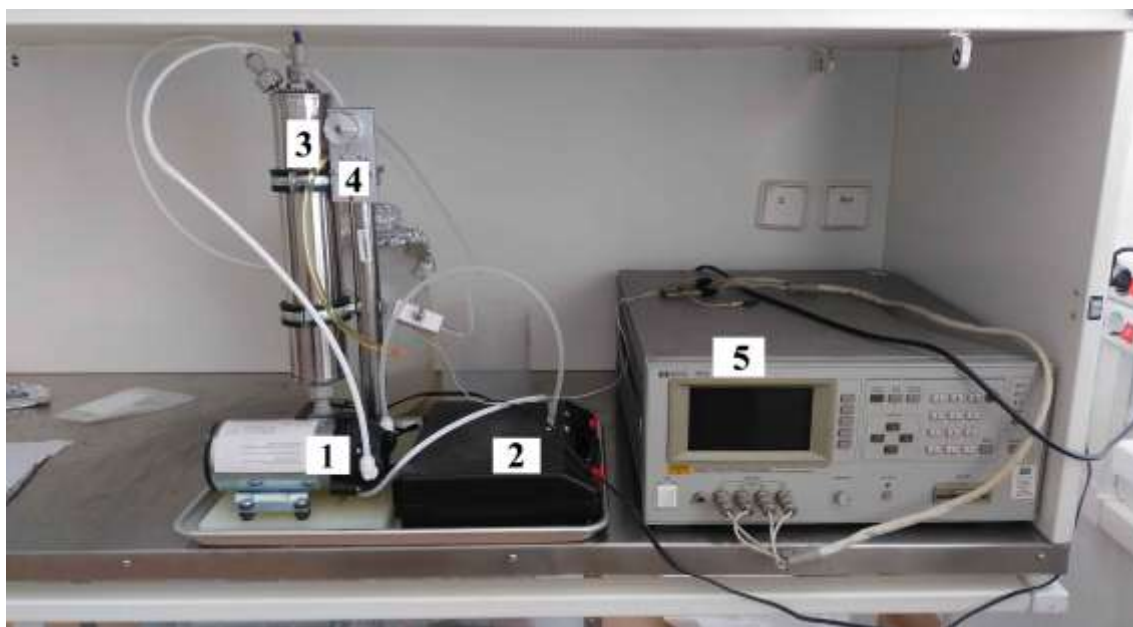


Рис. 2.5. Фотография установки получения деионизированной воды, где 1 – насос, 2 – блок с ионообменными смолами, 3 – многоступенчатый керамический фильтр, 4 – переключатель потоков, 5 – многофункциональный измерительный прибор.

2.4.3 Методика вакуумного напыления OLED структур.

Экспериментальные тестовые OLED структуры формировались вакуумным термическим напылением в модернизированной установке УВН-71, принципиальная схема которой представлена на Рис. 2.6.

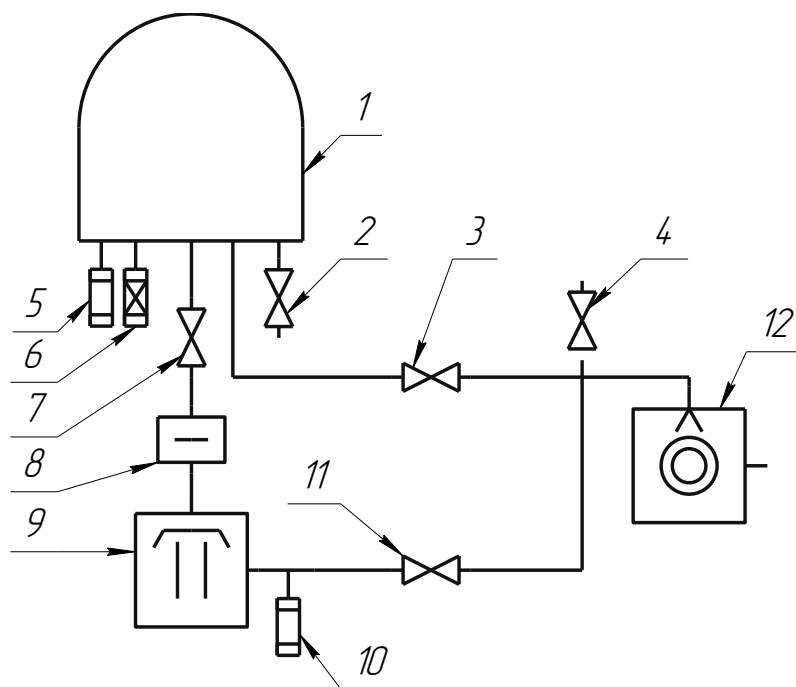


Рис. 2.6. Принципиальная схема установки вакуумного напыления УВН-71: 1 - рабочий камера, 2 - натекатель, 3 - клапан, 4 - электромагнитный натекатель, 5 - термодатный манометр ПМТ-2, 6 - ионизационный манометр ПМИ-2, 7 - клапан, 8 – моторизованная шиберная заслонка, 9 - насос диффузионный, 10 - термодатный преобразователь ПМТ-2, 11 - клапан, 12 - насос форвакуумный.

При напылении структур использовали 8 независимых испарителей. Органические полупроводниковые материалы испаряли из пяти кварцевых тигельных испарителей с вольфрамовыми нагревателями. MoO_3 и LiF испаряли из лодочных испарителей, изготовленных из молибдена и тантала, соответственно. Алюминий испаряли со спирального вольфрамового испарителя. Нагрев всех испарителей – резистивный, управление осуществляли с помощью регулятора «Термодат» 15К2, подключенный к компьютеру, с тиристорными силовыми блоками.



Рис. 2.7. Фотография внешнего вида установки вакуумного напыления УВН-71.

Контроль толщин напыляемых слоев осуществляли с помощью кварцевых микровесов. Точность формирования толщин напыляемых слоев обеспечивали использованием высокоскоростной заслонки, защищавшей от избыточного напыления материалов. Для формирования необходимой геометрической топологии структур использовались теневые маски. Для точного позиционирования масок и подложек над испарителями использовали шаговые двигатели. Управление шаговыми двигателями осуществляли через компьютерную программу.

2.5 Измерение характеристик тестовых OLED-структур

Основные характеристики тестовых OLED структур исследовали на изготовленном лабораторном стенде. В качестве источника постоянного тока для работы тестовых структур использовался прибор GPD-73303D (Good Will Instrument Co., Тайвань). Регулирование подачи питающего напряжения прибора 0,005 В. Потребляемый ток и точное подаваемое напряжение определялось с помощью калиброванного универсального цифрового вольтметра GDM-78261(Good Will Instrument Co., Тайвань).

Для определения яркостных характеристик и координат цветности исследуемых светодиодных структур использовался фотометр-колориметр LumiCAM 1300 (Instrument Systems Optische Messtechnik, GmbH, Германия). В работе использовались настройки прибора, рекомендованные производителем, для анализа соответствия анализируемых характеристик стандарту ISO/TR 9241-309:2008 (Рис. 2.8).

```

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. 2.8. Рабочие настройки режимов фотометра-калориметра LumiCAM 1300 при измерении яркостных характеристик тестовых OLED структур.

Спектры электролюминесценции измеряли с помощью спектрофотометра QE65000 (Ocean Optics Inc, США), в диапазоне длин волн 400 – 800 нм, со временем интегрирования 1000 мс.

Органические низкомолекулярные полупроводниковые материалы, как правило, обладают высокой химической активностью. Поэтому, для минимизации деградации структур от воздействия кислорода и паров воды, подложки помещались в специальную ячейку с атмосферой аргона. Ячейка устанавливалась в стенде для измерения характеристик. На светоизлучающие структуры подавалось возрастающее напряжение от 0 В с шагом увеличения 0,1 В, для фиксации напряжения зажигания светодиода. После определения напряжения зажигания напряжение увеличивалось до 30 В с шагом в 0,5 В. При этом одновременно фиксировались вольт – амперные характеристики, яркость и координаты цветности исследуемого светодиода. Полученные данные сводились в таблицу и строились графики зависимости измеренных характеристик от питающего напряжения.

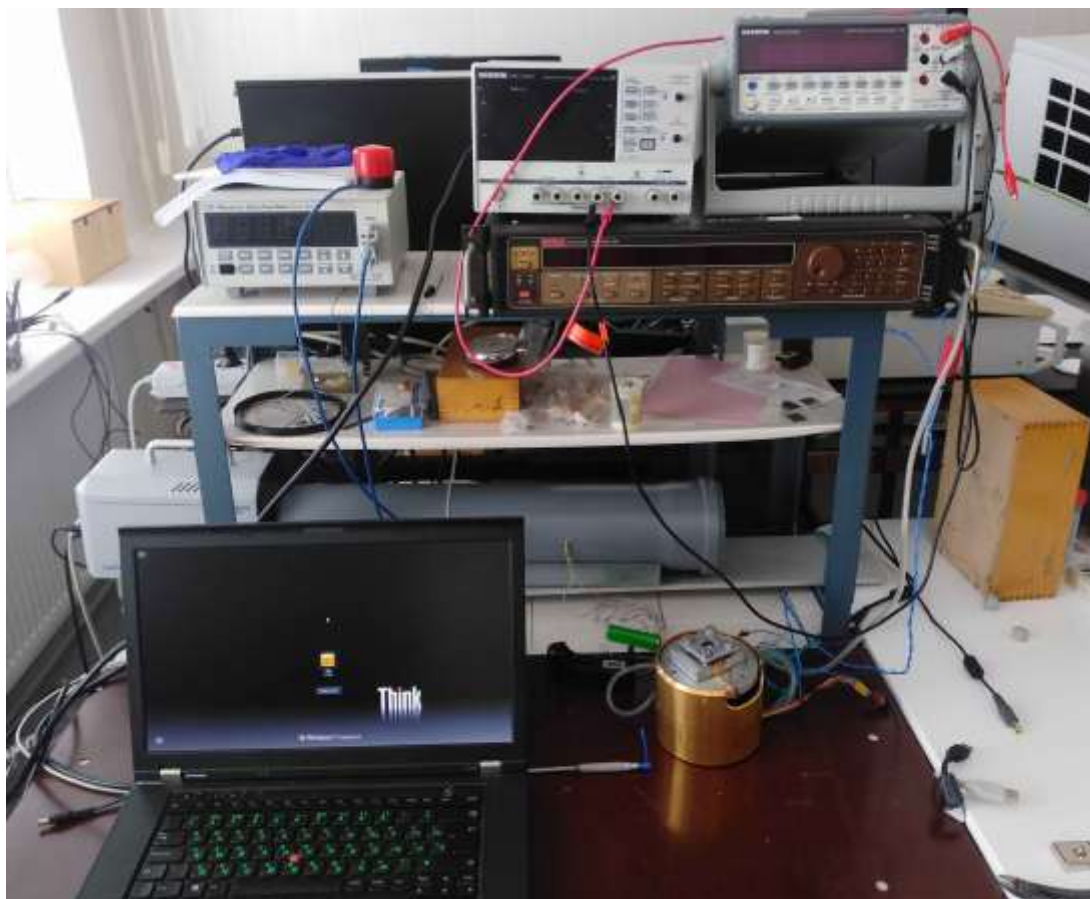


Рис. 2.9. Фотография лабораторного стенда определения характеристик светоизлучающих структур.

После ячейка откреплялась от стенда и над исследуемой светоизлучающей структурой устанавливался и фиксировался световод спектрофотометра на расстоянии 10 мм. Поводилось измерения спектров электролюминесценции в видимой области спектра.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ.

3.1 Разработка методики вакуумной сублимационной очистки

В ходе работы было собрано два вакуумных откачных поста. В первой вакуумной системе использовался диффузионный насос для достижения глубокого вакуума. Нижний предел давления в системе определяется остаточным давлением паров вакуумного масла, который является рабочей средой насоса, поэтому в дальнейшем вакуумная система с диффузионным насосом будет обозначаться как масляная система.

Во второй вакуумной системе использовался магниторазрядный насос, относящийся к сорбционному типу. В данной вакуумной системе не допускается присутствие вакуумного масла, и предельный вакуум определяется конструктивными и эксплуатационными особенностями системы. В дальнейшем вакуумная система с магниторазрядным насосом будет обозначаться как безмасляная система.

Вакуумная сублимационная очистка производилась в установке, схематично представленной на Рис. 3.1

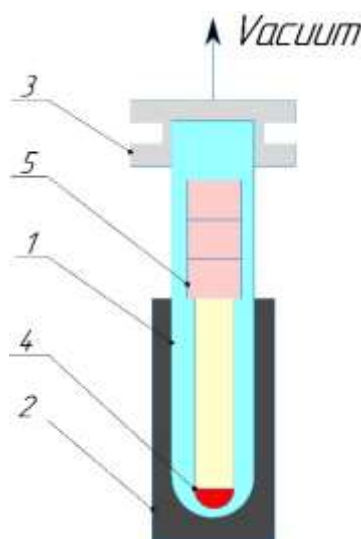


Рис. 3.1. Принципиальная схема установки для вакуумной сублимационной очистки органических полупроводниковых материалов: 1 – реактор из кварцевого стекла, 2 – резистивная печь, 3 – грибовидный фланец, 4 – куб изготовленный из кварцевого стекла с препаратом для сублимации, 5 – сегментированный приемник из кварцевого стекла. Контроль температуры осуществлялся помощью ПИД регулятора «Термодат 13К2».

Разработанная методика вакуумной сублимационной очистки включает ряд операций, которые были разбиты на операции представленные на Рис. 3.2.

Большое внимание было уделено предварительной подготовке установки во избежание привнесения загрязнения производилась. Для устранения различных видов загрязнений были подобраны условия помывки, используемые для очистки всех деталей, изготовленных из кварцевого стекла, установки перед использованием включающие несколько этапов: травление в горячей азотной кислоте, промывка бидистиллированной водой, очистка в УЗВ с деионизованной водой.



Рис. 3.2. Блок-схема с основными операциями при проведении вакуумной сублимационной очистки.

Исходные препараты металлокомплексов в перчаточном боксе помещались в куб, который после помещался в реактор. Реактор подключался к вакуумной системе и откачивался до давления остаточных газов менее 10^{-4} торр. После, реактор нагревали резистивной печью до 80°C со скоростью $10^{\circ}/\text{час}$. При данной температуре проводилась вакуумная сушка в течении 12 часов. После препарат нагревался до температуры сублимации со скоростью $5^{\circ}/\text{час}$, с промежуточным отжигом при температурах 120° и 180°C в течении 4 часов. Общее

время процесса сублимационной очистки составляло 72 часа.

Осаждение препарата происходило на сегментированный приемник из кварцевого стекла. После окончания сублимации, реактор охлаждался, и в него напускался сухой азот. Выгрузка сублимата производилась в перчаточном боксе с атмосферой сухого азота, с разделением на фракции. Полученные препараты хранились в темноте в вакууме или в атмосфере сухого азота.



Рис. 3.3. Фотография установки для вакуумной сублимационной очистки с масляным диффузионным насосом.

3.2 Сравнение эффективности очистки различных вакуумных систем.

В работе использовались схожие откачные системы, отличающиеся друг о друга узлами глубоковакуумной откачки.

В качестве тестового материала был выбран органический металлокомплекс Alq_3 по причине его широкого распространения в технологии OLED. Комплексное соединение было синтезировано по методике, предложенной в

[138] и очищалось однократной перекристаллизацией.

Проводилась однократная сублимационная очистка данного соединения с использованием рассматриваемых откачных систем. Примесная чистота полученных препаратов определялась с помощью МС-ИСП по 68 элементам.

Было замечено, что при сублимации с использованием вакуумной системы с магниторазрядным насосом, разброс по примесям во фракциях не превышал 15 относительных процентов. Однако при масляной откачке концентрации некоторых примесей в верхней, более холодной, фракции превышала концентрацию тех же элементов в нижней, более горячей, зоне.

Из этого можно сделать логический вывод, что парциальное давление соединений, содержащих эти элементы ниже давления остаточных газов. Следовательно, для более эффективной очистки органических полупроводников необходимо увеличить парциальное давление примесных компонентов хотя бы до 10^{-3} торр при использовании масляной системы глубоковакуумной откачки.

Для решения данной задачи была изготовлена дополнительный нагревательный контур для нагрева приемника сублимата. Регулирование нагревателя осуществлялось независимо от основной печи с помощью ПИД регулятора «Термодат 13К2» с точностью 0,1 °С.

С целью оптимизации условий сублимации была проведена серия экспериментов с различными температурными режимами нагрева второй зоны. По результатам этой серии опытов (Таблица 3.1) был подобран оптимальный температурный режим работы, который составил 175°С. При более высоких температурах начинается частичное разложение сублимированного препарата в нижней зоне, поэтому данные температуры не подходят для проведения процесса сублимационной очистки.

Таблица 3.1 – Зависимость чистоты и выхода сублимируемого препарата Alq_3 от температуры нагрева приемника сублимата.

Температура приемника, °C	Чистота, %	Выход, %
120	99,993	80
130	99,993	78
140	99,993	75
150	99,994	72
155	99,995	70
160	99,997	66
165	99,9989	63,5
170	99,9991	60,2
175	99,9998	54,6
180	99,998	48,4
185	99,9975	43
190	99,995	37

Результаты с учетом данных сублимационной очистки при нагреве приемника до 175°C были сведены в Таблица 3.2 для сравнения эффективности рассматриваемых систем.

Таблица 3.2 – Сравнение результатов сублимационной очистки препаратов Alq_3 с использованием различных систем.

Вакуумная система	Остаточное давление в системе, Мм.рт.ст.	Примесная чистота исходного препарата, %	Примесная чистота сублимата, %	Выход сублимации, %	Основные примеси
Масляная	10^{-4}	99,92	99,995	82	Ca, Si, K, Na
Масляная с нагревом приемника сублимата	10^{-4}	99,92	99,9998	54,6	Si, Ca
Безмасляная	10^{-5}	99,92	99,99991	74	Si

Всеми тремя системами также были получены препараты с химической чистотой 99,995 мас.%. Из всех трех препаратов были изготовлены тестовые светоизлучающие структуры со структурой:

#1. ITO/ MoO₃ 1 нм/ NPВ 40 нм/ Alq₃ 60 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм,
 для которых были измерены вольт-амперные характеристики (Рис. 3.4) и оценена энергоэффективность (Рис. 3.5). Основные параметры изготовленных структур сведены в Таблица 3.3

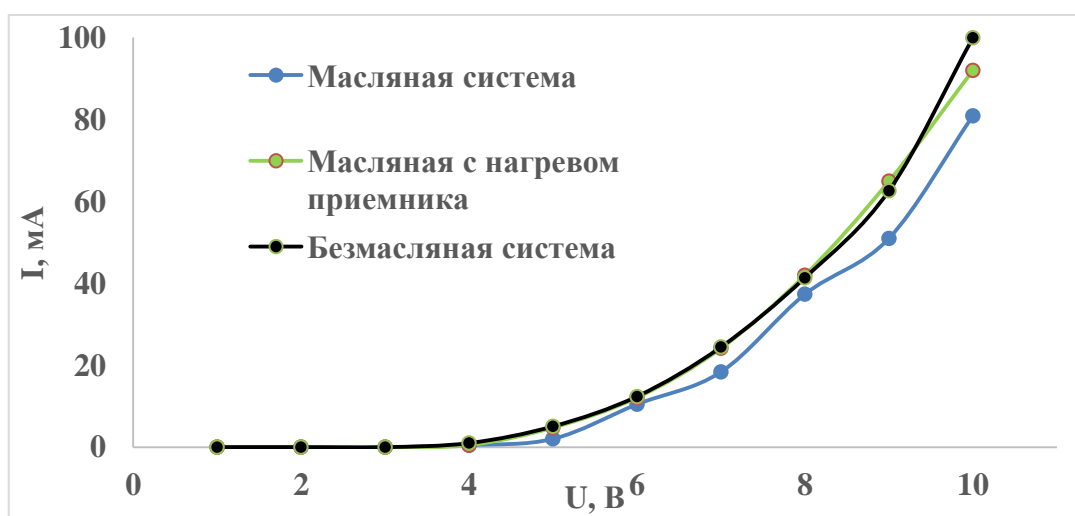


Рис. 3.4. Вольт-амперные характеристики тестовых OLED структур изготовленных с использованием трис(8-оксихинолята) алюминия очищенного разными системами сублимационной очистки.

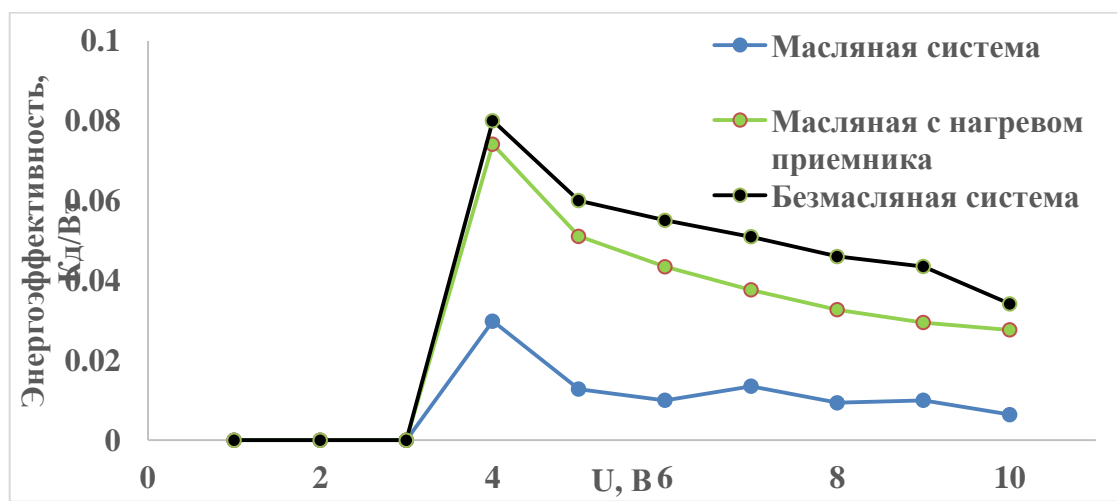


Рис. 3.5. Энергоэффективность тестовых OLED структур изготовленных с использованием трис(8-оксихинолята) алюминия очищенного разными системами сублимационной очистки.

Таблица 3.3 – Характеристики тестовых OLED структур изготовленных с использованием трис(8-оксихинолята) алюминия очищенного разными системами сублимационной.

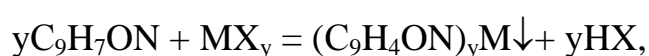
Система очистки	Напряжение зажигания, В	Напряжение пробы, В	Максимальная яркость, Кд/м ²
Масляная система	3,2	12	1800
Масляная с нагревом приемника	3,2	15	5700
Безмасляная система	3,2	16	8900

Несмотря на близкие вольт-амперные характеристики для всех трех световых излучающих структур, препарат очищенный в системе с безмасляной системой откачки позволил получить наиболее эффективные электролюминесцентные структуры. Используемый препарат, полученный в масляной системе без нагрева приемника, оказался самого низкого качества, несмотря на равную химическую чистоту. Данный результат может означать присутствие в материале не детектируемых примесей, создающих энергетические подуровни, на которых происходят энергетические потери.

Проведение вакуумной сублимационной очистки с использованием масляной системы с подогревом приемника позволило получить препарат, более близкий по качеству, к тому, который был получен в безмасляной системе.

3.3 Получение высокочистых металлокомплексов 8-оксихинолина.

По представленной выше методике была проведена однократная очистка металлокомплексов 8-оксихинолина с металлами Li, Mg, Zn, Ga, Al, Pt и комплекса 2-метил 8-оксихинолята платины. Синтез комплексов проводился по общей схеме:



где M – металлы Li, Mg, Zn, Ga и Al, а X – NO₃⁻, Cl⁻, OH⁻. Реакции проводились в изопропанолу до выпадения осадка. Осадок отфильтровывался на воронке

Бюхнера, и очищался перекристаллизацией из н-гексана. Синтез комплексов платины представлен в главе 4.

При проведении сублимационной очистки использовали системы как с безмасляной откачкой, так и с масляной системой с подогревом приемника сублимата

Таблица 3.4 – Результаты вакуумной сублимационной очистки.

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

Результаты определения концентраций примесных элементов методом МС-ИСП проанализированы и систематизированы ниже для каждого материала. Также указаны параметры проведения процессов вакуумной сублимационной очистки для разных соединений.

Очистка 8-оксихинолят лития

Очищаемый препарат представлял собой бело-голубой порошок с небольшими светло-желтыми включениями. При сублимации в системе с откачкой диффузионным насосом загружалось 127 мг, выгружено 11,3 мг светло-голубого порошка, без видимых включений, с выходом процесса 9%. Процесс сублимационной очистки проводился при нагреве препарата до температуры 193°C с температурой приемника 145°C.

При проведении процесса в системе с магниторазрядным насосом загружалось 96 мг вещества, получено было 7,3 мг сублимированного препарата, выход составил 7,5%. Процесс сублимационной очистки проводился при нагреве препарата до температуры 189°C.

Анализ результатов измерений концентраций примесей в исходном и сублимационно очищенном препаратах (Рис. 3.6, Рис. 3.7, Таблица 3.5) показал, что сублимационная очистка с масляной системой откачки снижает на 1-2 порядка концентрации практически всех примесей.

Концентрации практически всех примесей. Использование магниторазрядной системы откачки приводит к полному исчезновению примесей *d*- и *f*-элементов. Их концентрации становятся ниже предела обнаружения (Таблица 3.5). При этом суммарное содержание примесей при использовании магниторазрядной системы сублимационной очистки почти на порядок ниже, чем в препарате, очищенном с помощью масляной системы сублимационной очистки.

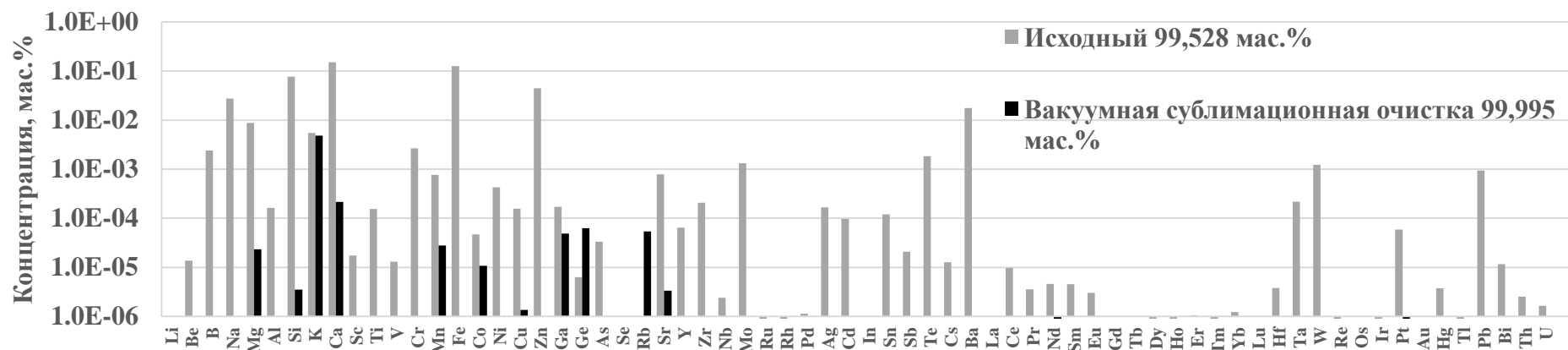


Рис. 3.6. Диаграмма содержания примесных элементов в препаратах 8-оксихинолята лития до и после вакуумной сублимационной очистки, по результатам анализа МС-ИСП.

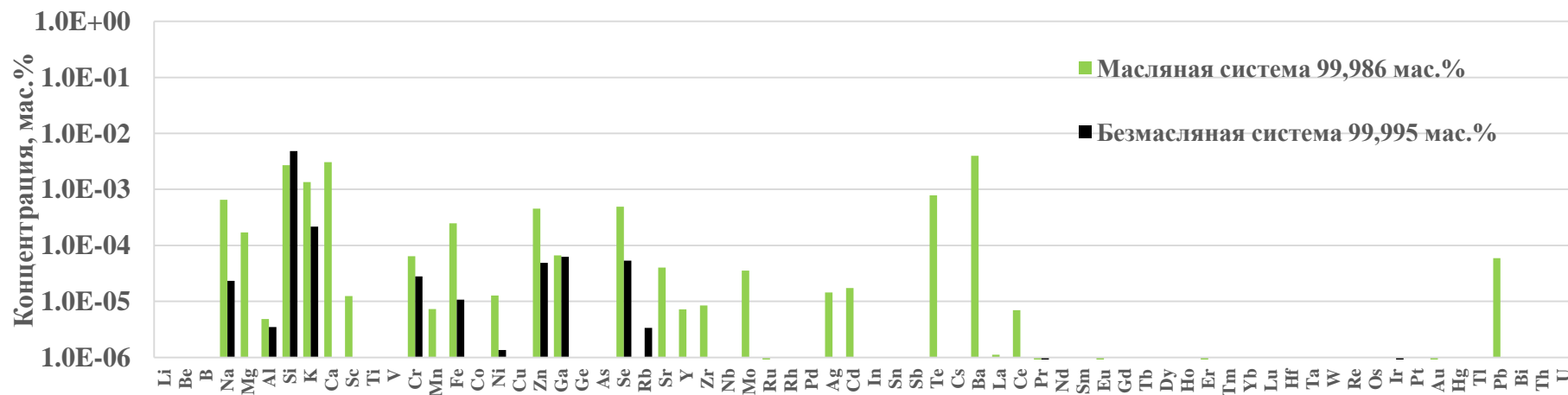


Рис. 3.7. Диаграмма содержания примесных элементов в препаратах 8-оксихинолята лития очищенных вакуумной сублимацией в системах с масляным и безмасляным вакуумом, по результатам анализа МС-ИСП.

Таблица 3.5 – Концентрации примесных элементов по результатам МС-ИСП анализа в образцах 8-оксихинолята лития после синтеза и очищенных вакуумной сублимацией в системах с масляным и безмасляным вакуумом.

Элементы	Исходный	Масляная система	Безмасляная система
	мас. %	мас. %	мас. %
Li	matrix	matrix	<matrix
Be	1,4E-05	<1,4E-06	<1,0E-06
B	2,4E-03	<6,5E-05	<4,7E-05
Na	2,8E-02	6,5E-04	2,3E-05
Mg	8,8E-03	1,7E-04	<2,2E-05
Al	1,6E-04	4,8E-06	3,5E-06
Si	7,7E-02	2,7E-03	4,8E-03
K	5,5E-03	1,4E-03	2,2E-04
Ca	1,5E-01	3,1E-03	<5,3E-05
Sc	1,7E-05	1,2E-05	<2,9E-06
Ti	1,6E-04	<3,3E-07	<2,4E-07
V	1,3E-05	<9,6E-07	<6,9E-07
Cr	2,6E-03	6,4E-05	2,8E-05
Mn	7,6E-04	7,3E-06	<7,5E-07
Fe	1,3E-01	2,5E-04	1,1E-05
Co	4,7E-05	<5,5E-07	<4,0E-07
Ni	4,2E-04	1,3E-05	1,4E-06
Cu	1,6E-04	<3,2E-06	<2,3E-06
Zn	4,5E-02	4,5E-04	4,9E-05
Ga	1,7E-04	6,7E-05	6,2E-05
Ge	6,3E-06	<5,6E-07	<4,0E-07
As	3,3E-05	<9,3E-06	<6,7E-06
Se	<8,5E-05	4,9E-04	5,4E-05
Rb	<3,4E-06	<3,6E-06	3,4E-06
Sr	7,8E-04	4,0E-05	<1,6E-06
Y	6,4E-05	7,2E-06	<2,2E-07
Zr	2,1E-04	8,5E-06	<2,1E-06
Nb	2,4E-06	<6,6E-07	<4,8E-07
Mo	1,3E-03	3,5E-05	<3,3E-06
Ru	1,9E-07	3,5E-07	<4,0E-08
Rh	1,4E-07	<2,7E-07	<2,0E-07
Pd	1,1E-06	<5,6E-08	<4,0E-08
Ag	1,7E-04	1,4E-05	<2,2E-07
Cd	9,6E-05	1,7E-05	<2,6E-07
In	<8,3E-06	<8,9E-08	<6,4E-08
Sn	1,2E-04	<9,5E-06	<6,9E-06
Sb	2,1E-05	<1,0E-06	<7,5E-07
Te	1,8E-03	7,9E-04	<1,2E-05

Элементы	Исходный	Масляная система	Безмасляная система
	мас. %	мас. %	мас. %
Cs	1,3E-05	<1,4E-06	<1,0E-06
Ba	1,8E-02	4,0E-03	<5,5E-07
La	<1,7E-05	1,1E-06	<5,9E-08
Ce	9,7E-06	7,0E-06	<2,3E-07
Pr	3,5E-06	8,3E-08	<9,0E-08
Nd	4,6E-06	<2,2E-08	<1,6E-08
Sm	4,5E-06	<2,2E-08	<1,6E-08
Eu	3,0E-06	7,4E-07	<1,6E-08
Gd	<2,7E-05	<2,2E-08	<1,6E-08
Tb	<3,6E-05	<4,2E-07	<3,0E-07
Dy	4,4E-07	<2,2E-08	<1,6E-08
Ho	3,8E-07	<2,2E-08	<1,6E-08
Er	1,1E-06	8,6E-07	<1,6E-08
Tm	3,1E-07	<2,2E-08	<1,6E-08
Yb	1,2E-06	<2,2E-08	<1,6E-08
Lu	<8,5E-07	<4,1E-07	<3,0E-07
Hf	3,8E-06	<6,0E-07	<4,3E-07
Ta	2,2E-04	<5,6E-08	<4,0E-08
W	1,2E-03	8,9E-05	<2,5E-06
Re	4,7E-07	<1,4E-06	<1,0E-06
Os	<5,4E-09	<2,2E-08	<1,6E-08
Ir	1,2E-07	<7,8E-08	6,4E-08
Pt	5,9E-05	<4,2E-06	<3,0E-06
Au	<4,0E-08	5,1E-07	<1,6E-08
Hg	3,7E-06	<2,4E-06	<1,7E-06
Tl	2,5E-07	<8,9E-08	<6,4E-08
Pb	9,3E-04	5,9E-05	<1,3E-07
Bi	1,2E-05	<3,8E-07	<2,7E-07
Th	2,5E-06	<5,3E-07	<3,9E-07
U	1,6E-06	<2,2E-08	<1,6E-08
Содержание основного вещества, не менее мас. %	99,528	99,986	99,995

Очистка бис(8-оксихинолят) магния

Очищаемый препарат представлял собой сине-зеленый порошок с небольшими светло-желтыми включениями. При сублимации в системе с откачкой диффузионным насосом загружалось 154 мг, выгружено 83,2 мг сине-зеленого порошка, без видимых включений, с выходом процесса 54%. Процесс сублимационной очистки проводился при нагреве препарата до температуры 235°C с температурой приемника 155°C.

При проведении процесса в системе с магниторазрядным насосом загружалось 145 мг вещества, получено было 69,6 мг сублимированного препарата, выход составил 48%. Процесс сублимационной очистки проводился при нагреве препарата до температуры 230°C.

Как и в случае с 8-оксихинолятом лития сублимационная очистка приводит к полному исчезновению примесей *d*- и *f*- элементов (Рис. 3.8, Рис. 3.9). Их концентрации становятся ниже предела обнаружения (Таблица 3.6). Однако в препаратах выросло содержание платины и ртути. При этом суммарное содержание примесей при использовании магниторазрядной системы сублимационной очистки на $8 \cdot 10^{-3}$ мас.% ниже, чем в препарате, очищенном с помощью масляной системы сублимационной очистки. Кроме того, магниторазрядной системы сублимационной очистки полностью очищает препарат от *f*- элементов, за исключение ртути, платины, свинца и висмута.

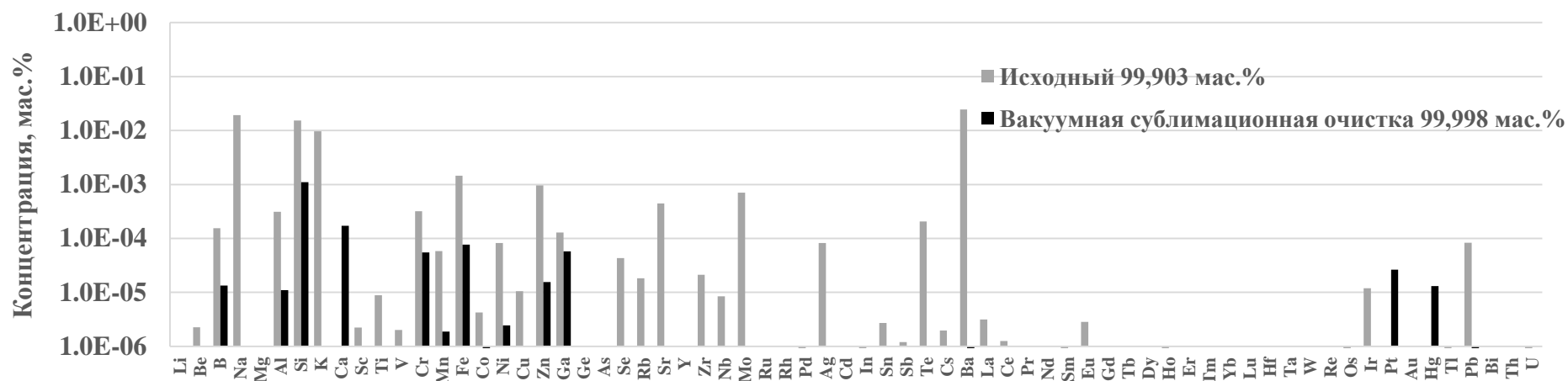


Рис. 3.8. Диаграмма содержания примесных элементов в препаратах бис(8-оксихинолята) магния до и после вакуумной сублимационной очистки, по результатам анализа МС-ИСП.

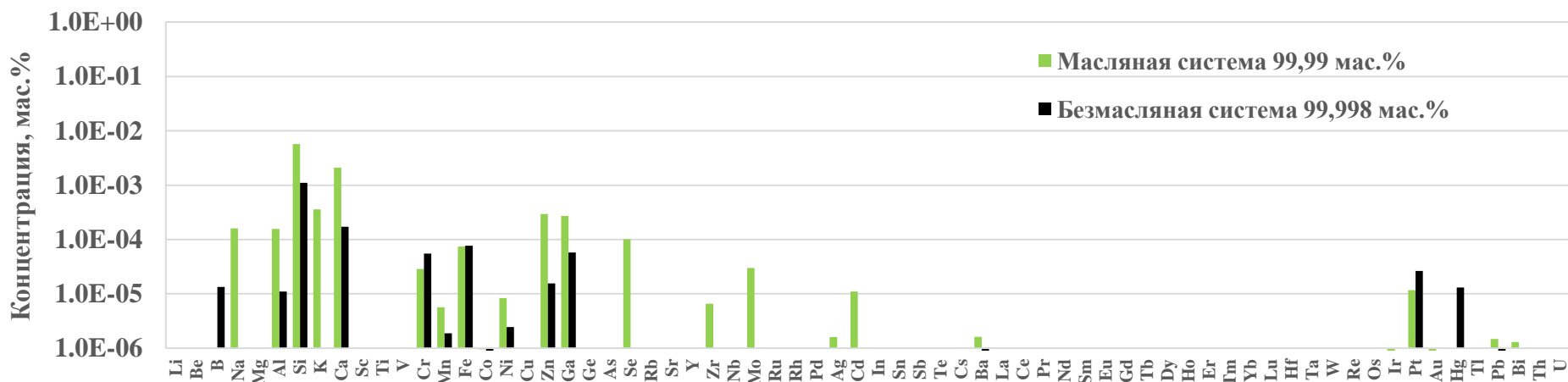


Рис. 3.9. Диаграмма содержания примесных элементов в препаратах бис(8-оксихинолята) магния очищенных вакуумной сублимацией в системах с масляным и безмасляным вакуумом, по результатам анализа МС-ИСП.

Таблица 3.6 – Концентрации примесных элементов по результатам МС-ИСП анализа в образцах бис(8-оксихинолята) магния после синтеза и очищенных вакуумной сублимацией в системах с масляным и безмасляным вакуумом.

Элементы	Исходный	Масляная система	Безмасляная система
	мас. %	мас. %	мас. %
Li	<1,4E-05	<7,9E-06	<1,2E-06
Be	2,3E-06	<2,4E-06	<1,9E-07
B	1,5E-04	<1,1E-04	1,3E-05
Na	1,9E-02	1,6E-04	<1,0E-05
Mg	matrix	matrix	matrix
Al	3,1E-04	1,6E-04	1,1E-05
Si	1,5E-02	5,7E-03	1,1E-03
K	9,7E-03	3,6E-04	<4,5E-05
Ca	<2,3E-02	2,1E-03	1,7E-04
Sc	2,2E-06	<6,6E-06	<4,0E-07
Ti	8,9E-06	<5,5E-07	<6,0E-07
V	2,0E-06	<1,6E-06	<4,3E-07
Cr	3,2E-04	2,9E-05	5,5E-05
Mn	5,9E-05	5,7E-06	1,9E-06
Fe	1,5E-03	7,4E-05	7,7E-05
Co	4,3E-06	9,5E-07	2,6E-07
Ni	8,3E-05	8,4E-06	2,4E-06
Cu	1,0E-05	<5,3E-06	<1,1E-07
Zn	9,6E-04	3,0E-04	1,6E-05
Ga	1,3E-04	2,7E-04	5,8E-05
Ge	<3,6E-06	<9,1E-07	<2,6E-07
As	<7,0E-06	<1,5E-05	<3,5E-06
Se	4,3E-05	1,0E-04	<3,3E-05
Rb	1,8E-05	<5,8E-06	<1,3E-06
Sr	4,5E-04	<3,6E-06	<3,4E-07
Y	<5,6E-06	<4,9E-07	<1,9E-07
Zr	2,1E-05	6,6E-06	<1,8E-07
Nb	8,4E-06	<1,1E-06	<1,9E-07
Mo	7,0E-04	3,0E-05	<1,2E-05
Ru	<3,8E-07	<9,1E-08	<5,5E-08
Rh	<1,6E-07	<4,4E-07	<1,7E-08
Pd	3,4E-08	<9,1E-08	<5,4E-08
Ag	8,2E-05	1,6E-06	<2,7E-08
Cd	<7,6E-05	1,1E-05	<3,6E-07
In	5,7E-08	<1,5E-07	<3,2E-06
Sn	2,7E-06	<1,6E-05	<4,2E-07
Sb	1,2E-06	<1,7E-06	<2,1E-07

Элементы	Исходный	Масляная система	Безмасляная система
	мас. %	мас. %	мас. %
Te	2,1E-04	<2,8E-05	<3,1E-06
Cs	2,0E-06	<2,3E-06	<1,4E-07
Ba	2,5E-02	1,6E-06	8,5E-07
La	3,2E-06	<1,3E-07	<6,4E-06
Ce	1,3E-06	<5,3E-07	<3,7E-07
Pr	<1,2E-06	<9,1E-08	<4,3E-08
Nd	1,0E-06	<3,6E-08	<1,2E-07
Sm	6,5E-07	<3,6E-08	<1,6E-07
Eu	2,8E-06	<3,6E-08	<1,3E-08
Gd	<1,7E-06	<3,6E-08	<1,0E-05
Tb	<7,2E-06	<6,8E-07	<1,4E-05
Dy	<1,4E-07	<3,6E-08	<2,1E-09
Ho	7,7E-08	<3,6E-08	<2,6E-08
Er	<4,9E-08	<3,6E-08	<2,1E-09
Tm	<2,3E-08	<3,6E-08	<5,9E-09
Yb	<4,7E-08	<3,6E-08	<1,0E-07
Lu	<1,4E-06	<6,7E-07	<3,3E-07
Hf	<3,6E-07	<9,8E-07	<2,1E-09
Ta	<2,7E-06	<9,1E-08	<1,6E-07
W	<1,1E-06	<5,6E-06	<7,1E-07
Re	<4,5E-08	<2,4E-06	<2,1E-09
Os	2,3E-08	<3,6E-08	<2,1E-09
Ir	1,2E-05	1,4E-07	<2,1E-09
Pt	<1,4E-05	1,2E-05	2,6E-05
Au	<7,9E-06	4,0E-07	<1,5E-08
Hg	<1,5E-05	<3,9E-06	1,3E-05
Tl	6,5E-08	<1,5E-07	<2,8E-08
Pb	8,3E-05	1,5E-06	5,0E-07
Bi	<1,4E-06	1,3E-06	<2,0E-08
Th	<5,5E-08	<8,7E-07	<2,9E-08
U	4,1E-08	<3,6E-08	<2,6E-09
Содержание основного вещества, не менее мас. %	99,9027	99,990	99,998

Очистка бис(8-оксихинолят) цинка

Очищаемый препарат представлял собой светло-зеленый порошок с небольшими светло-желтыми и бурыми включениями. При сублимации в системе с откачкой диффузионным насосом загружалось 115 мг, выгружено 72,5 мг зеленого порошка, без видимых включений, с выходом процесса 63%. Процесс сублимационной очистки проводился при нагреве препарата до температуры 225°C с температурой приемника 150°C.

При проведении процесса в системе с магниторазрядным насосом загружалось 110 мг вещества, получено было 67,6 мг сублимированного препарата, выход составил 7,5%. Процесс сублимационной очистки проводился при нагреве препарата до температуры 222°C.

При очистке би (8-оксихинолят) цинка наблюдали картину, аналогичную предыдущим препаратам. Сублимационная очистка приводит к снижению концентраций примесей *d*- и *f*- элементов ниже предела обнаружения (Рис. 3.10, Рис. 3.11, Таблица 3.7). Суммарное содержание примесей при использовании магниторазрядной системы сублимационной очистки на порядок, чем в препарате, очищенном с помощью масляной системы сублимационной очистки. В очищенном препарате максимальная концентрация наблюдается для кремния ($1.0 \cdot 10^{-3}$ мас.%), который и лимитирует суммарную примесную чистоту препарата, не позволяя ему достичь категории химической чистоты 5N.

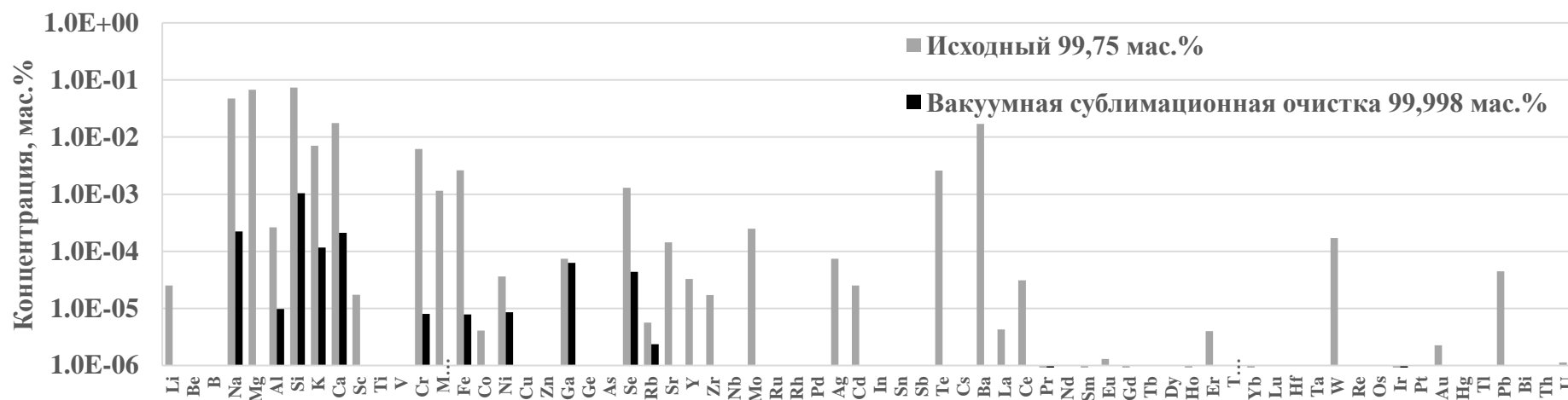


Рис. 3.10. Диаграмма содержания примесных элементов в препаратах бис(8-оксихинолат) цинка до и после вакуумной сублимационной очистки, по результатам анализа МС-ИСП.

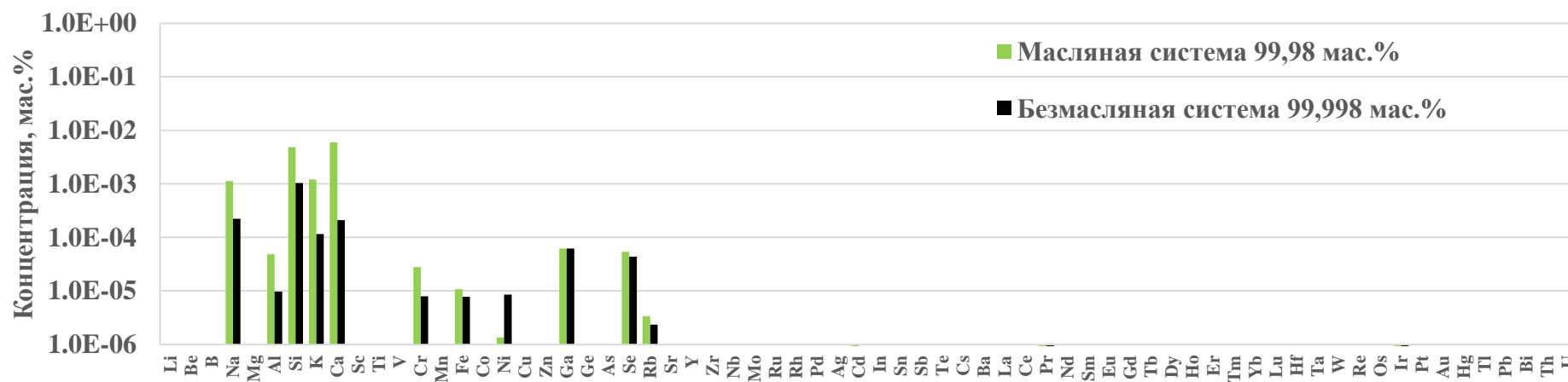


Рис. 3.11. Диаграмма содержания примесных элементов в препаратах бис(8-оксихинолат) цинка очищенных вакуумной сублимацией в системах с масляным и безмасляным вакуумом, по результатам анализа МС-ИСП.

Таблица 3.7 – Концентрации примесных элементов по результатам МС-ИСП анализа в образцах бис(8-оксихинолята) цинка после синтеза и очищенных вакуумной сублимацией в системах с масляным и безмасляным вакуумом.

Элементы	Исходный	Масляная система	Безмасляная система
	мас. %	мас. %	мас. %
Li	2,5E-05	<3,5E-06	<3,5E-06
Be	<1,3E-06	<1,0E-06	<1,0E-06
B	<6,1E-05	<4,7E-05	<4,7E-05
Na	4,7E-02	1,1E-03	2,2E-04
Mg	6,8E-02	<1,2E-04	<1,2E-04
Al	2,6E-04	4,9E-05	9,7E-06
Si	7,4E-02	4,8E-03	1,0E-03
K	7,1E-03	1,2E-03	1,2E-04
Ca	1,8E-02	6,0E-03	2,1E-04
Sc	1,7E-05	<2,9E-06	<2,9E-06
Ti	<3,1E-07	<2,4E-07	<2,4E-07
V	<8,9E-07	<6,9E-07	<6,9E-07
Cr	6,2E-03	2,8E-05	2,8E-05
Mn	1,1E-03	<7,5E-07	<7,5E-07
Fe	2,6E-03	1,1E-05	1,1E-05
Co	4,1E-06	<4,0E-07	<4,0E-07
Ni	3,6E-05	1,4E-06	1,4E-06
Cu	<3,0E-06	<2,3E-06	<2,3E-06
Zn	matrix	matrix	matrix
Ga	7,4E-05	6,2E-05	6,2E-05
Ge	<5,2E-07	<4,0E-07	<4,0E-07
As	<8,6E-06	<6,7E-06	<6,7E-06
Se	1,3E-03	5,4E-05	5,4E-05
Rb	5,6E-06	3,4E-06	3,4E-06
Sr	1,4E-04	<1,6E-06	<1,6E-06
Y	3,3E-05	<2,2E-07	<2,2E-07
Zr	1,7E-05	<2,1E-06	<2,1E-06
Nb	<6,1E-07	<4,8E-07	<4,8E-07
Mo	2,5E-04	<3,3E-06	<3,3E-06
Ru	<5,2E-08	<4,0E-08	<4,0E-08
Rh	<2,5E-07	<2,0E-07	<2,0E-07
Pd	<5,2E-08	<4,0E-08	<4,0E-08
Ag	7,4E-05	<2,2E-07	<2,2E-07
Cd	2,5E-05	2,6E-07	2,6E-07
In	<8,3E-08	<6,4E-08	<6,4E-08
Sn	<8,8E-06	<6,9E-06	<6,9E-06

Элементы	Исходный	Масляная система	Безмасляная система
	мас. %	мас. %	мас. %
Sb	<9,6E-07	<7,5E-07	<7,5E-07
Te	2,6E-03	<1,2E-05	<1,2E-05
Cs	<1,3E-06	<1,0E-06	<1,0E-06
Ba	1,7E-02	<5,5E-07	<5,5E-07
La	4,3E-06	<5,9E-08	<5,9E-08
Ce	3,1E-05	<2,3E-07	<2,3E-07
Pr	3,2E-07	9,0E-08	9,0E-08
Nd	<2,1E-08	<1,6E-08	<1,6E-08
Sm	3,5E-07	<1,6E-08	<1,6E-08
Eu	1,3E-06	<1,6E-08	<1,6E-08
Gd	2,5E-07	<1,6E-08	<1,6E-08
Tb	<3,9E-07	<3,0E-07	<3,0E-07
Dy	<2,1E-08	<1,6E-08	<1,6E-08
Ho	2,1E-07	<1,6E-08	<1,6E-08
Er	4,0E-06	<1,6E-08	<1,6E-08
Tm	<2,1E-08	<1,6E-08	<1,6E-08
Yb	1,2E-07	<1,6E-08	<1,6E-08
Lu	<3,8E-07	<3,0E-07	<3,0E-07
Hf	<5,6E-07	<4,3E-07	<4,3E-07
Ta	<5,2E-08	<4,0E-08	<4,0E-08
W	1,7E-04	<2,5E-06	<2,5E-06
Re	<1,3E-06	<1,0E-06	<1,0E-06
Os	<2,1E-08	<1,6E-08	<1,6E-08
Ir	8,2E-08	6,4E-08	6,4E-08
Pt	<3,9E-06	<3,0E-06	<3,0E-06
Au	2,2E-06	<1,6E-08	<1,6E-08
Hg	<2,2E-06	<1,7E-06	<1,7E-06
Tl	<8,3E-08	<6,4E-08	<6,4E-08
Pb	4,5E-05	<1,3E-07	<1,3E-07
Bi	<3,5E-07	<2,7E-07	<2,7E-07
Th	<5,0E-07	<3,9E-07	<3,9E-07
U	1,1E-06	<1,6E-08	<1,6E-08
Содержание основного вещества, не менее мас. %	99,75	99,986	99,9980

Очистка трис(8-оксихинолят) галлия

Очищаемый препарат представлял собой зеленый порошок с небольшими светло-желтыми и бурыми включениями. При сублимации в системе с откачкой диффузионным насосом загружалось 180 мг, выгружено 77,4 мг мелкодисперсного зеленого порошка, без видимых включений, с выходом процесса 43%. Процесс сублимационной очистки проводился при нагреве препарата до температуры 275°C с температурой приемника 160°C.

При проведении процесса в системе с магниторазрядным насосом загружалось 210 мг вещества, получено было 84 мг сублимированного препарата, выход составил 40%. Процесс сублимационной очистки проводился при нагреве препарата до температуры 268°C.

При очистке три (8-оксихинолят) галлия наблюдали картину, аналогичную предыдущим препаратам (Рис. 3.12, Рис. 3.13, Таблица 3.8). Сублимационная очистка приводит к снижению концентраций примесей *d*- и *f*- элементов ниже предела обнаружения, за исключением платины, которая растет по сравнению с исходным препаратом после «мокрого» синтеза. Суммарное содержание примесей при использовании магниторазрядной системы сублимационной очистки на порядок, чем в препарате, очищенном с помощью масляной системы сублимационной очистки. В очищенном препарате максимальная концентрация по-прежнему наблюдается для кремния, но она не превышала $5 \cdot 10^{-4}$ мас. %, что позволило получить препарат категории химической чистоты 5N. Из представленных на рынке органических полупроводниковых люминесцентных препаратов – это первый пример препарата с такой химической чистотой.

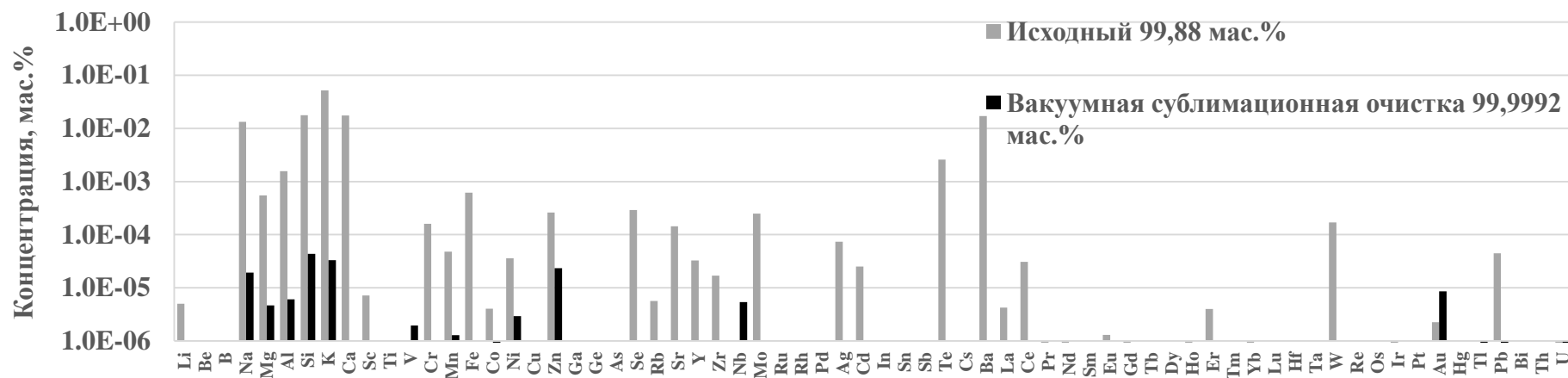


Рис. 3.12. Диаграмма содержания примесных элементов в препаратах трис(8-оксихинолят) галлия до и после вакуумной сублимационной очистки, по результатам анализа МС-ИСП.

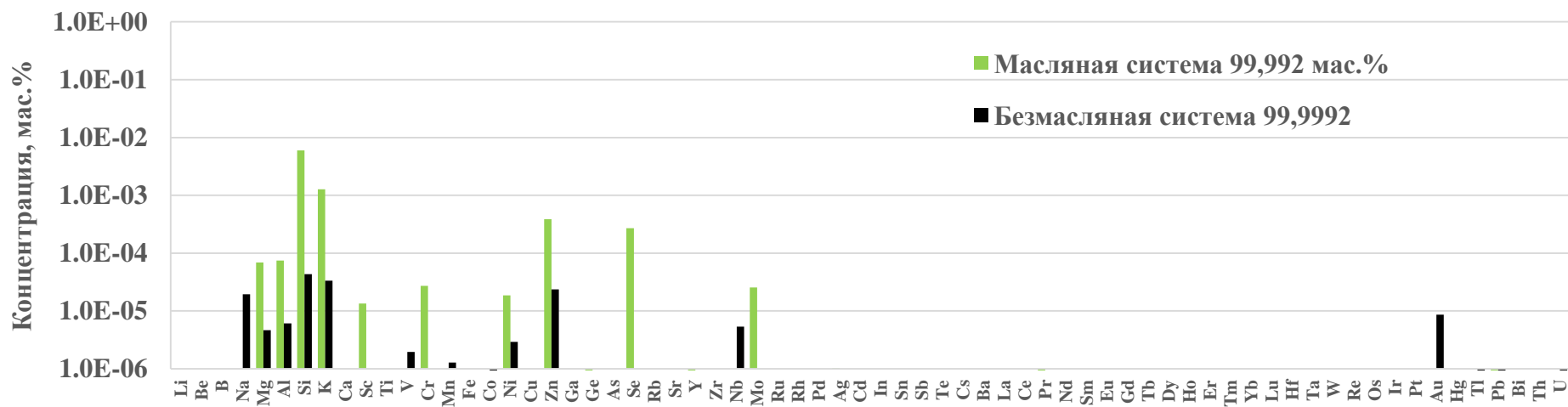


Рис. 3.13. Диаграмма содержания примесных элементов в препаратах трис(8-оксихинолят) галлия очищенных вакуумной сублимацией в системах с масляным и безмасляным вакуумом, по результатам анализа МС-ИСП.

Таблица 3.8 – Концентрации примесных элементов по результатам МС-ИСП анализа в образцах трис(8-оксихинолят) галлия после синтеза и очищенных вакуумной сублимацией в системах с масляным и безмасляным вакуумом.

Элементы	Исходный	Масляная система	Безмасляная система
	мас. %	мас. %	мас. %
Li	5,0E-06	<7,3E-06	<1,6E-05
Be	<1,3E-06	<2,2E-06	<1,2E-06
B	<6,1E-05	<9,9E-05	<3,5E-06
Na	1,3E-02	<3,6E-05	1,9E-05
Mg	5,5E-04	6,9E-05	4,7E-06
Al	1,6E-03	7,5E-05	6,1E-06
Si	1,8E-02	6,0E-03	4,3E-05
K	5,2E-02	1,3E-03	3,3E-05
Ca	1,8E-02	<1,1E-04	<8,8E-05
Sc	7,2E-06	1,4E-05	<2,4E-06
Ti	<3,1E-07	<5,1E-07	<3,0E-06
V	<8,9E-07	<1,5E-06	1,9E-06
Cr	1,6E-04	2,7E-05	<2,2E-05
Mn	4,8E-05	<1,6E-06	1,3E-06
Fe	6,2E-04	<2,2E-05	<8,9E-05
Co	4,1E-06	<8,4E-07	2,5E-07
Ni	3,6E-05	1,9E-05	2,9E-06
Cu	<3,0E-06	<4,9E-06	<1,3E-05
Zn	2,6E-04	3,8E-04	2,4E-05
Ga	matrix	matrix	matrix
Ge	<5,2E-07	2,4E-07	<9,9E-05
As	<8,6E-06	<1,4E-05	<7,6E-06
Se	2,9E-04	2,7E-04	<4,7E-05
Rb	5,6E-06	<5,4E-06	<3,3E-06
Sr	1,4E-04	<3,3E-06	<2,2E-06
Y	3,3E-05	6,1E-07	<4,1E-07
Zr	1,7E-05	<4,3E-06	<2,3E-05
Nb	<6,1E-07	<1,0E-06	5,4E-06
Mo	2,5E-04	2,5E-05	<2,3E-05
Ru	<5,2E-08	<8,4E-08	<4,9E-08
Rh	<2,5E-07	<4,1E-07	<1,7E-07
Pd	<5,2E-08	<8,4E-08	<3,7E-08
Ag	7,4E-05	1,0E-06	<2,9E-07
Cd	2,5E-05	<8,4E-08	<3,7E-08
In	<8,3E-08	<1,3E-07	<6,2E-08
Sn	<8,8E-06	<1,4E-05	<2,8E-06

Элементы	Исходный	Масляная система	Безмасляная система
	мас. %	мас. %	мас. %
Sb	<9,6E-07	<1,6E-06	<1,2E-07
Te	2,6E-03	<2,6E-05	<1,3E-05
Cs	<1,3E-06	<2,2E-06	<9,8E-07
Ba	1,7E-02	<1,2E-06	<6,8E-05
La	4,3E-06	<1,2E-07	<4,9E-08
Ce	3,1E-05	<4,9E-07	<1,7E-07
Pr	3,2E-07	1,3E-07	<8,0E-08
Nd	<2,1E-08	<3,4E-08	<1,1E-06
Sm	3,5E-07	<3,4E-08	<2,5E-08
Eu	1,3E-06	<3,4E-08	<2,5E-08
Gd	2,5E-07	<3,4E-08	<2,2E-07
Tb	<3,9E-07	<6,4E-07	<7,8E-06
Dy	<2,1E-08	<3,4E-08	<1,5E-07
Ho	2,1E-07	<3,4E-08	<8,4E-08
Er	4,0E-06	<3,4E-08	<2,5E-08
Tm	<2,1E-08	<3,4E-08	<2,5E-08
Yb	1,2E-07	<3,4E-08	<5,1E-08
Lu	<3,8E-07	<6,2E-07	<1,5E-06
Hf	<5,6E-07	<9,1E-07	<3,9E-07
Ta	<5,2E-08	<8,4E-08	<3,0E-06
W	1,7E-04	<5,2E-06	<3,0E-06
Re	<1,3E-06	<2,2E-06	<4,9E-08
Os	<2,1E-08	<3,4E-08	<2,5E-08
Ir	8,2E-08	<1,2E-07	<1,7E-07
Pt	<3,9E-06	<6,3E-06	<2,8E-06
Au	2,2E-06	<3,4E-08	8,6E-06
Hg	<2,2E-06	<3,6E-06	<5,7E-05
Tl	<8,3E-08	<1,3E-07	7,1E-08
Pb	4,5E-05	5,8E-07	2,8E-07
Bi	<3,5E-07	<5,7E-07	<5,2E-06
Th	<5,0E-07	<8,1E-07	<6,0E-08
U	1,2E-07	<3,4E-08	4,5E-08
Содержание основного вещества, не менее мас. %	99,88	99,992	99,99924

Очистка трис(8-оксихинолята) алюминия

Очищаемый препарат представлял собой зеленый порошок с бурыми включениями. При сублимации в системе с откачкой диффузионным насосом загружалось 400 мг, выгружено 328 мг мелкодисперсного зеленого порошка, без видимых включений, с выходом процесса 82%. Процесс сублимационной очистки проводился при нагреве препарата до температуры 295°C с температурой приемника 165°C.

При проведении процесса в системе с магниторазрядным насосом загружалось 380 мг вещества, получено было 207,5 мг сублимированного препарата, выход составил 54,6%. Процесс сублимационной очистки проводился при нагреве препарата до температуры 285°C.

При очистке трис(8-оксихинолята) алюминия наблюдали картину, схожую предыдущим препаратам (Рис. 3.14, Рис. 3.15, Таблица 3.9). Однако сублимационная очистка с масляной системой откачки не позволила существенно улучшить химическую чистоту препарата после «мокрого» синтеза. И только использование магниторазрядной системы откачки позволило получить препарат полупроводниковой чистоты 5N8. Из представленных на рынке органических полупроводниковых люминесцентных препаратов наряду с трис(8-оксихинолята)галлия это еще один пример препарата с химической чистотой выше 5N.

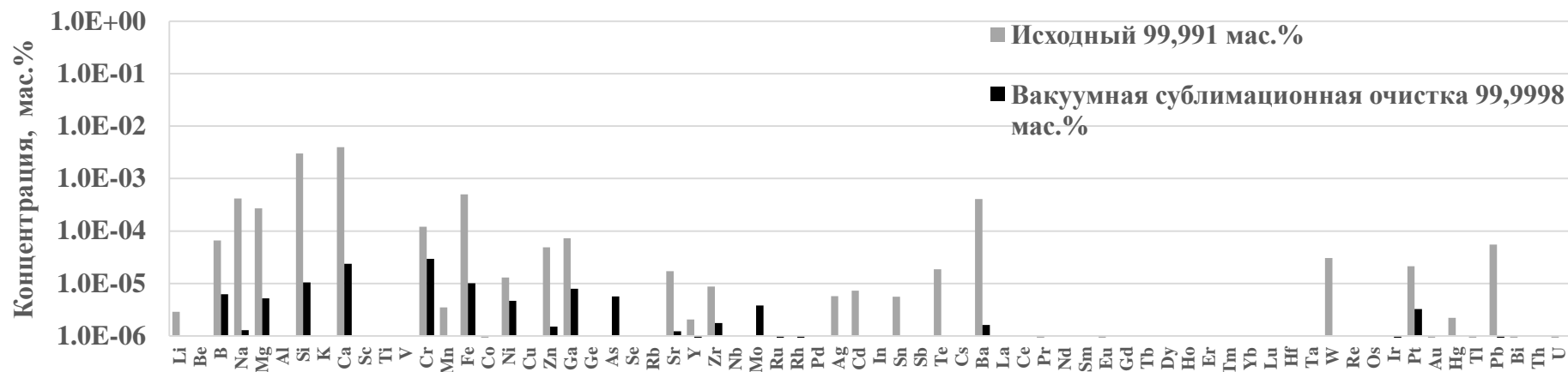


Рис. 3.14. Диаграмма содержания примесных элементов в препаратах трис(8-оксихинолята) алюминия до и после вакуумной сублимационной очистки, по результатам анализа МС-ИСП.

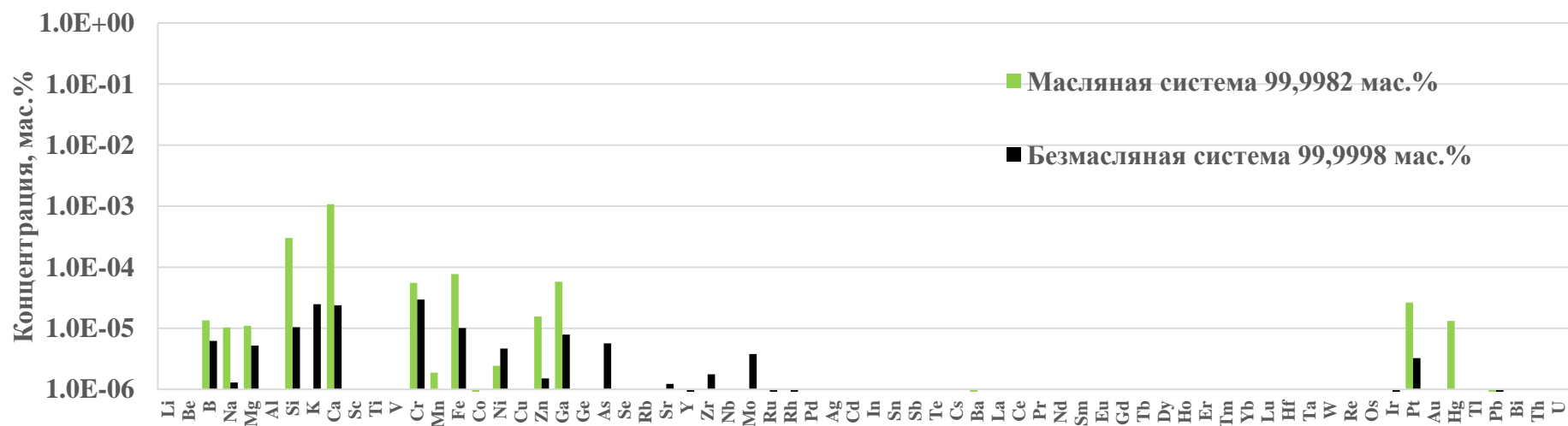


Рис. 3.15. Диаграмма содержания примесных элементов в препаратах трис(8-оксихинолята) алюминия очищенных вакуумной сублимацией в системах с масляным и безмасляным вакуумом, по результатам анализа МС-ИСП.

Таблица 3.9 – Концентрации примесных элементов по результатам МС-ИСП анализа в образцах трис(8-оксихинолята) алюминия после синтеза и очищенных вакуумной сублимацией в системах с масляным и безмасляным вакуумом.

Элементы	Исходный	Масляная система	Безмасляная система
	мас. %	мас. %	мас. %
Li	2,9E-06	<1,2E-06	<1,6E-06
Be	<2,7E-07	<1,9E-07	<2,6E-07
B	6,6E-05	1,3E-05	6,2E-06
Na	4,2E-04	<1,0E-05	1,3E-06
Mg	2,7E-04	1,1E-05	5,2E-06
Al	matrix	matrix	matrix
Si	3,0E-03	3,0E-04	1,0E-05
K	<6,4E-05	<4,5E-05	<2,5E-05
Ca	3,9E-03	1,1E-03	2,4E-05
Sc	<5,7E-07	<4,0E-07	<5,3E-07
Ti	<8,6E-07	<6,0E-07	<1,6E-07
V	<6,1E-07	<4,3E-07	<5,7E-07
Cr	1,2E-04	5,5E-05	2,9E-05
Mn	3,5E-06	1,9E-06	<2,5E-07
Fe	5,0E-04	7,7E-05	1,0E-05
Co	1,3E-07	2,6E-07	<1,0E-07
Ni	1,3E-05	2,4E-06	4,7E-06
Cu	<1,5E-07	<1,1E-07	<1,4E-07
Zn	4,9E-05	1,6E-05	1,5E-06
Ga	7,2E-05	5,8E-05	7,9E-06
Ge	<3,7E-07	<2,6E-07	<3,4E-07
As	<5,0E-06	<3,5E-06	5,7E-06
Se	<4,7E-05	<3,3E-05	<1,4E-05
Rb	<1,9E-06	<1,3E-06	<1,7E-06
Sr	1,7E-05	<3,4E-07	1,2E-06
Y	2,1E-06	<1,9E-07	6,3E-07
Zr	8,8E-06	<1,8E-07	1,8E-06
Nb	<2,7E-07	<1,9E-07	<2,5E-07
Mo	<1,7E-05	<1,2E-05	3,8E-06
Ru	<7,9E-08	<5,5E-08	1,2E-07
Rh	<2,4E-08	<1,7E-08	2,4E-08
Pd	<7,7E-08	<5,4E-08	<7,2E-08
Ag	5,7E-06	<2,7E-08	<3,6E-08
Cd	7,3E-06	<3,6E-07	<4,8E-07
In	<4,6E-06	<3,2E-06	<4,3E-06
Sn	5,6E-06	<4,2E-07	<5,7E-07

Элементы	Исходный	Масляная система	Безмасляная система
	мас. %	мас. %	мас. %
Sb	<3,1E-07	<2,1E-07	<2,9E-07
Te	1,9E-05	<3,1E-06	<4,1E-06
Cs	<2,0E-07	<1,4E-07	<1,8E-07
Ba	4,1E-04	8,5E-07	1,6E-06
La	<9,1E-06	<6,4E-06	<4,6E-06
Ce	<5,3E-07	<3,7E-07	<4,9E-07
Pr	1,2E-07	<4,3E-08	<5,7E-08
Nd	<1,7E-07	<1,2E-07	<1,5E-07
Sm	<2,3E-07	<1,6E-07	<2,2E-07
Eu	8,6E-08	<1,3E-08	<1,7E-08
Gd	<1,5E-05	<1,0E-05	<1,6E-05
Tb	<1,9E-05	<1,4E-05	<8,2E-06
Dy	<2,9E-09	<2,1E-09	<2,7E-09
Ho	<3,7E-08	<2,6E-08	<3,4E-08
Er	<2,9E-09	<2,1E-09	<2,7E-09
Tm	<8,4E-09	<5,9E-09	<7,9E-09
Yb	<1,5E-07	<1,0E-07	<1,4E-07
Lu	<4,6E-07	<3,3E-07	<4,3E-07
Hf	<2,9E-09	<2,1E-09	<2,7E-09
Ta	<2,3E-07	<1,6E-07	<2,2E-07
W	3,1E-05	<7,1E-07	<9,5E-07
Re	<2,9E-09	<2,1E-09	<2,7E-09
Os	<2,9E-09	<2,1E-09	<2,7E-09
Ir	<2,9E-09	<2,1E-09	3,3E-08
Pt	2,1E-05	2,6E-05	3,2E-06
Au	1,6E-07	<1,5E-08	<2,1E-08
Hg	2,2E-06	1,3E-05	<7,8E-08
Tl	7,7E-08	<2,8E-08	<3,8E-08
Pb	5,5E-05	5,0E-07	2,8E-07
Bi	3,6E-07	<2,0E-08	<2,6E-08
Th	<4,2E-08	<2,9E-08	<3,9E-08
U	2,0E-08	<2,6E-09	<3,4E-09
Содержание основного вещества, не менее мас. %	99,991	99,9982	99,99980

Очистка бис(8-оксихинолята) платины

Очищаемый препарат представлял собой бурый крупнокристаллический порошок с небольшими черными и коричневыми включениями. При сублимации в системе с откачкой диффузионным насосом загружалось 98 мг, выгружено 73,5 мг красного люминесцирующего порошка, без видимых включений, с выходом процесса 75%. Процесс сублимационной очистки проводился при нагреве препарата до температуры 205°C с температурой приемника 130°C.

При проведении процесса в системе с магниторазрядным насосом загружалось 75 мг вещества, получено было 51 мг сублимированного препарата, выход составил 68%. Процесс сублимационной очистки проводился при нагреве препарата до температуры 202°C.

По результатам анализа МС-ИСП в сублимированных препаратах общую химическую чистоту лимитируют кальций, кремний и алюминий (Рис. 3.16, Рис. 3.17, Таблица 2.1). Также замечена низкая эффективность очистки от *d*-элементов, в частности свинца, палладия и серебра, в сравнении с другими очищаемыми комплексами 8-гидроксихинолина. Вероятнее всего это связано с природой комплексообразователя – платины, который тоже является *d*-элементом.

Данная ситуация является серьезной проблемой для проведения очистки комплекса платины, которая может быть разрешена подбором оптимальных температурных режимов, как это было сделано для трис(8-оксихинолята) алюминия.

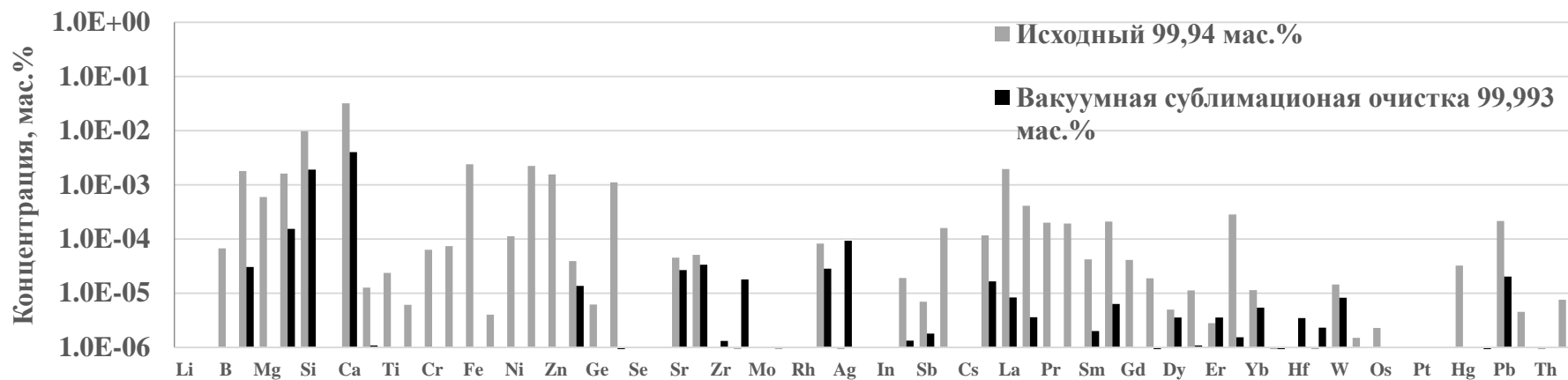


Рис. 3.16. Диаграмма содержания примесных элементов в препаратах бис(8-оксихинолята) платины до и после вакуумной сублимационной очистки, по результатам анализа МС-ИСП.

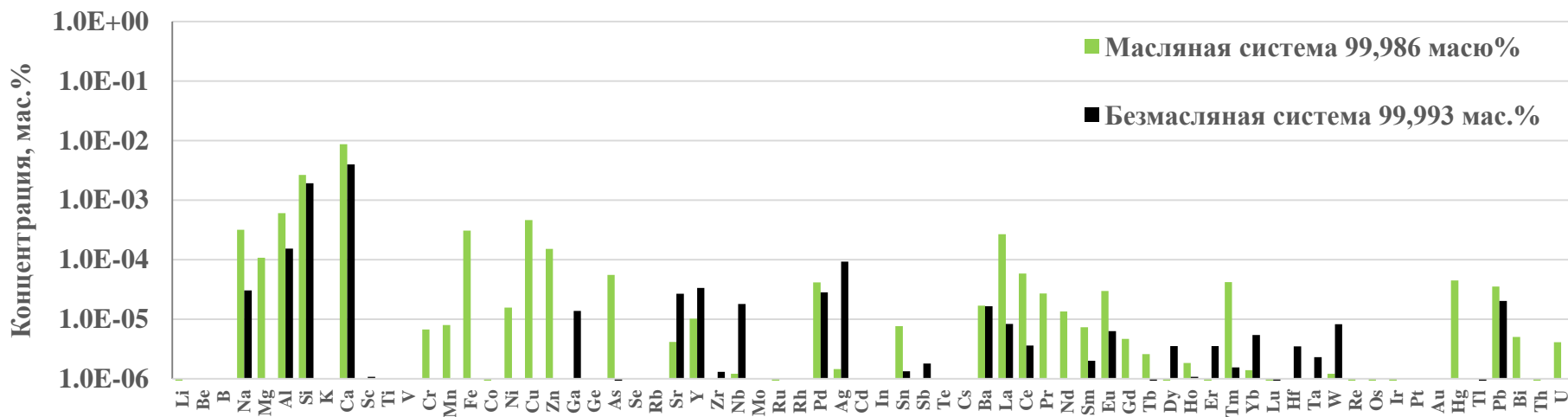


Рис. 3.17. Диаграмма содержания примесных элементов в препаратах бис(8-оксихинолята) платины очищенных вакуумной сублимацией в системах с масляным и безмасляным вакуумом, по результатам анализа МС-ИСП.

Таблица 3.10 – Концентрации примесных элементов по результатам МС-ИСП анализа в образцах бис(8-оксихинолята) платины после синтеза и очищенных вакуумной сублимацией в системах с масляным и безмасляным вакуумом.

Элементы	Исходный	Масляная система	Безмасляная система
	мас. %	мас. %	мас. %
Li	<4,91E-06	3,47E-07	<5,32E-07
Be	<1,55E-06	<1,32E-07	<2,82E-05
B	<6,73E-05	<2,32E-05	<1,01E-05
Na	1,81E-03	3,16E-04	3,02E-05
Mg	6,00E-04	1,08E-04	<6,06E-05
Al	1,62E-03	6,02E-04	1,54E-04
Si	9,74E-03	2,65E-03	1,91E-03
K	<4,43E-05	<3,24E-05	<3,04E-05
Ca	3,20E-02	8,74E-03	4,00E-03
Sc	1,26E-05	<3,57E-06	1,08E-06
Ti	2,36E-05	<8,71E-06	<1,03E-05
V	6,08E-06	<1,77E-06	<7,43E-06
Cr	6,32E-05	6,74E-06	<1,32E-06
Mn	7,40E-05	7,95E-06	<3,00E-05
Fe	2,39E-03	3,08E-04	<1,51E-05
Co	4,01E-06	5,26E-07	<1,52E-05
Ni	1,13E-04	1,57E-05	<2,07E-04
Cu	2,24E-03	4,64E-04	<1,19E-06
Zn	1,55E-03	1,52E-04	<1,52E-05
Ga	3,90E-05	<5,44E-06	1,37E-05
Ge	6,15E-06	<2,21E-06	<1,54E-07
As	1,11E-03	5,51E-05	9,23E-07
Se	<7,31E-05	<5,34E-05	<1,48E-05
Rb	<5,51E-06	<4,03E-06	<1,66E-05
Sr	4,50E-05	4,16E-06	2,68E-05
Y	5,10E-05	1,02E-05	3,35E-05
Zr	<2,97E-06	<2,17E-06	1,30E-06
Nb	9,26E-07	1,21E-06	1,80E-05
Mo	<8,07E-05	<5,90E-05	<1,05E-07
Ru	5,23E-07	8,07E-07	<1,54E-07
Rh	<2,91E-07	<2,12E-07	<1,54E-07
Pd	8,22E-05	4,12E-05	2,83E-05
Ag	7,00E-07	1,46E-06	9,29E-05
Cd	<7,05E-06	<5,15E-06	<8,42E-05
In	<4,14E-07	<3,03E-07	<1,54E-06
Sn	1,90E-05	7,65E-06	1,32E-06
Sb	6,98E-06	<1,62E-06	1,79E-06
Te	1,60E-04	<4,95E-05	<9,54E-06

Элементы	Исходный	Масляная система	Безмасляная система
	мас. %	мас. %	мас. %
Cs	<2,12E-06	<1,55E-06	<1,14E-05
Ba	1,16E-04	1,68E-05	1,65E-05
La	1,94E-03	2,67E-04	8,31E-06
Ce	4,13E-04	5,87E-05	3,58E-06
Pr	2,01E-04	2,71E-05	<1,08E-06
Nd	1,92E-04	1,34E-05	<4,15E-06
Sm	4,19E-05	7,33E-06	2,00E-06
Eu	2,11E-04	2,97E-05	6,31E-06
Gd	4,10E-05	4,65E-06	<1,54E-07
Tb	1,89E-05	2,58E-06	6,15E-07
Dy	4,95E-06	5,52E-07	3,54E-06
Ho	1,12E-05	1,83E-06	1,08E-06
Er	2,78E-06	5,05E-07	3,54E-06
Tm	2,83E-04	4,17E-05	1,54E-06
Yb	1,13E-05	1,38E-06	5,38E-06
Lu	5,48E-07	8,96E-08	7,69E-07
Hf	<3,87E-08	<2,83E-08	3,47E-06
Ta	1,23E-07	<2,83E-08	2,31E-06
W	1,45E-05	1,21E-06	8,26E-06
Re	1,49E-06	3,63E-07	<1,54E-07
Os	2,28E-06	1,46E-07	<1,54E-07
Ir	9,77E-07	3,47E-07	<2,31E-06
Pt	matrix	matrix	matrix
Au	PtH+	PtH+	PtH+
Hg	3,24E-05	4,45E-05	<9,09E-06
Tl	<3,41E-06	<2,49E-06	4,62E-07
Pb	2,15E-04	3,51E-05	2,03E-05
Bi	4,49E-06	5,02E-06	<2,54E-07
Th	5,23E-07	9,91E-08	<2,31E-08
U	7,54E-06	4,11E-06	<3,85E-08
Содержание основного вещества, не менее мас. %	99,942	99,986	99,9930

Очистка бис(2-метил 8-оксихинолята) платины

Очищаемый препарат представлял собой темно-красный порошок с большими черными включениями. Из-за малого количества исходного препарата, было принято решение провести вакуумную сублимационную очистку только с использованием системы с безмасляным вакуумом. Загружалось 65 мг, выгружено 27,3 мг красного люминесцирующего порошка, без видимых включений, с выходом процесса 42%. Процесс сублимационной очистки проводился при нагреве препарата до температуры 209°C.

Вакуумная сублимационная очистка позволила значительно снизить концентрации *f*- элементов (Рис. 3.18, Таблица 3.11). Значительной очистки от *d*-элементов не произошло, как и в случае с бис(8-оксихинолятом) платины. Также низкая эффективность очистки замечена в случае кадмия, европия, кремния и ртути. Химическая чистота препарата лимитирована концентрациями кремния и кальция. В случае с кальцием произошло концентрирование примесного элемента в сублимированном препарате, что не позволило получить высокочистый препарат.

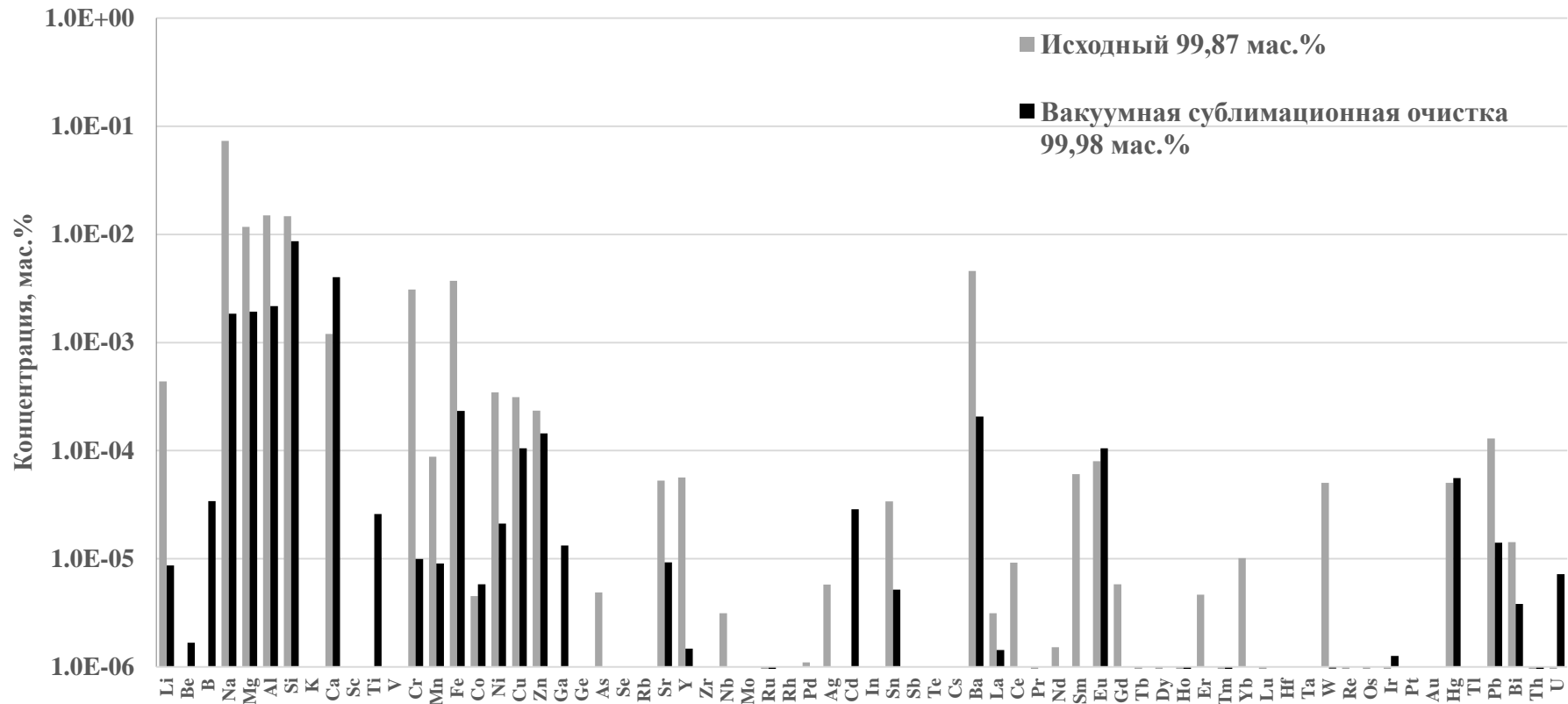


Рис. 3.18. Диаграмма содержания примесных элементов в препаратах бис(2-метил 8-оксидинолята) платины до и после вакуумной сублимационной очистки, по результатам анализа МС-ИСП

Таблица 3.11 – Концентрации примесных элементов по результатам МС-ИСП анализа в образцах бис(2-метил 8-оксихинолята) платины после синтеза и очищенного вакуумной сублимацией в системе с безмасляным вакуумом.

Элементы	Исходный	Безмасляная система
	мас. %	мас. %
Li	4,38E-04	8,65E-06
Be	<2,32E-06	<1,67E-06
B	<8,34E-04	<3,41E-05
Na	7,31E-02	1,85E-03
Mg	1,17E-02	1,93E-03
Al	1,50E-02	2,17E-03
Si	1,47E-02	8,68E-03
K	<2,82E-04	<4,77E-05
Ca	1,20E-03	4,02E-03
Sc	<5,06E-08	<5,26E-06
Ti	<4,22E-06	2,59E-05
V	<6,94E-04	<2,60E-06
Cr	3,10E-03	9,92E-06
Mn	8,75E-05	9,05E-06
Fe	3,72E-03	2,33E-04
Co	4,52E-06	5,79E-06
Ni	3,45E-04	2,12E-05
Cu	3,13E-04	1,05E-04
Zn	2,34E-04	1,44E-04
Ga	<3,33E-06	1,32E-05
Ge	<3,29E-06	<3,25E-06
As	4,87E-06	<2,14E-05
Se	<1,22E-04	<7,87E-05
Rb	<1,87E-05	<5,93E-06
Sr	5,29E-05	9,26E-06
Y	5,62E-05	1,48E-06
Zr	<1,19E-03	<3,20E-06
Nb	3,14E-06	<9,78E-07
Mo	<8,66E-04	<8,69E-05
Ru	4,30E-07	4,38E-07
Rh	<4,63E-06	<3,13E-07
Pd	1,10E-06	<9,17E-07
Ag	5,76E-06	<4,47E-07
Cd	<6,92E-06	2,87E-05
In	<1,27E-07	<4,45E-07
Sn	3,38E-05	5,17E-06
Sb	<1,16E-05	<2,38E-06
Te	<7,85E-05	<7,29E-05

Элементы	Исходный	Безмасляная система
	мас. %	мас. %
Cs	<1,14E-06	<2,28E-06
Ba	4,60E-03	2,06E-04
La	3,13E-06	1,43E-06
Ce	9,20E-06	<8,23E-07
Pr	4,30E-07	<1,12E-06
Nd	1,52E-06	<7,16E-06
Sm	6,05E-05	<4,17E-08
Eu	7,97E-05	1,05E-04
Gd	5,80E-06	<4,17E-08
Tb	2,66E-07	<5,30E-07
Dy	2,53E-07	<4,17E-08
Ho	1,27E-07	4,86E-08
Er	4,66E-06	<4,17E-08
Tm	8,86E-08	4,86E-08
Yb	1,01E-05	<4,17E-08
Lu	3,80E-08	<4,17E-08
Hf	<1,22E-05	<4,17E-08
Ta	<3,04E-07	<4,17E-08
W	5,02E-05	9,65E-07
Re	1,27E-08	<4,17E-08
Os	1,27E-08	<4,17E-08
Ir	3,80E-07	1,26E-06
Pt	matrix	matrix
Au	PtH+	PtH+
Hg	5,03E-05	5,59E-05
Tl	<1,65E-07	<3,67E-06
Pb	1,29E-04	1,40E-05
Bi	1,43E-05	3,81E-06
Th	4,94E-07	1,60E-07
U	5,70E-07	7,17E-06
Содержание основного ве- щества, не ме- нее мас. %	99,8666	99,980

3.4 Выводы по главе 3

1. Проведен сравнительный анализ эффективности процесса вакуумной сублимационной очистки, при использовании различных вакуумных систем.
2. Подобраны оптимальные температурные режима для получения высокочистого соединения трис(8-оксихинолята) алюминия.
3. Разработана лабораторная технология получения высокочистых кристаллических люминесцентных координационных комплексов 8 оксихинолина с Li, Mg, Zn, Ga, Al, Pt, а также комплекса Pt с 2-метил-8-оксихинолином с химической чистотой вплоть до 99,9998 мас.%

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ВЫСОКОЧИСТЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ

4.1 Получение высокочистых комплексов органических металлокомплексов платины

В данной работе были получены 3 соединения Pt(II) высокой чистоты: Ptq₂, Pt(2-Meq)₂ и Pt(mpp)(dbm).

4.1.1 Синтез и очистка металлокомплексов Ptq₂ и Pt(2-Meq)₂³

Синтез Ptq₂ (**3**) проводился следующим образом. В пробирку помещалась смесь 0,36 г (0,6 ммоль) Pt(hfacac)₂ (**2**), 0,186 г (1,3 ммоль) HQ (**1**) и 8 мл толуола. Полученная суспензия дегазировалась, после напускался аргон, а пробирка запаивалась. Запаивная пробирка нагревалась в печи при 100°C в течении 20 часов. Полученный темный осадок отфильтровывался и промывался 2 мл толуола. После осадок сушился в вакууме (1торр) при 40°C и проводилась перекристаллизация из раствора в ДМФА. Получался темно-оранжевый порошок массой 0,19 г с выходом 67%.

Данный синтез можно представить схемой на Рис. 4.1.

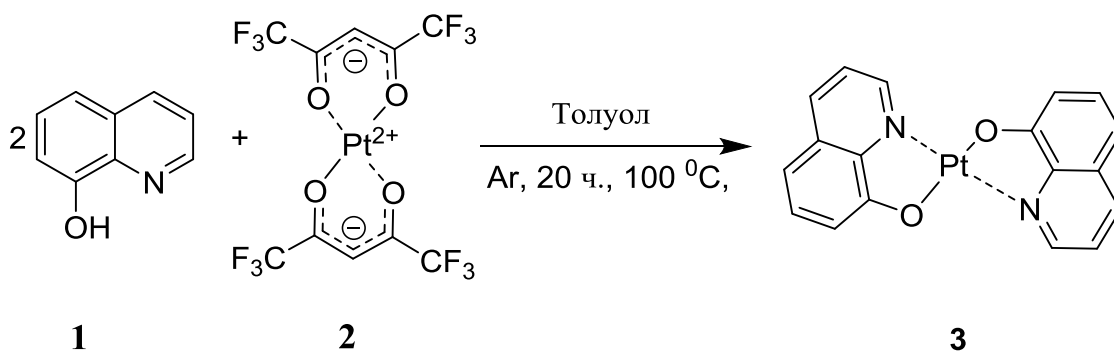


Рис. 4.1. Схема синтеза металлокомплекса Ptq₂.

Структура металлокомплекса была подтверждена ЯМР и рентгеноструктурным анализами. Молекулярная структура представлена на Рис. 4.2. Рентге-

³ Taydakov I., Lyssenko K., Saifutyarov R., Akkuzina A., Avetisov R., Mozhevitina E., Avetissov I. Efficient red organic light-emitting diode based on simple Pt (II) O`N-complex //Dyes and Pigments. – 2016. – Т. 135. – С. 80-85.

ноструктурный анализ однозначно выявил образование соединения Ptq₂.

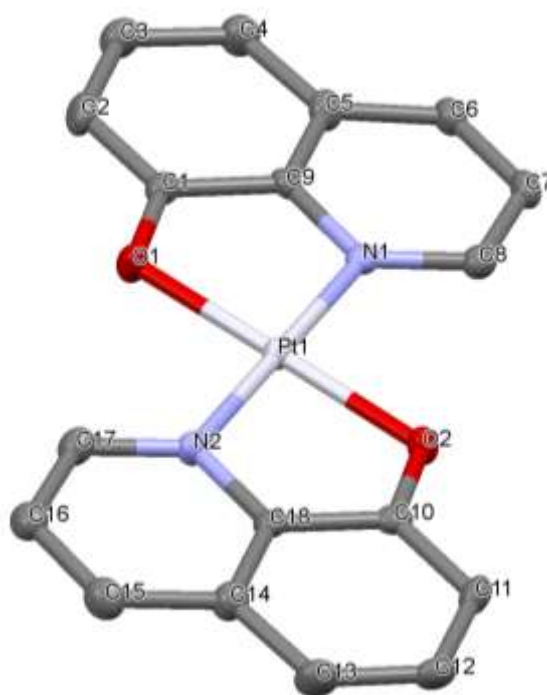


Рис. 4.2. Молекулярная структура Ptq₂ построенная по данным рентгеноструктурного анализа.

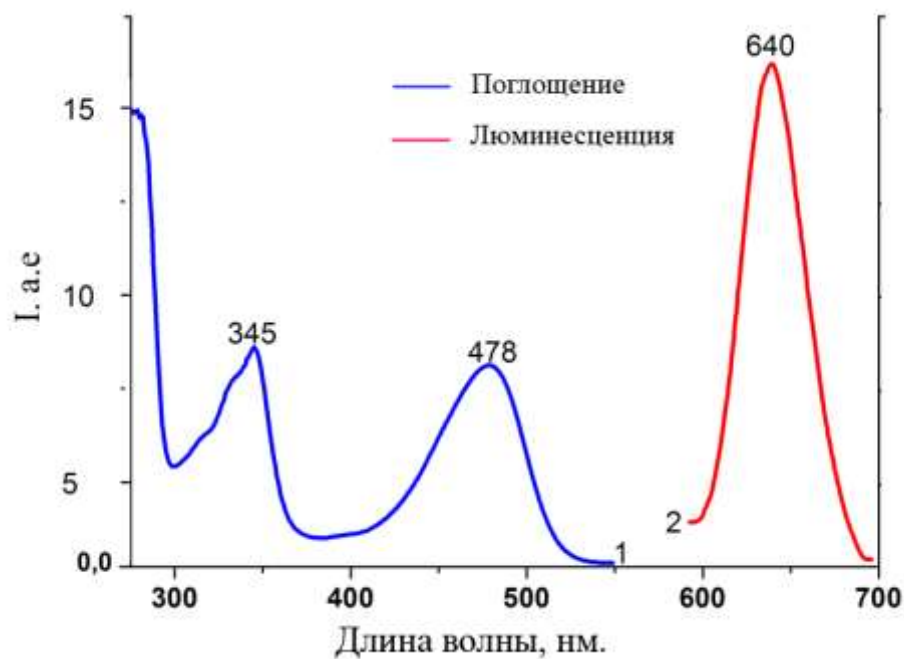


Рис. 4.3. Спектры поглощения и люминесценции синтезированного препарата Ptq₂ в растворе ДМФА.

Полученный препарат был очищен вакуумной сублимацией. Чистота по-

лученного препарата приведена в разделе 3 (Рис. 3.16, Рис. 3.17, Таблица 3.10)



Рис. 4.4. Люминесценция сублимата Ptq_2 центрирующей трубке при воздействии УФ $\lambda_{ext}=365$ нм.

Очищенный препарат имел красный цвет. Стоит отметить, что при повышении чистоты комплекс начал проявлять заметную флуоресценцию красным цветом свечения под воздействием УФ $\lambda_{ext}=365$ нм, что не наблюдалось на препарате после «мокрого» синтеза (Рис. 4.4). Данный эффект может говорить о том, что происходит тушение фотолюминесценции на примесных дефектах при чистоте вещества менее 99,99 мас. %.

Анализ ЯМР сублимированного препарата Ptq_2 показал отсутствие структурных изменений исследуемого комплекса.

Синтез $Pt(2-Meq)_2$ (**5**) проходил аналогично синтезу Ptq_2 представленному на Рис. 4.1, но с использованием 2-метил-8-гидроксихинолина (**4**) вместо 8-гидроксихинолина (**1**).

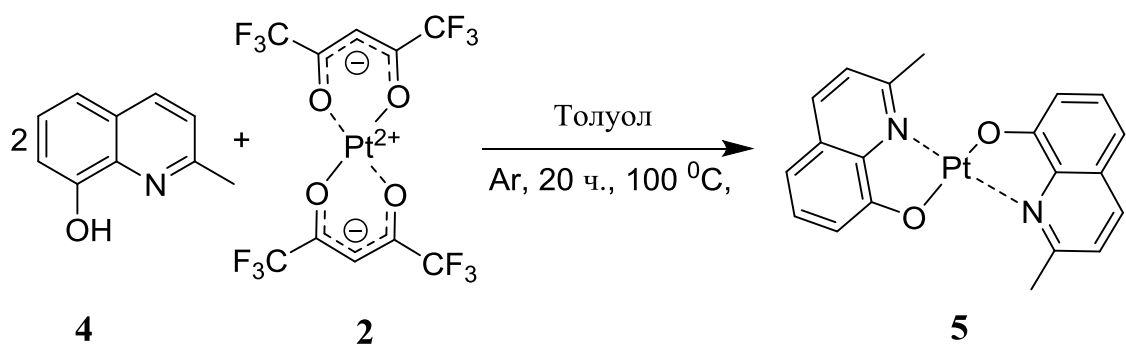


Рис. 4.5. Схема синтеза Pt(2-Meq)₂.

Продукт представлял собой бордовый порошок, выход продукта составил 58% при 0,25 г. Структура была подтверждена ЯМР анализом. Полученный препарат очищался методом вакуумной сублимации, данные которой приведены в главе 3.3 (Рис. 3.18, Таблица 3.11). Очищенный препарат имел темно-красный цвет, и также, как и препарат Ptq₂, начал проявлять заметную флюоресценцию, под УФ $\lambda=365\text{нм}$ (Рис. 4.6).



Рис. 4.6. Флюоресценция очищенного вакуумной сублимацией препарата Pt(2-Meq)₂ на алюминиевой фольге под воздействием УФ $\lambda_{\text{ext}}=365\text{ нм}$.

ЯМР анализ показал отсутствие структурных перестроек металлокомплекса после вакуумной сублимационной очистки.

4.1.2 Синтез и очистка металлокомплекса (2-(4-метилпиразол-1-ил) фенил) платины (II) (дibenзоилметан) (Pt(mpp)(dbm))⁴

Синтез металлокомплекса проходил в одну стадию в линии Шленке по схеме представленной на Рис. 4.7.

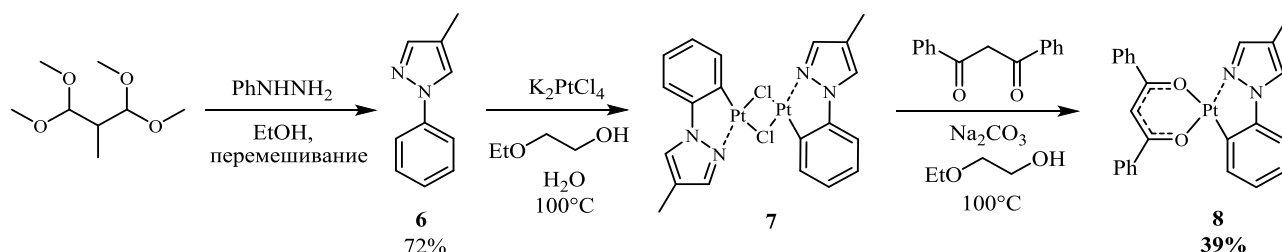


Рис. 4.7. Схема синтеза Pt(mpp)(dbm).

В пробирку со смесью вода - 2-этоксиэтанол (1: 3 по объему) вносились 158 мг (1 ммоль) 4-метил-1-фенил-1H-пиразола (**6**) и 208 мг (0,5 ммоль) K₂PtCl₄. Смесь нагревали до 100°C и перемешивали в течении 12 часов. После охлаждения добавляли 15 мл воды, осадок димерного комплекса отделяли, промывали водой и сушили при 80°C при 0,1 Торр до постоянной массы. К полученному твердому веществу **7** приливали 5 мл 2-этоксиэтанола с последующим добавлением 340 мг (1,51 ммоль) 1,3-дифенилпропан-1,3-диона и 1 г (9,5 ммоль) Na₂CO₃. Полученную суспензию перемешивали в течение 15 часов при 100°C, охлаждали и разлагали, добавляя по каплям деионизированную воду (15 мл). Полученное темное твердое вещество отделяли, промывали деионизированной водой, сушили при 80°C при 0,1 Торр и очищали с помощью колоночной хроматографии. Получили твердое вещество **8** желтого цвета с выходом 0,104 г (39%). Структура полученного вещества подтверждена ЯМР и рентгеноструктурными анализами.

⁴ Taidakov I., Ambrozevich S., Saifutyarov R., Lyssenko K., Avetisov R., Mozhevitina E., Khomyakov A., Khrizanforov M., Budnikova Y., Avetissov I. New Pt (II) complex with extra pure green emission for OLED application: Synthesis, crystal structure and spectral properties //Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. – Т. 867. – С. 253-260.

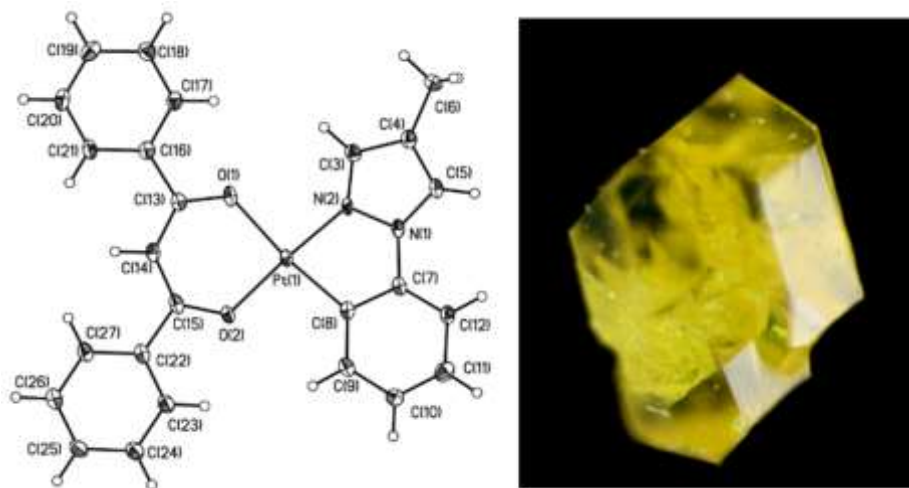


Рис. 4.8. Общий вид молекулярной структуры комплекса Pt(mpp)(dbm) (слева) в представлении атомов тепловыми эллипсоидами ($p = 50\%$). Микрофотография монокристалла Pt (mpp) (dbm) (справа).

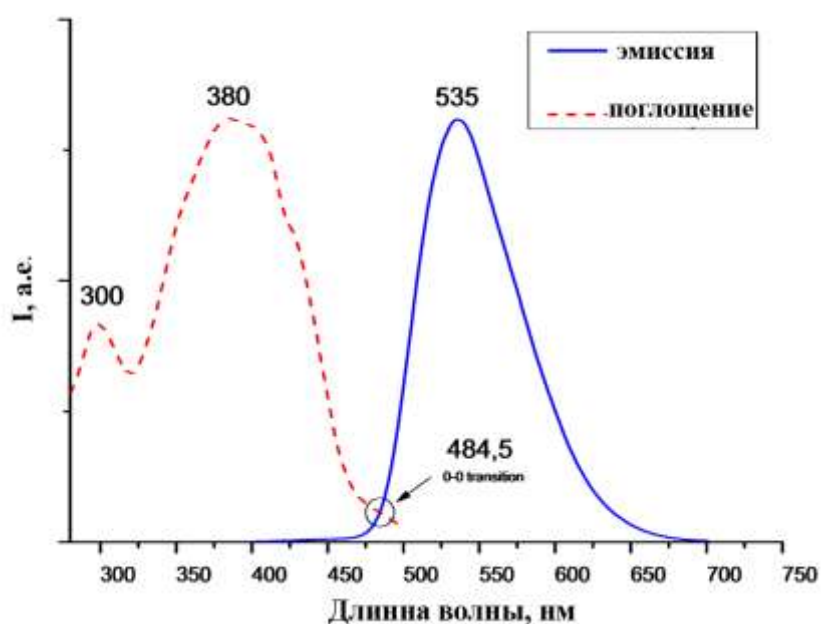


Рис. 4.9. Спектры поглощения и люминесценции синтезированного препарата Pt (mpp) (dbm) в растворе CH_2Cl_2 .

Спектр фотолюминесценции раствора препарата Pt(mpp)(dbm) в CH_2Cl_2 , с концентрацией люминофора 5×10^{-4} М, имел один максимум (535 нм) который соответствовал зеленому цвету свечения, с координатами цветности CIE $x=0,3581$, $y=0,5480$. Абсолютный квантовый выход для данного раствора составил $8.70 \pm 0.13\%$ при возбуждении УФ $\lambda_{\text{ext}}=370$ нм.

При попытке провести вакуумную сублимационную очистку произошло

разложение сублимата на 3 фракции: нижнюю – серую, среднюю оранжевую и верхнюю – зеленую. Нижняя фракция не обладала заметной люминесценцией, а средняя и верхняя фракции люминесцировали соответствующими оранжевым и желтым цветами соответственно при возбуждении УФ $\lambda_{\text{ext}}=365$. При выносе на воздух фракции быстро приобрели более темные оттенки, а флюоресценция исчезла.

Предполагая возможность структурной перестройки металлокомплекса при воздействии света, реактор и нагревательный узел установки были помещены в короб из черного abs-пластика. Для защиты от естественного и искусственного освещения при нагреве происходящем в процессе сублимации.

Вакуумная сублимационная очистка производилась в системе с безмасляным вакуумом с нагревом препарата до 187°C. В результате был получен желто-зеленый препарат. С чистотой 99,9987 мас.%, по результатам анализа МС-ИСП.

4.2 Светоизлучающие структуры с комплексами платины (II).

4.2.1 OLED структуры с комплексами Ptq_2 и $\text{Pt}(2\text{-Meq})_2$ в качестве люминесцентных материалов.

С целью исследования электролюминесцентных свойств органических металлокомплексов были изготовлены многослойные тонкопленочные светоизлучающие структуры. В качестве материала светоизлучающего слоя использовались очищенные вакуумной сублимацией препараты Ptq_2 и $\text{Pt}(2\text{-Meq})_2$, напылённые, как в чистом виде, так и в матрице соединений Alq_3 и СВР с различными концентрациями. Также были изготовлены тестовые структуры с использованием неочищенных препаратов исследуемых соединений с целью сравнения эффективности очистки материалов OLED технологии по косвенным характеристикам.

На изготовленных тестовых светоизлучающих структурах были проведены измерения вольт-амперных характеристик, интенсивности светоизлучения,

спектров электролюминесценции и координат цветности. Полученные данные были сведены таблицу.

Таблица 4.1 – Сравнение результатов сублимационной очистки препаратов Alq₃ с использованием различных систем.

№	Топология структуры	Напряжение, В		Максимальная яркость, Кд/м ²	Координаты цветности при 10В	
		Зажигание	пробой		х	у
#2	ITO/ MoO ₃ 1 нм/ NPВ 40 нм/ Ptq2 (без очистки) 20 нм/ Alq ₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	8,1	18	23	0,601 4	0,312 2
#3	ITO/ MoO ₃ 1 нм/ NPВ 40 нм/ Ptq2 20 нм/ Alq ₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	5,6	20	95	0,602 3	0,309 7
#4	ITO/ MoO ₃ 1 нм/ NPВ 40 нм/ Alq ₃ :Ptq2 10% 20 нм/ Alq ₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	4,1	24	420	0,550 8	0,381 6
#5	ITO/ MoO ₃ 1 нм/ NPВ 40 нм/ СВР:Ptq2 10% 20 нм/ Alq ₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	4,4	26	330	0,633 0	0,218 0
#6	ITO/ MoO ₃ 1 нм/ NPВ 40/ СВР:Ptq2 5% 20 нм/ Alq ₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	4,2	24	318	0,595 2	0,268 1
#7	ITO/ MoO ₃ 1 нм/ NPВ 40 нм/ Pt(2-Меq)2 (без очистки) 20 нм/ Alq ₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	8,3	16	-	-	-
#8	ITO/ MoO ₃ 1 нм/ NPВ 40 нм/ Pt(2-Меq)2 20 нм/ Alq ₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	5,7	18	86	0,602 1	0,309 4
#9	ITO/ MoO ₃ 1 нм/ NPВ 40 нм/ Alq ₃ :Pt(2-Меq)2 20 нм/ Alq ₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	4,1	24	270	0,511 8	0,423 3
#10	ITO/ MoO ₃ 1 нм/ NPВ 40 нм/ СВР:Pt(2-Меq)2 10% 20 нм/ Alq ₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	4,5	26	220	0,483 4	0,272 3
#11	ITO/ MoO ₃ 1 нм/ NPВ 40 нм/ СВР:Pt(2-Меq)2 3% 20 нм/ Alq ₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм	4,3	23	190	0,577 8	0,278 8

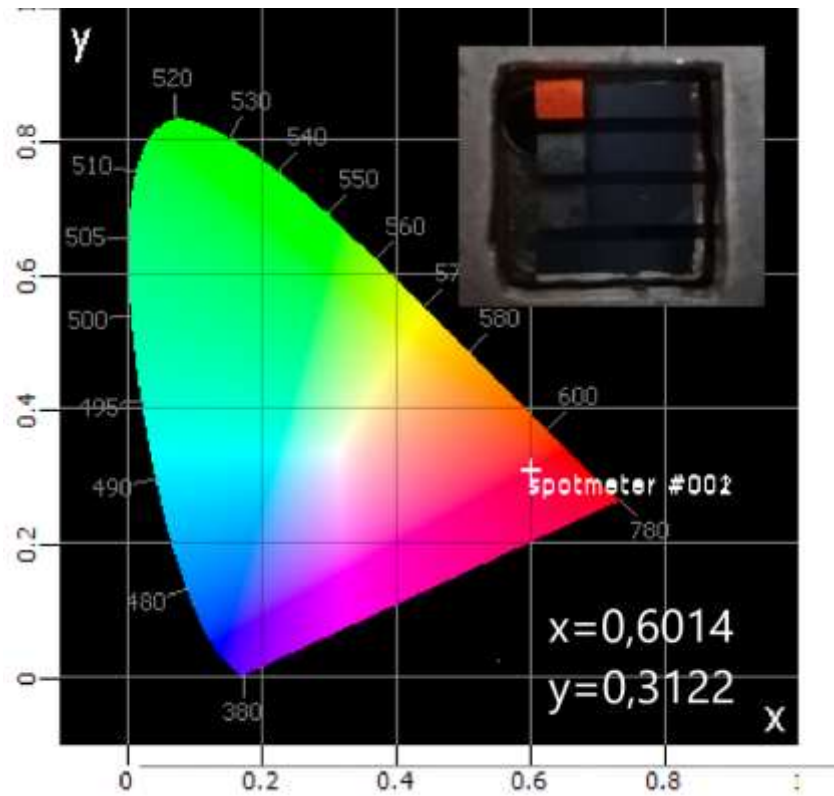


Рис. 4.10. Координаты цветности и фотография электролюминесценции структуры с топологией #2.

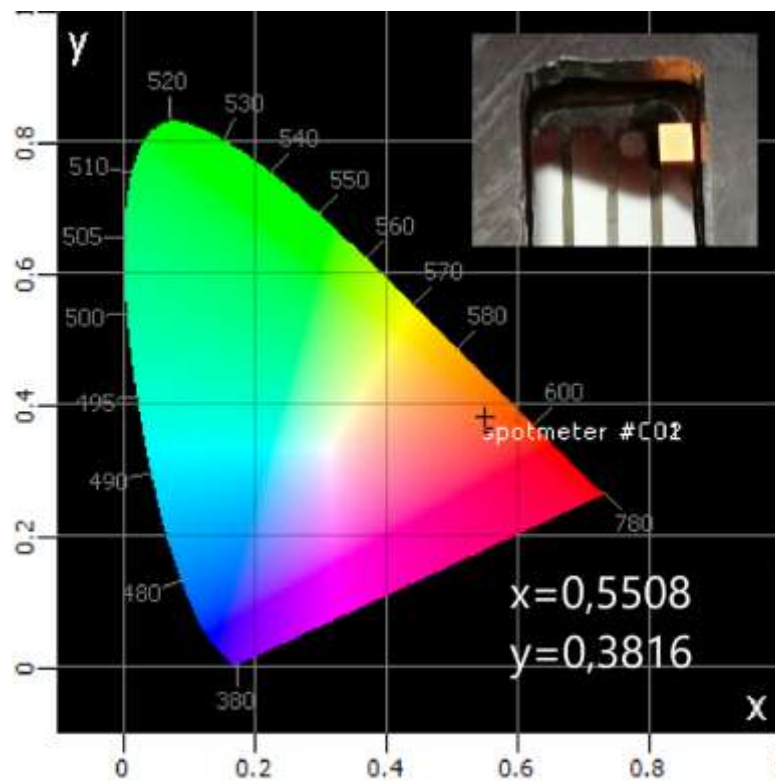


Рис. 4.11. Координаты цветности и фотография электролюминесценции структуры с топологией #4.

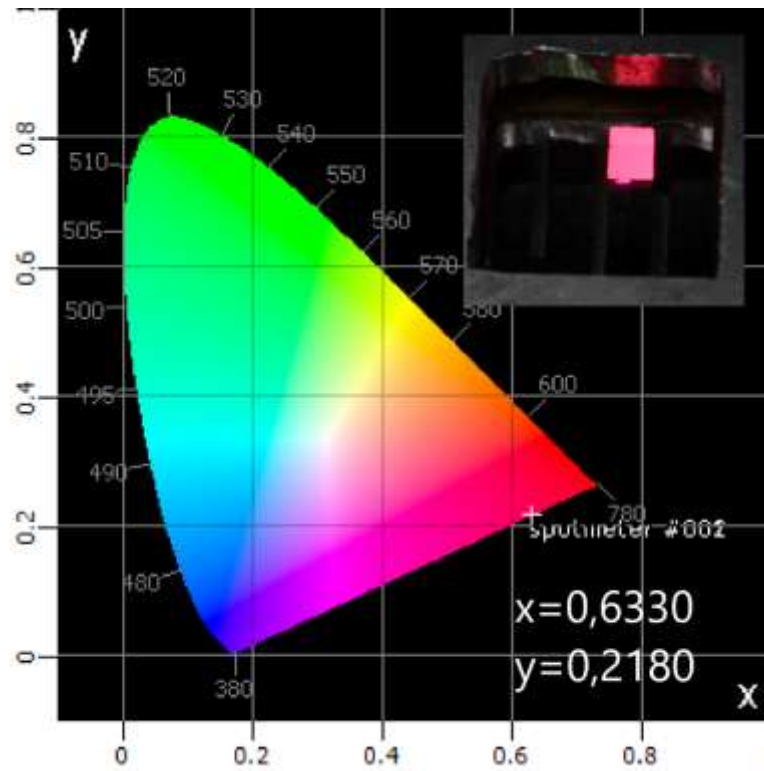


Рис. 4.12. Координаты цветности и фотография электролюминесценции структуры с топологией #5.

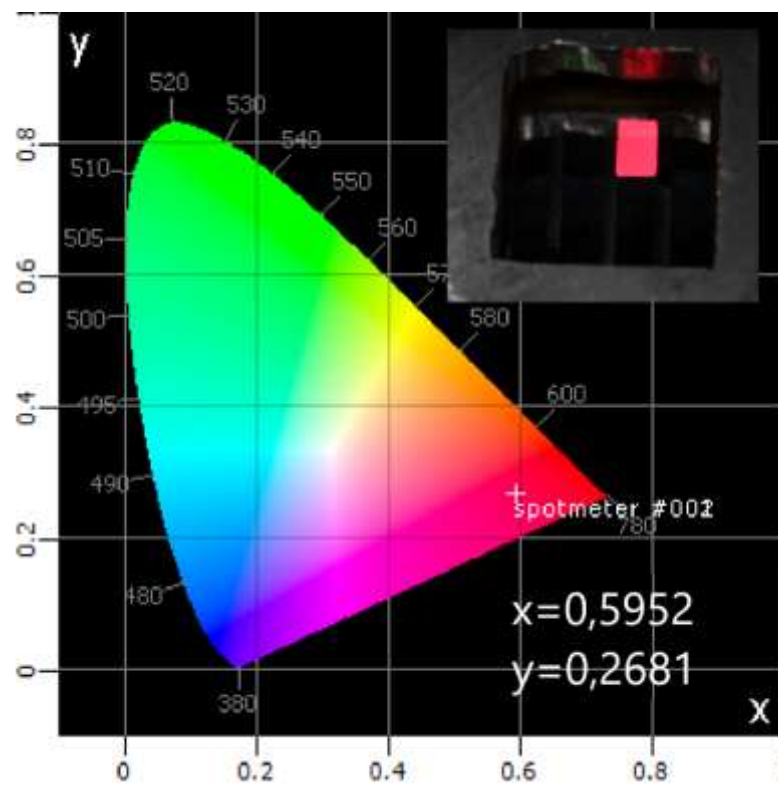


Рис. 4.13. Координаты цветности и фотография электролюминесценции структуры с топологией #6.

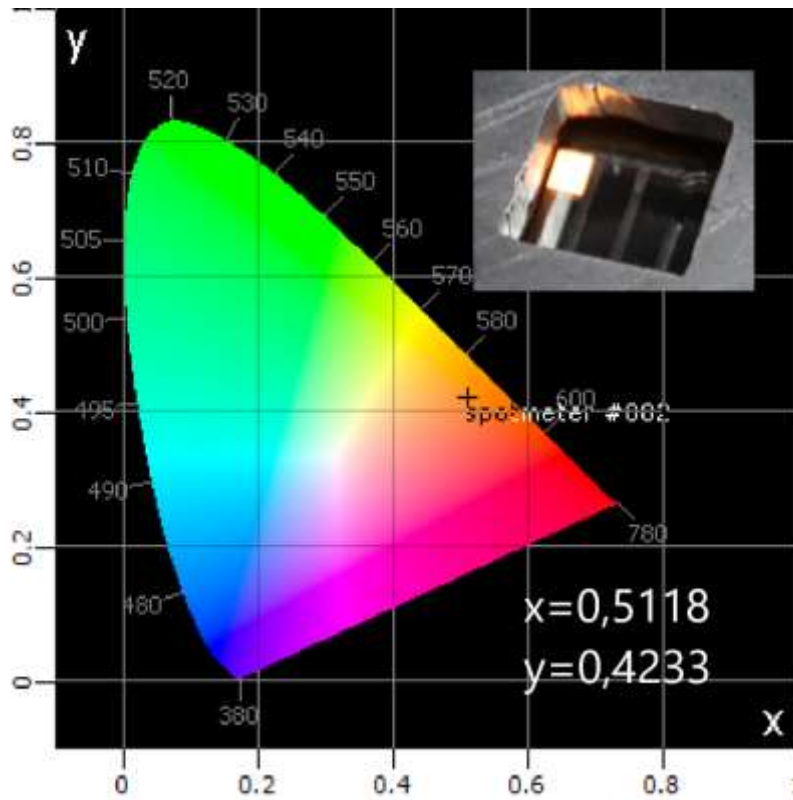


Рис. 4.14. Координаты цветности и фотография электролюминесценции структуры с топологией #9.

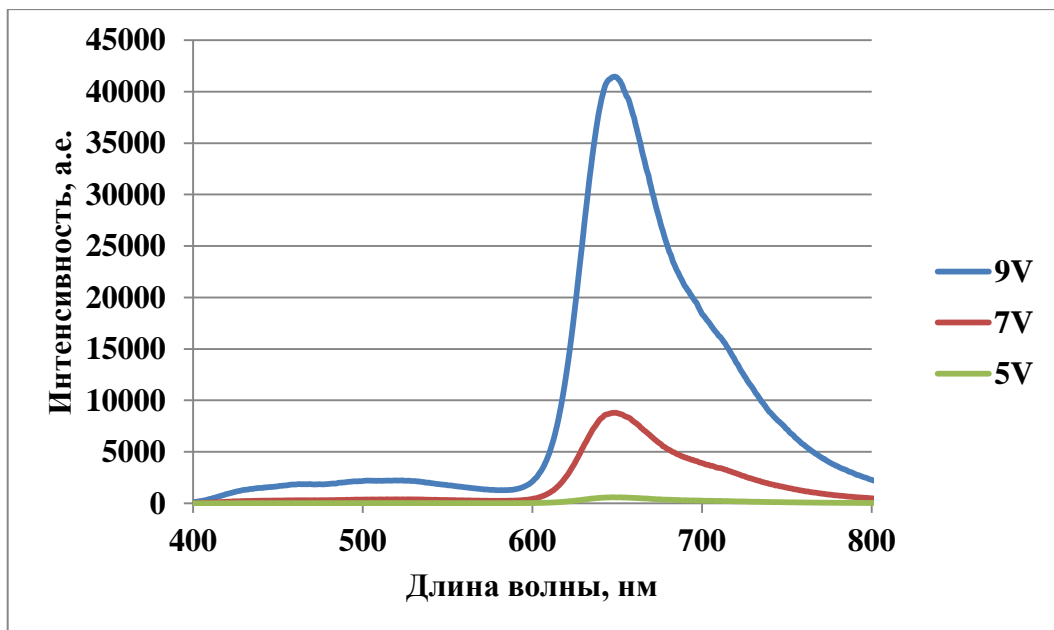


Рис. 4.15. Спектры электролюминесценции структуры с топологией #8, при напряжении питания 5,7 и 9 В.

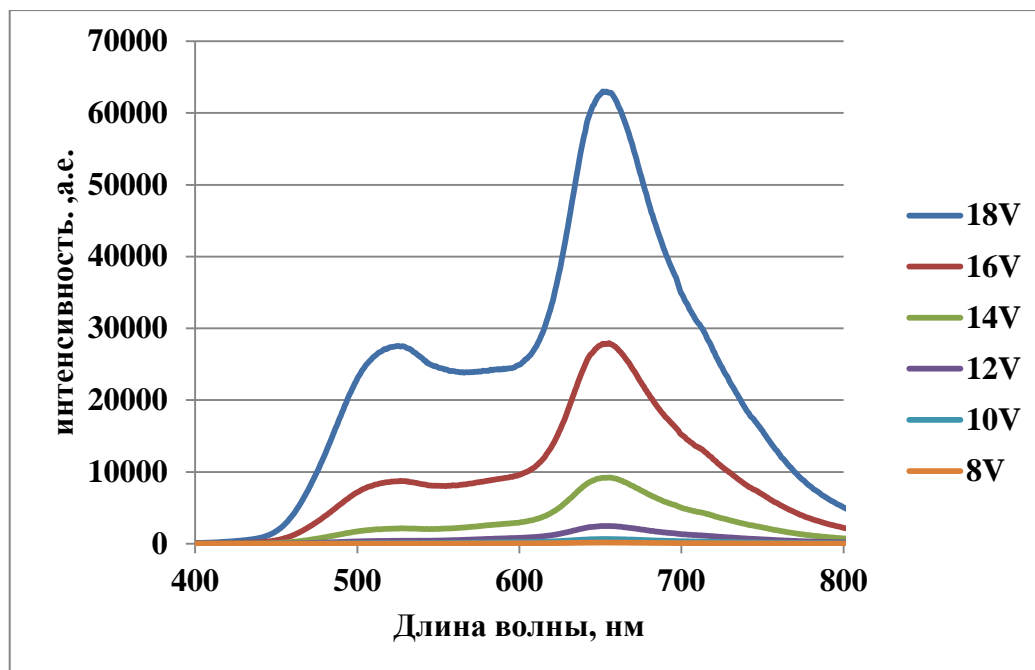


Рис. 4.16. Спектры люминесценции структуры с топологией #9 при различных напряжениях питания.

Спектральные свойства структур с комплексами Ptq_2 и $Pt(2-Meq)_2$ практически идентичны. Сами металлокомплексы обладают электролюминесценцией с красным цветом свечения с координатами цветности соответствующими источнику красного цвета в системе sRGB. Но при этом структуры с эмиссионными слоями, изготовленными только из комплексов платины, обладали относительно низкими интенсивностями люминесценции и очень малым потреблением тока. Данное явление может говорить о низкой подвижности носителей заряда в самом материале, что типично для комплексов платины с плотной упаковкой, связанной с плоским строением молекул металлокомплексов.

Использование веществ CBP и Alq₃ в качестве матричных материалов, при изготовлении эмиссионных слоев позволило увеличить подвижность носителей зарядов и яркость изготовленных светоизлучающих структур. Но отсутствие оптимизации тестовых структур привело к одновременной электролюминесценции, как исследуемых комплексов, так и веществ, используемых как матрица эмиссионного слоя.

4.2.2 OLED структуры с комплексом Pt(mpp)(dbm) в качестве люминесцентного материала⁵

Тестовые светоизлучающие гетерофазные структуры были изготовлены с использованием металлокомплекса Pt(mpp)(dbm), в качестве материала эмиссионного слоя. Для работы были изготовлены структуры со следующими топологиями:

#12 ITO/ MoO₃ 1 нм/ NPB 40 нм/ Pt(mpp)(dbm) 20 нм/ Alq₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм

#13 ITO/ MoO₃ 1 нм/ NPB 40 нм/ CBP: Pt(mpp)(dbm) 10% 20 нм/ Alq₃ 40 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм

Данные структуры обладали электролюминесценцией зеленым цветом свечения, максимумом расположенном в диапазоне 530-540 нм., с яркостью до 2400 Кд/м² и напряжением зажигания 5,8 В. В данном диапазоне длин волн может находится максимум люминесценции соединения Alq₃, который данных структурах выполняет роль электронно-транспортного материала. Для исключения возможного влияния Alq₃ на спектр электролюминесценции, были изготовлены светоизлучающие структуры следующей топологии:

#14 ITO/ MoO₃ 1нм/ NPB 35 нм/ CBP:Pt(mpp)(dbm) (8%) 30 нм/ BCP 15 нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм.

Топология изготавливалась с учетом данных энергетических уровней соединения Pt(mpp)(dbm), полученных электрохимическим анализом, и составили НОМО/LUMO -5,3/-2,8 эВ⁶. Материал CBP используется как материал электронно-транспортного, так и дырочного-блокирующего слоя. Использование данного соединения вместо Alq₃ позволяет локализовать область рекомбинации

⁵Taidakov I. Ambrozevich S., Saifutyarov R., Lyssenko K., Avetisov R., Mozhevitina E., Khomyakov A., Khrizanforov M., Budnikova Y., Avetissov I. New Pt (II) complex with extra pure green emission for OLED application: Synthesis, crystal structure and spectral properties //Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. – Т. 867. – С. 253-260.

⁶ Автор выражает благодарность сотрудникам Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова д.х.н. Будниковой Ю.Г. и к.х.н. Хризанфорову М.Н. за проведенные электрохимические исследования.

зарядов. Таким образом, можно утверждать, что в светоизлучающей структуре с топологией **#14** люминесцирует слой СВР:Pt(mpp)(dbm), который напылялся в качестве эмиссионного. Следовательно, электролюминесценция зеленого цвета свечения принадлежит исследуемому комплексу Pt(mpp)(dbm).

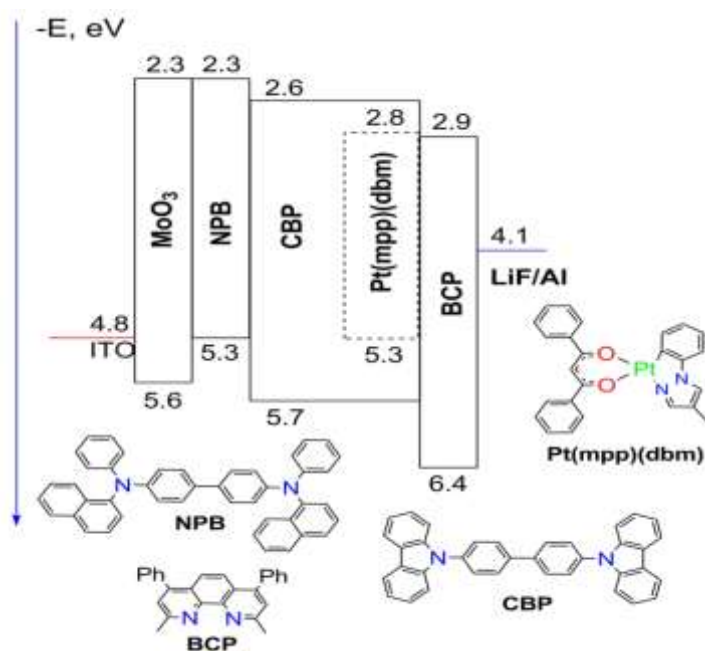


Рис. 4.17. Топология светоизлучающей структуры с Pt(mpp)(dbm) в качестве однозначно единственного эмиссионного материала, с указанием энергетических уровней напыленных слоев.

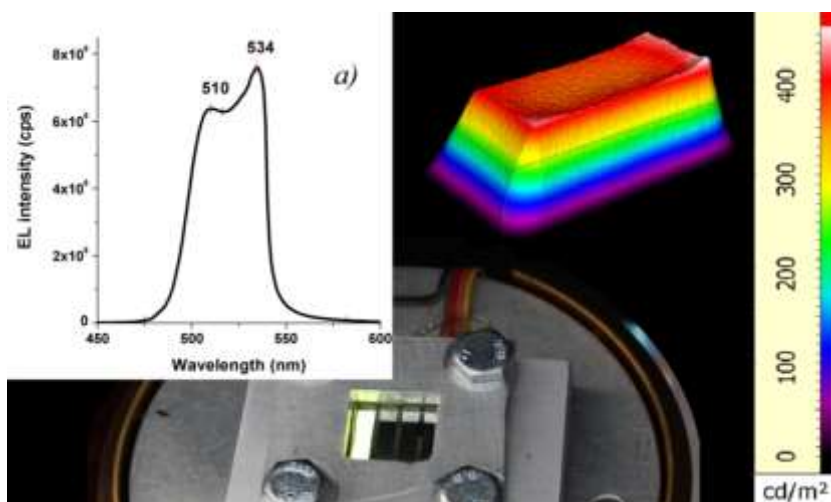


Рис. 4.18. Электролюминесценция OLED-структуры ITO / MoO₃ (1 нм) / NPB (35 нм) / СВР: Pt(mpp)(dbm) (8%) (30 нм) / BCP (15 нм) / LiF (1,2 нм) / Al (100 нм) при 8 В и трехмерная карта распределения яркости при 10 В.

Данная светоизлучающая структура обладала сравнительно высоким напряжением зажигания равным 6,7 В. Спектр электролюминесценции имеет два максимума в диапазоне 510-540 нм. Координаты цветности изготовленной светоизлучающей структуры очень близки к стандартному зеленому цвету CIE, и составляют $x = 0,1419$; $y = 0,7444$.

4.3 Выводы по главе 4

1. Препараты соединений Ptq_2 , $Pt(2-Meq)_2$ и $Pt(mpp)(dbm)$ были синтезированы, и очищены методом вакуумной сублимации до концентрации детектируемых примесей не более 99,995 мас. %. Из очищенных препаратов изготовлены тестовые OLED структуры.
2. Впервые получена электролюминесценция комплексов Ptq_2 и $Pt(2-Meq)_2$. На примере этих комплексов показано значительное влияние снижения концентрации примесей на один порядок на характеристики светоизлучающих структур.
3. Изготовлены светоизлучающие структуры с использованием комплекса $Pt(mpp)(dbm)$, которые могут использовать в качестве источника зеленого цвета свечения в устройствах отображения информации использующих цветопередачу системы sRGB.

5. ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ГИБРИДНЫЕ СТРУКТУРЫ

5.1 Методика формирования тонкоплёночных гибридных гетероструктур.

Тонкопленочные гибридные структур формировались по адаптированной методике напыления OLED структур представленной в разделе 2.4.3.

Напыление производилось в модернизированной установке УВН-71. Для испарения были изготовлены испарители из инертных, к напыляемым веществам, материалов. Для испарения трис(8-оксихинолята)алюминия изготовили резистивный тигельный испаритель из высокочистого кварца с вольфрамовым нагревателем. Оксид бора испаряли из резистивного лодочного испарителя, изготовленного из высокочистого стеклографита. Фторид и оксид свинца испаряли с использованием резистивного платинового испарителя. Для алюминия использовали испаритель, выполненный из вольфрама, в виде спирали. Нагрев кварцевого тигельного испарителя регулировали с помощью регулятора «Термодат» 15K2, остальные испарители нагревались тиристорными силовыми блоками.

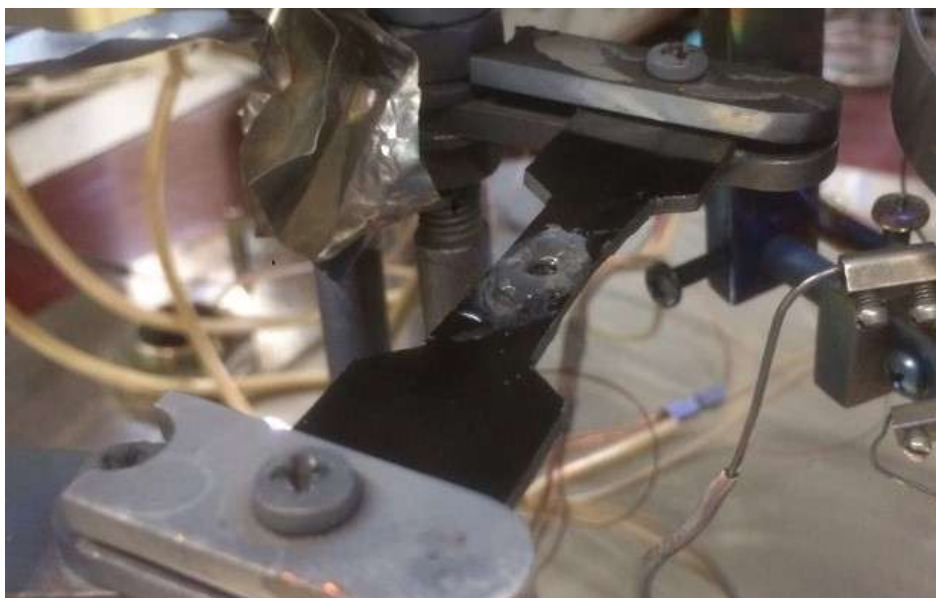


Рис. 5.1. Фотография стеклографитового испарителя, с остатками оксида бора после испарения.

Пленки осаждались на чистые стеклянные подложки с пред нанесенным слоем ИТО. Давление остаточных газов в системе не превышало 10^{-3} торр. Все

вещества напылялись при нагреве до температур, создающих давление насыщенных паров не менее 5×10^{-3} торр. Скорость осаждения органического люминофора не превышала 0,02 нм/с. Алюминий напыляли со скоростью около 10 нм/с, остальные неорганические материалы осаждались со скоростями от 0,001 до 0,02 нм/с. Скорости и толщины осажденных слоев измерялись кварцевым пьезодатчиком, точность толщин слоев регулировали скоростной заслонкой.

Пленки гибридных материалов формировались как одновременным соосаждением, так и послойным напылением компонентов гибридного материала.

5.2 Гибридные структуры на основе трис(8-оксихинолята) алюминия и оксида бора (III)⁷

По приведенной выше методике были изготовлены гетерофазные структуры, на стеклянной подложке с преднанесённым слоем ИТО, со следующей топологией:

#15 ИТО/ Alq₃ 50 нм/ В₂О₃ 50 нм/ Al 100 нм



Рис. 5.2. Топология гетерофазной структуры на основе Alq₃+В₂О₃.

Полученные структуры, при воздействии ультрафиолетового излучения ($\lambda_{\text{ext}}=365$ нм), люминесцировали зеленым цветом свечения, характерным для соединения Alq₃.

⁷ Petrova O., Avetisov R., Khomyakov A., Saifutyarov R., Akkuzina A., Mozhevitina E., Zhukov A., Avetisov I. Prospective electroluminescent hybrid materials //European Journal of Inorganic Chemistry. – 2015. – Т. 2015. – №. 7. – С. 1269-1274.

Подложки со структурами помещали в трубчатый реактор, который подключался к вакуумному откачному посту, для создания динамического вакуума. Реактор нагревали резистивной печью до температуры 210°C, после структуры отжигали в течении 30 минут. Полученные структуры флюоресцировали голубым цветом свечения и обладали слабой электролюминесценцией, что является следствием прохождения обменной реакции



Для увеличения работы выхода носителей зарядов, и, следовательно, интенсивности электролюминесценции, были добавлены инжекторные материалы. Новые структуры были изготовлены со следующей топологией:

#16 ITO/ MoO₃ 1 нм/ Alq₃ 35 нм/ V₂O₃ 35 нм/ LiF 1 нм/ Al 100 нм

Данные структуры отжигали в динамическом вакууме при температуре 185°C в течении 1 часа. Электролюминесценция структур с топологией **#16** оказалась гораздо интенсивней (до 1500 Кд/м²) и имели напряжение зажигания 7,8 В.

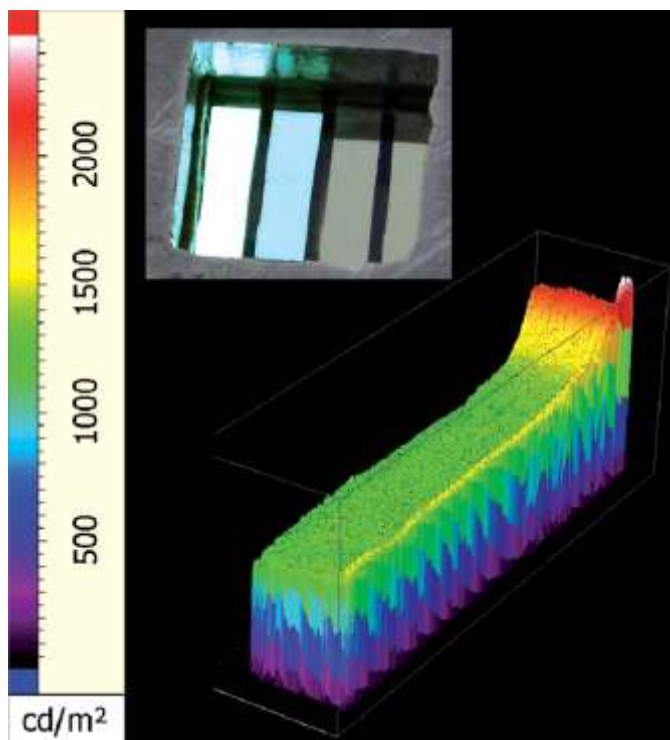


Рис. 5.3. Трехмерная карта распределения яркости структуры с топологией ITO/ MoO₃ 1 нм/ Alq₃ 35 нм/ V₂O₃ 35 нм/ LiF 1 нм/ Al 100 нм при 18 В, и наложение фотографий свечения структур при 12 В (правая, 118 Кд/м²) и 18 В (левая 1300 Кд/м²).

Сформированные структуры с топологией **14** использовали для исследования возможности точечного проведения обменной реакции. Структуры со стороны стеклянной подложки структуру облучали диодным лазером (785 нм) с мощностью излучения 150 Вт/см^2 , при диаметре пятно 0,1 мм. При воздействии лазерного излучения происходили необратимые изменения в гетерофазной структуре. Измерение фотолюминесценции структур показало, что на облученных участках возрастает интенсивность люминесценции с $2,502$ до $3,730 \text{ Кд/м}^2$, а координаты цветности смещаются в голубую область (Рис. 5.4)⁸

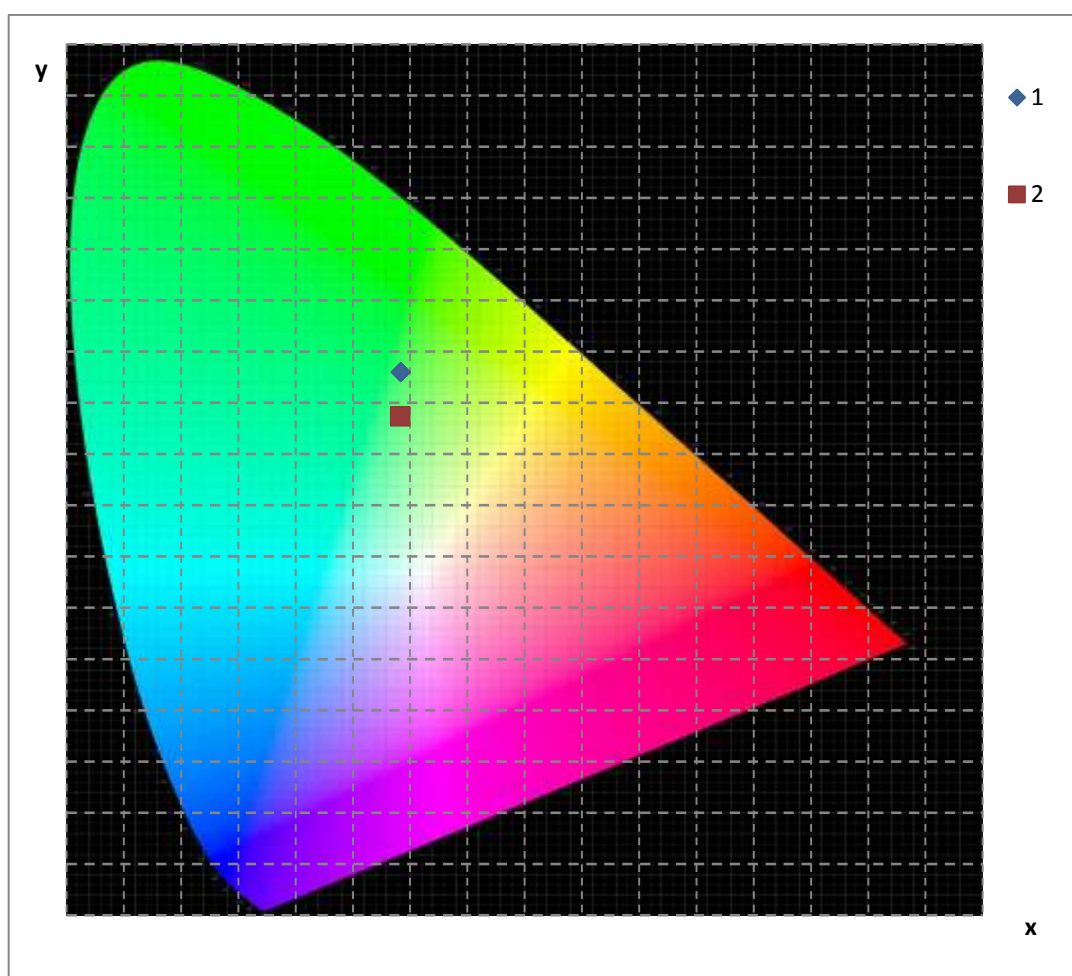


Рис. 5.4. Диаграмма цветности с указанием цвета свечения гибридного материала без воздействия лазерного излучения (точка 1) и после лазерного облучения (точка 2).

Следует отметить, что при сканировании луча в точках поворота на 90°

⁸ Saifutyarov R., Khomyakov A., Akkuzina A., Avetisov R., Petrova O., Avetisov I., Kravchenko S. Laser-induced luminescence in hybrid nanofilms //Optics and Spectroscopy. – 2015. – Т. 119. – №. 1. – С. 84-88.

наблюдалось значительное изменение яркости (Рис. 5.5). Вероятно, в этих точках экспозиция обработки была больше 1 с, поэтому реакция (5.1) протекала с большим выходом.

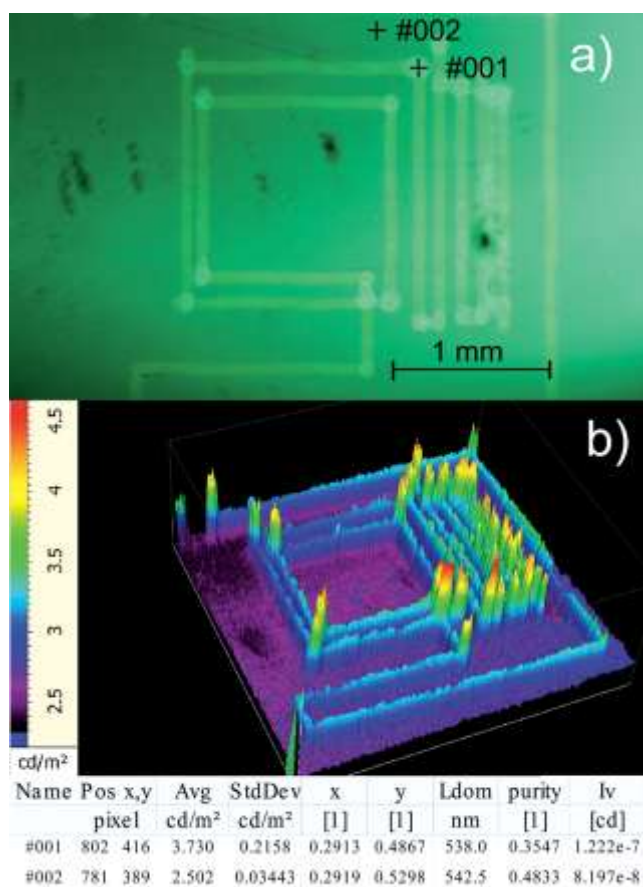


Рис. 5.5. Фотография флюоресцирующей структурой (а), с указанием точек измерения интенсивности и координат цветности фотолюминесценции, где 001 – точка после облучения, а 002 – точка без облучения, и трехмерная карта распределения интенсивности фотолюминесценции при облучении УФ $\lambda_{ext}=365\text{nm}$ (б).

5.3 Гибридные структуры на основе трис(8-оксихинолята) алюминия с соединениями оксида и фторида свинца (II)⁹

Многослойные тонкопленочные гетерофазные структуры были изготовлены методом вакуумного термического испарения на стеклянные подложки с пред нанесённым слоем ИТО. Пленки с составом $\text{Alq}_3+\text{PbF}_2$ и Alq_3+PbO форми-

⁹ Saifutyarov R., Petrova O., Taydakov I., Akkuzina A., Barkanov. A., Zyкова., Lipatiev A., Sigayev. V., Avetisov R., Korshunov., Avetissov A. Optical Properties Transformation under Laser Treatment of Hybrid Organic–Inorganic Thin Films //physica status solidi (a). – 2019. – Т. 216. – №. 4. – С. 1800647

ровались со следующими топологиями соответственно:

#17 ITO/ (Alq₃ 10 нм/ PbF₂ 10 нм)_n / Al 100 нм;

#18 ITO/ (Alq₃ 10 нм/ PbO 10 нм)_n / Al 100 нм.

Общая толщина структур составляла 300 нм.

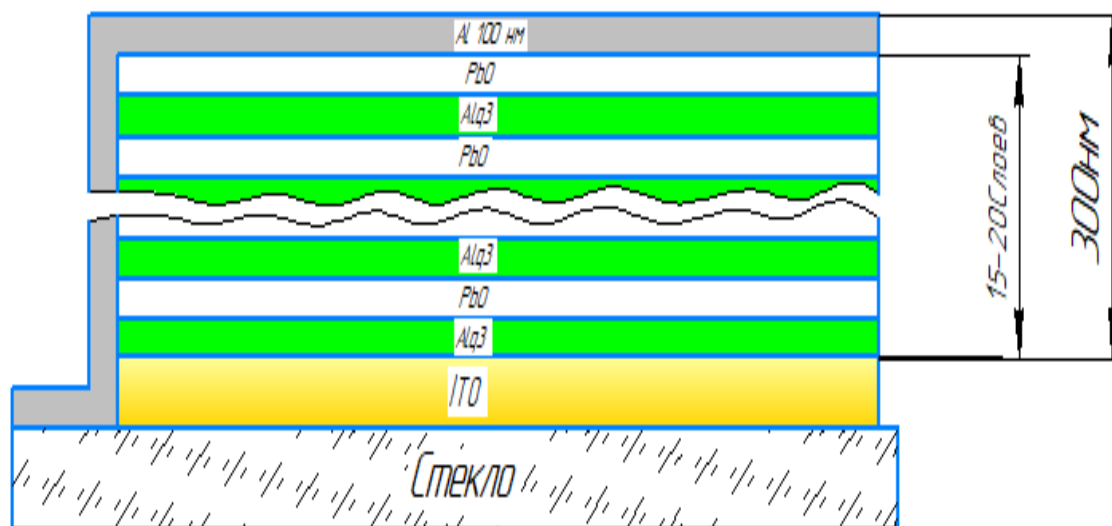


Рис. 5.6. топология структуры **#18** (ITO/ (Alq₃ 10 нм/ PbO 10 нм)_n / Al 100 нм.).

Полученные структуры под воздействием УФ проявляли фотолюминесценцию с зеленым цветом свечения, характерным для соединения Alq₃. Данные структуры отжигались в динамическом вакууме при температуре 190°C в течение 30 минут. После отжига цвет эмиссии при воздействии УФ изменился на желто-зеленый, без заметного изменения интенсивности.

При воздействии на структуры с топологиями **#17** и **#18** излучением полупроводникового лазера (785 нм, 150 Вт/см²) происходило падение интенсивности люминесценции без видимого изменения цвета свечения.



Рис. 5.7. Падение интенсивности люминесценции структуры с топологией ИТО/ (Alq_3 10 нм/ PbF_2 10 нм) $_n$ / Al 100 нм при лазерном воздействии на точку в течении: 1 – 1 секунды, 2 – 3 секунды, 3 – 5 секунд.

Наиболее вероятной причиной падения интенсивности фотолюминесценции является возможность разложение органического люминофора в структуре из-за высокой мощности лазерного излучения. Следовательно, для проведения контролируемой реакции в локализованной области, необходимо использовать лазер с большей вариативностью настроек параметров.

Подбор параметров мощности осуществлялся с использованием фемтосекундного лазера Pharos SP (длина волны излучения 1030 нм, продолжительность импульса 180 фс, максимальная мощность 6 Вт).

На чистых стеклянных подложках методом вакуумного термического напыления были осаждены пленки 4 типов, с расчетным содержанием органического люминофора 10 мас. %.

Тип **I** был сформирован из 20 последовательно осажденных слоев Alq_3 (7,5 нм) и PbO (2 нм).

Тип **II** был сформирован из 20 последовательно осажденных слоев Alq_3 (7 нм) и PbF_2 (2,1 нм).

Тип **III** был сформирован одновременным соосаждением Alq_3 и PbO , выполненный методом 2х температур.

Тип **IV** был сформирован одновременным соосаждением Alq_3 и PbF_2 , вы-

полненный методом 2х температур.



Рис. 5.8. Фотографии структуры типа **III** при естественном освещении (слева) и под УФ (справа).

Полученные пленки обладают высокой прозрачностью (>90%) в видимом диапазоне спектра. Спектры пропускания для пленок типа **I** и **III**, были идентичны, такая же ситуация возникла для пленок типов **II** и **IV**.

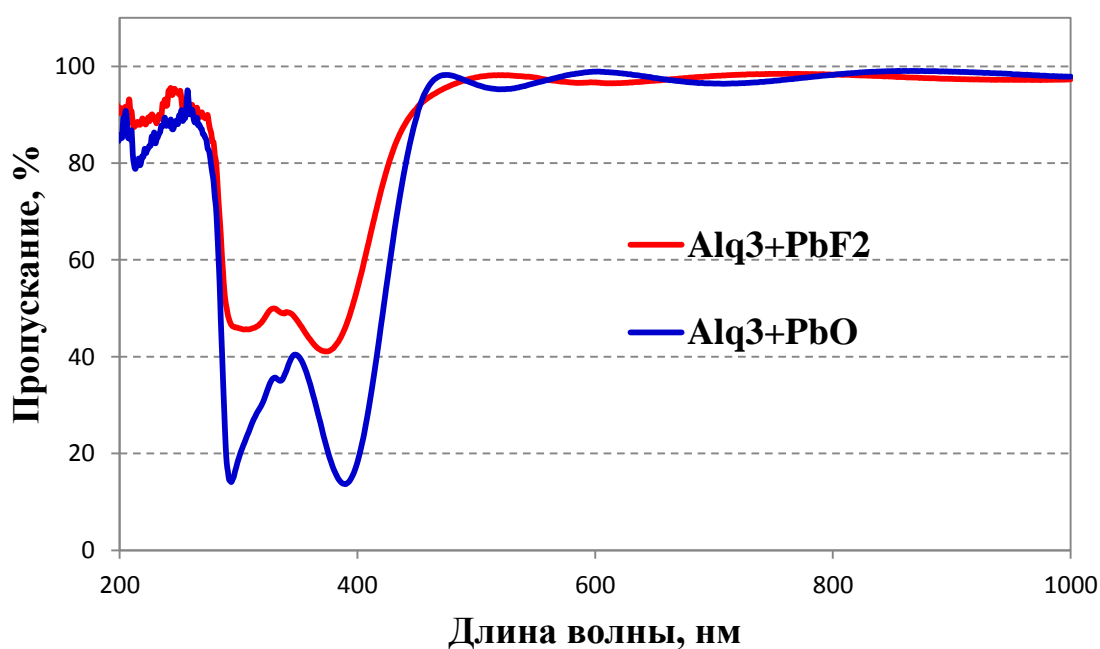


Рис. 5.9. Спектры оптического пропускания для структур типа **I** и **II**.

Максимумы фотолюминесценции всех пленок были смещены в длинноволновую область относительно максимума фотолюминесценции Alq₃ (510,1 нм), и были попарно идентичные: для пленок **I** и **III** типов – 534,4 нм, для пле-

нок **I** и **IV** типов – 521,2 нм (Рис. 5.10 и Рис. 5.11). Данное явление показывает, что возможно, происходит частичная обменная реакция между компонентами, с образованием нового люминесцирующего компонента с максимумом люминесценции в более длинноволновой области, чем у Alq_3 . Наиболее ожидаемыми являются следующие реакции¹⁰:

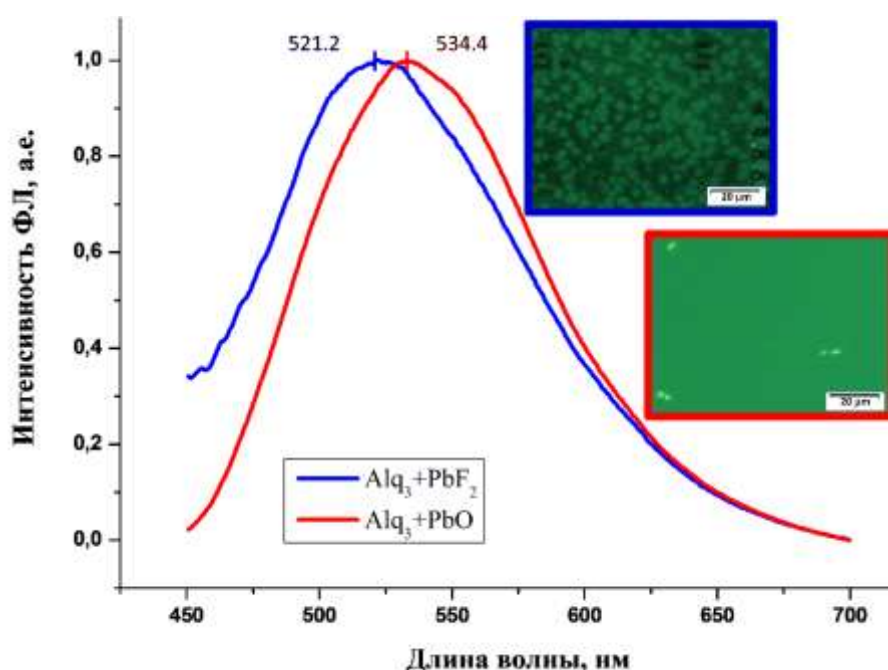
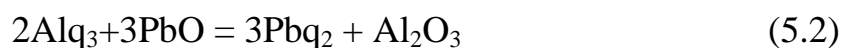


Рис. 5.10. Спектры и микрофотографии фотолюминесценции пленок **I** и **II** типов.

¹⁰ Petrova O., Anurova M., Akkuzina A., Saifutyarov R., Ermolaeva E., Avetisov R., Khomyakov A., Taydakov I., Avetisov I. Luminescent hybrid materials based on (8-hydroxyquinoline)-substituted metal-organic complexes and lead-borate glasses //Optical Materials. – 2017. – Т. 69. – С. 141-147.

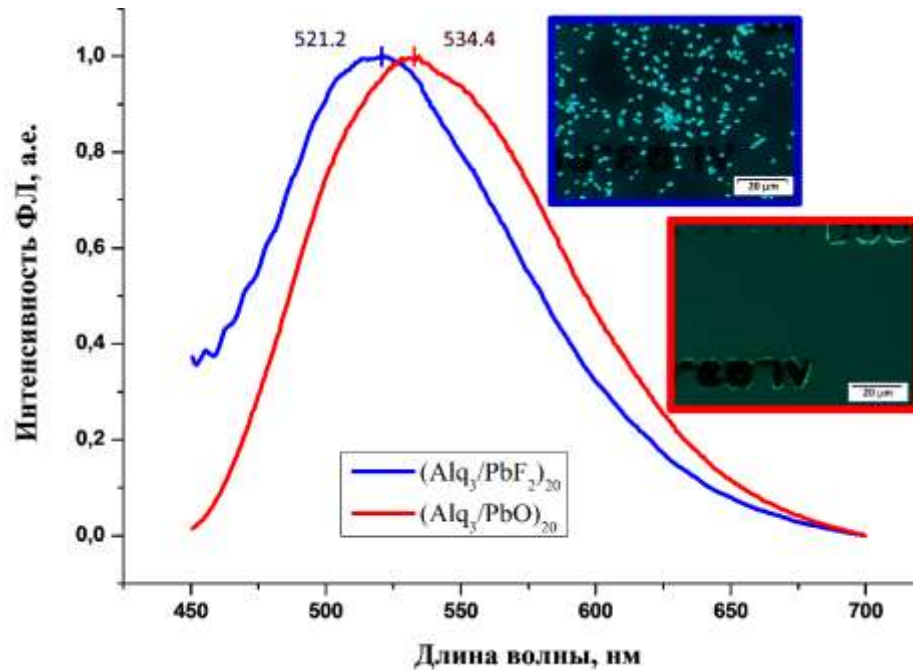


Рис. 5.11. Спектры и микрофотографии фотолюминесценции пленок **III** и **IV** типов.

Структуры всех четырех типов облучали фемтосекундным лазером¹¹, с варьированием в широком диапазоне ряда параметров: количество импульсов, частота импульсов, время выдержки пучка лазера на образце.

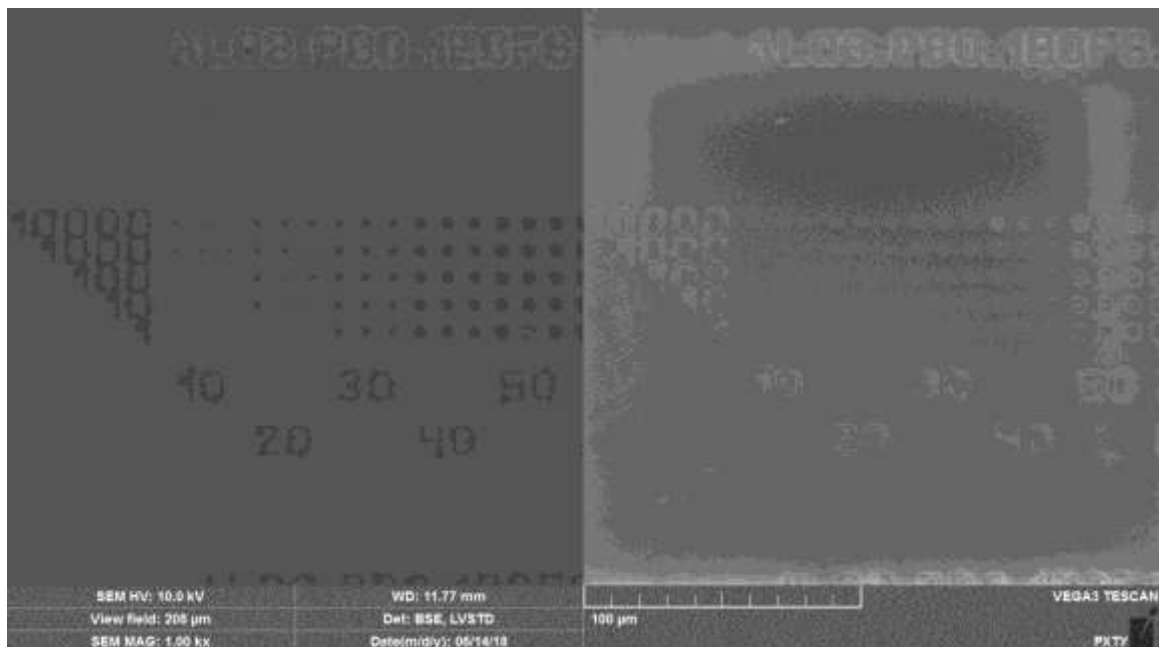


Рис. 5.12. СЭМ изображение пленки типа **III** после лазерного воздействия.

¹¹ Автор выражает благодарность ведущему инженеру Международного лазерного центра РХТУ им. Д.И. Менделеева к.х.н Липатьеву А.С. за обработку структур фемтосекундным лазером.

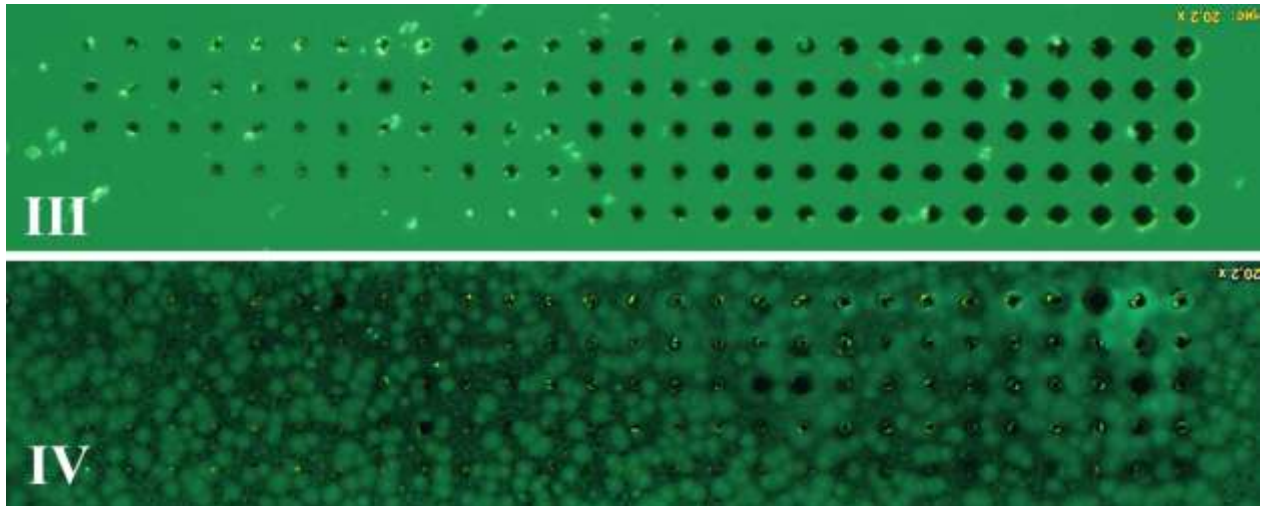


Рис. 5.13. Снимки оптического люминесцентного микроскопа структур типа **III** и **IV** после облучения фемтосекундным лазером.

Сравнительный анализ изображений снимков оптического люминесцентного и сканирующего электронного микроскопов показал, что в точках воздействия лазерного излучения происходит разрушение пленок, с образованием «кратера» (Рис. 5.14).

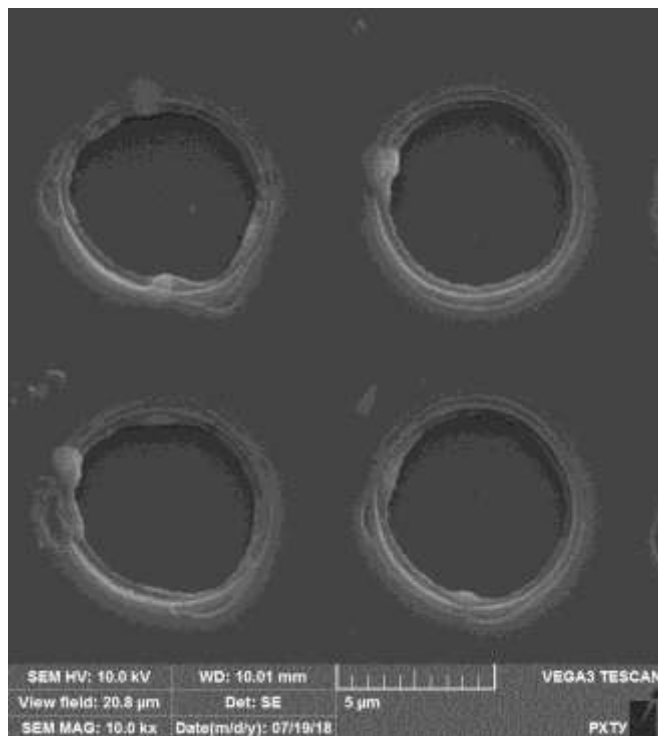


Рис. 5.14. СЭМ изображение структуры типа **III** в области нелюминесцирующих точек после лазерной обработки импульсами длительностью 600 фс с частотой 100 КГц и мощностью 45 нДж при количестве импульсов 100 (нижний ряд) и 1000 (верхний ряд).

Область разрушения нелинейно повышается с увеличением мощности лазера, до некоторого предела, и, вероятнее всего, связана с высокой скоростью нагрева пленки под воздействием излучения. При этом вокруг «кратера» появляется область оплавления, где может происходить изменения цвета люминесценции. Также изменение цвета люминесценции происходит в областях слабого воздействия лазерного излучения, иногда с незначительными разрушениями пленок (Рис. 5.15). Замечено, что при минимальных энергиях облучения не происходит никаких изменений, как спектральных, так и структурных.

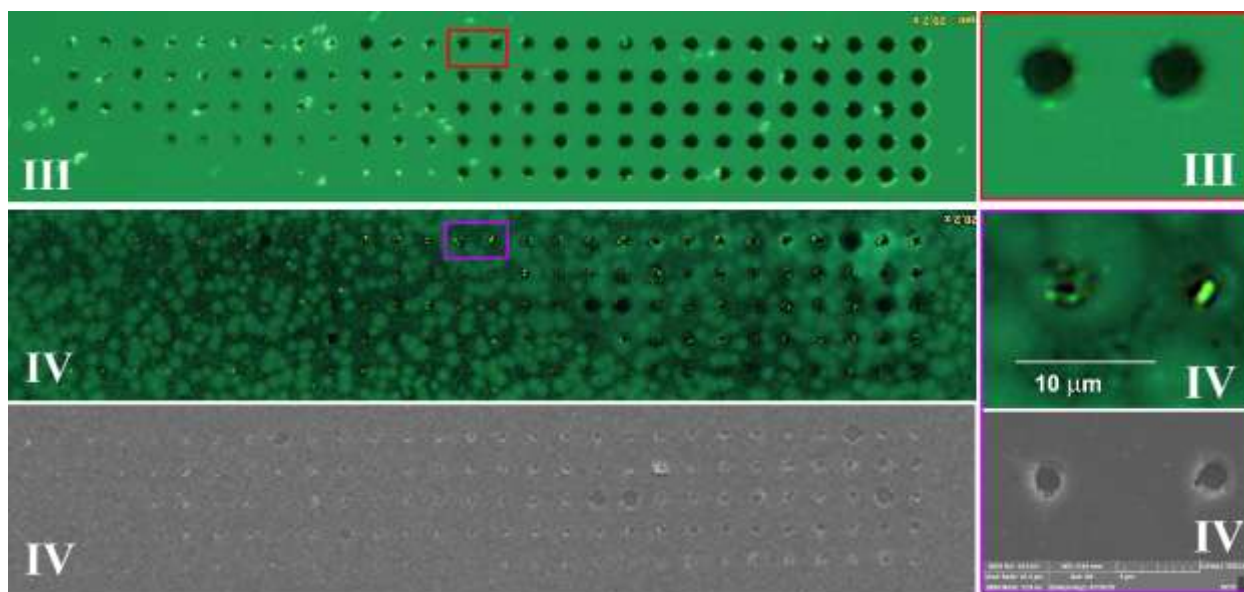


Рис. 5.15. Снимки оптического люминесцентного микроскопа структур типа **III** и **IV** с сопоставлением с СЭМ-изображением для структуры типа **IV**.

Анализ полученных результатов показал, что для изменения цвета свечения пленок достаточно следующих энергий облучения: для структур I и III типа – 5 нДж, а для структур II и IV типа – 15 нДж. Это расхождение, в целом, коррелирует с энергиями химической связи для PbF равна 330 кДж/моль, а для PbO – 209 кДж/моль.

Кинетика фотолюминесценции измерялась для пленки III типа в точках расположенной в области без лазерного воздействия, и в областях лазерного воздействия (Рис. 5.16). При этом отсутствует разница в кинетике люминесценции между точкой без воздействия лазерного излучения и точками с облучением лазером с энергией импульса менее 5 нДж. Для этих точек кинетика затуха-

ния фотолюминесценции имеет биэкспоненциальную форму релаксации с характерными временами порядка $\tau_1 = 2$ нс и $\tau_2 = 5$ нс. В точке после лазерного воздействия единичным импульсом в 10 нДж кинетика люминесценции имеет трехэкспоненциальную форму с характерными временами порядка $\tau_1 = 1$ нс, $\tau_2 = 2,1$ нс и $\tau_3 = 3,6$ нс.

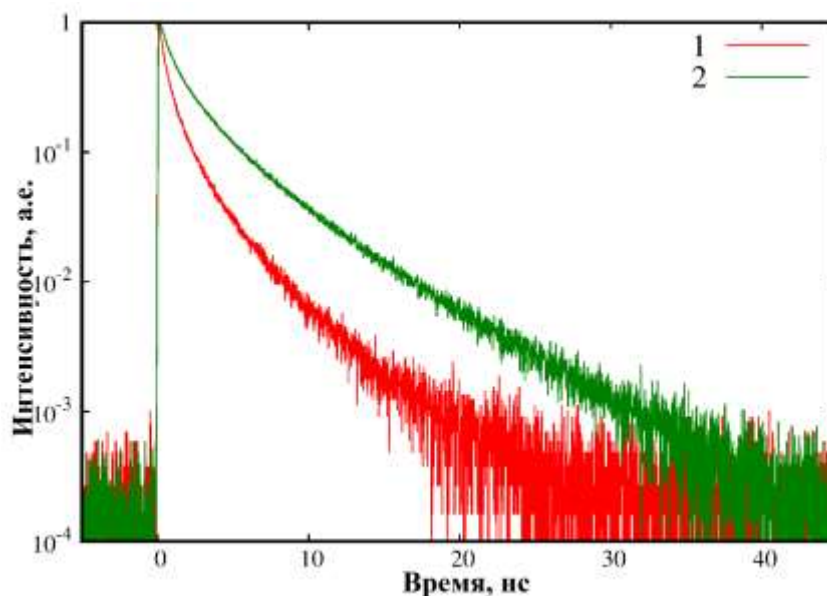


Рис. 5.16. Кинетика фотолюминесценции структур **III** типа в точках без лазерного воздействия (1) и после лазерного воздействия (2).

Изменение кинетики фотолюминесценции является косвенным подтверждением образования нового соединения с люминесценцией отличной от Alq_3 .

5.4 Выводы по главе 5

1. Изготовлены тонкопленочные гетероструктуры с гибридными материалами, различных топологий при использовании комбинаций соединений Alq_3 с V_2O_3 , PbF_2 и PbO .
2. Проведены обменные реакции в контролируемом объеме гибридных материалов в тонкопленочных гетероструктурах.
3. Определены параметры лазерного излучения для проведения обменных реакций в гибридных материалах, изготовленных из органического металлокомплекса Alq_3 с соединениями PbO и PbF_2 , без фатального разрушения исходного люминофора.

6. ИТОГИ РАБОТЫ

1. Проведен сравнительный анализ эффективности вакуумной сублимационной очистки в зависимости от используемой системы глубоковакуумной откачки. Установлено, что при одинаковой примесной чистоте материалов после сублимационной очистки характеристики изготовленных OLED структур зависят от условий проведения сублимационной очистки: типа откачной системы и температурных режимов.
2. Разработаны лабораторные технологии получения высокочистых кристаллических люминесцентных координационных комплексов 8-оксихинолина с Li, Mg, Zn, Ga, Al, Pt, а также комплекса Pt с 2-метил-8-оксихинолином с химической чистотой вплоть до 99,9998 мас.%, пригодных для изготовления светоизлучающих диодных структур.
3. Впервые получена электролюминесценция 8-оксихинолята Pt(II) и 2-метил-8-оксихинолята Pt(II), при использовании препаратов с содержанием основного вещества не менее 99,995 мас.%. Установлено, что снижение суммарного содержания примесей с 10^{-2} до 5×10^{-3} мас.% приводит к значительному повышению эффективности электролюминесценции изготовленных тестовых OLED структур: яркость структур повышается с 23 до 420 Кд/м² для Ptq₂ и с 0 до 270 Кд/м² для Pt(2-Meq)₂.
4. Синтезирован и охарактеризован новый асимметричный комплекс (2-(4-метилпиразол-1-ил) фенил) Pt (дибензоилметан) (Pt(mpp)(dbm)), обладающий фото- и электролюминесценцией в зеленой области спектра.
5. Методом вакуумного термического испарения послойным и совместным напылением изготовлены тонкопленочные ГМ на основе высокочистого трис(8-оксихинолята) алюминия с использованием в качестве матричного материала неорганических соединений: В₂О₃, РbО и РbF₂. Показано отсутствие различий спектрально-люминесцентных характеристик между пленками, изготовленными совместным и послойным напылением.
6. Исследована возможность проведения обменной реакции между органи-

ческим и неорганическим компонентами гибридных тонкопленочных структур, путем локального воздействия лазерного излучения ИК диапазона. Установлено, что для проведения обменной реакции с помощью фемтосекундного лазера достаточно единичного импульса с энергией 5 нДж на площади 1,2 мкм.

7. Продемонстрирована возможность создания упорядоченных тонкопленочных структур на основе гибридных органо-неорганических материалов с контролируемыми фотолюминесцентными характеристиками, определяемыми площадью воздействия непрерывного и фемтосекундного лазерного излучения ИК диапазона.

7. СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. М.: Изд. Химия, 1984, 334с.
2. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Изд. Мир, 1986, 496 с.
3. Заднепровский Б. И., Сосновцев В. В., Перменов Д. Г., Меотишвили А. А., Воронова Г. И. Люминесцентные и сцинтилляционные характеристики субмикронных порошков LuVO₃: Ce³⁺ и пленок на их основе //Письма в Журнал технической физики. – 2009. – Т. 35. – №. 17. – С. 64-71.
4. Галунов Н. З., Гринев Б. В., Тарасенко О. А. Особенности сцинтилляционного процесса в органических сцинтилляторах //Вопросы атомной науки и техники. – 2005, С. 176-181.
5. Розман И. М., Килин С. Ф. Люминесценция пластмассовых сцинтилляторов //Успехи физических наук. – 1959. – Т. 69. – №. 11. – С. 459-482.
6. Brütting W., Adachi C. (ed.). Physics of organic semiconductors. – Weinheim : Wiley-Vch, 2005. – V. 1, P. 539.
7. Su W. P., Schrieffer J. R., Heeger A. J. Solitons in polyacetylene //Physical review letters. – 1979. – V. 42. – №. 25. – P. 1698.
8. Bredas J. L., Street G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers //Accounts of Chemical Research. – 1985. – V. 18. – №. 10. – P. 309-315.
9. Heeger A. J., Kivelson S., Schrieffer J. R., Su W.-P. Solitons in conducting polymers. // Rev. Mod. Phys. – V.60. – P. 781-852 – Published 1 July 1988.
10. Jablonski A. Efficiency of anti-Stokes fluorescence in dyes //Nature. – 1933. – V. 131. – №. 3319. – P. 839.
11. Geffroy B., Le Roy P., Prat C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies //Polymer International. – 2006. – V. 55. – №. 6. – P. 572-582.

12. Helfrich W., Schneider W. G. Recombination radiation in anthracene crystals //Physical Review Letters. – 1965. – V. 14. – №. 7. – P. 229.
13. Tang C. W., VanSlyke S. A. Organic electroluminescent diodes //Applied physics letters. – 1987. – V. 51. – №. 12. – P. 913-915.
14. Köhler A., Wilson J. S., Friend R. H. Fluorescence and phosphorescence in organic materials //Advanced Materials. – 2002. – V. 14. – №. 10. – P. 701-707.
15. Li Z., Li Z. R., Meng H. Organic light-emitting materials and devices. – CRC press, 2006. So F. (ed.). Organic electronics: materials, processing, devices and applications. – CRC press, 2009.
16. Yamazaki S., Tsutsui T. (ed.). Physics and Technology of Crystalline Oxide Semiconductor CAAC-IGZO: Application to Displays. – John Wiley & Sons, 2017.
17. Yang D. K. Fundamentals of liquid crystal devices. – John Wiley & Sons, 2014.
18. 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.
19. Schwoerer M., Wolf H. C. Organic molecular solids. New York: John Wiley & Sons, 2007. 429 p.
20. 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.
21. Бочкарев М. Н., Витухновский А. Г. Органические светоизлучающие диоды (OLED) // Н. Новгород: Деком, 2011. 364 с.
22. Merters R. The OLED Handbook. A Guide to OLED Technology, Industry & Market. OLED-Info, 2018. P. 105
23. 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.

24. Sze S. M., Ng K. K. Physics of semiconductor physics //New York: John Wiley & Sons Inc. – 1981. – P. 47.
25. Чередниченко А. Г., Аветисов И. Х. Технология бис-(2-(2-гидроксифенил) бензотиазолята) цинка //Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19. – №. 12.
26. Schwambera M. Optimizing OVPD technology towards lowest OLED manufacturing cost : Proc. of The 9th Asian Symposium on Information Display. New Delhi : Proc. of ASID. 2006. P. 1-4.
27. Данилин Б.С. Вакуумное нанесение тонких пленок //М.: Энергия, 1967. С. 312
28. Young B. OLEDs–Promises, Myths, and TVs //Information Display. – 2009. – V. 25. – №. 9. – P. 14-17.
29. Long M., Grace J. M., Freeman D. R., Redden N. P., Koppe B. E., Brost, R. C. 41.4: New capabilities in vacuum thermal evaporation sources for small molecule OLED manufacturing //SID Symposium Digest of Technical Papers. – Oxford, UK : Blackwell Publishing Ltd, 2006. – V. 37. – №. 1. – P. 1474-1476.
30. Tang C.W., Van Slyke S.A. Organic electroluminescent diodes // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. P. 913-915 Mahon, J. K., Zhou T. X. S. R., Forrest S. R., Schwambera M., Meyer, M. Organic VPD shows promise: for OLED volume production.(FPD) //Solid State Technology. – 2002. – V. 45. – №. 7. – P. 131-136.
31. Weaver M. S. et al. 23.3: High Efficiency Green Phosphorescent OLEDs //SID Symposium Digest of Technical Papers. – Oxford, UK : Blackwell Publishing Ltd, 2009. – V. 40. – №. 1. – P. 314-316.
32. Singh D., Nishal V., Bhagwan S., Saini R. K., Singh I. Electroluminescent materials: Metal complexes of 8-hydroxyquinoline-A review //Materials & Design. – 2018. – V. 156. – P. 215-228.
33. Vieri C., Lee G., Balram, N., Jung S. H., Yang J. Y., Yoon S. Y., Kang I. B.

- An 18 megapixel 4.3 "1443 ppi 120 Hz OLED display for wide field of view high acuity head mounted displays //Journal of the Society for Information Display. – 2018. – V. 26. – №. 5. – P. 314-324.
34. Schwambera M., Meyer N., Gersdorff M., Reinhold M., Strauch G., Beccard R., Heuken, M. 52.3: Invited Paper: OLED Manufacturing by Organic Vapor Phase Deposition //SID Symposium Digest of Technical Papers. – Oxford, UK : Blackwell Publishing Ltd, 2003. – V. 34. – №. 1. – P. 1419-1421.
 35. Marheineke B. OVPD: OLED manufacturing coming of age //Building European OLED Infrastructure. – International Society for Optics and Photonics, 2005. – V. 5961. – P. 596101.
 36. Schwambera M., Meyer N., Leder S., Reinhold M., Dauelsberg M., Strauch G., Brown J. 27.4: Modeling and Fabrication of Organic Vapor Phase Deposition (OVPD) Equipment for OLED Display Manufacturing //SID Symposium Digest of Technical Papers. – Oxford, UK : Blackwell Publishing Ltd, 2002. – V. 33. – №. 1. – P. 894-897.
 37. Mahon J. K., Zhou T. X. S. R., Forrest S. R., Schwambera M., Meyer, M. Organic VPD shows promise: for OLED volume production.(FPD) //Solid State Technology. – 2002. – V. 45. – №. 7. – P. 131-136.
 38. Meyer N., Rusu M., Wiesner S., Hartmann S., Keiper D., Schwambera M., Lux-Steiner M. C.. OVPD® technology //The European Physical Journal Applied Physics. – 2009. – V. 46. – №. 1. – P. 12506.
 39. Calvert P. Inkjet printing for materials and devices //Chemistry of materials. – 2001. – V. 13. – №. 10. – P. 3299-3305.
 40. Gorter H., Coenen M. J. J., Slaats M. W. L., Ren M., Lu W., Kuijpers C. J., Groen W. A. Toward inkjet printing of small molecule organic light emitting diodes //Thin Solid Films. – 2013. – V. 532. – P. 11-15.
 41. Chang S. C., Liu J., Bharathan J., Yang Y., Onohara J., Kido J. Multicolor organic light- emitting diodes processed by hybrid inkjet printing //Advanced Materials. – 1999. – T. 11. – №. 9. – P. 734-737.

42. Singh M., Haverinen H. M., Dhagat P., & Jabbour G. E. Inkjet printing—process and its applications // *Advanced materials*. – 2010. – V. 22. – №. 6. – P. 673-685.
43. Teichler A., Shu Z., Wild A., Bader C., Nowotny J., Kirchner G., Schubert U. S. Inkjet printing of chemically tailored light-emitting polymers // *European Polymer Journal*. – 2013. – V. 49. – №. 8. – P. 2186-2195.
44. Merklein L., Daume D., Braig F., Schliske S., Rödlmeier T., Mink M., Hernandez-Sosa G. Comparative Study of Printed Multilayer OLED Fabrication through Slot Die Coating, Gravure and Inkjet Printing, and Their Combination // *Colloids and Interfaces*. – 2019. – V. 3. – №. 1. – P. 32.
45. Kwon S., Kim W., Kim H., Choi S., Park B. C., Kang S. H., Choi, K. C. High Luminance Fiber-Based Polymer Light-Emitting Devices by a Dip-Coating Method // *Advanced Electronic Materials*. – 2015. – V. 1. – №. 9. – P. 1500103.
46. Jeon H. G., Huh Y. H., Yun S. H., Kim K. W., Lee S. S., Lim J., Park B.. Improved homogeneity and surface coverage of graphene oxide layers fabricated by horizontal-dip-coating for solution-processable organic semiconducting devices // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – V. 2. – №. 14. – P. 2622-2634.
47. Chen Y., Wang J., Zhong Z., Jiang Z., Song C., Hu Z., Cao, Y. Fabricating large-area white OLED lighting panels via dip-coating // *Organic Electronics*. – 2016. – V. 37. – P. 458-464.
48. Xie Y. M., Sun Q., Zhu T., Cui L. S., Liang F., Tsang, S. W., Liao L. S.. Solution processable small molecule based organic light-emitting devices prepared by dip-coating method // *Organic Electronics*. – 2018. – V. 55. – P. 1-5.
49. Bayerl M. S., Braig T., Nuyken O., Müller D. C., Groß M., Meerholz, K.. Crosslinkable hole-transport materials for preparation of multilayer organic light emitting devices by spin-coating // *Macromolecular rapid communications*. – 1999. – V. 20. – №. 4. – P. 224-228.

50. Li W., Wang Q., Cui J., Chou H., Shaheen S. E., Jabbour G. E., Armstrong, N. R. Covalently Interlinked Organic LED Transport Layers via Spin-Coating/Siloxane Condensation //Advanced Materials. – 1999. – V. 11. – №. 9. – P. 730-734.
51. Eccher J., Zajaczkowski W., Faria G. C., Bock H., Von Seggern H., Pisula W., Bechtold I. H. Thermal evaporation versus spin-coating: electrical performance in columnar liquid crystal OLEDs //ACS applied materials & interfaces. – 2015. – V. 7. – №. 30. – P. 16374-16381.
52. Markham J. P. J., Lo S. C., Magennis S. W., Burn P. L., Samuel I. D. W. High-efficiency green phosphorescence from spin-coated single-layer dendrimer light-emitting diodes //Applied physics letters. – 2002. – V. 80. – №. 15. – P. 2645-2647.
53. Hu J. T., Wei Q. Q., Li J., Xu K., Wang X. H. Research on the impact of spin coating silver nano clusters on the performance of OLED devices //Optoelectronics Letters. – 2018. – V. 14. – №. 5. – P. 321-324.
54. Tsujimura T., Fukawa J., Endoh K., Suzuki Y., Hirabayashi K., Mori T. Development of flexible organic light-emitting diode on barrier film and roll-to-roll manufacturing //Journal of the Society for Information Display. – 2014. – V. 22. – №. 8. – C. 412-418.
55. Hast J., Tuomikoski M., Suhonen R., Väisänen K. L., Välimäki M., Maaninen, T., Maanineny A. 18.1: Invited Paper: Roll-to-Roll Manufacturing of Printed OLEDs //SID Symposium Digest of Technical Papers. – Oxford, UK : Blackwell Publishing Ltd, 2013. – V. 44. – №. 1. – P. 192-195.
56. Tyan Y. S., Strip D. R. Roll-to-sheet manufacture of OLED materials : пат. 7033850 CIIA. – 2006.
57. Kwon S. et al. Development of Roll-to-Roll Multi-layer Thermal Evaporation System for Flexible OLED Devices //2018 25th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD). – IEEE, 2018. – P. 1-2.

58. Armarego W. L. F. Purification of laboratory chemicals. – Butterworth-Heinemann, 2017. P.752
59. Девярых Г.Г., Елисеев Ю.Б. Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука. 1981. 320 с.
60. Liao J. L. et al. Os (II) metal phosphors bearing tridentate 2, 6-di (pyrazol-3-yl) pyridine chelate: synthetic design, characterization and application in OLED fabrication //Journal of Materials Chemistry C. – 2014. – V. 2. – №. 31. – P. 6269-6282.
61. Craig M. R. et al. Improving color purity and stability in a blue emitting polyfluorene by monomer purification //Journal of Materials Chemistry. – 2003. – V. 13. – №. 12. – P. 2861-2862.
62. Craig M. R., de Kok M. M., Hofstraat J. W., Schenning A. P., Meijer E. W.. Improving color purity and stability in a blue emitting polyfluorene by monomer purification //Journal of Materials Chemistry. – 2003. – V. 13. – №. 12. – P. 2861-2862.
63. Che C. M., Kwok C. C., Lai S. W., Rausch A. F., Finkenzeller W. J., Zhu N., Yersin H. Photophysical properties and OLED applications of phosphorescent platinum (II) Schiff base complexes //Chemistry–A European Journal. – 2010. – V. 16. – №. 1. – P. 233-247.
64. Xia C., Wang X., Lin J., Jiang W., Ni Y., Huang W. Organic light-emitting devices (OLED) based on new triphenylamine derivatives //Synthetic Metals. – 2009. – V. 159. – №. 3-4. – C. 194-200.
65. Ervithayasuporn V., Abe J., Wang X., Matsushima T., Murata H., Kawakami, Y. Synthesis, characterization, and OLED application of oligo (p-phenylene ethynylene) s with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) as pendant groups //Tetrahedron. – 2010. – V. 66. – №. 48. – P. 9348-9355.
66. Giovanella U., Botta C., Galeotti F., Vercelli B., Battiato S., Pasini M. Perfluorinated polymer with unexpectedly efficient deep blue electroluminescence for full-colour OLED displays and light therapy

- applications //Journal of Materials Chemistry C. – 2013. – V. 1. – №. 34. – P. 5322-5329.
67. Tsujimura T. OLED display fundamentals and applications. – John Wiley & Sons, 2017.
68. Девярых Г. Г., Степанов В. М., Чурбанов М. Ф., Крылов В. А., Яньков С. В. Закономерности распределения примесей по концентрации в высокочистых веществах //Доклады АН СССР. – 1980. – Т. 254. – №. 3. – С. 670-674.
69. Девярых Г. Г., Еллиев Ю. Е. Глубокая очистка веществ: Учебное пособие. – Высшая школа, 1974.
70. Гольдаде В. А. Полупроводниковые материалы и методы их очистки. – 2015. С. 15.
71. Маскаева Л., Марков В., Мухамедзянов Х. Материалы современной электроники//Издательство Уральского университета, 2017. С.274.
72. Чередниченко А. Г. Синтез, свойства и практическоеиспользование материалов для органическихсветоизлучающих устройств: дис. док. хим. наук. М. 2016. С 485.
73. Singh N., Schwartzenruber T. E., Holmes R. J., & Cussler E. L. Volume diffusion in purification by sublimation //AIChE Journal. – 2017. – V. 63. – №. 5. – P. 1757-1764.
74. Tam S. T., Dong S., Tang C. W. P- 13.3: Close- Space Sublimation of OLED Materials Via Electrical Heating of Metal Foils //SID Symposium Digest of Technical Papers. – 2018. – V. 49. – P. 737-739.
75. Wenke I. G. Organic Light Emitting Diode (OLED) //Research gate. – 2016.
76. Baranoff E., Bolink H. J., De Angelis F., Fantacci S., Di Censo D., Djellab K., Nazeeruddin M. K. An inconvenient influence of iridium (III) isomer on OLED efficiency //Dalton Transactions. – 2010. – V. 39. – №. 38. – P. 8914-8918.
77. Zhu H. H., Chen J. H., Hu J. X., Zhang, F. J. Synthesis and purification of Liq

- and preparation of blue OLED //Journal of Functional Materials and Devices. – 2007. – V. 13. – №. 1. – P. 90.
78. Joongu L. E. E. Method of manufacturing organic light-emitting display apparatus : заяв. пат. 14630679 США. – 2016.
 79. Dai L., Cai L. Sublimation method for the purification of organic small molecules : пат. 9139488 США. – 2015.
 80. Cok R. S. Method of manufacturing-OLED devices by deposition on curved substrates : пат. 7166006 США. – 2007.
 81. Горелик А. Г., Амитин А.В., Десублимация в химической промышленности, М., 1986
 82. Jabbour G. Vapor deposition and in-situ purification of organic molecules : заяв. пат. 09917686 США. – 2003.
 83. Pardo D. A., Peyghambarian N., Jabbour G. E. In situ purification of organic materials for organic light-emitting device fabrication //Japanese Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 40. – №. 8R. – P. 4922.
 84. Jabbour G. Vapor deposition and in-situ purification of organic molecules : заяв. пат. 10943244 США. – 2006.
 85. Williams J. AG; Beeby, A.; Davies, ES; Weinstein, JA; Wilson, C //Inorg. Chem. – 2003. – V. 42. – P. 8609-8611.
 86. Farley S. J., Rochester D. L., Thompson A. L., Howard J. A., Williams J. G. Controlling emission energy, self-quenching, and excimer formation in Highly luminescent $n\Lambda$ $s\Lambda$ n -coordinated platinum (II) complexes //Inorganic chemistry. – 2005. – T. 44. – №. 26. – P. 9690-9703.
 87. Kui S. C., Sham I. H., Cheung C. C., Ma C. W., Yan B., Zhu N., Fu W. F. Platinum (II) Complexes with π - Conjugated, Naphthyl- Substituted, Cyclometalated Ligands ($RC^{\wedge} N^{\wedge} N$): Structures and Photo- and Electroluminescence //Chemistry–A European Journal. – 2007. – V. 13. – №. 2. – P. 417-435.
 88. Yang, X., Wang, Z., Madakuni, S., Li, J., & Jabbour, G. E. Efficient Blue-

- and White- Emitting Electrophosphorescent Devices Based on Platinum (II)[1, 3- Difluoro- 4, 6- di (2- pyridinyl) benzene] Chloride //Advanced Materials. – 2008. – V. 20. – №. 12. – P. 2405-2409.
89. Lin Y. Y., Chan S. C., Chan M. C., Hou Y. J., Zhu N., Che C. M., Wang Y. Structural, photophysical, and electrophosphorescent properties of platinum (II) complexes supported by tetradentate N2O2 chelates //Chemistry–A European Journal. – 2003. – V. 9. – №. 6. – P. 1263-1272.
 90. Adachi C., Baldo M. A., Thompson M. E., Forrest S. R. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device //Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 90. – №. 10. – P. 5048-5051.
 91. Ikai M., Tokito S., Sakamoto Y., Suzuki T., Taga Y. Highly efficient phosphorescence from organic light-emitting devices with an exciton-block layer //Applied Physics Letters. – 2001. – V. 79. – №. 2. – P. 156-158.
 92. Yersin H. Triplet emitters for OLED applications. Mechanisms of exciton trapping and control of emission properties //Transition Metal and Rare Earth Compounds. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2004. – P. 1-26.
 93. Baldo M. A., O'brien D. F., Thompson M. E., Forrest S. R. Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film //Physical Review B. – 1999. – V. 60. – №. 20. – C. 14422.
 94. Baldo M. A., O'brien D. F., You Y., Shoustikov A., Sibley S., Thompson, M. E., Forrest S. R.. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices //Nature. – 1998. – V. 395. – №. 6698. – P. 151.
 95. Montes V. A., Pérez-Bolívar C., Agarwal N., Shinar J., Anzenbacher P.. Molecular-wire behavior of OLED materials: exciton dynamics in multichromophoric Alq3-oligofluorene-Pt (II) porphyrin triads //Journal of the American Chemical Society. – 2006. – V. 128. – №. 38. – P. 12436-12438.
 96. Rausch A. F., Homeier H. H. H., Yersin H. Organometallic Pt (II) and Ir (III) triplet emitters for OLED applications and the role of spin–orbit coupling: A study based on high-resolution optical spectroscopy //Photophysics of

- Organometallics. – Springer, Berlin, Heidelberg, – 2010. – P. 193-235.
97. D'Andrade B. W., Brooks J., Adamovich V., Thompson M. E., Forrest, S. R. White light emission using triplet excimers in electrophosphorescent organic light-emitting devices //Advanced Materials. – 2002. – V. 14. – №. 15. – C. 1032-1036.
 98. D'Andrade B. W., Forrest S. R. White organic light-emitting devices for solid-state lighting //Advanced Materials. – 2004. – V. 16. – №. 18. – P. 1585-1595.
 99. Cocchi M., Kalinowski J., Virgili D., Fattori V., Develay S., Williams J. A. G. Single-dopant organic white electrophosphorescent diodes with very high efficiency and its reduced current density roll-off //Applied physics letters. – 2007. – V. 90. – №. 16. – P. 163508.
 100. Cocchi M., Kalinowski J., Murphy L., Williams J. G., Fattori V.. Mixing of molecular exciton and excimer phosphorescence to tune color and efficiency of organic LEDs //Organic Electronics. – 2010. – V. 11. – №. 3. – P. 388-396.
 101. He Z., Wong W. Y., Yu X., Kwok H. S., Lin Z. Phosphorescent platinum (II) complexes derived from multifunctional chromophores: synthesis, structures, photophysics, and electroluminescence //Inorganic chemistry. – 2006. – V. 45. – №. 26. – P. 10922-10937.
 102. Avnir D., Levy D., Reisfeld R. The nature of silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped rhodamine 6G // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 5956-5959.
 103. Sun J., Lee H. W., Pasta M., Yuan H., Zheng G., Sun Y., Cui Y. A phosphorene–graphene hybrid material as a high-capacity anode for sodium-ion batteries //Nature nanotechnology. – 2015. – V. 10. – №. 11. – P. 980.
 104. Wang B., Li B., Deng Q., Dong S. Amperometric glucose biosensor based on sol–gel organic–inorganic hybrid material //Analytical Chemistry. – 1998. – V. 70. – №. 15. – P. 3170-3174.
 105. Carraro M., Gross S. Hybrid materials based on the embedding of organically modified transition metal oxoclusters or polyoxometalates into polymers for

- functional applications: a review. *Materials* 2014. 7. P. 3956-3989.
106. Власенко Ф. С., Раскутин А. Е. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях //Труды ВИАМ. – 2013. – №. 8.
 107. Анурова М. О. Гибридные люминесцентные материалы на основе органических электролюминофоров и стеклянных матриц: дис. ... канд. хим. наук. М., 2018. С. 137.
 108. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезёма. М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. 208 с.
 109. Екимов А. И., Онущенко А. А. Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников //ЖЭТФ (Письма). – 1981. – Т. 34. – №. 6. – С. 363-366.
 110. Здобнова Т. А., Лебеденко Е. Н., Деев С. М. Квантовые точки для молекулярной диагностики опухолей (рус.) // Acta Naturae : журнал. — 2011. — Т. 3, № 1 (8). — С. 32—52.
 111. Park J. Display Device and Method for Manufacturing the Same : заяв. пат. 15796470 США. – 2018.
 112. Xu X. Method of preparing quantum dot layer, QLED display device having the quantum dot layer and method of preparing the same : пат. 9780257 США. – 2017.
 113. Tan G., Zhu R., Tsai Y. S., Lee K. C., Luo Z., Lee Y. Z., Wu S. T.. High ambient contrast ratio OLED and QLED without a circular polarizer //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2016. – V. 49. – №. 31. – P. 315101.
 114. Li S., Toprak M. S., Jo Y. S., Dobson J., Kim D. K., Muhammed M. Bulk synthesis of transparent and homogeneous polymeric hybrid materials with ZnO quantum dots and PMMA //Advanced Materials. – 2007. – Т. 19. – №. 24. – С. 4347-4352.
 115. Sanz N., Baldeck P.L., Ibanez A. Organic nanocrystals embedded in sol-gel glasses for optical applications// Synthetic Metals. 2000. – V.115. – № 1-3. –P.

- 229-234.
116. Zhao D., Qin W., Wu C., Zhang J., Qin G., Lin H. Fabrication and luminescence of rare earth complex/SiO₂ hybrid nanospheres // *J. Rare Earths*. 2004. – V. 22. – № 1. –P. 49-52.
 117. Huang C., Sun T, Tian W., Zhao B. Multiple energy transfers in rare earth complex-doped SiO₂ spheres // *J. Rare Earths*. – 2006. – V. 24. – № 2. – P. 134-137.
 118. Williams G.R. O'Hare D. Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry // *J. Mater. Chem.*. – 2006. – V. 16. – P. 3065-3074.
 119. Adachi T., Sakka S. Preparation of monolithic silica gel and glass by the sol-gel method using N,N-dimethylformamide // *J. Mater. Sci.* – 1987. – V. 22. – P. 4407.
 120. Adachi T., Sakka S. The role of N,N - dimethylformamide, a DCCA, in the formation of silica-gel monoliths by sol-gel method // *J. Non-Cryst Solids*. – 1988. – V. 99. – P.118-125.
 121. Yan B., Zhang H. J., Wang S. B., Ni J. Z. Luminescence properties of the ternary rare earth complexes with β -diketones and 1,10-phenanthroline incorporated in silica matrix by a sol-gel method // *Mater. Chem. Phys.* –1997. – V. 51. –P. 92-99.
 122. Petrova O. B., Avetisov R. I., Avetisov I. K., Mushkalo O. A., Khomyakov A. V., Cherednichenko A. G. Hybrid materials based on organic luminophores in inorganic glass matrix // *Optics and Spectroscopy*. – 2013. – V. 114. – №. 6. – P. 886-889.
 123. Petrova O., Taydakov I., Anurova M., Akkuzina A., Avetisov R., Khomyakov A., Avetisov I. Luminescent hybrid materials based on an europium organic complex and borate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2015. – V. 429. – P. 213-218.
 124. Avetisov R. I., Petrova O., Khomyakov A., Mushkalo O., Akkuzina A.,

- Cherednichenko A., Avetissov I. Organic luminophor metal complex in inorganic glass matrix—A new hybrid material //Journal of Crystal Growth. – 2014. – V. 401. – P. 449-452.
125. Копылова Т. Н., Майер Г. В., Самсонова Л. Г., Солодова Т. А., Дегтяренко Н. А., Зулина К. М., Тельминов Е. Н., Гадиров Р. М., Никонов Ю. С. Твердотельные активные среды перестраиваемых лазеров на основе органических соединений. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010, – Т.53. – №5. – С. 66-74.
126. Манекина Ю.А., Кузнецова Р.Т. Взаимодействие органических люминофоров с твердотельной силикатной матрицей и оптическим излучением. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2008. – Т.51. – №2. – С. 95-96.
127. Кузнецова Р. Т., Майер Г. В., Манекина Ю. А., Светличный В. А., Тельминов Е. Н., Арабей С. М., Павич Т. А., Соловьёв К. Н. Спектроскопические и лазерные свойства фотовозбужденных органических люминофоров, внедренных в композитные гель-системы. // Оптика и спектроскопия. – 2007. – Т.102. – №2. – С. 241-251.
128. Liu J., Zhang L., Wu H. B., Lin J., Shen Z., Lou X. W. D. High-performance flexible asymmetric supercapacitors based on a new graphene foam/carbon nanotube hybrid film //Energy & Environmental Science. – 2014. – V. 7. – №. 11. – P. 3709-3719.
129. Liu J., Chen M., Zhang L., Jiang J., Yan J., Huang Y., Shen Z. X. A flexible alkaline rechargeable Ni/Fe battery based on graphene foam/carbon nanotubes hybrid film //Nano letters. – 2014. – V. 14. – №. 12. – P. 7180-7187.
130. Xia X., Tu J., Mai Y., Chen R., Wang X., Gu C., Zhao X. Graphene sheet/porous NiO hybrid film for supercapacitor applications //Chemistry—A European Journal. – 2011. – V. 17. – №. 39. – P. 10898-10905.
131. Thiagarajan S., Chen S. M. Preparation and characterization of PtAu hybrid film modified electrodes and their use in simultaneous determination of

- dopamine, ascorbic acid and uric acid //Talanta. – 2007. – V. 74. – №. 2. – P. 212-222.
132. Zhang T., Zhao H., Fan G., Li Y., Li L., Quan, X. Electrolytic exfoliation synthesis of boron doped graphene quantum dots: a new luminescent material for electrochemiluminescence detection of oncogene microRNA-20a //Electrochimica Acta. – 2016. – V. 190. –P. 1150-1158.
133. Song X., Liu S., Gan Z., Lv Q., Cao H., Yan H. Controllable fabrication of carbon nanotube-polymer hybrid thin film for strain sensing //Microelectronic Engineering. – 2009. – V. 86. – №. 11. – P. 2330-2333.
134. Kim H. K., Kang S. J., Choi S. K., Min Y. H., Yoon, C. S. Highly efficient organic/inorganic hybrid nonlinear optic materials via sol– gel process: synthesis, optical properties, and photobleaching for channel waveguides //Chemistry of materials. – 1999. – V. 11. – №. 3. – P. 779-788.
135. Evmenenko G., Van der Boom M. E., Kmetko J., Dugan S. W., Marks T. J., Dutta P. Specular x-ray reflectivity study of ordering in self-assembled organic and hybrid organic–inorganic electro-optic multilayer films //The Journal of Chemical Physics. – 2001. – V. 115. – №. 14. – P. 6722-6727.
136. Kang E. S., Lee T. H., Bae B. S. Measurement of the thermo-optic coefficients in sol-gel derived inorganic–organic hybrid material films //Applied physics letters. – 2002. – V. 81. – №. 8. – P. 1438-1440.
137. Baikie T., Fang Y., Kadro J. M., Schreyer M., Wei F., Mhaisalkar S. G., White T. J. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ for solid-state sensitised solar cell applications //Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – V. 1. – №. 18. – P. 5628-5641.
138. Аветисов Р. И., Хомяков А. В., Зиновьев А. Ю., Чередниченко А. Г.. Синтез и очистка три-8-(оксихинолята) алюминия для органических электролюминесцентных структур //Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. 24. – №. 9. – С. 114-119.