

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Аветисов Роман Игоревич

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

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

2.6.7 – Технология неорганических веществ

Диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2025 год

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	7
1 МЕТОДОЛОГИЯ АНАЛИЗА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ	22
1.1 Методика построения Т-Х-У проекций	23
1.2 Тройные системы Zn-Se-Fe и Zn-Se-Cr.....	24
1.3 Тройная система Bi-Ge-O.....	34
1.4 Тройные системы Pb-Eu-F и Pb-Er-F.....	41
1.5 Выводы по разделу 1.....	55
2 ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С СИММЕТРИЧНЫМИ И АСИММЕТРИЧНЫМИ ЛИГАНДАМИ	58
2.1 Реактивы и методы исследования	58
2.2 Методики синтеза и очистки комплексных соединений	62
2.3 Синтез металлокомплексов на основе элементов I, II, III групп Периодической системы и 8-оксихинолина	68
2.4 Металлокомплексы на основе благородных металлов	71
2.5 Асимметричные комплексные соединения с редкоземельными металлами.....	121
2.6 Сублимационная очистка	151
2.7 Выводы по разделу 2.....	165
3 ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ И БОРА С 8-ОКСИХИНОЛИНОМ	168
3.1 Методика одностадийного синтеза координационных соединений алюминия и бора с 8-оксихинолином	168
3.2 Спектрально-люминесцентные характеристики алюминий и бор- содержащих комплексов с 8-Нq	171
3.3 О природе синтезированных люминесцентных препаратов	179
3.4 Выводы по разделу 3.....	185

4	P_{8-HQ} – T ДИАГРАММЫ ВЫСОКОЧИСТЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С 8- ОКСИХИНОЛИНОМ	186
4.1	Методика исследования фазовых p - T -диаграмм симметричных металлокомплексных соединений	188
4.2	p_{8-HQ} – T диаграммы Alq_3 , Gaq_3 , Inq_3	195
4.3	Выводы по разделу 4.....	197
5	ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ И ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРОЙ ВЫСОКОЧИСТЫХ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	199
5.1	Исследование давления пара 8-оксихинолина.....	188
5.2	Исследование кристаллических препаратов Mq_3	202
5.3	Люминесцентные свойства кристаллов Mq_3	209
5.4	OLED-структуры на основе Alq_3 , полученного при различных p_{8-HQ}	214
5.5	Выводы по разделу 5.....	216
6	ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С СИММЕТРИЧНЫМИ И АСИММЕТРИЧНЫМИ ЛИГАНДАМИ В ОСИД СТРУКТУРАХ ВИДИМОГО И ИК ДИАПАЗОНОВ	218
6.1	Формирование и анализ характеристик многослойных ОСИД структур .	218
6.2	ОСИД структуры на основе нестехиометрических комплексов металлов с 8-оксихинолином.....	221
6.3	ОСИД структуры на основе комплексов с платиной	223
6.4	ОСИД структуры на основе комплексов Os (II)	230
6.5	ОСИД структуры на основе комплексов с европием	231
6.6	ОСИД структуры ИК диапазона.....	234
6.7	Выводы по разделу 6.....	240

7	ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ	244
7.1	Объемные органо-неорганические гибридные материалы.....	245
7.2	Пленочные органо-неорганические гибридные материалы	257
7.3	Органо-неорганические гибридные материалы на основе аэрогелей	262
7.4	Ультра-низкофононовый Gd-содержащий гибридный материал	266
7.5	Выводы по разделу 7.....	273
8	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	275
9	ОСНОВНАЯ ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	278
	ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ	305
	ПРИЛОЖЕНИЕ А	314
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б ТРОЙНАЯ СИСТЕМА Zn-Se-Fe.....	316
	ПРИЛОЖЕНИЕ В ТРОЙНАЯ СИСТЕМА Zn-Se-Cr.....	373

Термины, определения, обозначения и сокращения

МКС	Металлорганическое координационное соединение
ОСИД, OLED	Органический светоизлучающий диод, Organic Light Emitting Diode
ИК	Инфракрасный диапазон спектра
БИК, NIR	Ближний инфракрасный диапазон спектра
ВИД? VIS	Видимый диапазон спектра
УФ, UV	Ультрафиолетовый диапазон спектра
МС-ИСП, ИСП-МС, ICP-MS	Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
RGB	Цветовое пространство
МКО, CIE	Международная комиссия по освещению
ООО	Общество с ограниченной ответственностью
НИИ	Научно-исследовательский институт
НИР	Научно-исследовательская работа
ОАО	Открытое акционерное общество
ОС.Ч.	Особо чистый
ПО	Предел обнаружения
ПММА	Полиметил метакрилат
УЗ	Ультразвук
РФ	Российская Федерация
СВЧ	Сверхвысокочастотный
США	Соединенные Штаты Америки
ТУ	Технические условия
ЦА	Цианоакрилат
ТМ	Темная материя
4N, ..., 8N	Суммарное содержание примесей 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8}

pH	Водородный показатель
ppm	Частей на миллион
bath	Батофенантролин, 4,7-дифенил-1,10-фенантролин
MLCT	Схема энергетических переходов металл-лиганд – Metal-to Ligand-Change-Transfer
ФЛ	Фотолюминесценция
ЕЛ	Электролюминесценция
ДМФ	Диметилформамид
ЛОМ	Люминесцентная оптическая микроскопия
РЗМ	Редкоземельный металл
Bebq2	Бис(10-гидроксibenзо-хинолинато)бериллий; электролюминофор зеленого цвета свечения и матричный материал в OLED структурах
ТНБД, HNTA	4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дион
БЛК	Бор-содержащий люминесцентный комплекс (люминесцентный комплекс 8-оксихинолина с бором)
ITO	Твердый раствор оксида олова-оксида индия Indium-Tin-Oxide ; прозрачный проводящий слой
CBP	4,4'-бис(N-карбозодил)-1,1'-бифенил; матричный материал в OLED структурах
TPD	(N,N'-бифенил-N,N'-(3-метилфенбифенил-4,4'-диамин); материал дырочного транспортного слоя в OLED структурах
α -NPD	N,N'-дифенил-N,N'-бис(2-нафтил) бензидина; материал дырочного транспортного слоя в OLED структурах
ETL	Электронно-транспортный слой OLED структуры
Phen	1,10-фенантролин
bipy	Бипиридин
FWHM	Полуширина на полувысоте максимума пика. Full width at half maximum

Введение

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

В последнее время органические полупроводниковые материалы и устройства на их основе стремительно завоевывают рынок мобильных устройств различного функционального назначения от медицинских до космических. При этом ассортимент органических полупроводниковых материалов уже существенно обогнал по количеству неорганические полупроводники, включая люминесцентные материалы. Самый большой прогресс наблюдается в области устройств отображения информации – органических светоизлучающих диодных (ОСИД в англоязычной литературе – Organic Light Emitting Diode – OLED) устройств – ОСИД дисплеев, ОСИД осветителей, умных ОСИД тканей.

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

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

Концептуально OLED-устройства представляют собой электронные полупроводниковые структуры [1], и, как и в случае с неорганическими полупроводниками, органические материалы, используемые в многослойных OLED-структурах, должны соответствовать требованиям, предъявляемым к полупроводникам. В частности, химическая чистота органических полупроводников должна быть такой же высокой, как и неорганических. Успешное развитие технологий получения неорганических полупроводников и устройств на их основе началось

более 70 лет назад, как раз тогда, когда химическая чистота 99,999 мас.% (5N) стала общедоступной. На сегодняшний день современные неорганические полупроводники характеризуются чистотой от 99,99999 мас.% (7N) для GaAs-технологий [2] до 99,999999999 мас.% (11N) для кремниевых технологий [3].

В случае ОСИД материалов в настоящее время не более 10% коммерческих продуктов удовлетворяют требованиям полупроводниковой чистоты 5N. Но по инсайдерской информации ведущие производители ОСИД устройств всерьез занимаются глубокой очисткой органических материалов. Однако ни технологии, ни методики оценки, ни достигнутые уровни химической чистоты не разглашаются. В каталогах указывается химическая чистота по данным анализа масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой от 99,9 до 99,999 мас.%. При этом количество примесей, по которым проводилась оценка химической чистоты, не указывается [4].

Большинство неорганических и металл-органических люминофоров находят применение в виде порошковых или пленочных материалов, которые характеризуются кристаллической структурой с той или иной степенью разупорядочения. На основе фундаментального термодинамического анализа для веществ с кристаллической структурой было показано, что при температурах выше 0 К имеет место формирование атомных дефектов типа вакансий [5, 6] за счет тепловых колебаний атомов в узлах кристаллической решетки и их перескока в междоузлия или на поверхность кристалла. В случае химических соединений формирование таких дефектов в различных подрешетках происходит по-разному, что приводит к смещению состава химического соединения относительно стехиометрического. Данное явление получило название явления нестехиометрии, а соответствующие фазы химических соединений называют нестехиометрическими [5–8]. Явление нестехиометрии изучают свыше 60 лет, при этом основные достижения связаны с нестехиометрическими фазами полупроводников, включая люминесцентные оксиды [9], сложные неорганические полупроводники [7, 10, 11], сверхпроводящие материалы [12].

За последние 25 лет исследования в области органических полупроводниковых материалов позволили существенно продвинуться в практической плоскости, во многом благодаря существенно большей вариабельности состава по сравнению с неорганическими материалами. Однако, как и в случае с высокочистыми неорганическими материалами, на определенной ступени технологического развития кристаллическим органическим материалам придется решать проблемы нестехиометрии. В настоящее время наиболее развитой является область люминесцентных органических металлокомплексных материалов, поэтому именно для данных материалов имеет смысл начать исследования в области нестехиометрии органических полупроводников.

В связи с этим разработка научных основ технологии высокочистых люминесцентных металлокомплексных материалов путем установления закономерностей между условиями синтеза, структурными и люминесцентными свойствами высокочистых материалов и электролюминесцентными характеристиками светоизлучающих структур на их основе является актуальной задачей, на решение которой и были направлены основные усилия при реализации диссертационной работы.

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

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

- «Создание фундаментальных основ технологий структур с различной степенью упорядочения на основе неорганических и органических соединений для устройств фотоники и электроники», проект по созданию молодежной научной лаборатории в рамках выполнения государственного задания на оказание услуг № 075-00068-20-01 от 21.02.2020, шифр FSSM-2020-0005 (2020 – 2023 гг.);
- «Фундаментальные исследования в области высокоэффективных светоизлучающих структур на основе органических металлокомплексов платиновой группы и гибридных органо-неорганических материалов», грант № 14-13-01074 РФФИ с продлением (2014 – 2018 гг.);
- «Исследование спектрально-люминесцентных и полупроводниковых свойств фаз металлоорганических координационных соединений с контролируемой дефектностью на уровне кристаллической решетки», грант № 16-32-60035 РФФИ (2016 – 2018 гг.);
- «Разработка технологий высокочистых веществ для компонентной базы фотоники и СВЧ электроники: металлический галлий и оксид вольфрама (VI)», соглашение о предоставлении субсидий в форме гранта Министерством науки и высшего образования РФ № 075-15-2019-056 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57418X0186) (2018 – 2020 гг.);
- «Разработка технологии высокочистых прекурсоров для создания гибридных функциональных материалов: ультра-низкофоновые соединения гадолиния», уникальный идентификатор проекта RFMEFI60419X0238, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (2019 – 2020 гг.);
- «Фундаментальные исследования кристаллов высокочистых координационных соединений 8-оксихинолина с металлами s-, p- и d-элементов в качестве функциональных материалов для органических полупроводниковых структур», грант №16-32-00763 РФФИ (2016 – 2017 гг.).
- «Изучение фундаментальных закономерностей формирования лазерных сред и люминофоров среднего ИК-диапазона, на основе халькогенидов цинка,

легированных d-элементами», грант РФФИ 15-13-10028 (2015 – 2017).

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

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

– «Разработка технологии высокочистого оксида молибдена (VI) для фотоники и СВЧ электроники», уникальный идентификатор проекта RFMEFI57714X0146, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (2014 – 2016 гг.).

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

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

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

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

Научная новизна результатов, полученных в диссертационной работе:

- С использованием разработанной методологии выполнен анализ фазовых

равновесий в трехкомпонентных системах Zn-Se-Fe, Zn-Se-Cr, Zn-S-Fe, Pb-Eu-F, Pb-Er-F, Bi-Ge-O и определены условия синтеза фаз тройных и легированных бинарных химических соединений с различным отклонением от стехиометрии.

- Определены условия получения однофазных, с учетом полиморфных модификаций, высокочистых координационных соединений 8-оксихинолина с *s*- и *p*-элементами.
- Исследованы фазовые диаграммы «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для высокочистых трис-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия.
- Экспериментально доказано, что в пределах области гомогенности определенной полиморфной модификации металлокомплексного соединения возможно контролируемое управление структурно-чувствительными характеристиками кристаллической фазы путем изменения условий синтеза.
- Доказано, что управление дефектной структурой трис-(8-оксихинолятов) алюминия и галлия на уровне атомарных точечных дефектов позволяет варьировать химическую активность кристаллических препаратов и изменять функциональные характеристики изготавливаемых на их основе ОСИД структур.
- Впервые показана возможность получения люминесцентного гибридного материала путем внедрения на молекулярном уровне металлоорганического люминофора в структуру аэрогеля на основе диоксида кремния.
- Создан ультранизкофоновый гибридный материал на основе ацетилацетоната гадолиния в органической матрице полиметилметакрилата (Gd-ПММА) с однородным распределением гадолиния по образцу толщиной 5 см; данный материал пригоден для снижения фона тепловых нейтронов в качестве конструкционного материала криогенных детекторов при проведении экспериментов по изучению редких физических процессов.

Практическая значимость работы

- Разработана методология анализа фазовых равновесий трехкомпонентных систем на основе метода графической термодинамики при неоднородном масштабировании областей бивариантных и тривариантных равновесий, включая области гомогенности фаз химических соединений. Разработанная методология позволяет значительно сократить объем экспериментальных исследований и получить фундаментальные данные о диаграммах фазовых равновесий в трехкомпонентных системах.
- Уточнены условия получения тройных и легированных бинарных фаз химических соединений с контролируемым отклонением от стехиометрии в системах Zn-Se-Fe, Zn-Se-Cr, Zn-S-Fe, Pb-Eu-F, Pb-Er-F, Bi-Ge-O.
- Разработаны лабораторные методики получения органических низкомолекулярных люминесцентных металлокомплексов с химической чистотой вплоть до 99,9998 мас.%, которые пригодны для изготовления ОСИД структур, излучающих в видимой и ближней ИК области спектра.
- Разработана методика анализа спектрально-люминесцентных характеристик координационных соединений на основе металлов и симметричных лигандов при температурах от комнатной до максимальной температуры плавления препарата при контролируемой парогазовой атмосфере, которая позволяет исследовать p_i – T диаграммы люминесцентных координационных соединений металлов с симметричными лигандами.
- Установлено, что химическая и фазовая чистота кристаллических координационных соединений металлов с органическими лигандами, начиная с уровня 99,998 мас.% позволяет получать тонкопленочные ОСИД структуры, излучающие в видимой и ИК областях спектра, со стабильными характеристиками.
- Получены справочные данные о кристаллической структуре 8 новых электролюминесцентных асимметричных комплексов платины и редкоземельных элементов (РЗМ), данные внесены в базу данных The Cambridge Crystallographic Data Centre.

- Созданы новые люминесцентные материалы на основе SiO_2 аэрогелей с люминесцентными металлокомплексами алюминия (*LightSil*) и бора (*BoronLightSil*) с 8-оксихинолином.
- Разработан метод получения пленочных структур на основе гибридных люминесцентных материалов на сложнопрофильных поверхностях с различной шероховатостью при высокой эффективности переноса материала путем проведения химической обменной реакции с термической и СВЧ активацией.
- Разработана технология ультра-низкофонового гибридного материала на основе матрицы полиметилметакрилата и безводного ацетилацетоната гадолиния (III) с содержанием урана и тория не выше 1×10^{-11} г/г и 1×10^{-11} г/г, соответственно; коллаборация DarkSide-20k приняла данную технологию и в настоящее время ее реализует Donchamp Acrylic Co.,Ltd (Китай) в объеме 18 тонн.

Методология и методы исследования

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

- Микроскопические исследования на оптическом микроскопе (Carl Zeiss), сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 LMU (TESCAN Ltd.); просвечивающий электронный микроскоп JEM 2100F (JEOL Co. Ltd.).
- Оптические измерения: спектрофлуориметр Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon), спектрофотометр V-770 (Jasco), ИК-Фурье спектрометр TENSOR-27(Varian Inc.); спектрофотометр VARIAN 5000 Cary UV–VIS–NIR, фотометр-колориметр LumiCAM 1300 ((Instrument Systems Optische Messtechnik GmbH).
- Фазовый анализ: спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС)

с использованием многофункционального волоконно-оптического спектрального комплекса Ocean Optics QE65000; рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре Equinox-2000, Inel Inc.; рентгеноструктурный анализ (РСА) на дифрактометрах BrukerAdvance и Smart APEX II CCD.

– Химический анализ: масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) NexION 300D (Perkin Elmer), энергодисперсионный спектрометр INCA Energy 3-D MAX (Oxford Instruments).

– Морфологический анализ аэрогелей выполнялся на гелиевом пикнометре AccuPyc 1340 instrument (Micromeritics Instrument Corp.).

Положения, выносимые на защиту

1. Анализ фазовых равновесий в трехкомпонентных системах методом графической термодинамики при неоднородном увеличении масштаба вблизи областей гомогенности фаз химических соединений (тривариантные равновесия) и областей бивариантных равновесий позволяет значительно сократить объем экспериментальных исследований и получить фундаментальные данные о диаграммах фазовых равновесий в трехкомпонентных системах.
2. Лабораторные методики получения органических низкомолекулярных люминесцентных металлокомплексов с химической чистотой вплоть до 99,9998 мас.%.
3. Высокочистые органические полупроводниковые химические соединения могут быть получены в некотором диапазоне составов в пределах области существования конкретной полиморфной модификации.
4. Технологии органических полупроводниковых материалов для создания эффективных органических светоизлучающих структур должны обеспечивать уровень химической чистоты препаратов не ниже 99,998 мас.%.
5. Высокочистые аморфные и кристаллические органо-неорганические материалы в виде стеклянных, поликристаллических и тонкопленочных структур могут быть эффективно использованы в качестве композиций люминесцентных маркировок, прямых сцинтилляторов, ультранизкофоновых конструкционных

материалов для защиты конструкций установок по исследованию редких физических процессов.

6. Путем создания истинного раствора безводного ацетилацетоната гадолиния (III) с содержанием урана и тория не выше 1×10^{-11} г/г и 1×10^{-11} г/г в метилметакрилате методом термической полимеризации возможно получение крупногабаритных блоков ультранизкофонового гибридного конструкционного материала, эффективно защищающего от тепловых нейтронов объем сцинтилляционной камеры, предназначенной для исследования редких физических процессов по поиску «темной материи».

Надежность и достоверность результатов исследования основана на статистической значимости, внутренней согласованности, воспроизводимости экспериментальных данных, полученных с помощью взаимодополняющих методов исследования: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, оптическая спектроскопия, порошковая рентгеновская дифрактометрия, монокристаллическая рентгеновская дифракция, гелиевая порометрия, оптическая фотометрия, выполненных с использованием современной инструментальной базы, а также применением при обработке и интерпретации полученных данных подходов, принятых в современной мировой научной практике.

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

Личный вклад автора

В диссертации изложены результаты работ, выполненных автором в течение девяти лет. Личный вклад в диссертационную работу заключается в постановке задач исследований, проведении отдельных стадий синтеза, обсуждении и

обработке результатов, формулировании основных выводов. Экспериментальные исследования, анализ и обобщение выполнены в соавторстве.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались на: Международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ – 2014», «МКХТ – 2015», «МКХТ – 2016», «МКХТ – 2017», «МКХТ- 2018», «МКХТ- 2019», «МКХТ-2021», «МКХТ-2022», «МКХТ-2023», «МКХТ-2024» (27–30 октября 2014 г., 24–27 ноября 2015 г., 17–20 октября 2016 г. и 16–20 октября 2017 г., 30 октября – 1 ноября 2018 г., 5 – 9 ноября 2019 г., 26-29 октября 2021 г., 17-21 октября 2022 г., 18-19 октября 2023 г., 15-17 октября 2024 г., Москва); XIV, XV, XVI, Всероссийской конференции и VII, VIII, IX Школе молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (26–29 мая 2015 г., 28-31 мая 2018 г., 7-9 июня 2022 г., Нижний Новгород); International Conference Laser Optics «Laser Optics 2014», «Laser Optics 2016», «Laser Optics ICLO 2018». «Laser Optics ICLO 2020» (30 June–4 July 2014, 27 June–1 July 2016, 4-8 June, 2018, 8-12 June, 2020, St. Petersburg, Russia); European Materials Research Society «2015 E-MRS Spring Meeting» (1-5 May, 2015, Lille, France), «2016 E-MRS Spring Meeting» (2- 6 May, 2016, Lille, France), «2017 E-MRS Spring Meeting» (22–26 May, 2017, Strasbourg, France), «2018 E-MRS Spring Meeting» (18–22 June, 2018, Strasbourg, France), «2019 E-MRS Spring Meeting» (27-31 May, 2019, Strasbourg, France), «2020 E-MRS Spring Meeting» (25-29 May, 2020, Nice, France), «2021 E-MRS Spring Meeting» (31 May–03 June, 2021, Strasbourg, France) «E-MRS-2022 Spring Meeting», (30 May-3 June, 2022, Strasbourg, France); «E-MRS-2023 Spring Meeting», (29 May-2 June, 2023, Strasbourg, France); European Conference on Crystal Growth «ECCG5» (9-11 September, 2015, Bologna, Italy) «ECCG6» (16-20 September, 2018, Varna, Bulgaria); Всероссийская молодежная конференция «Химическая технология функциональных наноматериалов» (26–27 ноября 2015 г., Москва); Научно-практический семинар «Люминесценция и её применение в народном хозяйстве» (15 марта 2018 г.,

Москва); Всероссийская научная конференция с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум» (9–15 июля 2018 г., Республика Бурятия Улан-Удэ – оз. Байкал); International Conference on Advanced Material Technologies (ICAMT)-2016, (27th-28th December 2016, Visakhapatnam, India); IX Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», (29 мая–3 июня 2017 г., Нальчик); 3rd International Conference on Organic Light Emitting Diodes ANM 2021 (22-24 July 2021, Aveiro, Portugal); The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18) (Nagoya, Japan, 07–12 August 2016); 5th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes (October 8-12, 2018, Miskolc-Lillafüred, Hungary); 2nd European Conference on Silicon and Silica Based Materials and 6th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes (4-8 October, 2021, Miskolc-Lillafüred, Hungary); Микроэлектроника 2023 (Федеральная территория «Сириус», Краснодарский край, Россия, 9-14 октября, 2023); Электронное машиностроение 2024 (Минск, Беларусь, 30-31 мая, 2024); The 1st international conference on advanced and multifunctional materials (ICAMM'24) (Ho Chi Minh City, Vietnam, November 12 – 14, 2024).

Публикации по теме диссертации

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

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

В соответствии с паспортом специальности 2.6.14 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов», охватывающей технологию аморфных и кристаллических (монокристаллических, поликристаллических, нанокристаллических) материалов на основе оксидов, неметаллических углеродсодержащих материалов, согласно п.3 направлений исследований, включающие

Физико-химические свойства конденсированных состояний фаз и веществ в коллоидно-дисперсном состоянии; гетерогенных концентрированных систем твердое – жидкое, твердое – газ, твердое – жидкость – газ в конденсированном и свободно-дисперсном состоянии; исходных материалов; полупродуктов; готовых материалов и изделий в зависимости от химико-минерального состава и структуры (химические, механические, термические, термо-механические, электрофизические, электромагнитные, сегнетоэлектрические, оптические и др.). Диаграммы состояния. Полиморфные переходы. Равновесные и неравновесные, в диссертационной работе:

– разработана методология анализа фазовых равновесий трехкомпонентных систем на основе метода графической термодинамики при неоднородном масштабировании областей бивариантных и тривариантных равновесий, включая области гомогенности фаз химических соединений. С использованием разработанной методологии выполнен анализ фазовых равновесий в трехкомпонентных системах Zn-Se-Fe, Zn-Se-Cr, Zn-S-Fe, Pb-Eu-F, Pb-Er-F, Bi-Ge-O и определены условия синтеза фаз тройных и легированных бинарных химических соединений с различным отклонением от стехиометрии;

– разработана методика анализа спектрально-люминесцентных характеристик координационных соединений на основе металлов и симметричных лигандов при температурах от комнатной до максимальной температуры плавления препарата при контролируемой парогазовой атмосфере, которая позволяет исследовать p – T диаграммы люминесцентных координационных соединений металлов с симметричными лигандами.

В соответствии с паспортом специальности 2.6.7 «Технология неорганических веществ», охватывающей производственные процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты и технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в

производстве неорганических продуктов, в диссертационной работе:

– разработаны лабораторные методики получения органических низкомолекулярных люминесцентных металлокомплексов с химической чистотой вплоть до 99,9998 мас.%, которые пригодны для изготовления ОСИД структур, излучающих в видимой и ближней ИК области спектра (направление исследований, п. 1 Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты);

– разработана технология ультра-низкофонового гибридного материала на основе матрицы полиметилметакрилата и безводного ацетилацетоната гадолиния (III) с содержанием урана и тория не выше 1×10^{-11} г/г и 1×10^{-11} г/г, соответственно (направление исследований, п.4 Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты).

Благодарности

Автор выражает огромную благодарность за неоценимую поддержку в работе над диссертацией д.х.н. Тайдакову Илье Викторовичу, д.х.н., проф. Петровой Ольге Борисовне, д.х.н. Гаврищуку Евгению Михайловичу, д.х.н., проф. Аветисову Игорю Христофоровичу,

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

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

1 МЕТОДОЛОГИЯ АНАЛИЗА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ТРЕХ-КОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Кристаллические органические соединения при $T > 0$ К, как и неорганические соединения существуют в некоторой области составов, которую принято называть «*область гомогенности*» [5]. При этом фундаментальные исследования сложных полупроводников начались тогда, когда концентрация примесей в высокочистых материалах стала на 2 порядка ниже концентрации собственных точечных дефектов – дефектов нестехиометрии. И лишь для ограниченного числа неорганических химических соединений установлены границы области гомогенности (Рис. 1.1). Подобные фундаментальные исследования длятся десятилетиями в случае бинарных химических соединений.

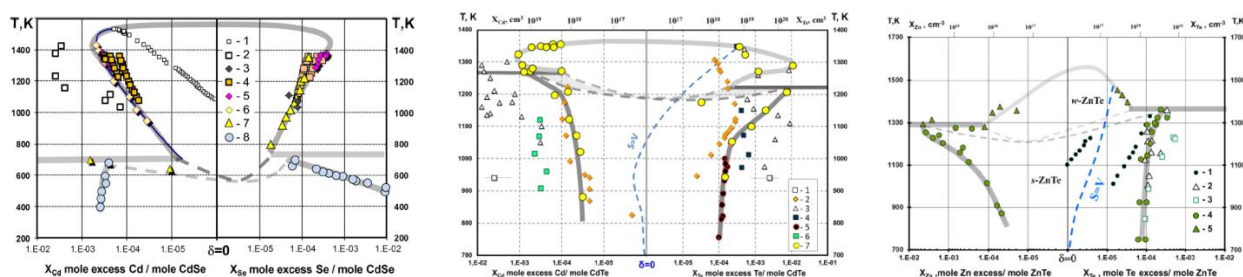


Рис. 1.1. Области гомогенности (слева направо) CdSe , CdTe , ZnTe ¹.

При исследовании тройных и легированных бинарных соединений результаты исследования областей гомогенности гораздо скромнее. Это объясняется отсутствием надежных данных об условиях синтеза однофазных препаратов. Поэтому разработка методологии построения диаграмм фазовых равновесий с учетом областей гомогенности фаз химических соединений является актуальной для разработки научно-обоснованных технологий материалов на основе высокочистых химических соединений.

¹ Avetissov I. Mozhevitina E., Khomyakov A., Avetisov R. Nonstoichiometry of $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ semiconductors // Cryst. Res. Technol. 2015. T. 50. № 1. С. 115–123.

<https://doi.org/10.1002/crat.201400215>

1.1 Методика построения Т-Х-У проекций

Основу разработанной методологии составил метод графической термодинамики построения Р-Т-Х-У диаграмм [13]. Для детального анализа процессов фазообразования на изотермических сечениях Т-Х-У проекций области гомогенности фаз химических соединений показываются в неоднородном масштабе (Рис. 1.2). Анализ начинается от максимальной температуры, когда система полностью находится в расплавленном состоянии. Далее идет последовательный анализ изотермических сечений по мере снижения температуры и появления новых неинвариантных, моновариантных, би- и тривариантных равновесий с учетом правила фаз Гиббса и условия термодинамической стабильности фаз.

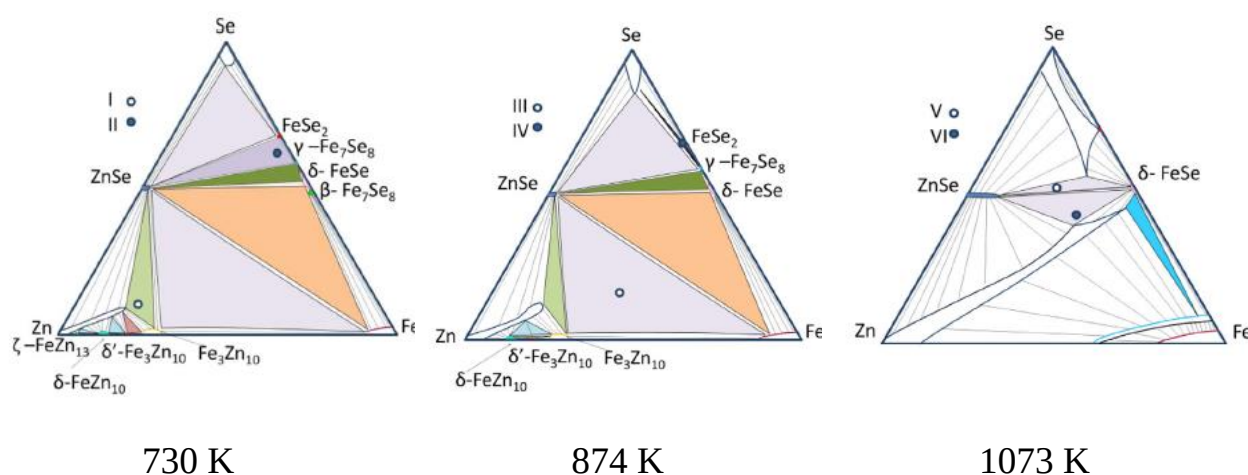


Рис. 1.2. Изотермические сечения Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы системы Zn-Se-Fe.

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

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

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

1.2 Тройные системы Zn-Se-Fe и Zn-Se-Cr

1.2.1 Тройная система Zn-Se-Fe²

Анализ литературных данных показал отсутствие сведений о тройной диаграмме системы Zn-Se-Fe. Поэтому для построения изотермических сечений Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe потребовалось произвести теоретический анализ Т-Х проекций бинарных систем Zn-Se, Fe-Se и Zn-Fe в диапазоне температур 450-1850 К. Мы использовали технику графической термодинамики [14]. Особое внимание было уделено пределам растворимости твердых фаз, которые были построены в увеличенном масштабе. Принципиальная схема построения теоретических изотермических сечений Т-Х-У представлена на рисунке (Рис. 1.3). Были построены 54 изотермические сечения Т-Х-У проекции тройной системы Zn-Se-Fe, где первоначальной температурой среза является расплавление самого высокотемпературного соединения Fe и заканчивая субсолидусными равновесиями, при которых не происходит дальнейших фазовых превращений в тройной системе [15] (ПРИЛОЖЕНИЕ Б). Анализ 54 теоретических изотермических сечений Т-Х-У проекции системы Zn-Se-Fe позволил предположить наличие 38 моновариантных и 11 нонвариантных равновесий в температурном диапазоне от 450-1850 К (Таблица 1.1). Построение сечений позволяет сделать выводы о существующих фазовых равновесиях в системе и провести целенаправленное экспериментальное исследование в температурном диапазоне технологического процесса.

² Gavrishchuk E., Zykova M., Mozhevitina E., Avetisov R., Ikonnikov V., Savin D., Rodin S., Firsov K., Kazantsev S., Kononov I. Avetissov I. Investigations of Nanoscale Defects in Crystalline and Powder ZnSe Doped with Fe for Laser Application // Phys. Status Solidi A. 2018. V. 215. № 1700457 <https://doi.org/10.1002/pssa.201700457>

Равновесное состояние конденсированных фаз в субсолидусной области в каждом из выбранных сечений представлено в виде таблицы (Таблица 1.1). Данная диаграмма явилась основой для дальнейшего выбора термодинамических условий легирования ZnSe:Fe при моно- и бивариантных равновесиях и исследовании растворимости собственных компонентов в кристаллической решетке ZnSe.

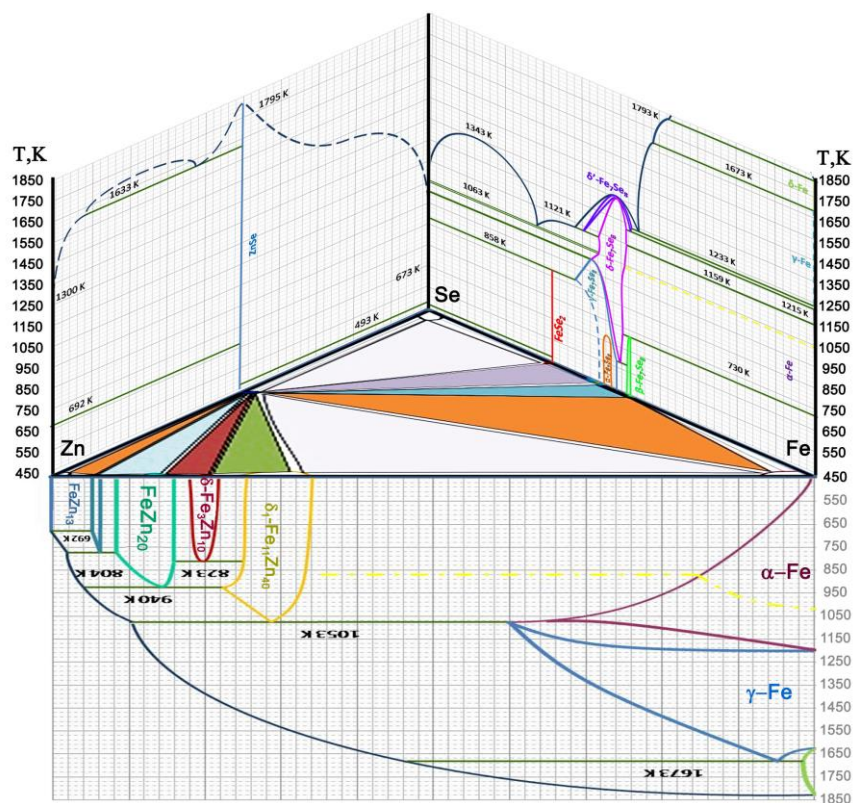


Рис. 1.3. Схема для построения изотермических сечений T-X-Y-проекции P-T-X-Y- проекции тройной системы Zn-Se-Fe в диапазоне температур от 450-1850 К.

Таблица 1.1 – Расчетные неинвариантные (А-Д) и моновариантные (1-38) равновесия в системе Zn-Se-Fe в диапазоне температур 450 -1850 К

№	Тип равновесия	Температуры существования равновесий, К
Неинвариантные равновесия		
А	$S_{\text{S-ZnSe}}-L_1-L_7-S_{\delta\text{-FeSe}}-V$	1170
Б	$S_{\delta\text{-Fe}_3\text{Zn}_{10}}-S_{\alpha\text{-Fe}}-S_{\gamma\text{-Fe}}-L_1-V$	1053
В	$S_{\alpha\text{-Fe}}-S_{\gamma\text{-Fe}}-S_{\delta\text{-FeSe}}-L_1-V$	1045
Г	$S_{\text{S-ZnSe}}-L_1-S_{\alpha\text{-Fe}}-S_{\delta\text{-FeSe}}-V$	985
Д	$S_{\text{S-ZnSe}}-S_{\gamma\text{-FeSe}}-S_{\delta\text{-FeSe}}-L_6-V$	900

№	Тип равновесия	Температуры существования равновесий, К
Е	$S_{s-ZnSe}-S_{\alpha-Fe}-S_{\delta'-Fe_3Zn_{10}}-L_1-V$	820
Ж	$S_{FeZn_{10}}-S_{\delta'-Fe_3Zn_{10}}-S_{\delta-Fe_3Zn_{10}}-L_1-V$	814
З	$S_{s-ZnSe}-S_{\gamma-FeSe}-L_6-S_{FeSe_2}-V$	804
И	$S_{s-ZnSe}-S_{\delta'-Fe_3Zn_{10}}-S_{\delta-Fe_3Zn_{10}}-L_1-V$	725
К	$S_{s-ZnSe}-S_{\alpha-Fe}-S_{\delta-FeSe}-S_{\beta-Fe_7Se_8}-V$	720
Л	$S_{\delta-FeSe}-S_{\gamma-FeSe}-S_{\beta-Fe_7Se_8}-V$	623
Моновариантные равновесия		
1	$S_{\delta-Fe}-L_1-L_2-V$	1793-1720
2	$S_{w-ZnSe}-S_{s-ZnSe}-L-V$	1698-1672
3	$S_{\delta-Fe}-S_{\gamma-Fe}-L_1-V$	1673-1670
4	$S_{s-ZnSe}-L_1-L_4-V$	1633-1450
5	$S_{\delta'-FeSe}-S_{\delta-FeSe}-L_1-V$	1233-1121
6	$S_{\delta-FeSe}-S_{\gamma-Fe}-L_1-V$	1215-1045
7	$S_{s-ZnSe}-S_{\delta-FeSe}-L_7-V$	1170-900
8	$S_{s-ZnSe}-S_{\delta-FeSe}-L_1-V$	1170-985
9	$S_{\delta-FeSe}-L_6-L_7-V$	1063-1025
10	$S_{\alpha-Fe}-S_{\gamma-Fe}-L_1-V$	1055-1045
11	$S_{\alpha-Fe}-S_{\delta'-Fe_3Zn_{10}}-L_1-V$	1053-820
12	$S_{\alpha-Fe}-S_{\delta-FeSe}-L_1-V$	1045-985
13	$S_{s-ZnSe}-S_{\alpha-Fe}-L_1-V$	985-820
14	$S_{\delta-FeSe}-S_{s-ZnSe}-S_{\alpha-Fe}-V$	985-820
15	$S_{\delta-FeSe}-S_{\gamma-FeSe}-L_6-V$	1001-900
16	$S_{\delta-FeSe}-S_{s-ZnSe}-S_{\gamma-FeSe}-V$	900-623
17	$S_{s-ZnSe}-S_{\gamma-FeSe}-L_6-V$	900-804
18	$S_{\delta-Fe_3Zn_{10}}-S_{FeZn_{10}}-L_1-V$	940-814
19	$S_{FeSe_2}-S_{\gamma-FeSe}-L_6-V$	858-804
20	$S_{\delta-Fe_3Zn_{10}}-S_{FeZn_{10}}-S_{\delta'-Fe_3Zn_{10}}-V$	823-814
21	$S_{s-ZnSe}-S_{\delta'-Fe_3Zn_{10}}-L_1-V$	820-725
22	$S_{s-ZnSe}-S_{\alpha-Fe}-S_{\delta'-Fe_3Zn_{10}}-V$	820-725
23	$S_{FeZn_{10}}-S_{\delta'-Fe_3Zn_{10}}-L_1-V$	814-715
24	$S_{\delta-Fe_3Zn_{10}}-S_{\delta'-Fe_3Zn_{10}}-L_1-V$	814-725
25	$S_{FeZn_{13}}-S_{FeZn_{10}}-L_1-V$	804-470
26	$S_{s-ZnSe}-S_{\gamma-FeSe}-S_{FeSe_2}-V$	804-450
27	$S_{s-ZnSe}-S_{FeSe_2}-L_6-V$	804-494
28	$S_{\delta-FeSe}-S_{\alpha-Fe}-S_{\beta-Fe_7Se_8}-V$	730-720
29	$S_{s-ZnSe}-S_{\delta-Fe_3Zn_{10}}-S_{\delta'-Fe_3Zn_{10}}-V$	725-450
30	$S_{s-ZnSe}-S_{\delta'-Fe_3Zn_{10}}-L_1-V$	725-715
31	$S_{s-ZnSe}-S_{\delta-FeSe}-S_{\beta-Fe_7Se_8}-V$	720-623
32	$S_{s-ZnSe}-S_{\alpha-Fe}-S_{\beta-Fe_7Se_8}-V$	720-450

№	Тип равновесия	Температуры существования равновесий, К
33	$S_{s-ZnSe}-S_{FeZn10}-L_1-V$	715-692
34	$S_{s-ZnSe}-S_{\delta-Fe_3Zn10}-S_{FeZn10}-V$	715-450
35	$S_{s-ZnSe}-S_{FeZn13}-S_{Zn}-V$	692-450
36	$S_{s-ZnSe}-S_{FeZn13}-S_{FeZn10}-V$	692-450
37	$S_{s-ZnSe}-S_{\gamma-FeSe}-S_{\beta-Fe_7Se_8}-V$	623-450
38	$S_{s-ZnSe}-S_{FeSe_2}-S_{Se}-V$	494-450

Экспериментальное подтверждение правильности построенных изотермических сечений T-X-Y проекций при температурах 730 К, 814 К и 1073 К осуществлялось путем «замораживания» высокотемпературных равновесий с последующим анализом гетерофазных смесей методом РФА. В таблице 1.2 приведены соответствующие валовые составы исходных гетерофазных смесей и фаз, полученных в результате высокотемпературного отжига, закалки и последующего фазового анализа методом порошковой рентгеновской дифракции.

При температуре 730 К со стороны избытка цинка (I), помимо фаз, существующих в равновесии была зафиксирована кристаллическая структура $\gamma_1-Fe_{11}Zn_{40}$. Известно [16], что $\gamma_1-Fe_{11}Zn_{40}$ имеет общее структурное родство с фазой $\delta-Fe_3Zn_{10}$, но ее существование простирается в области с большим содержанием цинка, поэтому их нередко обнаруживают в смеси. Этим можно объяснить наличие $\gamma_1-Fe_{11}Zn_{40}$ в образце (I). Так же при рассмотрении изотермического сечения при температуре 1073 К в области моновариантного равновесия $S_{ZnSe}-S_{FeSe}-L_{Se}-V$ были получены следующие фазы: ZnSe, $\delta-FeSe$, Fe_3Se_4 .

Таблица 1.2 – Результаты РФА образцов, синтезированных и закаленных от температур 730 К, 814 К, 1073 К.

№	T, К	Валовый состав, мол. доли			Фаза	Пространственная группа
		Zn	Se	Fe		
I	730	0,77	0,08	0,15	$Fe_{11}Zn_{40}$	$F4\bar{3}m$
					ZnSe	$F4\bar{3}m$
					Fe_3Zn_{10}	$I4\bar{3}m$

№	Т, К	Валовый состав, мол. доли			Фаза	Пространственная группа
		Zn	Se	Fe		
					Zn	$P63/mmc$
II	730	0,15	0,52	0,33	FeSe ₂	$Pnnm$
					γ -Fe ₇ Se ₈	$P3121$
					ZnSe	$F4\bar{3}m$
III	814	0,66	0,17	0,17	Fe ₃ Zn ₁₀	$I4\bar{3}m$
					ZnSe	$F4\bar{3}m$
					Fe	$Im\bar{3}m$
IV	814	0,10	0,55	0,35	FeSe ₂	$Pnnm$
					Fe ₇ Se ₈	$P3121$
					Se (аморфный)	-
V	1073	0,25	0,50	0,25	δ -FeSe	$P6/mmc$
					ZnSe	$F4\bar{3}m$
					Fe ₃ Se ₄	$P112/n$
VI	1073	0,35	0,30	0,25	δ -FeSe	$P6/mmc$
					ZnSe	$F4\bar{3}m$

Наличие структуры Fe₃Se₄ объясняется тем, что в бинарной системе Fe-Se при увеличении содержания селена до 3,7 мол. % приводит к сильному искажению гексагональной ячейки фазы FeSe_{1+x} и превращению ее в моноклинную фазу Fe₃Se₄ [17, 18]. Возможно, при попытке провести «закалку» высокотемпературного равновесия со стороны избытка селена, часть δ -FeSe претерпела структурные изменения с образованием структуры Fe₃Se₄, чего не наблюдается в моновариантном равновесии со стороны избытка цинка S_{ZnSe}-S _{δ -FeSe}-L_{Zn}-V.

Полученные рентгеновские дифрактограммы выбранных точек на изотермических сечениях исследуемых областей в тройной системе Zn-Se-Fe при температурах 730 К, 814 К, 1073 К подтверждают наличие фаз, участвующих в данных равновесиях и корректность построенных сечений.

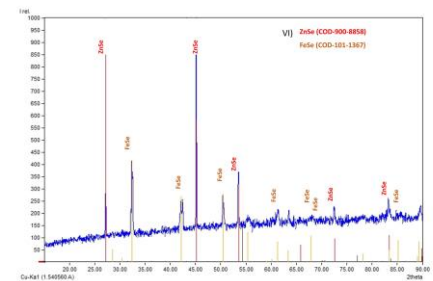
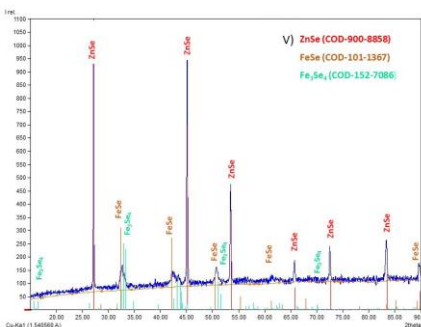
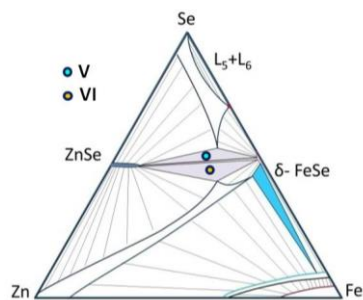
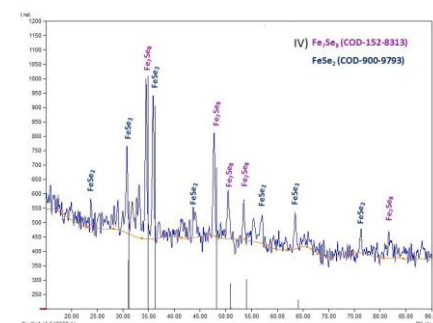
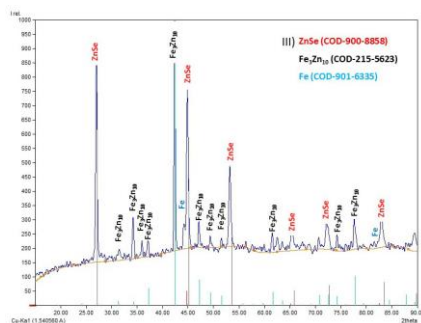
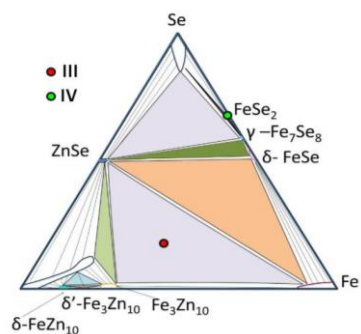
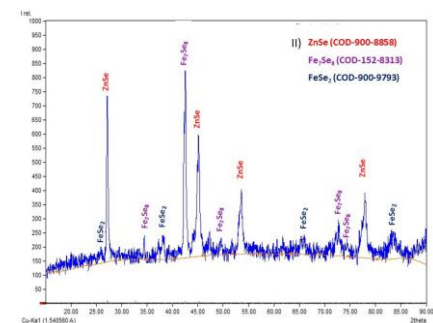
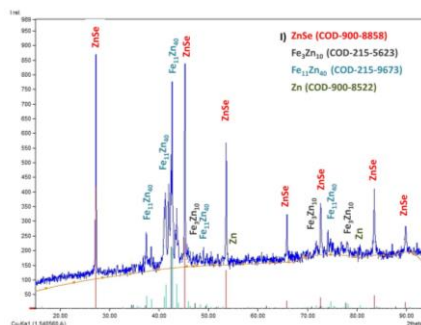
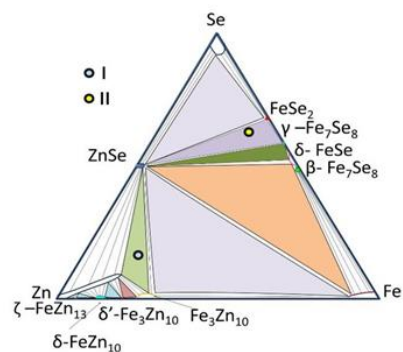


Рис. 1.4. Схемы изотермических сечений Т-Х-У проекций Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe при 730 К (верхний ряд), 814 К (средний ряд), 1073 К (нижний ряд), и дифрактограммы гетерофазных смесей, составы которых указаны точками на соответствующих сечениях.

1.2.2 Тройная система Zn-Se-Cr

По аналогии с тройной системой Zn-Se-Fe были проведены исследования тройной системы Zn-Se-Cr в интервале температур 2000-635 К (ПРИЛОЖЕНИЕ В). Анализ 38 теоретических изотермических сечений Т-Х-У проекции системы Zn-Se-Fe позволил предположить наличие 32 моновариантных и 10 невариантных равновесий в температурном диапазоне от 450-1850 К (Таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Расчетные невариантные (А-К) и моновариантные (1-32) равновесия в системе Zn-Se-Cr в диапазоне температур 635 -2000 К.

№	Тип равновесия	Температуры существования равновесий, К
Невариантные равновесия		
А	$S\beta\text{-ZnSe-SCr}_{1-x}\text{Se-L-V}$	1300
Б	$S\beta\text{-ZnSe-S}\beta\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-SCr}_{1-x}\text{Se-L}_3\text{-V}$	1200
В	$S\beta\text{-ZnSe-SCr}_{0,68}\text{Se-S}\beta\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-V}$	1078
Г	$S\beta\text{-ZnSe-S}\beta\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-SCr}_{0,68}\text{Se-S}\beta\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-V}$	1070
Д	$S\alpha\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-SCr}_{0,68}\text{Se-S}\beta\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-SCr}_{1-x}\text{Se-V}$	1010
Е	$S\beta\text{-ZnSe-S}\beta\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-S}\alpha\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-SCr}_{1-x}\text{Se-V}$	1000
Ж	$S\beta\text{-ZnSe-S}\alpha\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-S}\beta\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-L}_3\text{-V}$	958
З	$S\alpha\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-SCr}_3\text{Se}_4\text{-SCr}_7\text{Se}_8\text{-SCr}_{1-x}\text{Se-V}$	900
И	$S\beta\text{-ZnSe-SCr}_{1-x}\text{Se-S}\theta\text{-ZnCr-L}_4\text{-V}$	734
К	$S\beta\text{-ZnSe-SCr}_{1-x}\text{Se-SCr}_7\text{Se}_8\text{-S}\alpha\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-V}$	710
Моновариантные равновесия		
1	$\text{SCr-SCr}_{1-x}\text{Se-L-V}$	1700–450
2	$S\beta\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-SCr}_{1-x}\text{Se-L-V}$	1550–1200
3	$S\alpha\text{-ZnSe-S}\beta\text{-ZnSe-L-V}$	1450–1418
4	$S\beta\text{-ZnSe-SCr}_{1-x}\text{Se-L}_4\text{-V}$	1300–1200
5	$S\beta\text{-ZnSe-SCr}_{1-x}\text{Se-L}_3\text{-V}$	1300–734
6	$S\beta\text{-ZnSe-S}\beta\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-L}_3\text{-V}$	1200–958
7	$S\beta\text{-ZnSe-S}\beta\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-SCr}_{1-x}\text{Se-L}_3\text{-V}$	1200–1078
8	$S\beta\text{-ZnSe-SCr}_{0,68}\text{Se-SCr}_{1-x}\text{Se-V}$	1078–1070
9	$S\beta\text{-ZnSe-SCr}_{0,68}\text{Se-S}\beta\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-V}$	1078–1070
10	$S\beta\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-SCr}_{0,68}\text{Se-SCr}_{1-x}\text{Se-V}$	1070–1010
11	$S\beta\text{-ZnSe-S}\beta\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-SCr}_{1-x}\text{Se-V}$	1070–1000
12	$S\beta\text{-ZnSe-S}\beta\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-SCr}_{1-x}\text{Se-V}$	1060–820
13	$\text{SCr}_3\text{Se}_4\text{-SCr}_{1-x}\text{Se-SCr}_{0,68}\text{Se-V}$	1060–635
14	$S\alpha\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-S}\beta\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-SCr}_{1-x}\text{Se-V}$	1010–958

№	Тип равновесия	Температуры существования равновесий, К
15	$S_{\alpha}\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-SCr}_{0,68}\text{Se-SCr}_{1-x}\text{Se-V}$	1010–1000
16	$S_{\beta}\text{-ZnSe-S}_{\beta}\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-S}_{\alpha}\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-V}$	1000–958
17	$S_{\beta}\text{-ZnSe-S}_{\alpha}\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-SCr}_{1-x}\text{Se-V}$	1000–710
18	$S_{\beta}\text{-ZnSe-S}_{\alpha}\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-L}_3\text{-V}$	958–630
19	$S_{\alpha}\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-SCr}_3\text{Se}_4\text{-SCr}_7\text{Se}_8\text{-V}$	900–737
20	$S_{\alpha}\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-SCr}_7\text{Se}_8\text{-SCr}_{1-x}\text{Se-V}$	900–720
21	$S_{\alpha}\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-SCr}_{0,68}\text{Se-SCr}_3\text{Se}_4\text{-V}$	800–804
22	$S_{\theta}\text{-ZnCr-SCr}_{1-x}\text{Se-L}_4\text{-V}$	737–635
23	$\text{SCr-SCr}_{1-x}\text{Se-S}_{\theta}\text{-ZnCr-V}$	734–635
24	$S_{\beta}\text{-ZnSe-S}_{\theta}\text{-ZnCr-L}_4\text{-V}$	733–725
25	$S_{\beta}\text{-ZnSe-S}_{\theta}\text{-ZnCr-SCr}_{1-x}\text{Se-V}$	733–635
26	$S_{\alpha}\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-SCr}_3\text{Se}_4\text{-SCr}_7\text{Se}_8\text{-V}$	900–450
27	$S_{\alpha}\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-SCr}_7\text{Se}_8\text{-SCr}_{1-x}\text{Se-V}$	900–635
28	$S_{\beta}\text{-ZnSe-S}_{\alpha}\text{-Cr}_2\text{Se}_3\text{-SCr}_7\text{Se}_8\text{-V}$	710–450
29	$S_{\beta}\text{-ZnSe-SCr}_7\text{Se}_8\text{-SCr}_{1-x}\text{Se-V}$	710–494
30	$S_{\beta}\text{-ZnSe-S}_{\theta}\text{-ZnCr-SZn-V}$	692,5–720
31	$\text{SCr-SCr}_7\text{Se}_8\text{-S}_{\theta}\text{-ZnCr-V}$	635–450
32	$S_{\beta}\text{-ZnSe-S}_{\theta}\text{-ZnCr-SCr}_7\text{Se}_8\text{-V}$	635–450

С целью проведения исследований по определению области гомогенности фазы ZnSe:Cr:Fe в качестве физико-химической основы для выбора условий синтеза были отобраны 3 температуры 1273 К, 1173 К и 950 К.

Установлено (Таблица 1.4), что при снижении температуры от 1273 К до 973 К растворимость Fe в нестехиометрической фазе ZnSe:Fe:Cr со стороны избытка цинка снижается от $1,85 \times 10^{-3}$ до $7,05 \times 10^{-4}$ моль Fe/ моль ZnSe:Fe:Cr . Тогда как со стороны избытка селена наблюдается чуть большее снижение с $1,9 \times 10^{-3}$ до $3,2 \times 10^{-4}$ моль Fe/ моль ZnSe:Fe:Cr .

В том же диапазоне температур растворимость Cr со стороны избытка цинка снижается незначительно от $2,16 \times 10^{-3}$ до $9,6 \times 10^{-4}$ моль Cr/ моль ZnSe:Fe:Cr . Со стороны избытка селена наблюдается почти такое же снижение с $2,26 \times 10^{-3}$ до $6,78 \times 10^{-4}$ моль Cr/ моль ZnSe:Fe:Cr .

Следует отметить, что предельная растворимость цинка при 1273 К ($6,95 \times 10^{-4}$ моль изб. Zn/ моль ZnSe:Fe:Cr) сопоставима с растворимостью селена

($1,78 \times 10^{-4}$ моль изб. Se/ моль ZnSe:Fe:Cr). Однако по мере снижения температуры растворимость цинка снижается всего лишь в 3 раза до $2,21 \times 10^{-4}$ моль изб. Zn/ моль ZnSe:Fe:Cr, тогда как растворимость селена падает значительно и достигает величины $5,84 \times 10^{-6}$ моль изб. Se/ моль ZnSe:Fe:Cr. При этом как и в случае нестехиометрической фазы ZnS:Fe (Рис. 1.5) концентрации нестехиометрических компонентов в фазе ZnSe:Fe на 1-3 порядка ниже концентраций растворенного Fe.

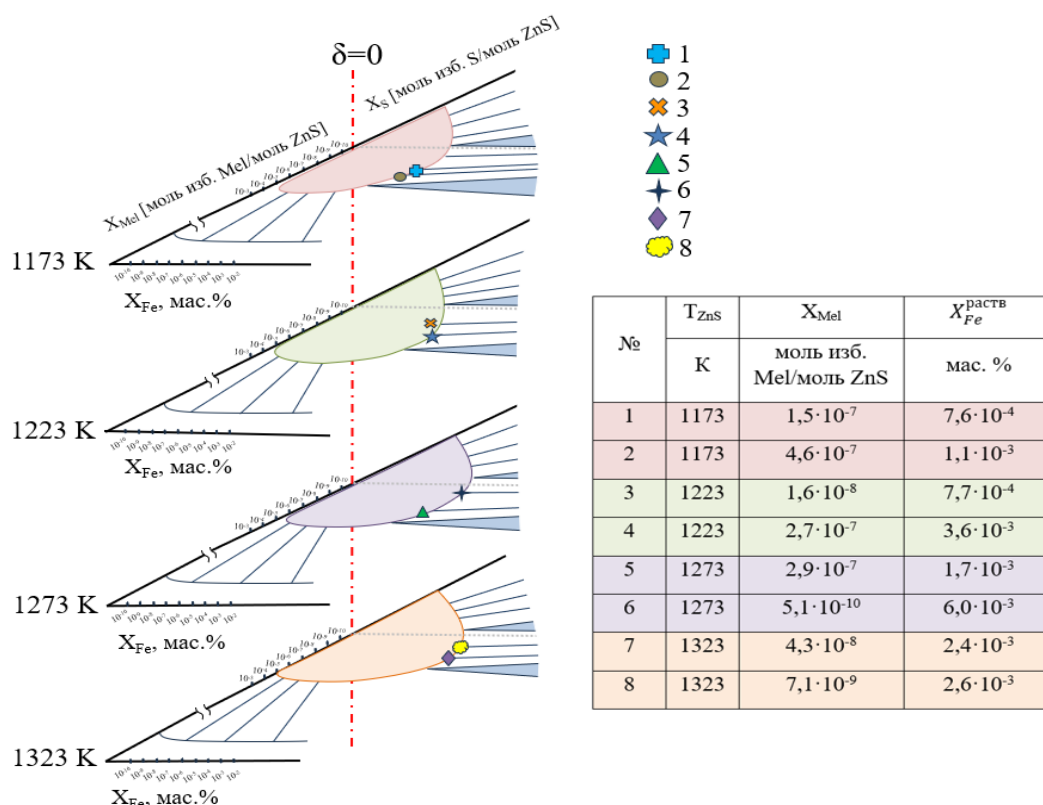


Рис. 1.5. Фрагменты P-T-X-Y системы Zn-S-Fe при температурах 1173 К, 1223 К, 1273 К и 1323 К (для наглядности с увеличенным масштабом вблизи фазы ZnS).

Таким образом при выполнении данного раздела работы были синтезированы нестехиометрические фазы ZnSe:Fe:Cr и ZnS:Fe в интервале температур 1273-960 К. Установлена общая закономерность, согласно которой концентрации нестехиометрических компонентов в фазах ZnSe:Fe:Cr и ZnS:Fe на 1-3 порядка ниже концентраций растворенных в них Fe и Cr. При этом наблюдается тенденция незначительного снижения концентрация Cr со снижением температуры, а концентрация Fe снижается чуть более резко. .

Таблица 1.4 – Результаты определения концентраций компонентов в нестехиометрической фазе ZnSe:Fe:Cr.

Условия синтеза			Результаты анализа												
T ZnSe	T CrSe+ FeSe	T Zn/Se	m ZnSe	m Fe	m Cr	m Se	m Zn	n ZnSe	n Fe	n Fe/n ZnSe	n Cr	n Cr/ n ZnSe	n Se	n Zn	dn(Zn Se)
К	К	К	г	г	г	г	моль	моль	моль	мол.доля	моль	мол.доля	моль	моль	моль изб Zn(Se)/мо ль ZnSe
1273	1268	721	1,1328	8,10E-04	8,80E-04	5,10E-05	3,99E-04	7,85E-03	1,45E-05	1,85E-03	1,69E-05	2,16E-03	6,46E-07	6,10E-06	6,95E-04
1273	1268	680	1,1211	7,80E-04	7,80E-04	4,80E-05	3,11E-04	7,77E-03	1,40E-05	1,80E-03	1,50E-05	1,93E-03	6,08E-07	4,76E-06	5,34E-04
1273	1265	622	1,2085	8,20E-04	9,10E-04	4,50E-05	2,88E-04	8,37E-03	1,47E-05	1,75E-03	1,75E-05	2,09E-03	5,70E-07	4,40E-06	4,58E-04
1173	1171	722	1,3028	5,10E-04	7,20E-04	4,90E-05	3,51E-04	9,03E-03	9,13E-06	1,01E-03	1,38E-05	1,53E-03	6,21E-07	5,37E-06	5,26E-04
1173	1170	682	1,4025	6,20E-04	7,20E-04	3,90E-05	2,88E-04	9,72E-03	1,11E-05	1,14E-03	1,38E-05	1,43E-03	4,94E-07	4,40E-06	4,02E-04
1173	1170	621	1,5001	6,40E-04	7,60E-04	3,10E-05	2,42E-04	1,04E-02	1,15E-05	1,10E-03	1,46E-05	1,41E-03	3,93E-07	3,70E-06	3,18E-04
973	970	721	2,2668	6,50E-04	7,56E-04	4,80E-05	4,91E-04	1,57E-02	1,16E-05	7,41E-04	1,45E-05	9,26E-04	6,08E-07	7,51E-06	4,39E-04
973	970	680	2,1482	5,90E-04	7,21E-04	3,90E-05	3,51E-04	1,49E-02	1,06E-05	7,10E-04	1,39E-05	9,32E-04	4,94E-07	5,37E-06	3,27E-04
973	969	622	2,6028	7,10E-04	9,02E-04	3,80E-05	2,92E-04	1,80E-02	1,27E-05	7,05E-04	1,73E-05	9,62E-04	4,81E-07	4,47E-06	2,21E-04
1273	1268	623	1,2899	9,50E-04	1,05E-03	3,25E-04	1,65E-04	8,94E-03	1,70E-05	1,90E-03	2,02E-05	2,26E-03	4,12E-06	2,52E-06	1,78E-04
1273	1267	571	1,3256	8,50E-04	1,18E-03	2,31E-04	1,43E-04	9,18E-03	1,52E-05	1,66E-03	2,27E-05	2,47E-03	2,93E-06	2,19E-06	8,04E-05
1273	1269	472	1,3899	9,30E-04	1,08E-03	1,95E-04	1,55E-04	9,63E-03	1,67E-05	1,73E-03	2,08E-05	2,16E-03	2,47E-06	2,37E-06	1,03E-05
1173	1169	622	1,4857	7,50E-04	1,04E-03	2,88E-04	1,68E-04	1,03E-02	1,34E-05	1,30E-03	2,00E-05	1,94E-03	3,65E-06	2,57E-06	1,05E-04
1173	1170	572	1,4978	6,80E-04	9,50E-04	1,98E-04	1,12E-04	1,04E-02	1,22E-05	1,17E-03	1,83E-05	1,76E-03	2,51E-06	1,71E-06	7,66E-05
1173	1168	473	1,5123	5,50E-04	8,80E-04	1,88E-04	1,28E-04	1,05E-02	9,85E-06	9,40E-04	1,69E-05	1,62E-03	2,38E-06	1,96E-06	4,04E-05
973	969	622	2,9941	4,20E-04	8,56E-04	2,08E-04	1,52E-04	2,07E-02	7,52E-06	3,63E-04	1,65E-05	7,94E-04	2,63E-06	2,32E-06	1,49E-05
973	970	570	3,1241	3,80E-04	7,54E-04	1,50E-04	1,12E-04	2,16E-02	6,80E-06	3,14E-04	1,45E-05	6,70E-04	1,90E-06	1,71E-06	8,63E-06
973	971	471	3,3254	1,55E-03	8,12E-04	1,35E-04	1,03E-04	2,30E-02	2,78E-05	3,20E-04	1,56E-05	6,78E-04	1,71E-06	1,58E-06	5,84E-06

1.3 Тройная система Bi-Ge-O³

Система Bi₂O₃-GeO₂ изучалась многими авторами, начиная с 1964 г., но все исследователи рассматривали ее как квазибинарную систему [19-23]. В результате такого рассмотрения в литературе возникло множество разночтений, так как такой подход недостаточно корректен, поскольку не позволяет полностью понять процессы фазообразования. Анализ фазовых равновесий в тройной системе Bi-Ge-O с использованием графического термодинамического метода позволил лучше понять эти процессы [13]. Данный метод был также успешно применен для халькогенидных систем⁴.

Кристаллические фазы в системе Bi₂O₃-GeO₂ обладают многими выдающимися функциональными свойствами, а именно: электрооптическими Bi₁₂GeO₂₀, сцинтилляционными Bi₄Ge₃O₁₂, сегнетоэлектрическими Bi₂GeO₅ [24-26]. Сегнетоэлектрическая кристаллическая фаза Bi₂GeO₅ имеет величину спонтанной поляризации, сравнимую с керамикой BaTiO₃ [26]. Фаза Bi₂GeO₅ считается инконгруэнтной расплавленной фазой, поэтому ее вряд ли можно синтезировать методами прямой кристаллизации, но можно синтезировать термической обработкой висмут-германиевых оксидных стекол или гидротермальной обработкой [26-30]. Эти методы для синтеза фазы Bi₂GeO₅ имеют ряд недостатков. Варьирование исходного соотношения оксидов и условий термообработки может привести к кристаллизации как отдельной фазы, так и синтезу гетерофазного продукта.

³ Stepanova I. V., Petrova O. B., Korolev G. M., Guslistov M. I., Zykova M. P., Avetisov R. I., Avetissov I. Ch. Synthesis of the Bi₂GeO₅ Ferroelectric Crystalline Phase from a Nonstoichiometric Batch // Phys. status solidi. 2022. С. 2100666. <https://doi.org/10.1002/pssa.202100666>

⁴ Gavrishchuk E., Zykova M., Mozhevitina E., Avetisov R., Ikonnikov V., Savin D., Rodin S., Firsov K., Kazantsev S., Kononov I., Avetissov I. Investigations of Nanoscale Defects in Crystalline and Powder ZnSe Doped With Fe for Laser Application // Phys. status solidi. 2018. Т. 215. № 4. С. 1700457. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700457>

1.3.1 Т-Х-У изотермические сечения в тройной системе Bi-Ge-O проекции

Набор построенных изотермических сечений тройной системы Bi-Ge-O на диаграмме Т-Х-У представлен в дополнительном разделе ([31] рис. S1 – S51). Увеличенная часть сечения при 730°C (Рис. 1.6) содержит области, в которых одновременно сосуществуют несколько фаз: $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ - Bi_2GeO_5 - $\text{L}(\text{BiGe})$, Bi_2GeO_5 - GeO_2 - $\text{L}(\text{BiGe})$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ - $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ - Bi_2GeO_5 , $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ - Bi_2GeO_5 - GeO_2 и так далее. Основной особенностью построения сечений тройной системы Bi-Ge-O является смещение области существования метастабильной фазы Bi_2GeO_5 в сторону избытка висмута относительно квазибинарного сечения Bi_2O_3 - GeO_2 (красная штриховая линия на Рис. 1.6). Такое взаимное расположение фаз коррелирует с невозможностью твердофазного синтеза фазы Bi_2GeO_5 из стехиометрического соотношения Bi_2O_3 : GeO_2 . Изменение соотношения оксидов по квазибинарному сечению Bi_2O_3 - GeO_2 (Bi_2O_3 -дефицитный состав) также не приводило к образованию фазы Bi_2GeO_5 методом твердофазного синтеза [30].

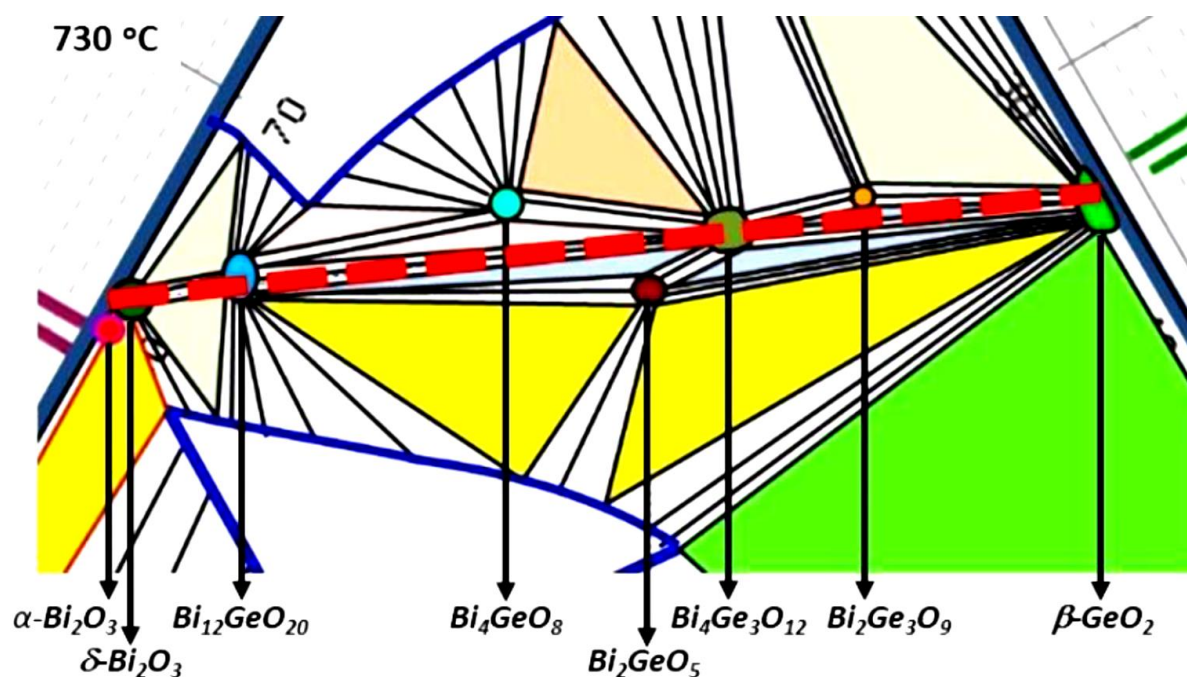


Рис. 1.6. Фрагмент изотермического сечения Т-Х-У проекции тройной системы Bi-Ge-O с увеличенными в масштабе областями гомогенности фаз химических соединений.

1.3.2 Экспериментальная проверка теоретических построений изотермических Т-Х-У сечений в тройной системе Bi-Ge-O

Фазообразование в системе Bi-Ge-O исследовано тремя экспериментальными методами. Первый – традиционное спекание смеси исходных компонентов (Bi_2O_3 , GeO_2 , Bi) общей формулой $50[(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-2x\text{Bi}]-50\text{GeO}_2$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,2$; соотношение 50–50) и $40[(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-2x\text{Bi}]-60\text{GeO}_2$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,2$; соотношение 40-60) при 730, 770 или 797°C в течение 24 ч. Температуры были выбраны в соответствии с построенными поперечными сечениями тройной системы Bi-Ge-O на диаграмме Т-Х-У ([31] рис. S26, S28 и S30). Поскольку элементарный висмут плавился при температуре 271°C, то синтез был гетерофазным. Исходные компоненты помещались в корундовые тигли таким образом, чтобы порошкообразный Bi находился внутри порошков оксидов. Это позволило избежать преждевременного окисления жидкой фазы висмута на воздухе в процессе синтеза. Кроме того, такое расположение компонентов предохраняло внутренние части тиглей от взаимодействия с расплавом висмута. Для более полного спекания производилось промежуточное перемешивание и измельчение продуктов спекания. Частичные композиции были обозначены как «отношение-температура-х», например, 40-60-797-0,2 означает спекание $40[0,8\text{Bi}_2\text{O}_3-0,2\text{Bi}]-60\text{GeO}_2$ при 797°C. Для упрощения формул нестехиометрических составов $2x\text{Bi}$ записывали как $x\text{Bi}_2$.

Вторым методом была термическая обработка стекол. Стекла с составами стекол, аналогичными первому способу, получали расплавлением исходной смеси компонентов на воздухе при 1100°C в течение 0,5 ч и закалкой расплава. Термообработку стекол проводили при 527, 557 или 600°C в течение 6 часов. Температуры термообработки были выбраны в соответствии с реконструированными сечениями трехкомпонентной системы Bi-Ge-O на диаграмме Т-Х-У ([31] рис. S36, S42 и S44) и литературными данными о кристаллизации стекла в квазибинарной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ [23]. Образовавшиеся кристаллические фазы идентифицировали методом РФА.

Таблица 1.5 – Рентгенофазовый анализ фазового состава образцов, синтезированных охлаждением расплава от 1020 °С и 1100 °С в системе Bi-Ge-O.

Состав исходной шихты $50[(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-2x\text{Bi}]-50\text{GeO}_2$	Фазы в закаленных образцах [мас. %]	
x	Температура синтеза	
	1100°C	1020°C
0	Bi_2GeO_5 (87,5) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (12,5)	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (66,1) Bi_2GeO_5 (32,3) $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (1,5)
0,05	Bi_2GeO_5 (90,3) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (9,7)	Bi_2GeO_5 (82,2) $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (10,9) $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (7,0)
0,1	Bi_2GeO_5 (100)	Bi_2GeO_5 (73,4) $\beta\text{-GeO}_2$ (18,9) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (7,7)
0,2	Bi_2GeO_5 (100)	Bi_2GeO_5 (76,0) $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (15,1) $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (8,9)
0,3		$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (55,1) Bi_2GeO_5 (44,9)
0,4		Bi_2GeO_5 (100)

По данным рентгенофазового анализа (РФА) (Рис. 1.7) во всех образцах, полученных гетерофазным синтезом, сформировались фазы $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, несмотря на то, что все использованные мольные соотношения $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:GeO}_2$ (40:60 и 50:50) были далеки от состава $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (85,7:14,3).

Этот результат вполне понятен, если принять во внимание фазовые равновесия на Рис. 1.6, а именно существование бивариантного равновесия $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} - \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Следует отметить, что увеличение нестехиометрии (избыток висмута над стехиометрией) способствует образованию фазы $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Особенно хорошо это видно на образце 40-60-0,2-797, в котором удалось получить индивидуальную фазу $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (Рис. 1.7д). Это может свидетельствовать, во-первых, о том, что область бивариантного равновесия $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} - \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ при температуре 797 °С простирается довольно далеко в сторону избытка висмута. Во-вторых, область существования индивидуальной фазы $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ при этой температуре также расширяется в сторону избытка висмута.

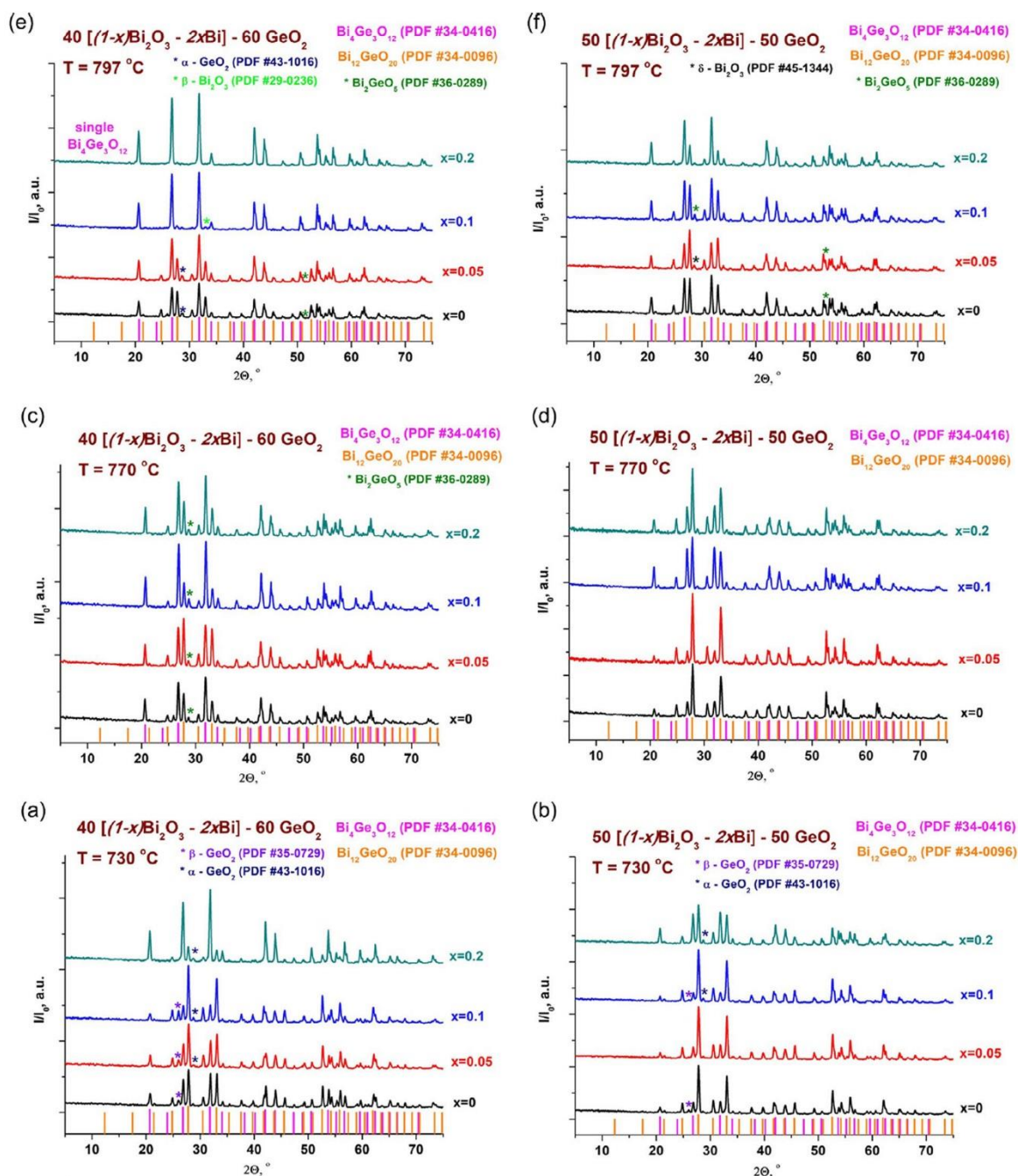


Рис. 1.7. Рентгеновские дифрактограммы порошков, синтезированных из гетерофазной нестехиометрической шихты.

Наличие протяженной области гомогенности фазы $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ практически выгодно с точки зрения фазового синтеза. Все известные в настоящее время методы синтеза фазы $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ требуют либо высоких температур, либо использования специальных условий и реагентов, например, гидротермальный синтез [32]. Использование нестехиометрической шихты позволяет значительно упростить синтез этой фазы. В этой ситуации важно только

знать, какую нестехиометрию шихты следует задать.

Рентгенограммы термообработанных при различных температурах в течение 6 часов стекол представлены на Рис. 1.8. Результаты структурного анализа закристаллизованных образцов состава 50-50 показывают, что независимо от количества примеси висмута в них почти всегда преимущественно образуется метастабильная фаза Bi_2GeO_5 , что соответствует литературным данным по кристаллизации стекол [27, 34]. Состав нестехиометрических смесей для синтеза стекол близок по составу к соединению Bi_2GeO_5 .

В 40-60 закристаллизованных образцах кристаллизация протекала значительно сложнее, поэтому пики на дифрактограммах выражены значительно слабее. Это можно объяснить тем, что в образцах данного состава присутствует значительно больше стеклообразователя (GeO_2). Следует отметить, что в большинстве образцов серии 40-60 помимо метастабильной фазы Bi_2GeO_5 обнаружена стабильная фаза $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Эта фаза образовалась из шихты исходного состава, близкого к стехиометрическому $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Однако в половине образцов, закристаллизованных при температуре 527°C , помимо метастабильной фазы Bi_2GeO_5 образуется фаза $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (с $x = 0,05$ и $0,1$). На сечениях тройной диаграммы Bi-Ge-O при температурах 527 , 557 и 600°C ([31] рис. S36, S42 и S44) присутствуют области бивариантного равновесия как для $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} - \text{Bi}_2\text{GeO}_5$, так и для $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12} - \text{Bi}_2\text{GeO}_5$; поэтому образование смеси этих фаз при кристаллизации вполне объяснимо. Помимо висмутгерманатных фаз, во всех кристаллизованных стеклах 40-60 и 50-50 образуются следы фаз оксида висмута и/или оксида германия (на рентгенограммах не отмечены). Таким образом, кристаллизация стекол при выбранных условиях приводит к разнообразию продуктов кристаллизации и малоприспособна для получения отдельных висмутгерманатных фаз.

По результатам синтеза первыми двумя методами мы решили ориентироваться на соотношение 50-50. Так, охлаждение расплава от 1100°C привело к кристаллизации целевой фазы Bi_2GeO_5 (Таблица 1.5), а в случае увеличения избытка Bi до $x = 0,1$ удалось синтезировать Bi_2GeO_5 в виде отдельной фазы.

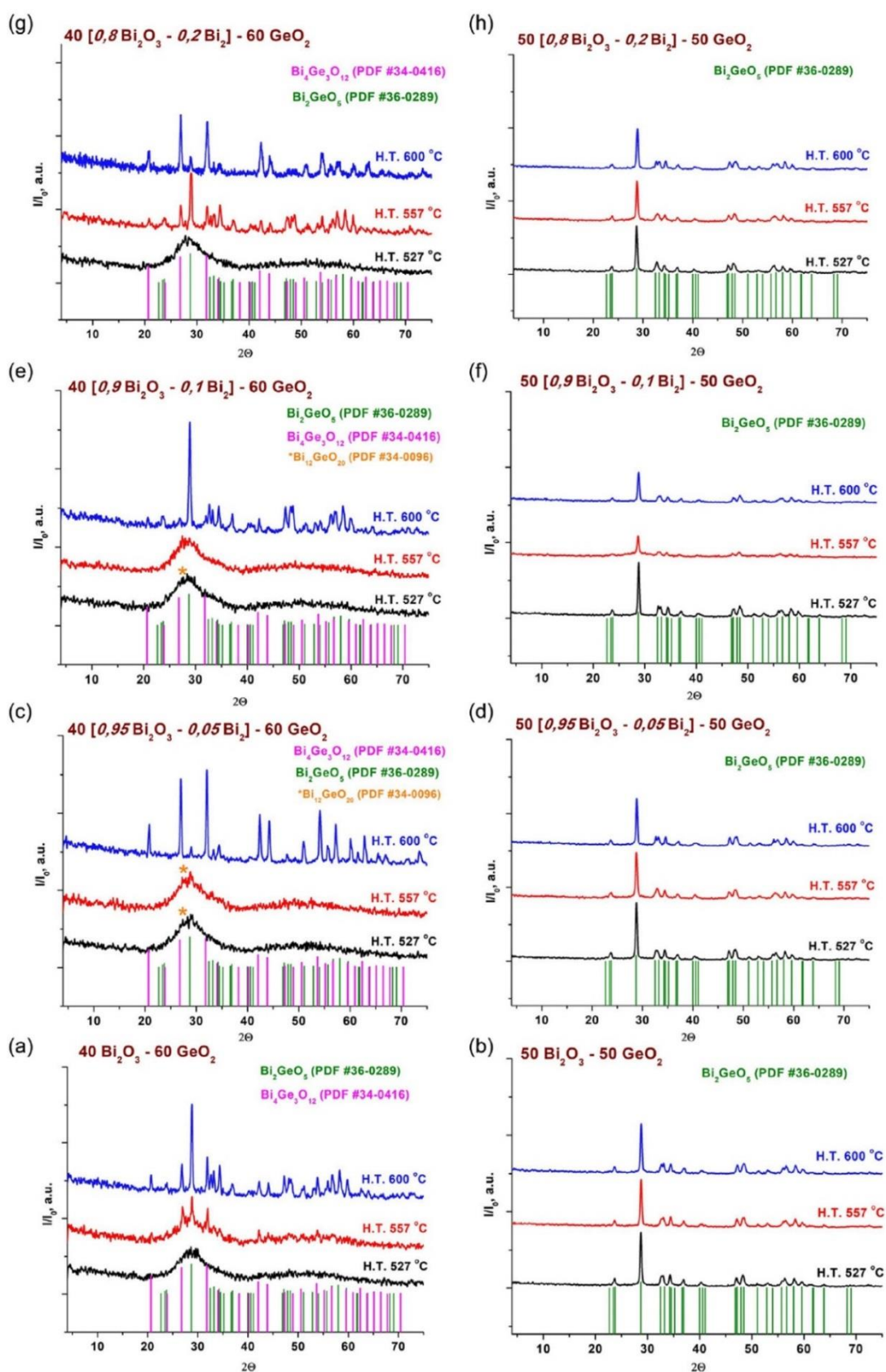


Рис. 1.8. Рентгеновские дифрактограммы термообработанных стекол.

В случае охлаждения расплава от 1020°C фаза Bi_2GeO_5 образуется сов-

местно с другими кристаллическими фазами до Bi-избытка $x = 0,2$. Увеличение Bi-избытка до $x = 0,4$ позволяет получить фазу Bi_2GeO_5 в виде одной фазы. Рентгенограммы для соответствующих образцов представлены в [31] рис. S52 и S53. Таким образом, сдвиг состава исходной смеси в сторону избытка висмута способствует синтезу монофаз Bi_2GeO_5 при более низкой температуре расплава. В отличие от гидротермального синтеза в нашем случае частичная замена оксида висмута на элементарный висмут не вносит дополнительных загрязнений в тройную систему Bi-Ge-O.

1.4 Тройные системы Pb-Eu-F и Pb-Er-F⁵

Фторидные соединения и твердые растворы в системах $\text{MF}_2\text{-REF}_3$ (RE = редкоземельный элемент) представляют интерес для исследований в качестве фотонных материалов, люминофоров, в том числе антистоксовой люминесценции. Эти материалы могут быть использованы не только в виде монокристаллов [34], но и стеклокерамики [35], а также прозрачной керамики [36-40]. Для изготовления прозрачной лазерной и сцинтилляционной нанокерамики необходимо иметь препарат порошка с хорошими люминесцентными свойствами. Последние могут быть получены как твердофазным синтезом с дальнейшим измельчением, так и соосаждением из водных растворов. Метод соосаждения стал очень популярен за последние 10 лет благодаря высокой энергетической эффективности [40-45] и возможности точно регулировать морфологию и размеры кристаллитов [45, 46].

В системах Pb-Eu-F и Pb-Er-F имеется широкая область кристаллизации кубической фазы типа флюорита $Fm\bar{3}m$ (более 20 мол% при 650–700 °C) [47,48,49], но фазовые диаграммы при низких температурах (ниже 650°C) изучены недостаточно. В литературе представлены исследования практически важных люминесцентных квазибинарных систем $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$.

⁵ Petrova O. B., Mayakova M.N., Smirnov V.A., Runina K.I., Avetisov R.I., Avetisov I.C. Luminescent properties of solid solutions in the $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$ and $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$ systems // J. Lumin. 2021. T. 238. C. 118262. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118262>

Фторид свинца имеет очень низкую энергию фононов кристаллической решетки (250 см^{-1}) [50], что препятствует многофононной релаксации возбужденных состояний и делает PbF_2 незаменимым компонентом многих лазерных материалов. Ион Eu^{3+} используется в красных люминофорах ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [51], $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ [52]). Он имеет узкие, хорошо разрешенные спектральные линии. Энергетическая диаграмма иона Eu^{3+} позволяет ему быть хорошим эталоном для анализа структуры любого окружения любых РЗ ионов люминесцентными методами. Ион Er^{3+} проявляет эффективную люминесценцию в видимой (синий, зеленый, красный) и ИК (телекоммуникационный диапазон $1,5\text{ мкм}$) областях спектра, а окружение оптического центра и концентрация ионов Er^{3+} влияют на соотношение полос люминесценции. Разнообразие путей переноса энергии в ионе Er^{3+} приводит к возможности антистоксовой люминесценции по механизму поглощения из возбужденного состояния и ап-конверсии. Эффективность ап-конверсионной люминесценции зависит от симметрии окружения ионов Er^{3+} (понижение симметрии удаляет запрещенные переходы и способствует увеличению интенсивности) и энергии фононов (чем меньше, тем лучше). Энергия фононов оказывает более существенное влияние, чем симметрия окружения [53].

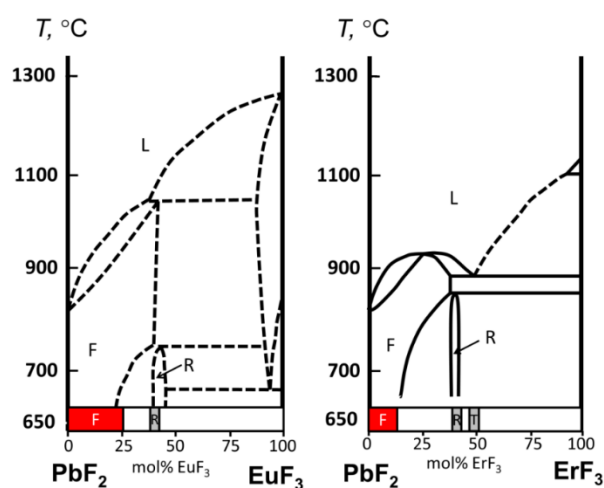
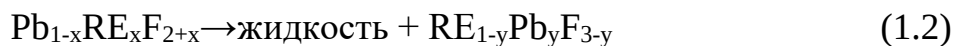


Рис. 1.9. Т-Х-диаграммы квазибинарных систем $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$ [48] с однофазными областями: F – кубическая фаза, R – ромбическая фаза, T – тетрагональная фаза, L – жидкость. При 650 °C цветными горизонтальными полосами показаны однофазные области [49].

Высокая энергия фононов приводит как к многофононной релаксации между близко расположенными энергетическими уровнями, так и к снижению эффективности процесса ап-конверсии. В матрицах с низкой энергией фононов вероятность безызлучательных переходов мала по сравнению с вероятностью излучательных переходов в основное состояние. Это позволяет достичь высокого квантового выхода люминесценции. Наиболее распространенные Er^{3+} -люминофоры: гексагональный NaYF_4 и кубический SrF_2 имеют энергию фононов 360 см^{-1} [54] и 366 см^{-1} [55], соответственно. Использование PbF_2 с энергией 250 см^{-1} позволяет увеличить выход люминесценции. Фазовые диаграммы квазибинарных систем $\text{PbF}_2\text{-REF}_3$ в области высоких температур подробно описаны в работах [48, 49, 56] (Рис. 1.9). Нестехиометрические фторидные фазы $\text{Pb}_{1-x}\text{RE}_x\text{F}_{2+x}$ образуются в системах со всеми редкоземельными металлами. Они имеют кубическую структуру ($Fm\bar{3}m$) и представляют собой твердые растворы на основе высокотемпературной кубической фазы $\beta\text{-PbF}_2$ (F-фаза на Рис. 1.9), в отличие от низкотемпературной орторомбической ($Pnma$) $\alpha\text{-PbF}_2$, в которой область твердого раствора крайне незначительна ниже 360°C . Параметр решетки кубических твердых растворов подчиняется линейному уравнению (закону Вегарда):

$$a = 5,940 + k_{\text{RE}} \cdot x, \quad (1.1)$$

здесь $5,940 \text{ \AA}$ – параметр решетки $\beta\text{-PbF}_2$, x – мол.% РЗМ, k_{RE} – коэффициент. Для k_{RE} были определены следующие значения: $k_{\text{Er}} = -0,004265$ [48, 56], $k_{\text{Eu}} = -0,00237$ [49, 56]. В случае систем REF_3 ($\text{RE} = \text{La}, \dots, \text{Gd}$) фазы $\text{Pb}_{1-x}\text{RE}_x\text{F}_{2+x}$ (F) плавятся с разложением по перитектической реакции [45]:



В случае систем REF_3 ($\text{RE} = \text{Tb}, \dots, \text{Lu}$) происходит плавление флюоритовой фазы (F) по эвтектической реакции. Фазы $\text{Pb}_4\text{RE}_3\text{F}_{17}$ с тригональной деформацией во фторидной решетке (R) имеют области гомогенности 1–2 мол% [56].

Твердые растворы тисонитовой структуры $\text{RE}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ образуются в системах с $\text{RE} = \text{La–Ho}, \text{Y}$ [56]. Тетрагональные фазы (Т) состава $\text{Pb}_{0,55}\text{Er}_{0,45}\text{F}_{2,45}$

– $\text{Pb}_{0,50}\text{Er}_{0,50}\text{F}_{2,5}$ были обнаружены для системы $\text{PbF}_2\text{--ErF}_3$ в работе [36, 49]. Подобную тетрагональную фазу PbYF_5 авторы [48, 56] обнаружили только для системы $\text{PbF}_2\text{--YF}_3$ при изучении всего спектра РЗМ (Y, La, ..., Lu). В области низких температур контролируемое фазообразование представляет собой существенную проблему из-за отсутствия надежных данных о фазовой диаграмме. Применить высокотемпературные данные к низкотемпературным невозможно из-за фазового перехода $\beta\text{-PbF}_2 \rightarrow \alpha\text{-PbF}_2$ при 335–360 °C с учетом нестехиометрии. Целью исследований было изучение фазообразования в системах $\text{PbF}_2\text{--EuF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{--ErF}_3$ ниже 650 °C во всем диапазоне концентраций с учетом структуры и люминесцентных свойств. Люминесценция является структурно-чувствительным свойством и сильно зависит от дефектной структуры кристалла [58]. В свою очередь, кристаллическая дефектная структура чистых соединений определяется атомными дефектами, в том числе нестехиометрическими [5]. Поэтому анализ фазообразования в системах $\text{PbF}_2\text{--EuF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{--ErF}_3$ необходимо проводить с учетом проблемы нестехиометрии.

1.4.1 Методики синтеза

1.4.1.1 Твердофазный синтез

Поликристаллические образцы были синтезированы из PbF_2 , EuF_3 и ErF_3 (99,99 мас.%, Aldrich). Масса каждого образца составила 2 г. Синтез проводили в температурном интервале 500 °C, 80 часов по ступенчатой методике, включающей нагрев, отжиг во фторирующей атмосфере и растирание спеченной смеси на каждом этапе в агатовой ступке. Синтез проводился в корундовом тигле с внутренним Pt-контейнером. Синтезируемую смесь помещали в Pt-контейнер. При этом фторирующая атмосфера формировалась за счет испарения тефлоновых пластин [47, 59] (4 г), помещенных на дно корундового тигля. Этот метод фторирования хорошо известен и успешно использовался для лазерного выращивания кристаллов на основе фторидов [60, 61,

62]. Таким образом, мы отделили синтезированную смесь от тефлоновых пластин в объеме. Количество тефлона подбиралось экспериментально таким образом, чтобы после синтеза не было обнаружено оксидной фазы (Pb_2O_3) методом РФА по наиболее интенсивному пику оксофторида свинца Pb_2O_3 при $2\Theta = 26,75$, а также следов кислорода по спектру рентгеновской флуоресценции (EDAX). Мы также не обнаружили следов углерода в синтезированных образцах.

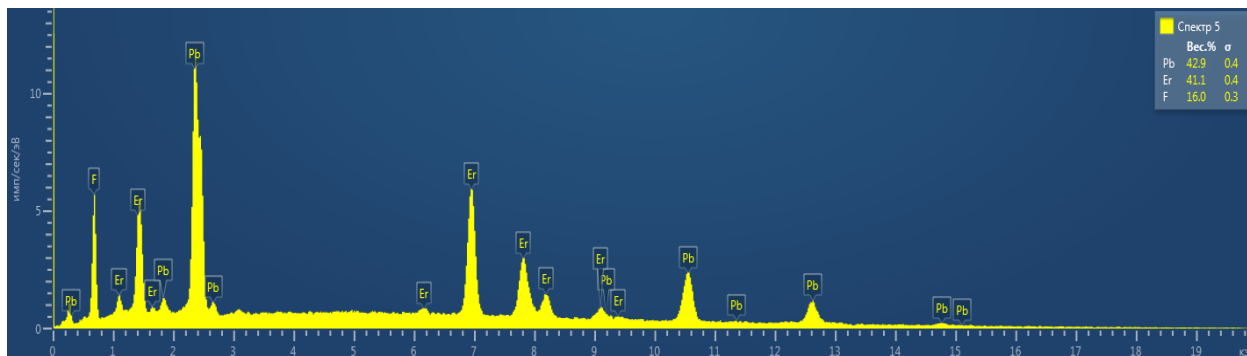


Рис. 1.10. EDAX анализ препарата $\text{Pb}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{F}_{2.07}$.

С целью контроля гетерофазной реакции пробу для рентгенофазового анализа отбирали через каждые 20 часов синтеза. Для всех образцов дифрактограммы через 40, 60 и 80 часов были идентичными. Рассчитанные параметры решетки в таблицах 1.6, 1.7 были усреднены для дубликатов совпадающих выборок.

1.4.1.2 Синтез методом соосаждения

Синтез методом соосаждения проводился по методике, описанной в работах [41–45]. Молярные отношения $\text{RE}/(\text{RE} + \text{Pb})$ ($\text{RE} = \text{Eu}$ или Er) в исходных смесях варьировали от 0 до 1. Чтобы упростить нижеследующее описание наших экспериментов и интерпретацию собранных данных, иногда использовали номинальное содержание REF_3 (мол%) вместо более формальных терминов фактического мольного отношения $\text{RE}/(\text{RE} + \text{Pb})$. В качестве исходных реагентов использовали $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (99,99 мас.%, ООО «ЛАНХИТ», Россия), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2$ (99,95 мас.%, Aldrich), $\text{Er}(\text{NO}_3)_2$ (99,95 мас.%, Aldrich), HF (47%-ный водный раствор марки «ОС.Ч.», СигмаТЕК, Россия). В процессе

синтеза использовали полипропиленовые химические сосуды: реакторы емкостью 1000 мл, делительная воронка объемом 500 мл, стаканы емкостью 500 мл. Предварительно смешанные исходные 0,08 моль/л растворы нитратов свинца и РЗЭ в бидистиллированной воде по каплям добавляли к водному раствору HF (5 об.%) при интенсивном перемешивании. Через 1 час образовывались белые кристаллы размером 10–20 нм. Они агрегировали до 100–300 нм и самопроизвольно выпадали в осадок при прекращении перемешивания. Осадок промывали бидистиллированной водой до достижения отрицательной реакции дифениламина на нитрат-ионы. Порошок сушили на воздухе при температуре 40–50°C. Некоторые образцы затем прокаливали при температуре 200°C. Все составы синтезировались не менее трех раз, представленные результаты измерений являются усредненными.

1.4.2 Определение кристаллической структуры

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS Ltd., США) (CuK α -излучение, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2Θ от 10° до 70° при шаге сканирования 0,01° и выдержка 2 с/шаг. Данные накапливались и обрабатывались с помощью программ EVA и TOPAS (версия 2.4). Для сбора и обработки данных при 30°C использовался сканирующий электронный микроскоп (VEGA-3-LMU, Tescan Inc.), оснащенный прибором энергодисперсионной спектроскопии (EDS Inca Energy X-MAX-50, Oxford Instruments Inc.) с поддержкой программного обеспечения AZTec. Состав образцов контролировали методом SEM-EDX.

1.4.2.1 Система PbF₂-EuF₃

В системе PbF₂-EuF₃ при твердофазном синтезе до 50 мол.% обнаружена одна кубическая фаза $Fm\bar{3}m$ (F). Однако анализ параметров решетки показывает, что предел растворимости соответствует $\sim 36 \pm 2$ мол.% EuF₃ (Таблица 1.6, Рис. 1.11 справа).

Увеличение содержания EuF₃ в исходной смеси до 60 мол.% приводит к

кристаллизации смеси двух фаз: кубической фазы (**F**) состава $\text{Pb}_{0,44}\text{Eu}_{0,36}\text{F}_{2,36}$ и орторомбической (*Pnma*), связанной с $\text{Eu}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ твердый раствор (Рис. 1.12). При синтезе методом соосаждения из водных растворов были получены однофазные образцы твердого раствора на основе фторида свинца (**F**) в диапазоне концентраций EuF_3 в исходном растворе от $7 \pm 0,5$ до 46 ± 1 мол.% EuF_3 (Рис. 1.11 центр). Образцы, синтезированные из растворов с меньшим номинальным содержанием EuF_3 в исходном растворе, содержали две фазы: кубическую фазу $\text{Pb}_{0,93}\text{Eu}_{0,07}\text{F}_{2,07}$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 5,9240 \pm 0,0005$ Å) и ромбическую $\alpha\text{-PbF}_2$ (пр. группа *Pnma*). Это свидетельствовало о том, что Eu^{3+} стабилизировал кубическую фазу $\text{Pb}_{0,93}\text{Eu}_{0,07}\text{F}_{2,07}$, начиная с $7,0 \pm 0,5$ мол.% EuF_3 .

Таблица 1.6 – Фазовый состав и параметры решетки в системе $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$.

EuF ₃ номинальный состав, мол.%	Параметры решетки, Å			
	Твердофазный синтез		Со-осаждение	
	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (<i>a</i>)	<i>Pnma</i> (<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i>)	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (<i>a</i>)	<i>Pnma</i> (<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i>)
1	5,942(2)		5,924(2)	6,445(2); 3,901(2); 7,653(2)
2			5,924(5)	6,444(2); 3,901(2); 7,653(2)
5	5,929(3)		5,924(3)	6,444(3); 3,900(3); 7,652(3)
10	5,921(4)		5,916(3)	
20	5,900(3)		5,887(4)	
30	5,873(2)		5,866(2)	
40	5,861(4)		5,848(4)	
50	5,842(3)		5,832(4)	
60	5,852(3)	6,600(3); 7,0(2); 4,4(2)	5,826(4)	6,272(2); 7,017(3); 4,471(2)
70	5,858(5)	6,618(4); 7,03(2); 4,4(2)	5,823(5)	6,271(3); 7,014(3); 4,466(3)
80	5,842(6)	6,618(8); 7,01(2); 4,39(2)	5,828(6)	6,260(4); 7,003(4); 4,444(4)
90				6,232(4); 6,986(4); 4,444(4)

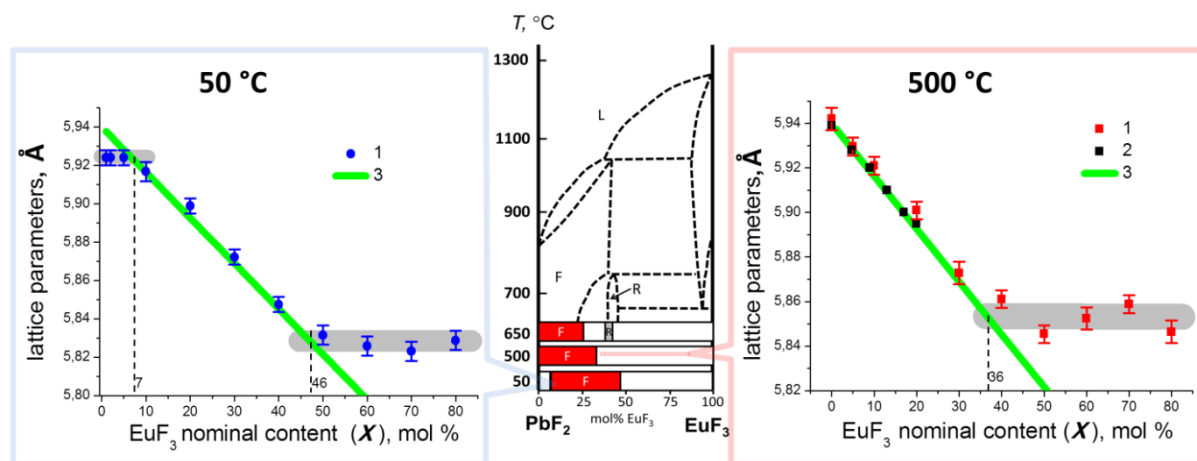


Рис. 1.11. Параметры решетки кубической фазы ($Fm\bar{3}m$) в системе PbF₂-EuF₃, синтезированной разными методами: соосаждением (слева), твердофазным методом (справа) и эскиз Т-х-диаграммы квазибинарной системы PbF₂-EuF₃ (в центре): 1 – наши данные; 2 – [49]; 3 – линейное приближение a (Å) = 5,940 – 0,00237 x [50].

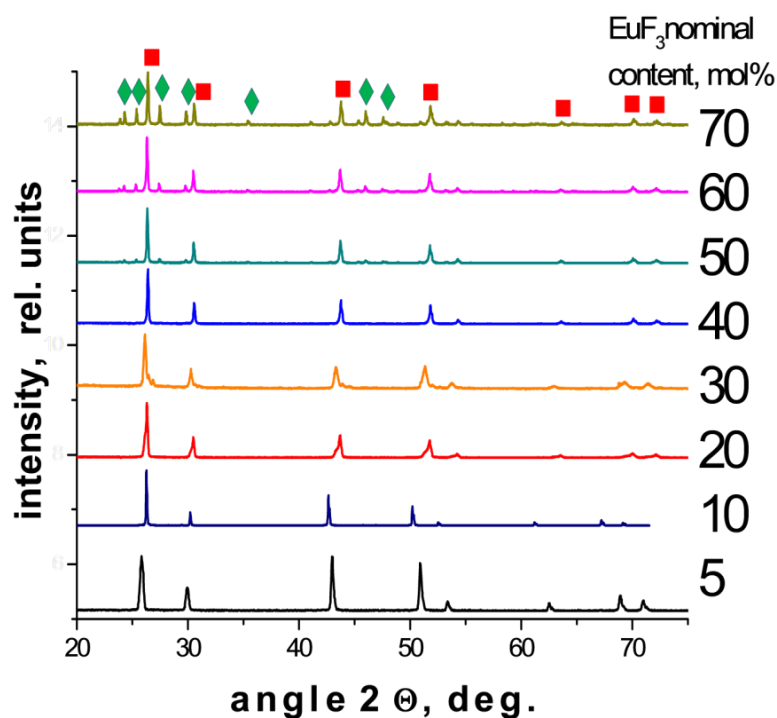


Рис. 1.12. Рентгеновские дифрактограммы для порошковых препаратов, синтезированных твердофазным методом в системе PbF₂-EuF₃.

- Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x} кубический твердый раствор ($Fm\bar{3}m$)
- ◆ Eu_{1-y}Pb_yF_{3-y} ромбический твердый раствор ($Pnma$)

Размеры областей когерентного рассеяния кубической фазы составили 20–40 нм, что следует из обработки TOPAS данных РФА, а дифракционные

пики, приписываемые α -PbF₂, были узкими и соответствовали частицам микронного размера. F-фаза образовывалась при номинальном содержании Eu до ~46 мол% (Таблица 1.6, Рис. 1.11слева). Увеличение номинального содержания Eu с 50 до 90 мол. % приводило к осаждению двухфазных кристаллических образцов, содержащих фазу Pb_{0,54}Eu_{0,46}F_{2,46} и фазу твердого раствора на основе фторида европия со структурой β -YF₃ (ромбическая система, пространственная группа *Pnma*). Отражения на рентгенограмме чистого EuF₃ соответствовали типу структуры LaF₃ (тригональная система, пр. гр. $P\bar{3}c1$, Рис. 1.13).

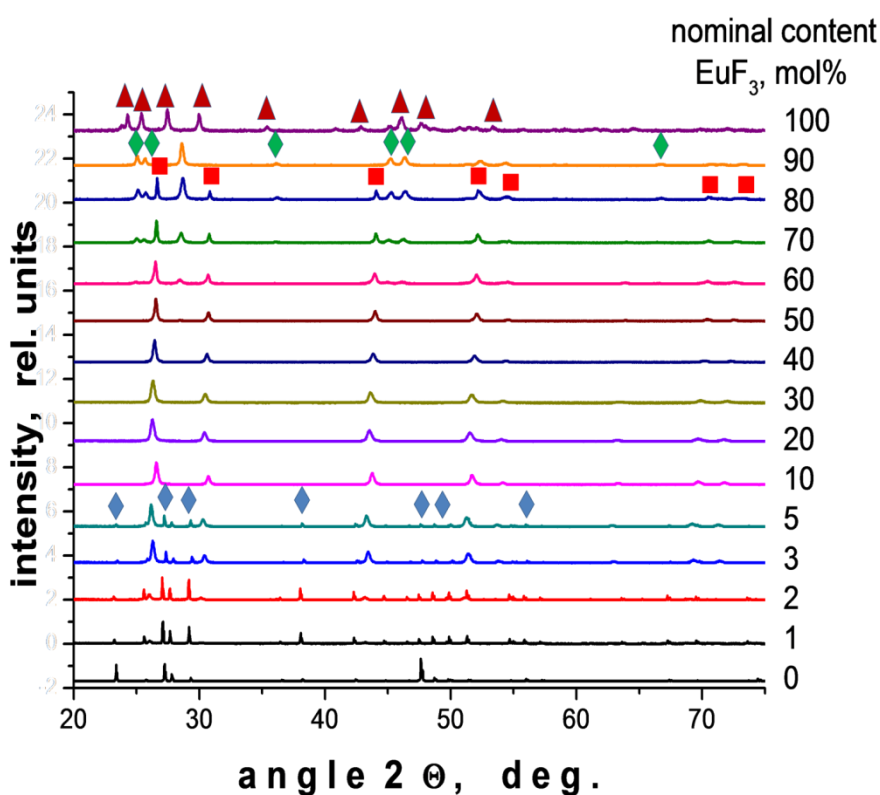


Рис. 1.13. Рентгеновские дифрактограммы для порошковых препаратов, синтезированных методом со-осаждения в системе PbF₂-EuF₃

- Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x} кубический твердый раствор ($Fm\bar{3}m$)
- ◆ Eu_{1-y}Pb_yF_{3-y} ромбический твердый раствор (*Pnma*)
- ◆ α -PbF₂ ромбическая фаза (*Pnma*)
- ▲ EuF₃ тригональная фаза ($P\bar{3}c1$)

Таким образом, область кристаллизации (область гомогенности) одно-

фазных твердых растворов флюорита типа $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$ при низкой температуре оказалась больше, чем ожидалось в работах [46, 48, 49] (Рис. 1.11 в центре). По полученным данным можно предположить следующее. 1) F-фаза в квазибинарной системе $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$, вероятно, имеет ретроградную растворимость. 2) EuF_3 стабилизирует F-фазу ниже фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha\text{-PbF}_2$ и приводит к смещению области гомогенности F-фазы на основе твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$ внутрь треугольника Т-Х-У. Аналогичное поведение наблюдали при кристаллизации стекол того же состава [47]. Для реконструкции сечений Т-Х-У тройной системы Eu-F-Pb использовали метод графической термодинамики [57]. Возможные эскизы изотермических сечений Т-Х-У показаны на Рис. 1.14.

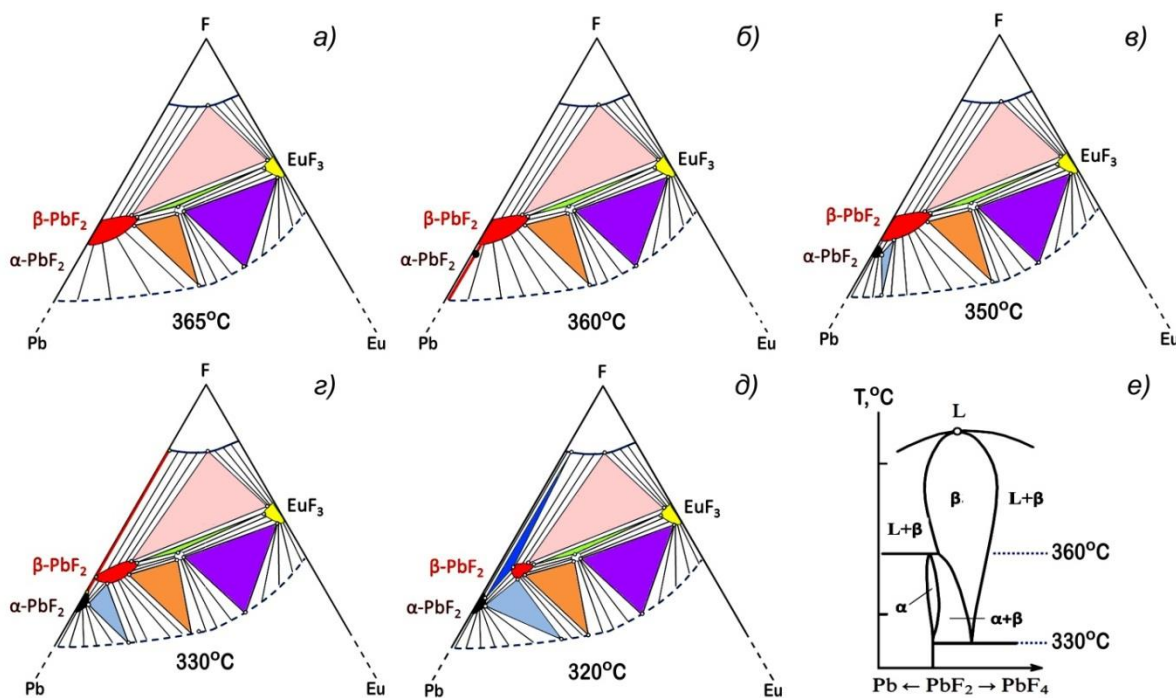


Рис. 1.14. Фрагменты изотермических сечений Т-Х-У проекции тройной системы Pb-Eu-F (а-д) и схема Т-Х диаграммы системы Pb-F (е) [56].

1.4.2.2 Система $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$

В случае системы $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$ по данным литературы при высоких температурах твердофазный синтез приводит к образованию однофазных кубических твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ в диапазоне составов 0-15 мол% при 650°C [48] и 0-20 мол% при 750°C [49]. Однако было обнаружено, что при

500°C произошла кристаллизация двух фаз. Кристаллическая смесь содержала две различные кубические фазы (Рис. 1.15), одна из которых (**F1**) соответствовала номинальному составу $\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$, ($x=0-30$ мол.% ErF_3), а вторая (**F2**) была обогащенной ErF_3 от 45 до 65 мол.% (Рис. 1.16).

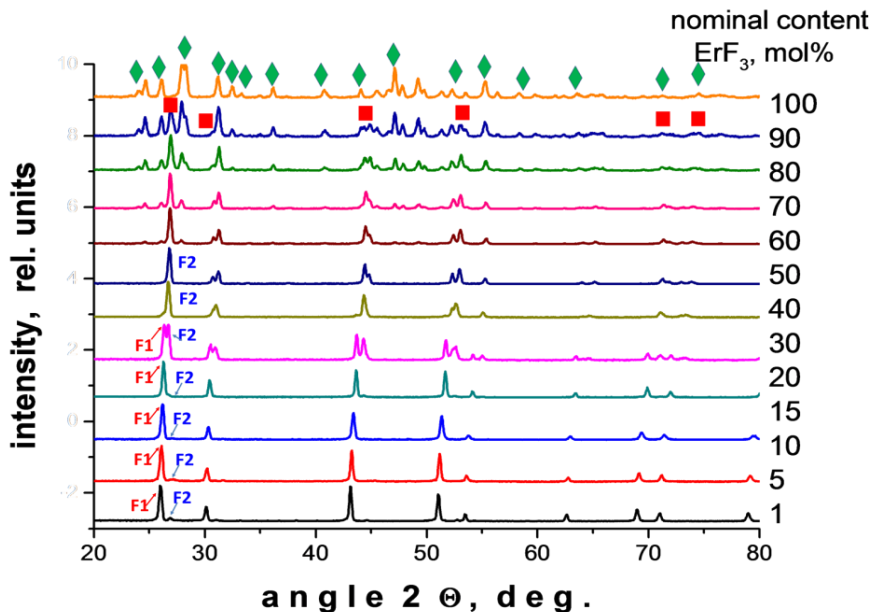


Рис. 1.15. Рентгеновские дифрактограммы для порошковых препаратов, синтезированных твердофазным методом в системе $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$.

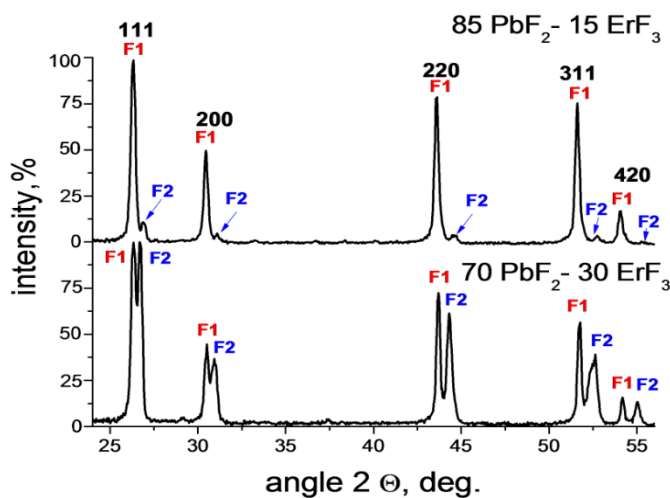
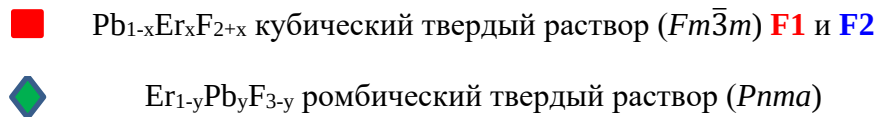


Рис. 1.16. Рентгеновские дифрактограммы для порошковых препаратов, синтезированных твердофазным методом в системе $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$.

По данным РФА-анализа содержание фазы **F2** при номинальном содержании Er 5-7 мол% было незначительным. Увеличение номинального содержания Er до 30 мол% привело к выравниванию содержания фаз **F1** и **F2** в гетерофазной смеси. Увеличение номинального содержания Er более 40 мол.% приводило к образованию единственной фазы **F2**, соответствующей номинальному составу (Рис. 1.18 справа). В области 40-60 мол.% на рентгенограмме наблюдалась одна фаза **F2**. Однако анализ изменения параметров решетки показал, что вторая фаза должна образоваться уже с 47 мол.%. Экспериментально отчетливо наблюдали эту фазу, начиная с 60 мол%.

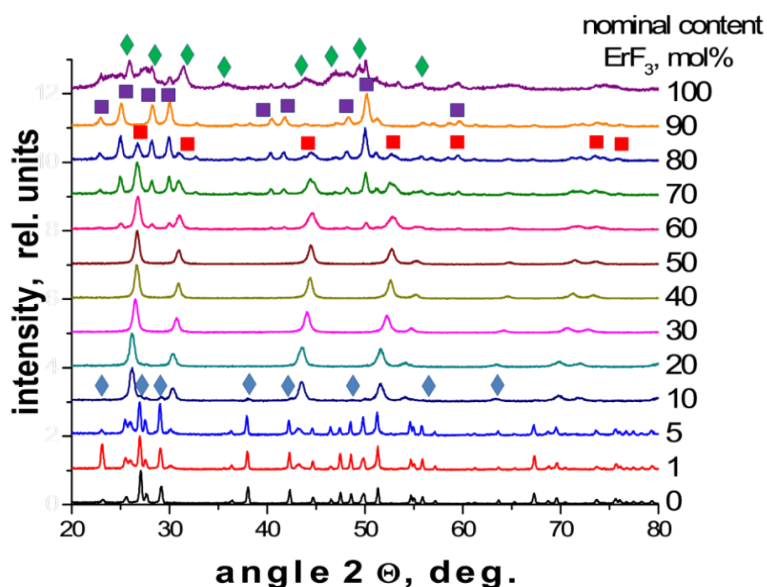


Рис. 1.17. Рентгеновские дифрактограммы для порошковых препаратов, синтезированных методом со-осаждения в системе $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$.

- $\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ кубический твердый раствор ($Fm\bar{3}m$)
- ◆ $\text{Er}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ ромбический твердый раствор ($Pnma$)
- ◆ ErF_3 ромбическая фаза ($Pnma$)
- $(\text{H}_3\text{O})\text{Er}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ кубическая фаза ($Fd\bar{3}m$)

Синтез соосаждением позволил получить однофазные образцы твердого раствора на основе (**F**) фторида свинца в диапазоне концентраций ErF_3 от $5,0 \pm 0,5$ до 42 ± 2 мол% ErF_3 (Рис. 1.17). Образцы, синтезированные из растворов с меньшим номинальным содержанием ErF_3 в исходном растворе, были

двухфазными. Они содержали кубическую фазу $\text{Pb}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{F}_{2,05}$ и ромбическую фазу $\alpha\text{-PbF}_2$. Сделан вывод, что Er^{3+} стабилизирует кубическую фазу $\text{Pb}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{F}_{2,05}$, начиная с $5,0 \pm 0,5$ мол% ErF_3 .

Увеличение относительного содержания эрбия в исходном растворе более 50 мол% приводило к выделению двухфазного образца, в котором второй фазой являлся $(\text{H}_3\text{O})\text{Er}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (пространственная группа $Fd\bar{3}m$). Аналогичные фазы описаны для фторидов Yb [63] и Y [64, 43]. Фазу $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получали соосаждением в аналогичной системе $\text{YF}_3\text{-BaF}_2$ при номинальном содержании $\text{YF}_3 > 78$ мол.% [43].

Зависимость параметров решетки кубического твердого раствора флюоритовой структуры $\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+1}$ от номинального состава представлена на Рис. 1.18 слева.

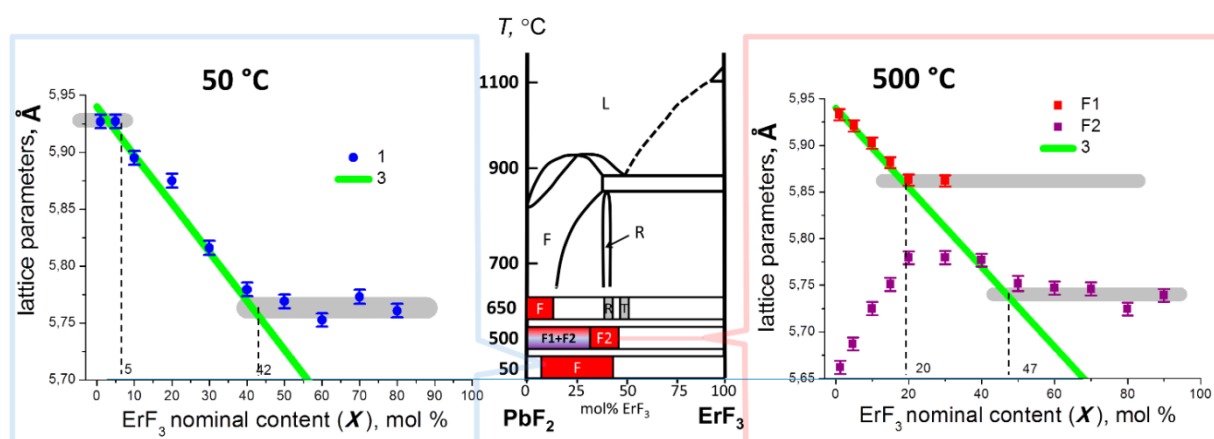


Рис. 1.18. Параметры решетки кубических фаз ($Fm\bar{3}m$) в системе $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$, синтезированных различными методами: соосаждением (слева), твердофазным методом (справа) и эскиз Т-х-диаграммы квазибинарной системы $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$ (в центре): 1, F1, F2 – наши данные; 3 – линейное приближение a (Å) = $5,940 - 0,004265 x$.

Таблица 1.7 – Фазовый состав и параметры решетки в системе $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$.

ErF ₃ номиналь ный состав, мол.%	Параметры решетки, Å					
	Твердофазный метод			Со-осаждение		
	F1 $Fm\bar{3}m$ (a)	F2 $Fm\bar{3}m$ (a)	$Pnma$ (a; b; c)	$Fm\bar{3}m$ (a)	$Pnma$ (a; b; c)	$Fd\bar{3}m$ (a)
1	5,933(5)	5,663(3)		5,928(3)	6,457(1); 3,913(1); 7,689(1)	

ErF ₃ номиналь ный состав, мол. %	Параметры решетки, Å					
	Твердофазный метод			Со-осаждение		
	F1 <i>Fm</i> $\bar{3}m$ (<i>a</i>)	F2 <i>Fm</i> $\bar{3}m$ (<i>a</i>)	<i>Pnma</i> (<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i>)	<i>Fm</i> $\bar{3}m$ (<i>a</i>)	<i>Pnma</i> (<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i>)	<i>Fd</i> $\bar{3}m$ (<i>a</i>)
5	5,921(5)	5,683(4)		5,928(3)	6,465(1); 3,922(2); 7,6694(1)	
10	5,902(4)	5,725(4)		5,895(4)		
15	5,882(7)	5,755(5)				
20	5,863(4)	5,773(5)		5,875(5)		
30	5,862(6)	5,750(6)		5,817(4)		
40	-	5,778(4)		5,779(4)		
50	-	5,753(5)		5,770(5)		
60	-	5,747(6)	6,311(3); 6,857(3); 4,403(4)	5,753(4)		15,487(3)
70	-	5,724(4)	6,316(3); 6,904(4); 4,401(4)	5,775(5)		15,463(4)
80	-	5,736(6)	6,313(9); 6,894(5); 4,394(4)	5,762(6)		15,467(4)
90						15,423(5)
100					6,269(4); 6,689(5); 4,380(4)	

В этой системе также наблюдалось увеличение области кристаллизации монофазы Pb_{1-x}Er_xF_{2+x}.

Чтобы объяснить полученные результаты был проведен полный анализ диаграмм Р-Т-Х-У тройной системы Pb-Er-F, поскольку в действительности диаграмма Т-Х, представленная на Рис. 1.18 (в центре), не является диаграммой Т-Х квазибинарной системы PbF₂-ErF₃, а представляет собой политермический разрез тройной системы Pb-Er-F. Для объяснения наблюдаемого фазового превращения в тройной системе Pb-Er-F при 500°C были предложены следующие сечения Т-Х-У проекции тройной диаграммы Pb-Er-F при 500°C (Рис. 1.19), в которых бивариантное равновесие F1-F2-V (сине-красные линии

на желтой области) соответствует области нашего эксперимента с превращениями двух кубических фаз твердых растворов.

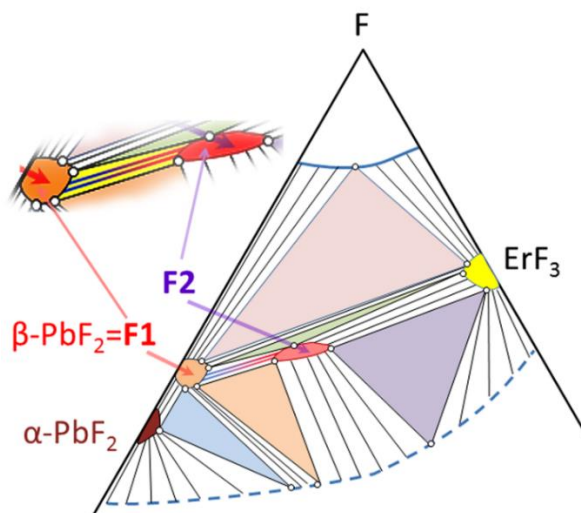


Рис. 1.19. Предлагаемый фрагмент изотермического сечения Т-Х-У проекции тройной диаграммы Pb-Er-F при 500°C.

1.5 Выводы по разделу 1

В результате теоретического и экспериментального анализа тройной системы Zn-Se-Fe построены изотермические сечения Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы при температурах 730 К, 814 К, 1073 К. На основании полученных данных были синтезированы однофазные препараты ZnSe:Fe в условиях би- и моновариантные равновесия при 1073 К и 1173 К. Используя полученные данные об условиях синтеза однофазного селенида цинка с контролируемой концентрацией железа с помощью метода CVD с последующим диффузионным отжигом были изготовлены активные элементы ZnSe:Fe²⁺ лазера. Анализ лазерных характеристик изготовленных элементов показал, что на их основе возможно создание эффективного ZnSe:Fe²⁺ лазера, работающего при комнатных температурах с энергией излучения $E=1,52$ Дж с КПД 50% по отношению к поглощенной энергии. На момент проведения исследования полученные значения энергии генерации, дифференциального КПД и общего КПД (по отношению к поглощенной энергии) были максимальными из описанных в литературе для ZnSe:Fe²⁺ лазеров, работающих при комнатной температуре.

При анализе поведения нестехиометрических фаз в системах Zn-Se-Fe, Zn-Se-Cr установлена общая закономерность, согласно которой концентрации нестехиометрических компонентов в фазах ZnSe:Fe:Cr и ZnS:Fe на 1-3 порядка ниже концентраций растворенных в них Fe и Cr. При этом наблюдается тенденция незначительного снижения концентрации Cr со снижением температуры, а концентрация Fe снижается чуть более резко.

Анализ «квазибинарного» сечения $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ в системе Bi-Ge-O позволил теоретически предсказать и экспериментально доказать, что область существования практически важной фазы Bi_2GeO_5 смещена в область избытка металлов.

Результаты проведенных исследований показали принципиальную возможность синтеза сегнетоэлектрической фазы Bi_2GeO_5 из нестехиометрического состава шихты с недостатком кислорода. Установлено, что наиболее предпочтительным методом получения однофазного препарата Bi_2GeO_5 , помимо известного метода стеклокристаллизации, является метод охлаждения расплава из нестехиометрической смеси определенного состава. Кроме того, было обнаружено, что использование нестехиометрической смеси позволяет синтезировать однофазный препарат состава $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ при более низкой температуре по сравнению с обычными условиями синтеза. Таким образом, нестехиометрические составы потенциально могут быть использованы в качестве «универсальной» шихты для синтеза наиболее полезных кристаллических фаз в системе Bi-Ge-O.

Детальный анализ тройной системы Pb-F-Eu вблизи фазы PbF_2 , легированной Eu, позволил решить проблему стабилизации кубической фазы $\beta\text{-PbF}_2$, которая обеспечивает получение высокоэффективного люминесцентного материала.

Для объяснения наблюдаемого фазового превращения в тройной системе Pb-Er-F при 500°C было предложено сечение T-X-Y проекции тройной диаграммы Pb-Er-F при 500°C , в котором бивариантное равновесие **F1**($\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$, $x=0\text{-}30$ мол.% ErF_3)-**F2** (фаза, обогащенная ErF_3 от 45 до 65 мол%) -V

соответствует области проведенного эксперимента с превращениями двух кубических фаз твердых растворов.

Результаты исследования фазообразования в системах Pb-F-Eu и Pb-Er-F легли в основу разработки люминесцентных маркировочных составов (см. раздел 7).

2 ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С СИММЕТРИЧНЫМИ И АСИММЕТРИЧНЫМИ ЛИГАНДАМИ

2.1 Реактивы и методы исследования

С целью проведения исследований областей гомогенности помимо высокой химической чистоты необходима высокая фазовая чистота. Для оценки фазовой чистоты люминесцентных соединений ранее на кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева при непосредственном участии автора были разработаны количественные методики оптической люминесцентной микроскопии и спектрофлуорометрии, обеспечивающие возможность неразрушающего контроля качества порошковых люминофорных препаратов перед их использованием в технологии органических светоизлучающих электролюминесцентных диодных структур.

В работе использовали следующие методы и аппаратное оформление.

Оценку фазовой чистоты проводили методом люминесцентной оптической микроскопии (ЛОМ) с нижним пределом определяемых содержаний примесей на уровне 0,005 об.% с использованием микроскопа Stereo Discovery V.12 (Leica, Германия) и программного обеспечения Adobe Photoshop [65].

Оценку химической (микропримесной) чистоты проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с помощью МС-ИСП спектрометра NexION 300D (Perkin Elmer, США).

Оценку фотофизических характеристик проводили, измеряя спектры оптического поглощения комплексов и свободного лиганда в растворах в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см. Образцы растворяли в ацетонитриле (марка SuperGradient, Panreac, Испания) с концентрацией около 1×10^{-5} моль/л. Спектр оптического поглощения регистрировали при комнатной температуре с использованием спектрофотометра Jasco V-770 в диапазоне 200-900 нм.

Спектры поглощения и пропускания регистрировали с помощью

спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda 45 (Perkin Elmer, США).

Стационарные фотолюминесцентные спектры при температуре окружающей среды измеряли с помощью CCD-спектрометра Ocean Optics Maya Pro в спектральном диапазоне 200-1100 нм. Порошкообразные образцы помещали в трубки из кварцевого стекла с внешним диаметром 4 мм. В качестве источника возбуждения использовался непрерывный лазерный диод (370 нм) с соответствующим обрезным фильтром. Для освещения образца и сбора излучаемого света использовались оптические волокна с соответствующей кварцевой оптикой. Низкотемпературный фосфоресцентный спектр комплекса записан на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse в спектральном диапазоне 250-900 нм. В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа-вспышка, а порошкообразный образец (в герметичной кварцевой трубке диаметром 4 мм) помещался в криостат из кварцевого стекла, заполненного жидким азотом. Соответствующую задержку (80-100 мкс) между вспышкой лампы и сбором данных использовали для того, чтобы исключить любую остаточную флуоресценцию. Все данные были скорректированы по функции отклика прибора.

Фотолюминесцентные характеристики растворов и порошковых препаратов определяли с помощью спектрофлуориметра Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon, США) с двойной монохроматизацией входного и выходного излучения в диапазоне 300-800 нм, измеряемых с интегральной погрешностью менее 10 отн.% [66]. Для определения времени жизни возбужденного лиганда использовался метод коррелированного счета фотонов (TCSPC) с возбуждением короткоимпульсными диодами (NanoLED) или короткоимпульсной ксеноновой лампой Xenon 450W Ushio UXL-450S/O. Время жизни возбужденного $^3\text{MLCT}$ состояния измерялось на том же приборе с возбуждением импульсным лазером (Nd:YAG, 355 нм, длительность импульса 12 нс); спектры фотолюминесценции растворов измеряли также на спектрофлуориметре Perkin-Elmer LS 55 в кварцевых

кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм;

Спектры фотолюминесценции в ближнем ИК диапазоне (БИК) 700-1700 нм измеряли с помощью спектрофотометра NIR-Quest (Ocean Optics, США) при возбуждении диодными лазерами 750 и 950 нм;

Колебательные ИК спектры измеряли с помощью ИК-Фурье спектрофотометра Tensor-27 (Bruker, США), а также использовали спектроскопию комбинационного рассеяния света с помощью спектрофотометра QE6000 (Ocean Optics, США) и диодного лазера с длиной волны возбуждения 750 нм.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker AM-300 в соответствующих дейтерированных растворителях. Химические сдвиги приведены в м.д. относительно стандарта тетраметилсилана (0,00 м.д.). Температуры плавления определены на приборе Buchi Melting Point M-565. Структура лигандов была подтверждена данными ^1H -ЯМР.

Элементный анализ проводили на анализаторе CHNO(S) Elemental Vario MicroCube. Также спектры ^1H -ЯМР регистрировали в DMSO- d_6 на спектрометре Bruker AV-400 (400 МГц). Содержание металлов определяли комплексонометрическим титрованием раствором трилона Б в присутствии ксиленолового оранжевого в качестве индикатора. Комплексы перед анализом разлагали нагреванием с концентрированной HNO_3 . Спектры ЯМР ^1H и ^{19}F записаны при 300 К на приборе Bruker AM-300, работающем на частотах 300,12 и 282,4 МГц для ядер ^1H и ^{19}F , соответственно. Химические сдвиги выражали в ppm (долях на миллион) относительно внутреннего стандарта TMS ($\delta = 0,00$ ppm) или внешнего стандарта CFCl_3 ($\delta = 0,00$ ppm). Элементный анализ (CHNS-O) выполняли в Лаборатории элементного микроанализа Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН).

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Quest ($\text{MoK}\alpha$ -излучение, режим ω - и φ -сканирования). Структуры решались прямыми методами и уточнялись методом наименьших квадратов в

полноматричном анизотропном приближении по F2. Все расчеты выполнялись с использованием программных пакетов SHELXTL [67, 68] и Olex2 [69]. Координаты атомов, длины связей, углы и тепловые параметры депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номерами депонирования CCDC 2098196, 2098197 и 2098198, которые доступны на сайте www.ccdc.cam.ac.uk.

Реактивы и растворители квалификации «для синтеза» производства Acros (Бельгия) и ABCR (Германия) использовали без дополнительной очистки. В качестве источника иридия использовали хлорид и ацетилацетонат иридия (III) (Aldrich, США), металлический иридий (ОАО «Красцветмет», Россия). Последний для растворения в хлористофодородной кислоте подвергали высокотемпературному (700°C) окислению. Все операции с чувствительными к воздуху соединениями проводили в атмосфере сухого аргона. Для этой цели использовали линию Шленка.

Гексагидрат хлорида иттербия(III) (99,99%), гексагидрат хлорида гадолиния(III) (99,99%) и 5-Метил-2-фенил-2,4-дигидро-3Н-пиразол-3-он получали из фенилгидразина и этил-3-оксобутаноата по известной методике синтеза [158].

При синтезе осмиевых комплексов были использованы следующие реактивы: тетраоксид осмия (ч) производства Химзавода им. Войкова (ОАО «Аурат», Россия); трифенилфосфин, бис-дифенилфосфиноэтан (DPPE), (±)-2,2'-бис-(дифенилфосфино)-1,1'-бинафталин (rac-BINAP) 99% чистоты производства Aldrich (США). Диметилформамид предварительно перегоняли над CaH₂ в вакууме и хранили в атмосфере азота.

Другие реагенты были приобретены у компании Aldrich и Organics (Бельгия) и использованы без дополнительной очистки.

2.2 Методики синтеза и очистки комплексных соединений

2.2.1 Синтез органических лигандов

2.2.1.1 Синтез органических лигандов на основе замещенных хинолинов и изохинолинов

Лиганд 1-(2-Нафтил)-5-изохинолин (**niq**) получали по трехстадийной схеме (Рис. 2.1).

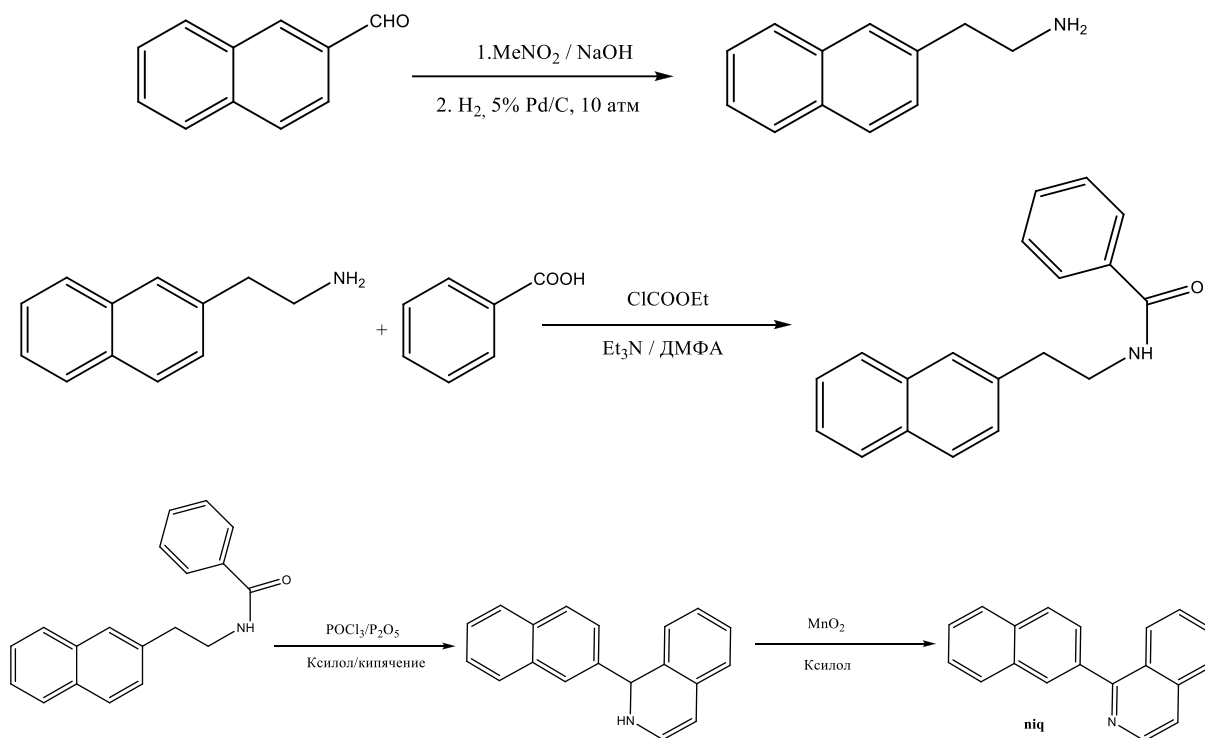


Рис. 2.1. Схема синтеза 1-2-(Нафт-2-ил)-изохинолин (**niq**).

Лиганд 2-фенилхинолин (**pq**) синтезировали в одну стадию по схеме (Рис. 2.2) по модифицированному методу [70].

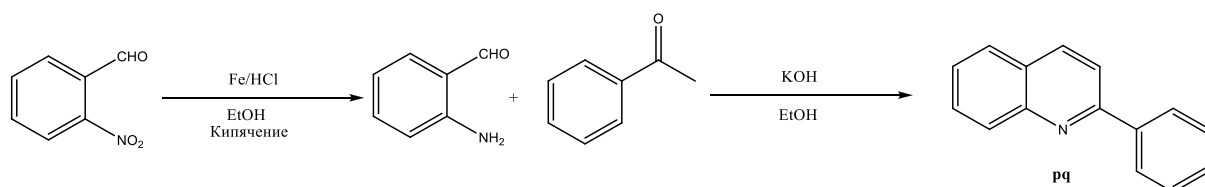


Рис. 2.2. Схема синтеза 2-фенилхинолин (**pq**).

По данным ИСП-МС химическая чистота лигандов по неорганическим примесям составила 99,97 мас.% при использовании препаратов квалифика-

ции ос.ч. и очищенных дополнительной перегонкой растворителей. Основной вклад вносили примеси щелочных металлов, марганец и железо.

2.2.1.2 Синтез гетероциклических лигандов для получения комплексов Ir^{3+} и Pt^{2+}

Синтез лиганда 1-метил-3-фенил-5-пиразолон (**mpp**) осуществляли в одну стадию (Рис. 2.3).

Синтез основания Шиффа (**SB**) из пиррол-2-альдегида был также осуществлен в одну стадию. Состав и чистота всех синтезированных соединений была подтверждена методами ^1H -, ^{13}C -ЯМР. Остальные лиганды были получены из коммерческих источников (чистота не менее 99+%) и использованы без дополнительной очистки.

2.2.1.3 Синтез 1-метил-3-фенил-5-пиразолон (**mpp**)

Исходные реактивы и материалы: ацетоуксусный эфир, этиловый спирт, метил-трет-бутиловый эфир, фенилгидразин.

Синтез 1-фенил-3-метил-5-пиразолон (**mpp**), используемого в дальнейшем в синтезе лиганда для металлоорганического комплекса, проводили по методике, описанной в [71].

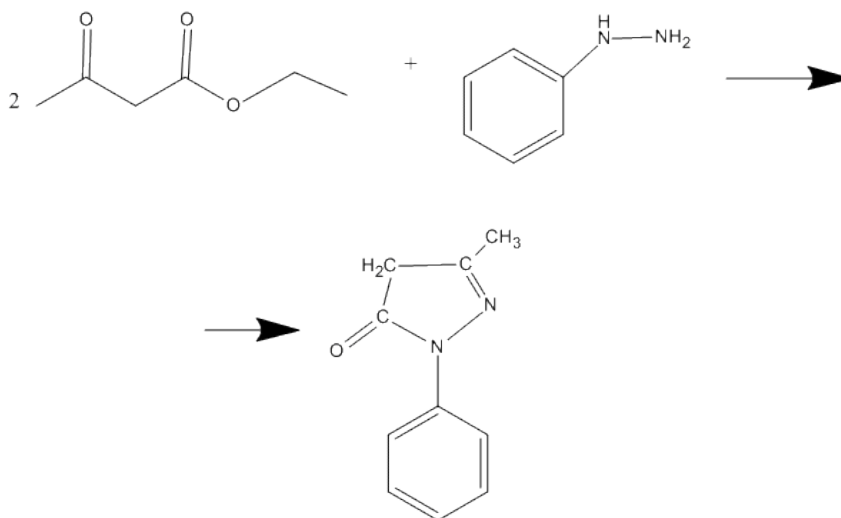


Рис. 2.3. Схема синтеза 1-метил-3-фенил-5-пиразолон (**mpp**).

Для получения 1-фенил-3-метил-5-пиразолон использовали ацетоуксусный эфир (93,0 г) и фенилгидразин (77,0 г) с молярными массами 130,14

г/моль и 108,14 г/моль соответственно. В трёхгорлую колбу объемом 500 мл помещали мешалку, затем добавляли в нее 69 мл (0,713 моль) фенилгидразина. В капельную воронку объемом 100 мл наливали 91 мл (0,715 моль) ацетоуксусного эфира. Подсоединяли шариковый (обратный) холодильник длиной 300 мм к трехгорлой колбе через главный шлиф. В третий шлиф вставляли лабораторный термометр, капельную воронку закрывали стеклянной пробкой. Обратный холодильник закрывали осушительной трубкой с безводным CaCl_2 . Включали мешалку. Производили напуск воды в обратный холодильник. Открывали кран капельной воронки и медленно добавляли ацетоуксусный эфир в трехгорлую колбу при температуре 40-50°C. После этого повышали температуру до 95°C и кипятили смесь при перемешивании в течение суток. Далее добавляли к полученной теплой массе метил-трет-бутиловый эфир и нагревали с целью удаления смолянистого осадка. Затем переливали жидкую фазу в другой стакан, охлаждали при перемешивании и фильтровали с помощью воронки Бюхнера и колбы Бунзена.

2.2.1.4 Синтез 3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-5-пиразолона

Исходные реактивы и материалы: 1-фенил-3-метил-5-пиразолон (Q^{CF_3}), пиридин, трифторуксусный ангидрид, дистиллированная вода, соляная кислота, метил-трет-бутиловый эфир.

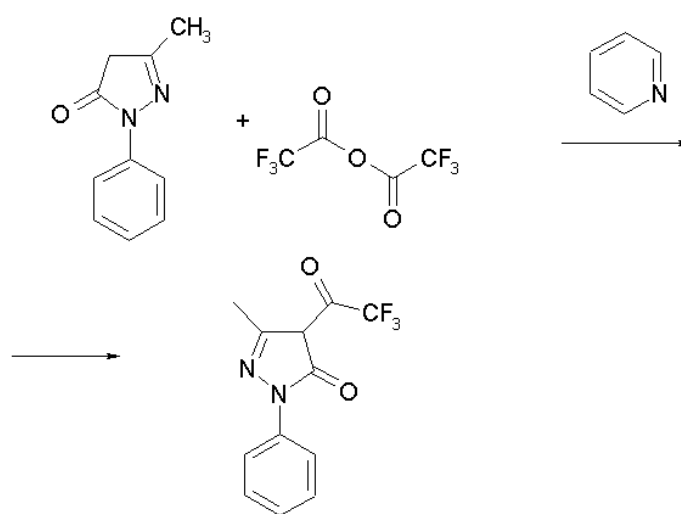


Рис. 2.4. Схема синтеза 3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-пиразол-5-он (Q^{CF_3}).

Синтез 3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-пиразол-5-он, в дальнейшем используемого в качестве лиганда металлоорганического комплекса, проводили по методике, описанной в [72] по схеме (Рис. 2.4).

Молярные массы веществ:

$M(1\text{-фенил-3-метил-5-пиразолон}) = 174,20 \text{ г/моль}$

$M(\text{пиридин}) = 79,10 \text{ г/моль}$

$M(\text{трифторуксусного ангидрид}) = 210,03 \text{ г/моль}$

Перед началом синтеза пиридин перегоняли над гидридом кальция (CaH_2).

В колбу объемом 300 мл помещали 8,50 г 1-фенил-3-метил-5-пиразолон ($0,0489 \text{ моль}$) и 50 мл пиридина. По каплям из цилиндрической капельной воронки добавляли 6,6 мл (10 г) трифторуксусного ангидрида ($1,49 \text{ г/см}^3$, $0,0476 \text{ ммоль}$) в течение 10-15 минут. Получали красный цвет раствора. Раствор перемешивался с помощью мешалки. Далее переливали его в стакан объемом 800 мл и добавляли 200 мл воды (раствор темно-красного цвета, осадок не наблюдается), включали мешалку. Ставили под стакан баню со льдом и добавляли в стакан 70 мл соляной кислоты. Происходило изменение окраски на коричневую. Доливали еще некоторое количество соляной кислоты (60 мл) и получали раствор желто-оранжевого цвета с твердыми темными включениями. Фильтровали полученную смесь с помощью колбы Бунзена и воронки Бюхнера. В воронке твердая фаза светло-желтого цвета с черными включениями, которую перемещали в стакан (в нём осталось некоторое количество полученной нефильтрованной смеси), добавляли 70 мл этилового спирта и кипятили в течение 15 минут (с целью устранения примесей). Охлаждали получившийся раствор красного цвета и снова фильтровали с помощью колбы Бунзена и воронки Бюхнера.

Полученное перфторированное соединение по предварительным данным должно иметь довольно низкую энергию триплетного уровня, поэтому оно может стать подходящим лигандом для эмиссионных материалов, излучающих в ИК-диапазоне.

2.2.1.5 Синтез 2-изопропил-8-оксихинолина

Синтез 2-изопропил-8-оксихинолина (**H2-iPrq**, **6**) был осуществлен в 3 стадии по следующей схеме (Рис. 2.5).

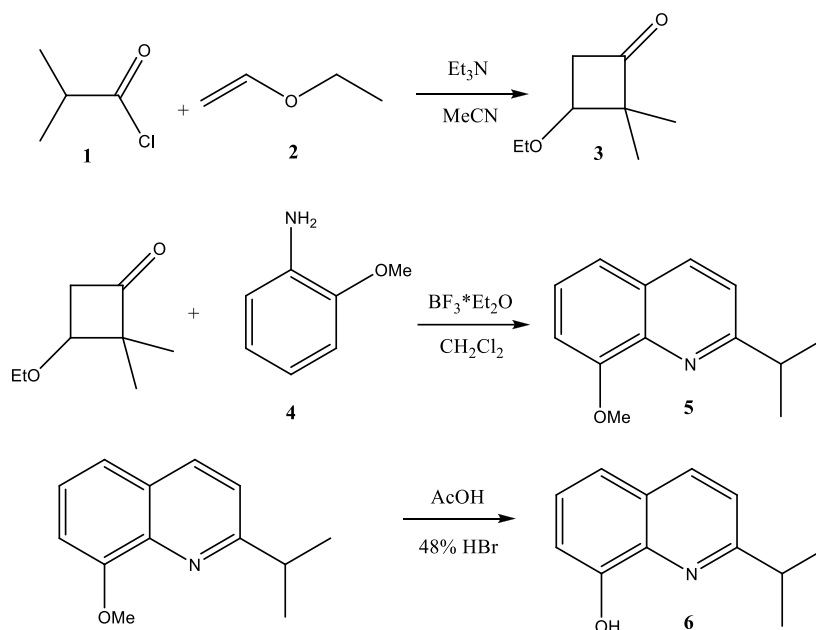


Рис. 2.5. Схема синтеза 2-изо-пропил-8-оксихинолина (**H2-iPrq**).

Взаимодействие хлорангирида изомасляной кислоты (**1**) с этилвиниловым эфиром (**2**) при 0 °С в присутствии основания (Et_3N) приводит к образованию 3-этоксидиметилбутанона (**3**) с выходом 63 %. Продукт очищают ректификацией. Т. кип. 76-78 °С при 20 Торр [73].

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 4.85 (м, 2H), 3.61 (м, 3H), 2.76 (м, 2H), 1.16 (с, 6H), 1.13 (т, 3H).

Присоединение 3-этоксидиметилбутанона к о-анизидину с последующей циклизацией в производное хинолина (**5**) происходит в присутствии эквивалентного количества $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [74]. В качестве растворителя применяют дихлорметан. После обработки реакционной массы получается нечистый продукт в виде вязкого оранжевого масла. Выход – 84 %. На следующей стадии использовали неочищенный продукт. Аналитический образец был выделен препаративной ТСХ (гексан: этилацетат 9:1, силикагель).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 8.12 (д, 1H), 7.38 (м, 3H), 6.99 (д, 1H), 4.11 (с, 3H), 3.39 (м, 1H), 1.40 (д, 6H).

Деметилирование производного 5 проводили путем кипячения 9,5 г неочищенного продукта в смеси 10 мл АсОН и 35 мл 48 % НВr в течении 150 часов (контроль ТСХ, силикагель, гексан: этилацетат 4:1 до исчезновения исходного). После удаления летучей фракции остаток переносят в 50 мл воды и экстрагируют 3 порциями по 30 мл хлороформа. Органическую фазу отбрасывают. Водную фазу насыщают твердым КНСО₃ и экстрагируют 3 порциями этилацетата по 50 мл. Органическую фазу сушат MgSO₄ и отгоняют растворитель в вакууме. Темно-коричневый осадок очищают сублимацией в вакууме (0,1 Торр, температура бани 110 °С). Продукт представляет собой мелкокристаллический порошок белого цвета, быстро темнеющий на воздухе. Выход - 2,5 г (28 %). Т_{пл.} 88-89 °С (лит. 89-90°С [75])

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ: 9.21 (ушир. с, 1H), 7.86 (д, 1H), 7.35 (д, 1H), 7.35 (м, 2H), 7.25 (д, 1H), 2.90 (м, 1H), 1.42 (д, 6H).

2.2.1.6 Синтез 2-третбутил-8-оксихинолина

Синтез 2-третбутил-8-оксихинолина (Н2-**tBuq**, 8) был осуществлен в одну стадию (Рис. 2.6) по модифицированному методу [76] путем обработки 8-оксихинолина избытком трет-бутиллития с последующим окислением воздухом продукта присоединения.

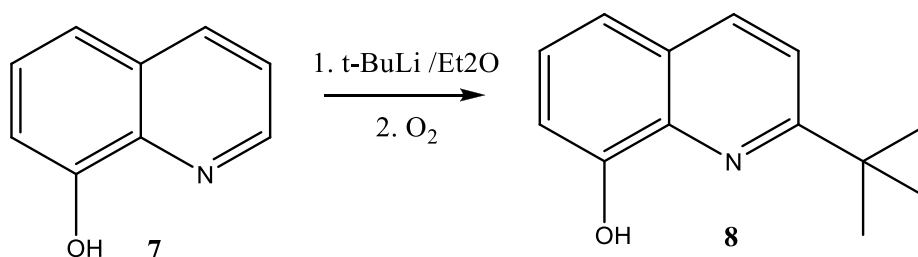


Рис. 2.6. Схема синтеза 2-трет-бутил-8-оксихинолина.

Выход продукта составил 52 % после очистки хроматографией на силикагеле (элюент – гексан).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ: 8.68 (ушир с, 1H), 8.12 (д, 1H), 7.53 (д, 1H), 7.40 (т, 1H), 7.21 (м, 1H), 7.12 (м, 1H), 1.45 (с, 9H).

2.2.1.7 Синтез лигандов на основе 4-метилпиразолов

С целью дальнейшей оптимизации фотофизических свойств комплексов был синтезирован ряд 4-метилпиразолов, несущих различные заместители на атоме азота согласно схеме (Рис. 2.7).

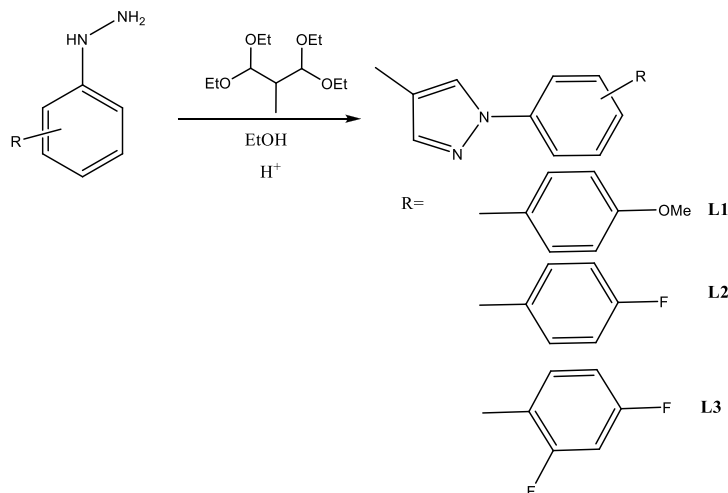


Рис. 2.7. Схема синтеза замещенных 2-фенил-4-метилпиразолов.

Конденсация тетраэтилацетата малонового диальдегида с различными гидразинами в этаноле в присутствии каталитического количества кислоты приводит к образованию целевых фенилпиразолов с выходами 65-87 %.

Выход - 71 %. Светло-желтые кристаллы.

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 7.61 (с, 1H), 7.35 (м, 2H), 7.11 (м, 3H), 3.75 (с, 3H), 1.95 (с, 3H).

L2 Выход - 65 %. Светло-коричневые кристаллы.

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 7.64 (м, 3H), 7.05 (с, 3H), 1.92 (с, 3H).

L3 Выход - 87 %. Светло-коричневые кристаллы.

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 7.71(с, 1H), 7.58 (м, 1H), 7.34 (м, 3H), 2.05 (с, 3H).

2.3 Синтез металлокомплексов на основе элементов I, II, III групп Периодической системы и 8-оксихинолина

Металлокомплексы элементов I, II, III групп Периодической системы с 8-оксихинолином синтезировали по базовой схеме (Рис. 2.8). В качестве ис-

ходных солей металлов использовали хлориды и нитраты. Лучшими препаратами по содержанию микропримесей на уровне 10^{-2} - 10^{-3} мас.% после «мокрого» синтеза оказались комплексы 8-оксихинолина с элементами первой группы – Mq.

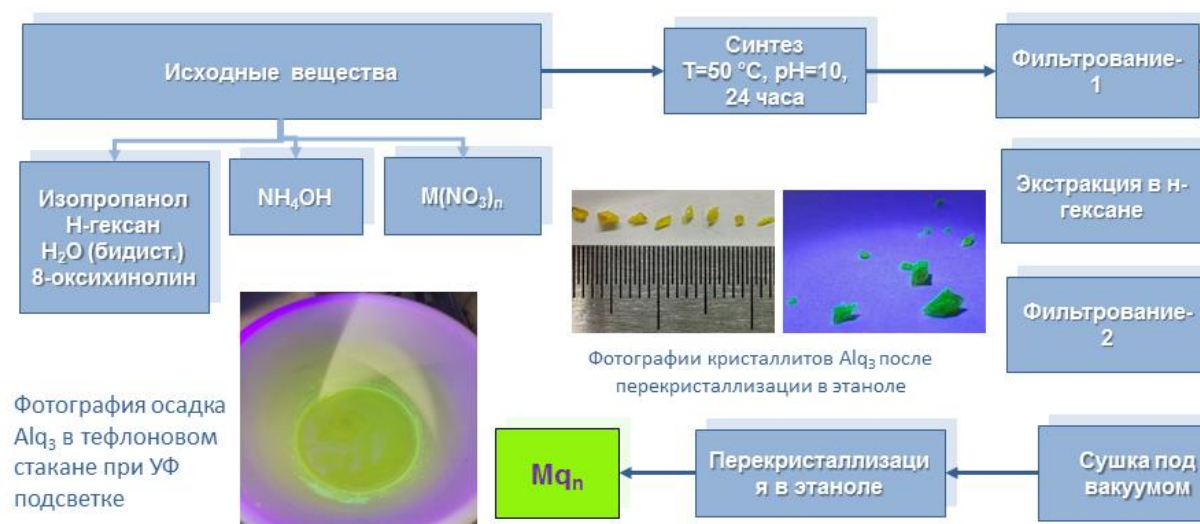


Рис. 2.8. Базовая схема получения высокочистых комплексов (8-оксихинолятов) металлов I, II, III группы Периодической системы.

Оценка фазовой чистоты показала, что содержание фазы люминесцентного соединения было на уровне 99,0-99,9 мас.%, что явно недостаточно для полупроводникового материала.

Таблица 2.1 – Условия синтеза координационных соединений 8-оксихинолина с металлами I, II, III групп Периодической системы.

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

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

Таблица 2.2– Характеристика кристаллических препаратов Mq и Mq₂ после стадий «мокрого» синтеза (МОС).

Mq _n	$\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$, нм	Координаты цветности (МКО)		Содержание основного вещества после МОС	
		X	Y	мас. % (МС-ИСП)	об. % (ЛОМ)
Li _q	446	0,1484	0,0569	99,9991	99,438
Na _q	474	0,1770	0,2842	99,9962	99,381
K _q	469	0,1660	0,2426	99,9386	99,323
Rb _q	469	0,1767	0,2538	99,9663	98,105
Cs _q	509	0,2463	0,5106	99,9974	99,257
Ca _{q2}	465	0,1392	0,1071	99,9821	98,089
Zn _{q2}	502	0,2449	0,4707	99,9501	99,951
Sr _{q2}	459	0,1413	0,0851	99,9979	99,413
Ba _{q2}	459	0,1403	0,0907	99,9757	98,983
Al _{q3}	519	0,3007	0,5364	99,9968	99,995
Ga _{q3}	534	0,3617	0,5600	99,9953	99,993
In _{q3}	531	0,3571	0,5542	99,9902	99,992

Последовательный анализ причин загрязнений позволил сформировать требования к исходным веществам, растворителям, лабораторной посуде, фильтрам, которые обеспечили стабильное получение препаратов Al_{q3} с химической чистотой не ниже 99,998 мас. %.

Использование стеклянных химических стаканов для проведения реакции синтеза при повышенной температуре влечет за собой «загрязнение» такими примесями как Fe, Zn, Zr, Sr, Pd, Pb, от которых практически невозможно было избавиться экстракцией в н-гексане. В связи с этим рекомендуется использовать посуду из PTFE, PFA, либо стеклянную посуду с тефлоновым покрытием. Для фильтрования необходимо использовать одноразовые стекловолоконные фильтры (GF/B Whatman).

Из анализа полученных данных по примесному содержанию металлов в полученных порошковых препаратах Mq_x установлено, что основные примеси, содержащиеся в исходных веществах, наследуются целевым продуктом.

В рамках предложенной схемы синтеза и очистки (Рис. 2.8) происходила эффективная очистка от примесей «тяжелых» элементов, в то время как «легкие» и «средне-лёгкие» примеси (по молекулярной массе элементов) концентрировались в конечном продукте.

Стадия экстракции в н-гексане предназначена для отмывки металлокомплекса от остаточного 8-оксихинолина. Но как оказалось в ходе этой стадии, несмотря на чистоту н-гексана, происходило загрязнение продукта. При этом 8-оксихинолин все равно отгонялся в начальной стадии сублимационной очистки (см. раздел 2.6). Поэтому стадия экстракции и последующего фильтрования были исключены из финальной технологической схемы.

2.4 Металлокомплексы на основе благородных металлов

2.4.1 Состояние проблемы синтеза и использования металлокомплексов на основе благородных металлов для OLED технологий

Платиновые комплексы, наряду с иридиевыми, являются наиболее хорошо изученным классом фосфоресцентных эмиттеров на основе металлов платиновой группы. Цвет свечения этой группы люминофоров лежит в диапазоне от зеленого до глубоко-красного, заходя в ближнюю ИК-область (720-750 нм). Практически, среди указанных соединений нет эмиттеров чистого синего и фиолетового цветов. Тем не менее, люминофоры на основе соединений Pt(II) используются достаточно широко. Помимо традиционных циклометаллированных (C^N) комплексов, которые составляют основную группу в случае производных Ir(III), люминесцировать в ряду комплексов Pt(II) способны также комплексы с N^N и O^N бидентатными, N^C^N и C^N^N тридентатными лигандами, а также порфириновые комплексы.

Основной проблемой в синтезе фенилпиридинов и аналогичных лигандов является необходимость применения в синтезе литий-, бор- или оловоорганических реагентов, что усложняет и удорожает синтез и выделение конечных продуктов, кроме того, как правило требуется катализ соединениями Pd(II), от остатков которых конечный лиганд приходится тщательно очищать.

В связи с чем нам казалось важным попытаться использовать максимально простые и легко получаемые лиганды, синтез которых не требует применения таких реагентов. Были выбраны три лиганда, которые либо коммерчески доступны, либо могут быть получены из доступных соединений в небольшое количество стадий:

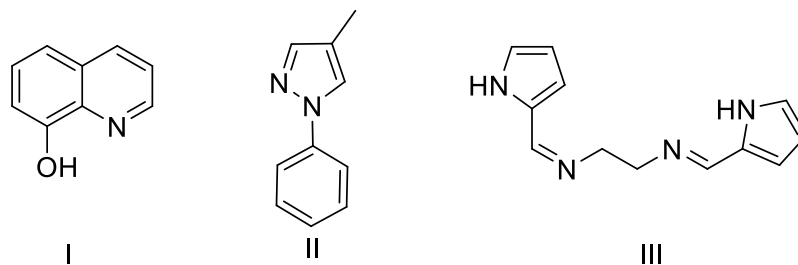


Рис. 2.9. Доступные лиганды 8-оксихинолин (**q**), 1-метил-3-фенил-5-пиразолон (**mpp**) и N¹,N²-бис((1H-пиррол-2-ил)метилен)этан-1,2-диамин (**III**).

Коммерчески доступный 8-оксихинолин (**q**), 1-фенил-4-метилпиразол (**mpp**), легко получаемый взаимодействием тетраацеталя метилмалонового альдегида и фенилгидразина, и N¹,N²-бис((1H-пиррол-2-ил)метилен)этан-1,2-диамин (**III**), являющийся двойным основанием Шиффа, синтезируемым из 2-пирролкарбальдегида и 1,2- этилендиамина использовались в дальнейшей работе.

В области создания люминесцентных органо-неорганических гибридных материалов основными методами оставались разновидности золь-гель метода [77, 78], внедрения в мезопоры и ионного обмена [79, 80], в качестве органических люминофоров чаще всего выступали металлокомплексы лантанидов, Tb и Eu. Можно выделить несколько заметных достижений.

Методом полимеризации в растворе – разновидности золь-гель метода,

получен новый гибридный сополимер N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилана (AEAPS) с европием (AEAPS-Eu (III)) [81], который интенсивно люминесцирует в синей (440 нм) и красной (614 нм) областях спектра. В зависимости от длины волны возбуждения можно получать различное соотношение интенсивностей синей и красной полосы и, соответственно, координаты цветности. По данным термогравиметрического анализа (ТГА) гибридный материал стабилен до 370°C, в то время как температура стеклования (T_g) составляет 139°C. Такая высокая стабильность получена за счет высокой энергии Si–O–Si связей в материале. Авторы предлагают данный материал для создания маркировочных композиций.

В [78] комплекс Eu (III) (N, N, N-три (1-пиразолил) метан европия) был внедрен в полиметилметакрилат (ПММА), поливинилацетат (ПВА) или гексагональный мезопористый диоксид кремния с помощью золь-гель метода. Во всех случаях наблюдается эффективная передача возбуждения от матрицы на ионы Eu^{3+} . Самое большое время жизни (444 мкс), квантовую эффективность и термическую стабильность показал гибридный материал Eu-ПВА. Люминесцентный гибридный материал был получен с помощью метода ионного обмена между металл-органическими комплексами $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$ (где $\text{Ln} = \text{Eu}$ или Tb , а DPA – лиганд пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты) и модифицированным мезопористым кремнеземным сорбентом SBA-15 [79]. При этом DPA является эффективным лигандом, так как три DPA-лиганда способны координировать ион лантанида шестью атомами кислорода через карбоксильные группы и тремя атомами азота пиридиновых колец, в результате чего координационная сфера лантанида насыщается лигандами, не оставляя места для молекул воды. Таким образом, $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$ обладают отличными люминесцентными свойствами в водных растворах и, имея отрицательный заряд, могут быть включены в положительно заряженные мезопористые материалы с помощью сильного электростатического взаимодействия. На первом этапе синтеза SBA-15 соединяется с ионной жидкостью 1-метил-3-(3-триэтоксисилилпропил) имидазол хлорид, а затем $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$ замещает

хлор. Полученные гибриды обладают высоким квантовым выходом 63% и 79%, и большими временами послесвечения 2,38 мс и 2,34 мс соответственно для Tb- и Eu-структур. По данным ТГА гибридные материалы устойчивы до 300°C.

В [80] рассмотрены гибридные материалы на основе комплексов лантанидов в мезопористых каналах MCM-41 со-конденсированного тетраэтоксилана (ТЭОС). MCM-41 состоит из регулярно расположенных цилиндрических мезопор, образующих одномерную пористую систему с гексагональным расположением пор. Мезоструктуры и свойства гибридных материалов характеризовались методами ИК-Фурье спектроскопии, рентгеновской дифракции, изотерм адсорбции-десорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии, термогравиметрического анализа и флуоресцентной спектроскопией. Гибридные материалы показали интенсивное свечение с узкой полосой люминесценции и хорошую термоустойчивость.

Во всех работах большое внимание уделяется не только фотолюминесцентным характеристиками (спектры люминесценции и возбуждения люминесценции, координаты цветности, квантовые выходы, времена жизни) гибридных материалов, но и их термической стабильности и долговечности.

2.4.2 Комплексные соединения на основе платины (II)

2.4.2.1 Синтез комплексных соединений платины (II)

Синтез платиновых комплексов с лигандом 2-фенил-4-метилпиразолом (**mpp**) проводили в две стадии, выделяя промежуточно образующееся мостиковое соединение, но не идентифицируя и не очищая его.

Реакцию проводили в среде дегазированной смеси этоксиэтанола и дистиллированной воды (3:1 по объему). В типичном эксперименте к смеси 0,41 г K_2PtCl_4 (1 ммоль) и 0,32 г лиганда (2 ммоль) добавляли 10 мл смешанного растворителя и смесь нагревали в трубке Шленка при 100°C в инертной атмосфере при перемешивании и в темноте. Затем охлаждали, и осаждали ком-

плекс **A** путем осторожного добавления 10 мл деионизованной воды. Зеленоватый осадок фильтровали, промывали водой, гексаном и сушили под вакуумом в темноте при 50°C и 10 Торр над CaCl₂. Выход – 0,54 г (69 %).

С целью получения смешанно-лигандных комплексов платины с ацетилацетоном в трубке Шленка перемешивали 0,39 г биядерного комплекса (0,5 ммоль), 0,23 г (1,05 ммоль) дибензоилметана (Hdbm), 0,27 г прокаленного карбоната натрия и 5 мл этоксиэтанола 20 часов в атмосфере аргона при 100 °C. Затем охлаждали, упаривали растворитель досуха на роторном испарителе, и остаток хроматографировали на силикагеле (элюент – CH₂Cl₂), собирая первые окрашенные в желтый цвет фракции. После отгонки растворителя остаток высушивали под вакуумом (10⁻² Торр) в темноте. Ярko-желтый порошок. Выход – 0,36 г (32%). Вычислено для C₂₅H₂₀N₂O₂Pt: C, 52,17; H, 3,50; Pt, 33,90 Найдено: C, 52,26; H, 3,55; Pt, 33,93. ¹H-ЯМР (500 МГц, CDCl₃): 8,13 (м, 4H), 7,78 (м, 3H), 7,61 (м, 2H), 7,53 (м, 4H), 7,14 (м, 4H), 6,84 (ушир. с, 1H), 2,27 (с, 3H). ¹⁹⁵Pt-ЯМР (500 МГц, CDCl₃): -2713 (с, 1 Pt).

Дииминные комплексы Pt(II) изучены значительно хуже, чем порфириновые, или циклометаллированные (см. раздел 2.4).

2.4.2.2 Синтез хинолятных комплексов платины (II)

Получение оксихинолинов платины (II) проводили с использованием сольватотермального метода синтеза, заключающегося в нагревании в автоклаве до 120°C прекурсора Pt(DMSO)₂Cl₂ с раствором 2-4 кратного мольного избытка лиганда смеси в растворителей MeOH-MeCN (6:1) в атмосфере аргона. Время реакции зависит от типа лиганда, и для незамещенного 8-оксихинолина (Hq) составляет 2-3 суток, для 2-метил-8-оксихинолина (H2-Meq) - 3-4 суток. Как и в случае незамещенного лиганда, реакция с H2-Meq идет ступенчато, однако промежуточно образуется комплекс с ацетонитрилом, а не с DMSO, как в случае незамещенного 8-оксихинолина.

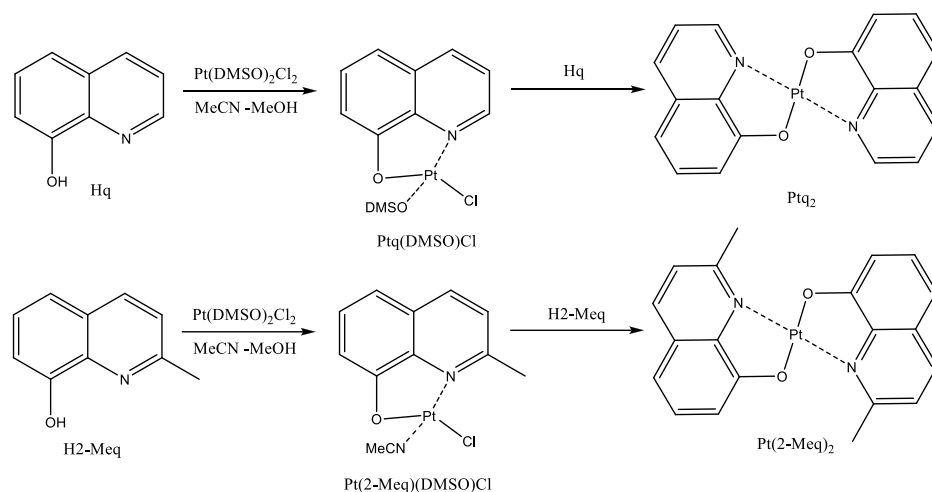


Рис. 2.10. Синтез комплексов Pt(II) с лигандами Hq и H2-Meq.

Для синтеза комплекса Ptq_2 была предложена оригинальная методика синтеза, основанная на использовании в качестве прекурсора стабильного комплекса $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$. Этот комплекс легко и с высоким выходом образуется при обработке водного раствора K_2PtCl_4 избытком диметилсульфоксида. Дальнейшее нагревание данного комплекса со стехиометрическим количеством Hq в среде метанола, содержащего 10% ацетонитрила, в автоклаве приводит к образованию целевого Ptq_2 с выходом около 80 %.

В автоклав объемом 50 мл, имеющим тефлоновую футеровку, вносят 0,42 г (1 ммоль) $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$, 0,3 г Hq (перекристаллизованного из спирта), 25 мл смеси $\text{MeOH}-\text{MeCN}$ (9:1) и продувают 3 раза аргоном, после чего закрывают. Нагревают 30 часов при 110°C (температура бани) и дают медленно охладиться. Затем кристаллы фильтруют, промывают дихлорметаном, метанолом и деионизованной водой, сушат в вакууме (10 Торр) над CaCl_2 при 45°C . После чего препарат очищают возгонкой. Оранжево-коричневые иглы. Выход – 0,38 г (79%). Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt}$: C, 44,73; H, 2,50; Pt, 40,36. Найдено: C, 44,99; H, 2,52; Pt, 40,32. ^1H -ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$): 8,80 (дд, $J = 1,4$ Гц, 2H), 8,65 (дд, $J = 1,1$ Гц, 2H), 7,69 (кв, $J = 5,1$ Гц, 2H), 7,50 (т, $J = 3,0$ Гц, 2H), 7,09 (д, $J = 7,9$ Гц, 2H), 7,05 (кв, $J = 3,1$ Гц, 2H).

Строение всех выделенных комплексов было доказано методом монокристаллического РСА.

Многочисленные попытки получения комплекса бис(2-трет-бутил-8-оксихинолят) платины(II) – $\text{Pt}(2\text{-tBuq})_2$ не увенчались успехом. В стандартных условиях синтеза наблюдается полная деструкция платинового прекурсора с образованием порошка, содержащего по данным EDX металлическую платину и некоторое количество серы, видимо в виде сульфида платины. Замена растворителей (тестировались MeOH, MeCN, EtOH, n-PrOH и их смеси) не изменила ситуацию, также как и применение комплекса с ацетонитрилом ($\text{Pt}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$) вместо $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$. Кроме того были проведены исследования влияния температурного режима на образование данного комплекса. Было обнаружено, что даже при длительном выдерживании реакционной смеси (7-12 суток) при температурах ниже 60°C реакции практически не наблюдается (Рис. 2.11). Однако повышение температуры выше 90°C приводит к более или менее быстрому разложению реакционной массы с образованием зеркала металлической платины (Рис. 2.12). Возможно, дальше реакция ускоряется автокаталитически.

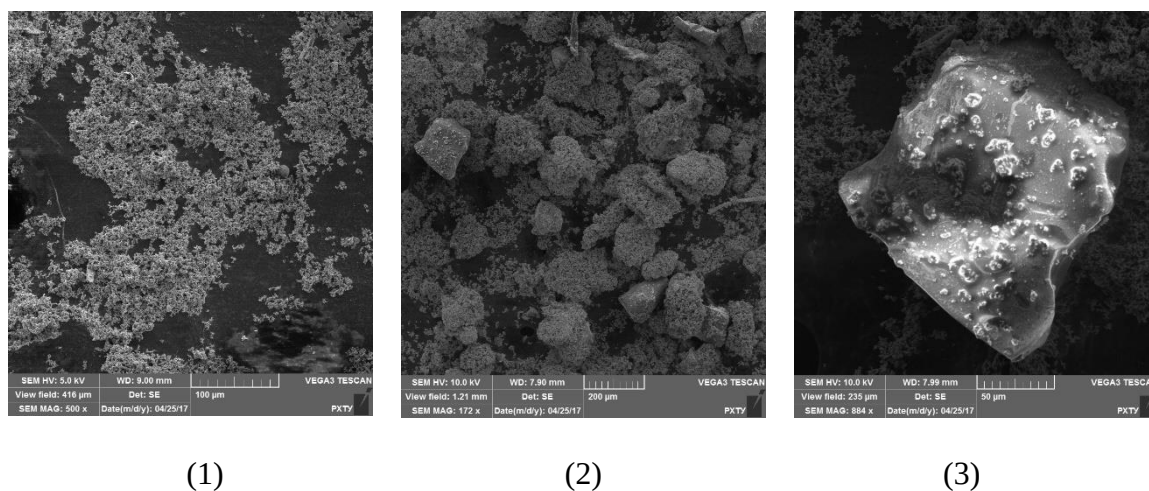
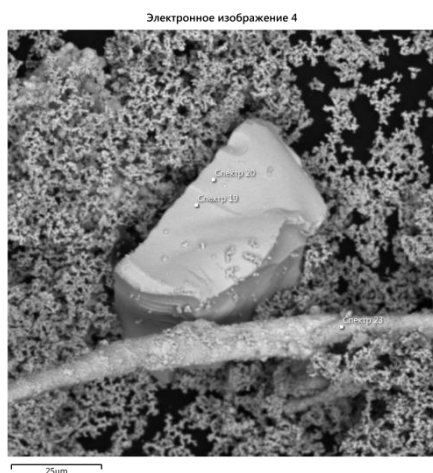
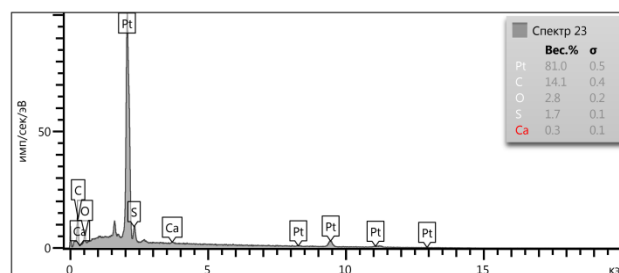


Рис. 2.11. Микрофотографии осадка, полученного в различных условиях. (1) нагревание реакционной массы при 90°C 2 суток, (2) нагревание реакционной массы при 120°C 6 суток, (3) нагревание реакционной массы при 90°C 6 суток – виден отдельный кристаллит платины.



(1)



(2)

Рис. 2.12. Микрофотография осадка, полученного нагреванием реакционной массы при 120°C 6 суток (1) и соответствующие данные рентгенофлуоресцентного зондового анализа (2).

Более успешным оказался синтез комплексного соединения $\text{Pt}(2\text{-iPrq})_2$. Для его получения была использована стандартная система растворителей (MeOH-MeCN 6/1 по объему), $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ в качестве источника платины и синтез проводили при 100-105°C в течение 6 суток. Как и в случае трет-бутильного лиганда наблюдалось значительное разложение реакционной смеси, однако центрифугирование осадка и промывка его горячим ДМСО позволили выделить небольшое количество (выход менее 1%) целевого соединения, структура которого была доказана методом РСА.

В процессе отработки синтезов комплексов $\text{Pt}(2\text{-iPrq})_2$ и Ptq_2 было установлено, что наибольший выход продукта наблюдается, если система остается гетерофазной в процессе реакции. Поскольку растворимость $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ в используемых растворителях достаточно высока, в случае лигандов $\text{H}(2\text{-iPrq})$ и Hq она обеспечивается за счет их низкой растворимости. Были сделаны попытки использовать тот же принцип при получении комплекса $\text{Pt}(2\text{-iPrq})_2$. В данном случае лиганд хорошо растворим, и гетерофазность обеспечивали путем использования другого платинового прекурсора - $\text{Pt}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$. Однако при тех температурах (до 50°C), где эта гетерофазность обеспечивается, скорость замещения лигандов ничтожно мала, а при

100-105°C опять же наступает значительное разложение реакционной массы.

Причиной такого поведения следует считать стерическую перегруженность лигандов с объемными алкильными группами. Уже в комплексе $\text{Pt}(2\text{-Meq})_2$ начинает прослеживаться тенденция к удлинению связей Pt-N и Pt-O и искажению плоско-квадратной координации центрального атома, а для соединения $\text{Pt}(2\text{-iPrq})_2$ это искажение столь значительно, что координация платины перестает быть плоско-квадратной. В случае трет-бутильной группы, вероятно, деформация должна быть столь сильной, что желаемый комплекс не образуется, а протекает окислительно-восстановительная реакция.

2.4.2.2.1 Кристаллические и молекулярные структуры комплексов платины

Структура комплекса Ptq_2 была установлена и описана. Монокристаллы соединения $\text{Pt}(2\text{-Meq})(\text{MeCN})\text{Cl}$, пригодные для РСА были выделены из реакционной массы.

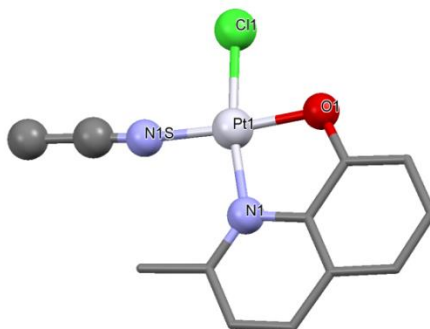


Рис. 2.13. Молекулярная структура комплекса $\text{Pt}(2\text{-Meq})(\text{MeCN})\text{Cl}$. Атомы водорода не показаны.

Данное соединение имеет типичное для комплексов Pt(II) несколько искаженное плоско-квадратное лигандное окружение, длины связей Pt-N1 и Pt-N1s составляют 2,040 и 1,958 Å, длины связей Pt-Cl и Pt-O – 2,290 и 1,975 Å. Углы N1s-Pt-Cl , Cl-Pt-O1 , O1-Pt-N1 и N1-Pt-N1 составляют 87,02°, 88,17°, 83,25° и 101,61° соответственно. Молекула практически плоская.

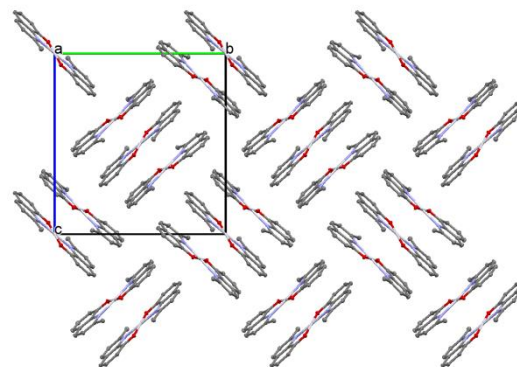
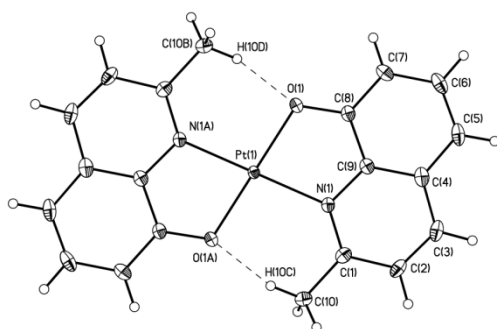


Рис. 2.14. Молекулярная структура комплекса $\text{Pt}(\text{2-Meq})_2$ (1) и фрагмент упаковки в кристалле – вид вдоль оси a (2).

В молекуле $\text{Pt}(\text{2-Meq})_2$ также имеет место плоско-квадратное лигандное окружение атома платины, длины связей Pt-O и Pt-N попарно практически равны, и составляют 1,998 и 2,000 Å (Pt-O) и 2,031 и 2,029 Å (Pt-N). Углы N-Pt-O и O-Pt-N также попарно равны – 81,74°, 81,67° и 98,41°, 98,11°. В молекуле существует очень короткий C-H...O внутримолекулярный контакт – расстояние C-O составляет 2,7 Å. Такой короткий контакт приводит к тому, что метильная группа в положении C(2) цикла разворачивается таким образом, чтобы этот контакт максимально удлинить. Это объясняет поведение молекул с более объемными заместителями в этом положении – искажения геометрии становятся уже слишком сильными, что делает димерные молекулы нестабильными.

В кристалле отдельные молекулы упаковываются в виде стопок, в направлениях, перпендикулярных друг другу, образуя слоистую структуру.

В случае комплекса $\text{Pt}(2\text{-iPrq})_2$ степень искажения становится столь значительной, что угол перегиба по плоскостям $\text{PtON}/\text{PtO}'\text{N}'$ составляет $7,0^\circ$. Выход платины из плоскости пятичленного NCCO цикла составляет $0,49^\circ$, из плоскости N_2O_2 $0,09^\circ$. Для комплексов с менее нагруженными лигандами данные углы равны 0° . Нарушение плоско-квадратной координации $\text{Pt}(\text{II})$ в комплексе является весьма необычным явлением, имеющим очень

мало аналогов в литературе. Длины связей Pt-O составляют 2,009 и 1,999 Å. Длины Pt-N равняются 2,043 и 2,051 Å соответственно. Можно было бы ожидать сильно укороченного контакта C-H...O, однако, за счет разворота изопропильной группы его длина возрастает.

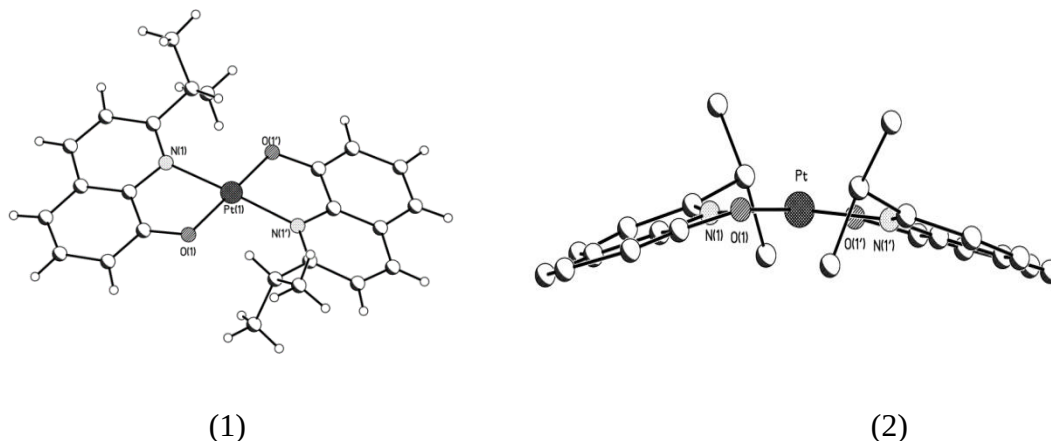


Рис. 2.15. Молекулярная структура комплекса Pt(2-iPrq)₂ (1) и боковая проекция, демонстрирующая изгиб молекулы (2).

2.4.2.3 Комплексы Pt (II) с 2-алкил-8-оксихинолинами

Результаты, представленные в разделе (6.2) в рамках данного исследования, указывают на то, что 8-оксихинолинаты платины (II) являются перспективными материалами для органической оптоэлектроники, в связи с чем было предложено синтезировать комплексы с 2-алкилзамещенными 8-оксихинолинами с целью изучить влияние стерических особенностей заместителя на фотофизические свойства. Как показал анализ литературы, платиновые комплексы для 2-алкилзамещенных 8-оксихинолинов до настоящего времени описаны не были, а соответствующие лиганды (кроме коммерчески доступного 2-метил-8-оксихинолина) достаточно плохо изучены. Поэтому были синтезированы лиганды 2-изопропил-8-оксихинолин и 2-трет-бутил-8-оксихинолин.

2.4.2.4 Циклометаллированные комплексы Pt(II) с азотными лигандами

Одним из интересных и относительно малоизученных типов смешанных

C^N и O^O комплексов Pt (II) являются производные 1-фенилпиразола, содержащие в качестве второго лиганда анион 1,3-дикетона. В настоящее время в литературе известно лишь несколько примеров подобных соединений [81, 82].

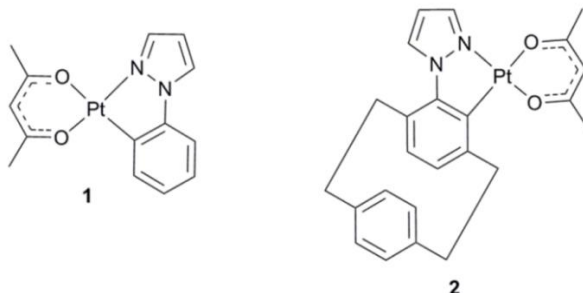


Рис. 2.16. Известные из литературы комплексы Pt(II) с фенилпиразольными и 1,3-дикетонатными лигандами.

2.4.2.4.1 Квантово-химические расчеты⁶

С целью определения влияния структуры лигандов на фотофизические свойства комплексов был проведен ряд квантово-химических расчетов энергий граничных орбиталей и определены положения 0-0 переходов в зависимости от заместителей в каждом из лигандов⁷. Расчеты проведены методом TD-DFT с использованием программы Gaussian 09 (использовался функционал PBE1PBE). Смешанный базисный набор cc-pVTZ использовался для атомов углерода, водорода, азота, кислорода и фтора. Для платины использовался базисный набор cc-pVTZ-PP. Для учета влияния растворителя (CH₂Cl₂) применялась модель CPCM. Вычисления были проведены для оптимизированной геометрии молекул в основном состоянии S₀.

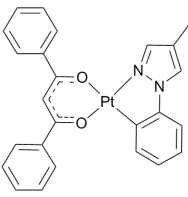
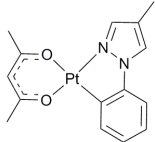
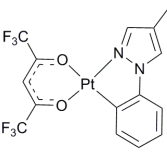
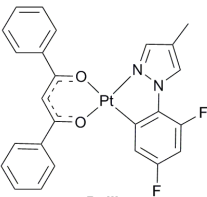
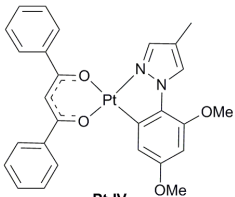
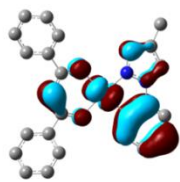
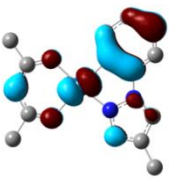
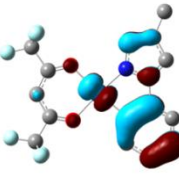
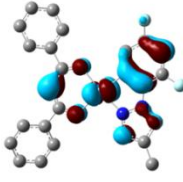
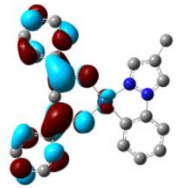
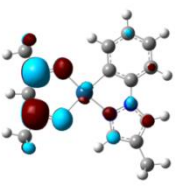
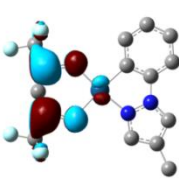
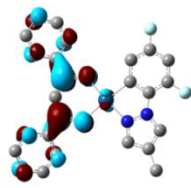
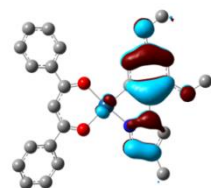
Расчеты показывают, что на энергию триплетного состояния в большей

⁶ Taidakov I., Ambrozevich S., Saifutyarov R., Lyssenko K., **Avetisov R.**, Mozhevitina E., Khomyakov A., Khri-zanforov M., Budnikova Y., Avetissov I. New Pt(II) complex with extra pure green emission for OLED application: synthesis, crystal structure and spectral properties // J. Organomet. Chem. 2018. Т. 867. С. 253–260. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.01.037>

⁷ Автор бесконечно признателен д.х.н. К.А. Лысенко (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН) за проведение квантово-механических расчетов и помощь в анализе структурных характеристик кристаллов.

степени влияет изменение заместителей в дикетонном фрагменте комплексов, что может привести к сдвигу максимума эмиссии приблизительно до 100 нм, в то время как изменения в пиразольном фрагменте мало влияют на энергию триплетного уровня. Таким образом, с точки зрения рационального дизайна комплексов вариация дикетонного заместителя является более предпочтительной. Сравнение расчетных фотофизических данных с экспериментальными для комплекса Pt(mpp)(dbm) показало хорошее совпадение значений максимума 0-0 перехода (Таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Вид граничных орбиталей (ВЗМО/НСМО) и рассчитанные энергии 0-0 перехода для комплексов Pt(PhMePz)(dbm), Pt(PhMePz)(acac), Pt(PhMePz)(hfaa), Pt(2,4-FPhMePz) (dmb), Pt(2,4-MeOMePhMePz)(dmb)

Комплекс				
				
Pt(mpp)(dbm)	Pt-I	Pt-II	Pt-III	Pt-IV
Pt(PhMePz)(dbm)	Pt(PhMePz)(acac)	Pt(PhMePz)(hfaa)	Pt(2,4-FPhMePz) (dmb)	Pt(2,4-MeOMePhMePz)(dmb)
ВЗМО				
				
НСМО				
				
λ (T ₁ -S ₀ переход), нм				
486,9	410,2	519,9	481,3	487,2
484,5 эксп.				

2.4.2.4.2 Синтез комплекса (2-фенил-4-метилпиразол-1,3-бис(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)пропан-1,3-дион) платина (II) - Pt (mpp)(dprk)

Поскольку замена дикетонного фрагмента согласно результатам моделирования может оказать сильное влияние на люминесцентные свойства, был выполнен синтез аналога ранее изученного комплекса Pt(mpp)(dbm), в котором фрагмент дибензоилметана замещен на стерически близкий фрагмент 1,3-бис(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)пропан-1,3-диона (dprk). Пиразольные заместители являются достаточно сильными электронно-акцепторными заместителями, поэтому можно было бы ожидать заметного изменения фотофизических свойств без увеличения растворимости и без значительного снижения абсорбции, которая бы неизбежно произошла при использовании фторированных алифатических 1,3-дикетонов.

Синтез комплекса было проведен по разработанной ранее схеме в две стадии: (1) – взаимодействие 1-фенил-4-метилпиразола с K_2PtCl_4 с образованием димера, который, не очищая, вводили (2) во взаимодействие с 1,3-бис(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)пропан-1,3-дионом (dprk) в присутствии основания. Продукт реакции очищали хроматографически на силикагеле, используя градиент растворителей CH_2Cl_2 – этилацетат (30/70) – этилацетат (100) – ТГФ – этилацетат (30/70).

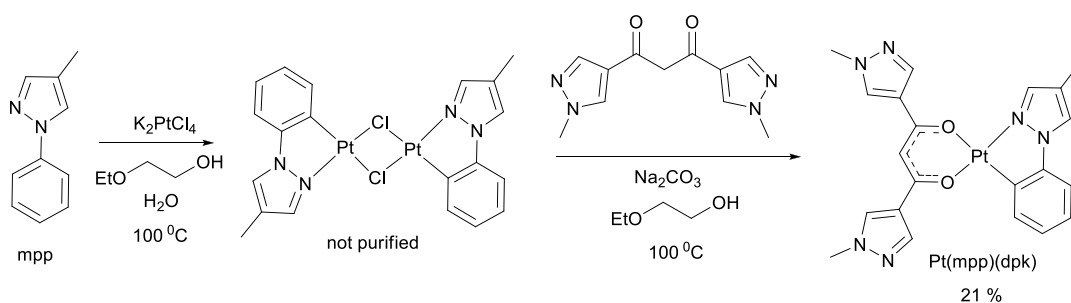


Рис. 2.17. Схема синтеза комплекса Pt(mpp)(dprk)

Комплекс Pt(mpp)(dprk) представлял собой светло-желтый аморфный порошок, растворимый в хлорированных растворителях, и плохо растворимый в этилацетате.

1H -ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ : 8.01(с, 2H), 7.72 (м, 4H), 7.42 (м, 4H), 7.62

(м, 4H), 7.01 (с, 2H) 6.83 (с, 1H), 2.21 (с, 3H).

^{195}Pt NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ : -2895.

2.4.2.4.3 Синтез (4-метил-1-фенил-1H-пиразол-С2, N)(1,3-дифенил-1,3-пропандитонато-О,О) платина (II) – $\text{Pt}(\text{mpp})(\text{dbm})$

Вторым типом исследованных комплексов были смешанно-лигандные комплексы на основе 1-фенил-4-метилпиразола и дикетонатов.

Сам пиразол был синтезирован по известному методу [71] с небольшими модификациями – реакцию проводили в водно-спиртовой среде в присутствии п-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Выход продукта составил 76%. Перед проведением реакции лиганд высушивали при 30°C под вакуумом (10^{-2} Торр). ^1H -ЯМР (400 МГц, DMSO-d_6): 7,0-7,65 (м, 7H), 2,10 (с, 3H). ^{13}C -ЯМР (400 МГц, DMSO-d_6): 141,5, 140,05, 129,15, 125,7, 125,10, 118,3, 118,05, 8,65.

Синтез платиновых комплексов проводили по методу Ноноямы [83], в две стадии, выделяя промежуточно образующееся мостиковое соединение А, но не идентифицируя и не очищая его:

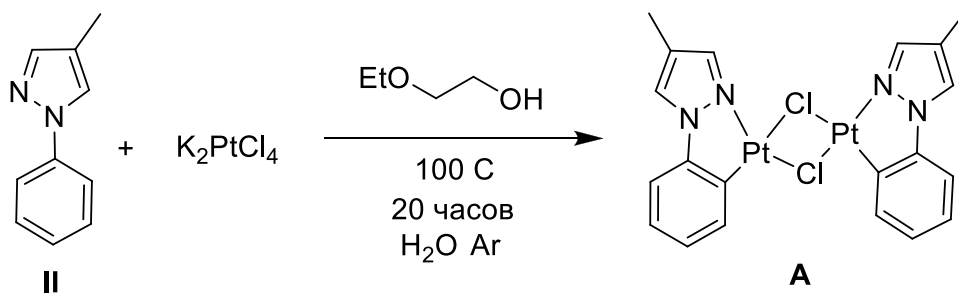


Рис. 2.18. Схема синтеза промежуточного соединения.

Реакцию проводили в среде дегазированной смеси этоксиэтанола и дистиллированной воды (3:1 по объему). В типичном эксперименте к смеси 0,41 г K_2PtCl_4 (1 ммоль) и 0,32 г пиразола II (2 ммоль) добавляли 10 мл смешанного растворителя и смесь нагревали в трубке Шленка при 100°C в инертной атмосфере при перемешивании и в темноте. Затем охлаждали, и осаждали комплекс А путем осторожного добавления 10 мл деионизованной воды. Зеленоватый осадок фильтровали, промывали водой, гексаном и сушили под

вакуумом в темноте при 50°C и 10 Торр над CaCl₂. Выход – 0,54 г (69 %).

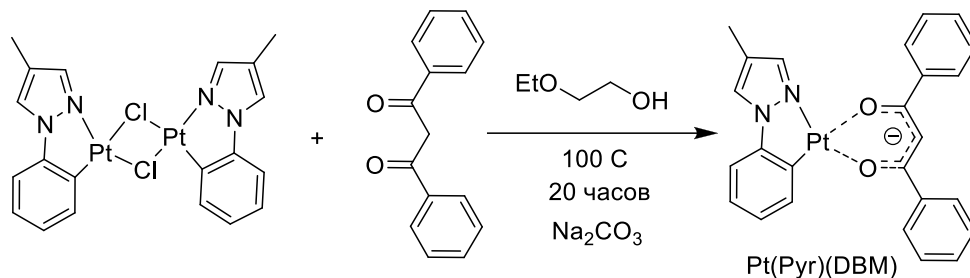


Рис. 2.19. Схема синтеза Pt(Pyr)(dbm).

Для получения смешанно-лигандных комплексов платины с ацетилацетоном использовали методику аналогичную описанной в [84]. В трубке Шленка перемешивали 0,39 г комплекса А (0,5 ммоль), 0,23 г (1,05 ммоль) дибензоилметана, 0,27 г прокаленного карбоната натрия и 5 мл этоксиэтанола 20 часов в атмосфере аргона при 100°C [85]. Затем охлаждали, упаривали растворитель досуха на роторном испарителе, и остаток хроматографировали на силикагеле (элюент – CH₂Cl₂), собирая первые окрашенные в желтый цвет фракции. После отгонки растворителя остаток высушивали под вакуумом (10⁻² Торр) в темноте.

Ярко-желтый порошок. Выход – 0,36 г (32%). Вычислено для C₂₅H₂₀N₂O₂Pt: C, 52.17; H, 3.50; Pt, 33.90 Найдено: C, 52.26; H, 3.55; Pt, 33.93.

¹H-ЯМР (500 МГц, CDCl₃): 8,13 (м, 4H), 7,78 (м, 3H), 7,61 (м, 2H), 7,53 (м, 4H), 7,14 (м, 4H), 6,84 (ушир. с, 1H), 2,27 (с, 3H). ¹⁹⁵Pt-ЯМР (500 МГц, CDCl₃): -2713 (с, 1 Pt).

2.4.2.4.4 Синтез ((N¹,N²-бис[1H-пиррол-2-илметилиден]-1,2-этандиамино)-N¹, N²) платина (II) – PtSB

Основание Шиффа (H₂SB) из этилендиамина и 2-пирролкарбальдегида было синтезировано с использованием известного метода [85] путем кипячения стехиометрических количеств реагентов в растворе в MeOH в течение 3 часов. По охлаждении продукт выпадает в виде бесцветных кристаллов, розовеющих при комнатной температуре на воздухе. Поэтому его хранили при –18°C в темноте.

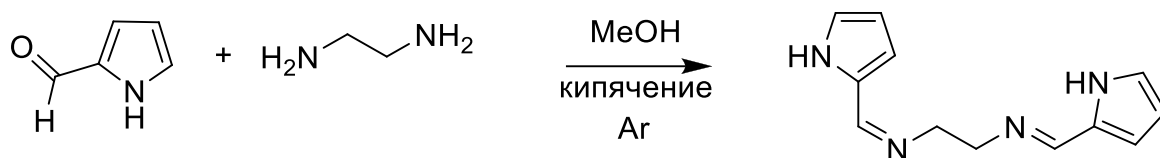


Рис. 2.20. Схема синтеза лигандообразующего компонента.

^1H -ЯМР (400 МГц, DMSO- d_6): 11,4 (s, 2H), 8,11 (с, 2H), 6,84 (т, $J = 4.0$ Гц, 2H), 6,44 (м, 2H), 6,05 (т, $J = 4,0$ Гц, 2H), 3,70 (с, 4H).

Дииминные комплексы Pt(II) изучены значительно хуже, чем порфириновые, или циклометаллированные, однако методы их синтеза известны [86].

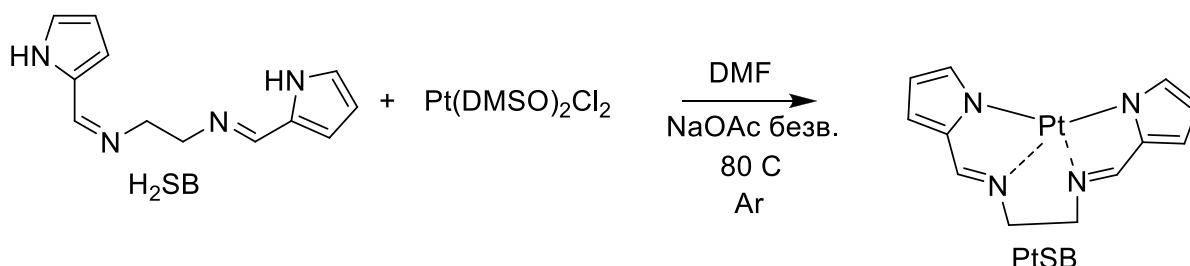


Рис. 2.21. Схема синтеза PtSB.

Разработанный метод является модификацией описанного в литературе, и приводит к более высоким выходам целевого продукта. В трубке Шленка в 20 мл дегазированного ДМА растворяют 0,21 г H_2SB (1 ммоль), добавляют 0,15 г (2 ммоль) NaOAc (обезвоженный и растертый в тонкий порошок) затем нагревают при перемешивании до 80°C и медленно через канюлю добавляют раствор 1 ммоль (0,44 г) комплекса $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ в 3 мл абсолютного дегазированного DMSO. При перемешивании смесь нагревают в течение 8 часов, причем цвет раствора становится темно-оранжевым. После охлаждения добавляют при перемешивании 100 мл холодной деионизованной воды, осадок фильтруют, промывают водой, растворяют в дихлорметане (50 мл), сушат MgSO_4 , фильтруют и упаривают в вакууме. Остаток очищают хроматографически на силикагеле (элюент – дихлорметан), собирая первые окрашенные в оранжевый цвет фракции. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток высушивают в вакууме (10^{-2} Торр) в темноте.

Ярко-оранжевые кристаллы, выход – 0,168 г (45 %). Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Pt}$: С, 35,38; Н, 2,97; Pt, 47,89 Найдено: С, 35,40; Н, 2,95; Pt, 47,86.

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 7,65 (с, 2H), 7,05 (м, 2H), 6,71 (д, $J = 3,2$ Гц, 2H), 6,31 (дд, $J = 4,0$ Гц, 1,9 Гц, 2H), 4,20 (с, 4H).

2.4.2.5 Фотофизические свойства металлокомплексов на основе платины (II)

2.4.2.5.1 Фотофизические свойства комплексов Ptq_2

Анализ спектров фотолюминесценции порошковых препаратов показал, что комплекс Ptq_2 демонстрировал очень слабую люминесценцию (Рис. 2.22) с двумя максимумами.

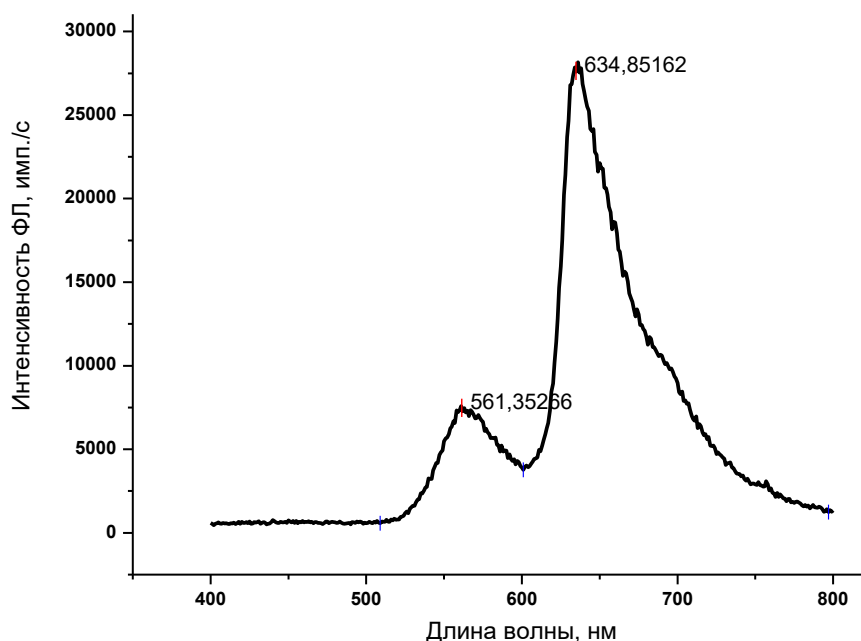


Рис. 2.22. Спектр фотолюминесценции порошкового препарата Ptq_2 , $\lambda^{\text{возб}} = 375$ нм.

Кинетика затухания люминесценции (Рис. 2.23) описывается двумя компонентами с временами жизни 0,285 (флуоресценция лиганда) и 1,692 мкс (фосфоресценция триплетная $^3\text{MLCT}$) на длине волны 634 нм, что довольно близко к данным, полученным для растворов комплекса. Объяснение различий в длинах волн максимумов на спектрах ФЛ раствора и порошкового препарата заключается в изменении конфигурации молекул комплекса в молекулярном кристалле по сравнению со свободным или сольватированным состоянием молекул в растворе.

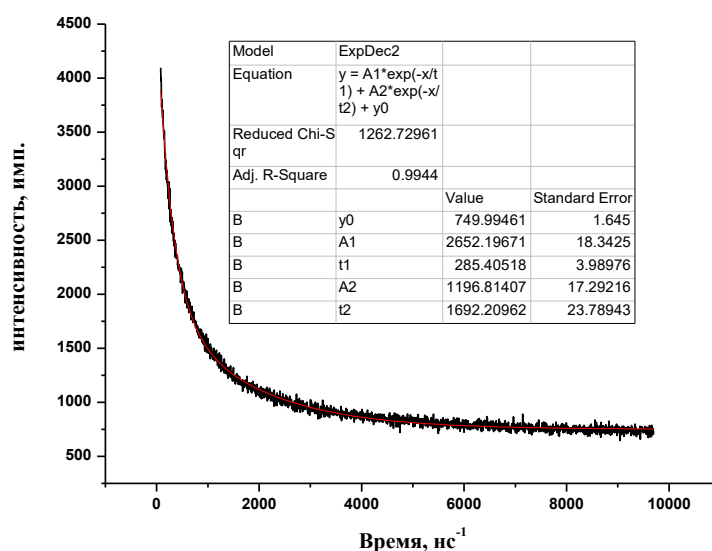


Рис. 2.23. Кинетика затухания фотолюминесценции порошкового сублимированного препарата Ptq₂ на эмиссии 634 нм.

После сублимации чистота препаратов составила 99,998 мас.%, и они впервые продемонстрировали интенсивную фотолюминесценцию (ФЛ) в красной области спектра ($\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = 640$ нм) и моноэкспоненциальную кинетику затухания ФЛ со временами затухания порядка 280 нс (Рис. 2.23).

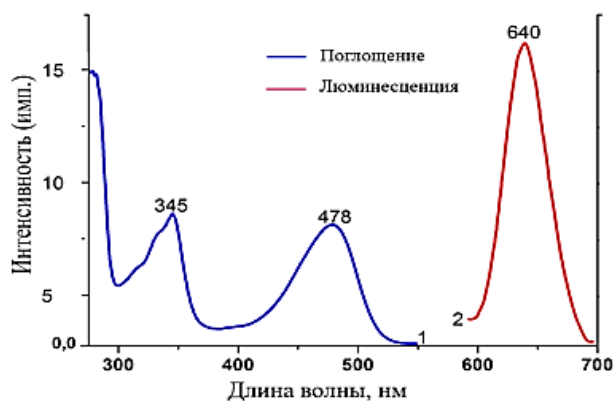


Рис. 2.24. Спектры поглощения и люминесценции бис-(8-оксихинолята) платины.

2.4.2.5.2 Фотофизические свойства комплексов – Pt(2-Meq)₂

Основная полоса поглощения $5,2 \times 10^{-4}$ М раствора комплекса Pt(2-Meq)₂ в смеси ДМСО-МеОН (1:2) при 469 нм (Рис. 2.25) вероятнее всего относится к переходу, ассоциированному с MLCT (перенос заряда с металла на лиганд) состоянием. По сравнению с комплексов Ptq₂ максимум поглощения в данной полосе незначительно сдвинут гипсохромно (469 нм относительно 478 нм для

Ptq₂), что может быть связано с изменением структуры лиганда, так и с сольватохромными эффектами при изменении полярности растворителя.

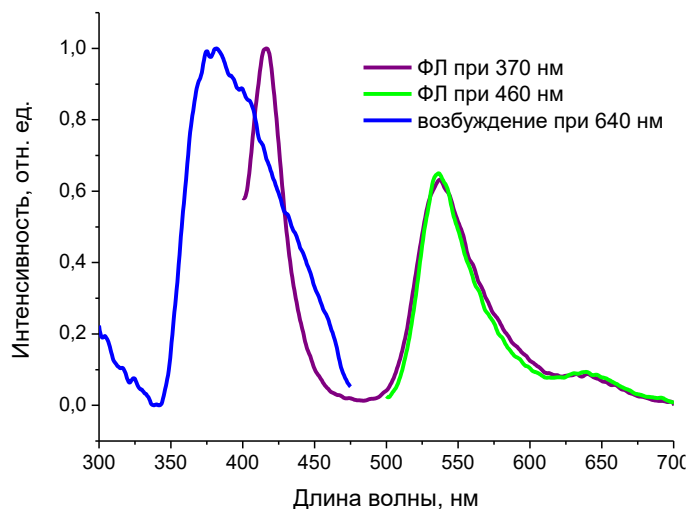


Рис. 2.25. Спектр люминесценции и возбуждения для дегазированного раствора Pt(2-Meq)₂ в растворе.

Плечи при 300 и 340 нм соответствуют $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам в лиганде и практически совпадают по значению максимумов с таковыми, описанными для раствора незамещенного комплекса.

По сравнению с незамещенным комплексом, в спектре люминесценции преобладают полосы при 416 нм и 536 нм, ассоциированные с люминесценцией лиганда. Слабая полоса фосфоресценции с ³MLCT уровня наблюдается при 640 нм. Спектры возбуждения показывают, что тем не менее, существует перенос энергии с лиганда на металл, поскольку полоса при 640 нм возбуждается во всем диапазоне поглощения лиганда.

Среднее время жизни возбужденного состояния составило $\tau_{\text{obs.}} = 1,2$ мкс и квантовый выход люминесценции при 640 нм менее 1 %. Таким образом, подтверждается, что эмиссия при 640 нм относится к триплетной фосфоресценции.

2.4.2.5.3 Фотофизические свойства (4-метил-1-фенил-1Н-пиразол-С2, N)(1,3-дифенил-1,3-пропандитонато-О,О) платина (II) – Pt(mpp)(dbm)

Наиболее перспективным с точки зрения фотолюминесцентных характеристик оказался препарат Pt(mpp)(dbm). Он обладал интенсивной фотолюминесценцией сложного характера.

Спектр поглощения 6×10^{-5} М раствора комплекса Pt(mpp)(dbm) в дихлорметане, дегазированного путем пропускания тока аргона, в кварцевых кюветах с длиной пути 1 см представлен на Рис. 2.26. Максимум полосы поглощения пиразольного фрагмента ($\pi \rightarrow \pi^*$), как правило, находится в более коротковолновой области. Полоса при 319 нм относится к переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ в молекуле одного из лигандов, предположительно, в дикетонном фрагменте, в то время как широкая полоса до 450 нм обусловлена наложением $^1\text{MLCT}$ полос ($\pi^* \rightarrow d$) от обоих лигандов.

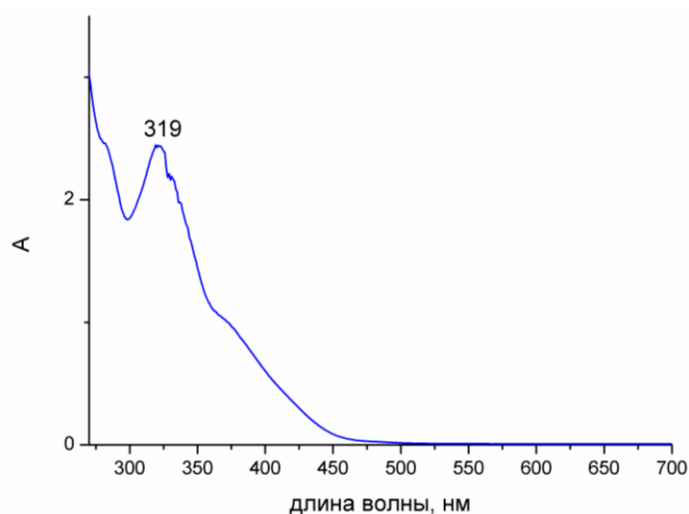


Рис. 2.26. Спектр поглощения раствора Pt(mpp)(dbm).

Спектры возбуждения ($\lambda^{\text{эм}}=535$ нм) и люминесценции ($\lambda^{\text{возб}}=380$ нм) представлены на рисунке 2.27. Спектр возбуждения комплекса Pt(mpp)(dbm) в растворе CH_2Cl_2 характеризуется двумя полосами с максимумами 290 нм и 380 нм, соответственно, которые могут быть связаны с переходами $^1\pi \rightarrow \pi^*$ в лигандах.

Вероятно, это связано с эффективной передачей энергии через $^3\text{MLCT}$

уровни, образованные обоими лигандами. Время жизни возбужденного состояния составило 4,8 мкс, что достаточно типично для подобных комплексов. Относительный квантовый выход люминесценции (Φ), определенный в растворе (стандарт – $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$ в MeCN, $\Phi = 0,059 \pm 0,002$), составил $0,0020 \pm 0,0004$.

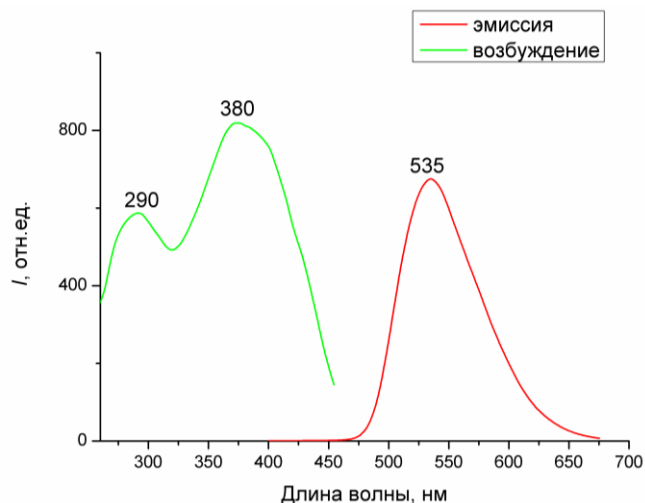


Рис. 2.27. Спектры возбуждения (зеленая линия) и эмиссии (красная линия) комплекса $\text{Pt}(\text{mpp})(\text{dbm})$ в растворе CH_2Cl_2 при возбуждении 380 нм.

Спектр фотолюминесценции комплекса $\text{Pt}(\text{mpp})(\text{dbm})$ в растворе CH_2Cl_2 имеет одну полосу с максимумом при 535 нм, который соответствует желто-зеленой люминесценции: координаты цветности $X=0,3581$, $Y=0,5480$. По аналогии с другими комплексами Pt(II) эту полосу можно связать с $^3\text{MLCT}$ возбужденным состоянием или триплетным состоянием ($^3\pi \rightarrow \pi^*$) второго лиганда. Наличие возбужденного $^3\text{MLCT}$ состояния подтверждается формой гауссовской кривой и относительно большим временем жизни данного состояния ($\tau = 5,31$ мкс при 535 нм для 5×10^{-4} М дегазированного раствора в CH_2Cl_2).

Спектр ФЛ осушенного порошкового комплекса $\text{Pt}(\text{mpp})(\text{dbm})$ характеризовался наличием двух небольших плеч по обеим сторонам от максимума (Рис. 2.28), в то время как сам максимум сдвигался в красную область по сравнению со спектром комплекса в растворе.

После пересублимации интенсивность ФЛ увеличилась почти в полтора

раза и на спектре ФЛ проявились отчетливо два пика (Рис. 2.29).

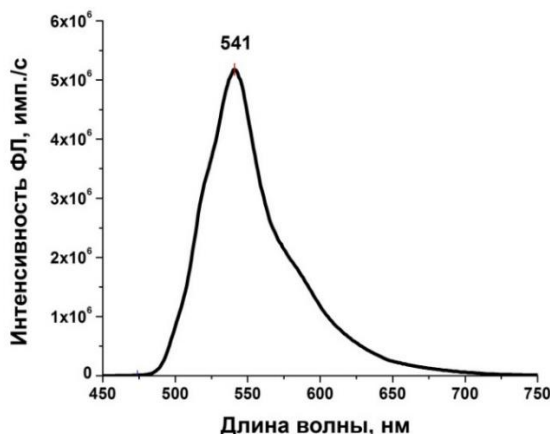


Рис. 2.28. Спектр фотолюминесценции сублимированного порошкового препарата Pt(mpp)(dbm) , $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм.

Природа полосы была установлена с помощью TD-DFT моделирования молекулы Pt(mpp)(dbm) , в которой имеется переход T_1-S_0 с энергией, соответствующей 512,20 нм, что достаточно близко к экспериментальному значению (Рис. 2.29). Этот переход происходит в результате перехода электрона из состояния ВЗМО к НСМО (51%) и из состояния ВЗМО-1 к НСМО (38%), что согласно анализу поведения молекулярных орбиталей соответствует $^3\text{MLCT}$ состоянию с перераспределением электронной плотности от пиразольного к 1,3-дикетонному лиганду, аналогично поведению других Pt(II) комплексов. Рассчитанные значения уровней ВЗМО-1 и НСМО-1 на основании электрохимических измерений составили: $^1E_{\text{НСМО}} = -2,82$ эВ, $^1E_{\text{ВЗМО}} = -5,34$ эВ.

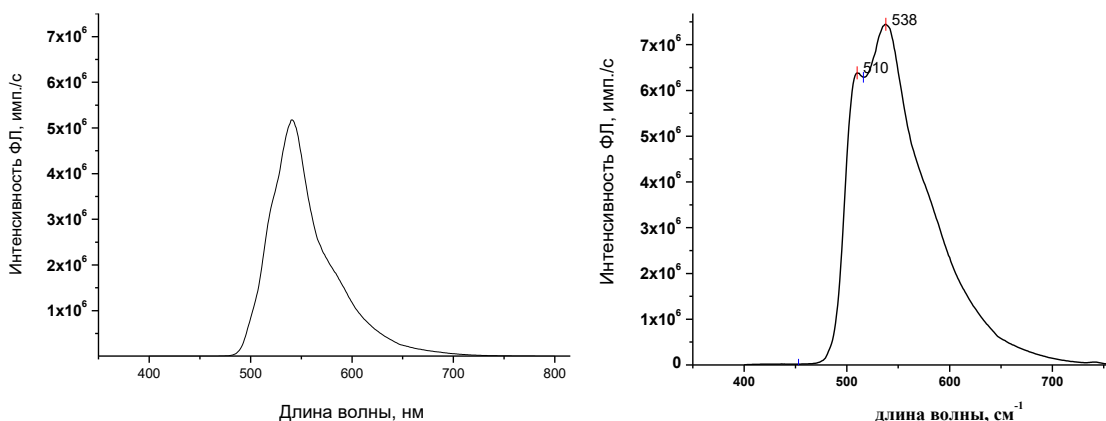


Рис. 2.29. Спектр фотолюминесценции препарата Pt(mpp)(dbm) : после сушки (слева); пересублимированного (справа), $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм.

Анализ кинетики затухания люминесценции показал (Рис. 2.30–Рис. 2.32), что имеет место значимое различие в кинетике затухания центров, формирующих пики на 510 нм (282 и 1506 нс) и 538 нм (302 и 1690 нс).

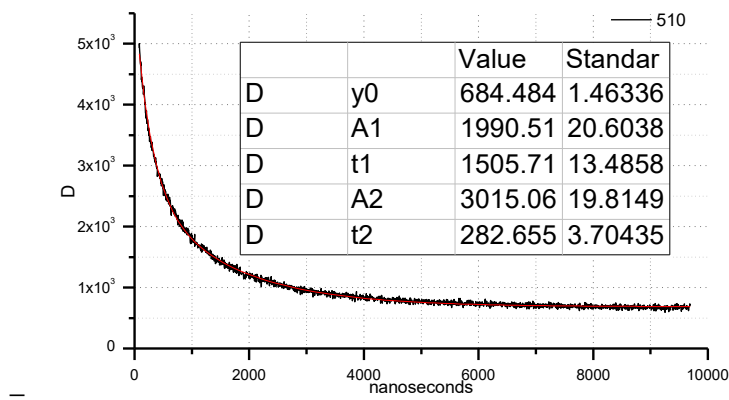


Рис. 2.30. Кинетика затухания фотолюминесценции порошкового сублимированного препарата PtPyrDBM на эмиссии 510 нм.

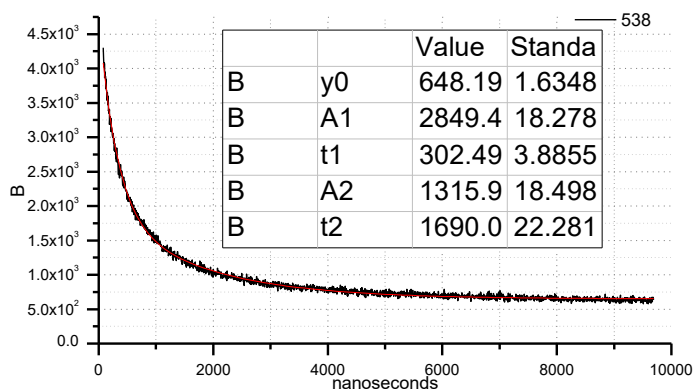


Рис. 2.31. Кинетика затухания фотолюминесценции порошкового сублимированного препарата PtPyrDBM на эмиссии 538 нм.

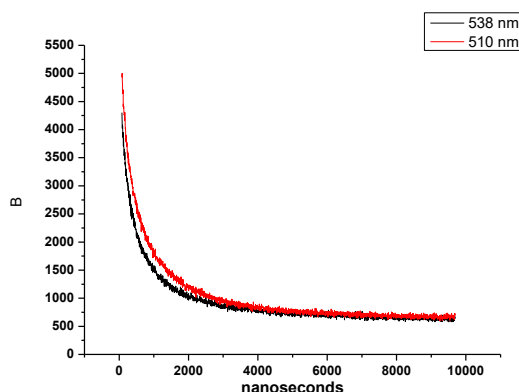


Рис. 2.32. Кинетика затухания фотолюминесценции порошкового препарата PtPyrDBM на длинах волн 510 нм и 538 нм.

2.4.2.5.4 Фотофизические свойства комплекса Pt(mpp)(dpk)

Спектр поглощения комплекса Pt(mpp)(dpk) был зарегистрирован для дегазированного $1,54 \times 10^{-5}$ М раствора в CH_2Cl_2 (Рис. 2.33).

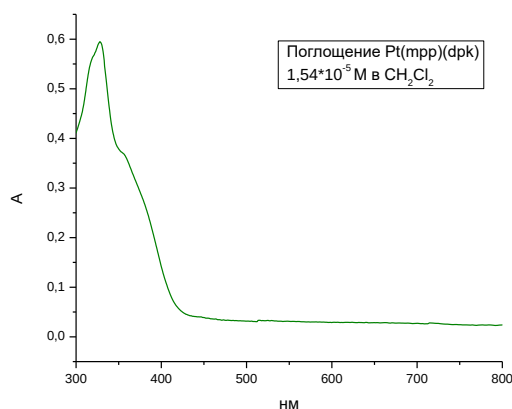


Рис. 2.33. Спектр поглощения комплекса Pt (mpp)(dpk).

Основные линии поглощения комплекса при 328 и 355 нм ассоциированы с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами лигандов. Вероятно, в длинноволновую часть поглощения (свыше 385 нм) вносят вклад и полосы, связанные с переносом заряда (MLCT), однако в спектре они не разрешаются.

Спектры люминесценции были зарегистрированы для дегазированного $1,6 \times 10^{-4}$ М раствора комплекса в CH_2Cl_2 (Рис. 2.34).

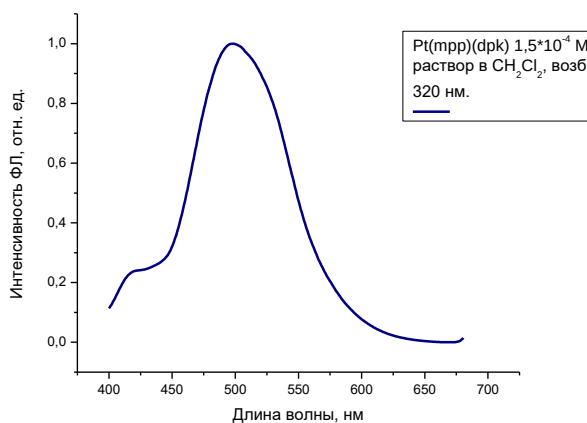


Рис. 2.34. Спектр люминесценции дегазированного раствора Pt(mpp)(dpk) в растворе $\lambda^{\text{возб}} = 370$ нм.

В спектре наблюдается широкая полоса триплетной фосфоресценции с максимумом при 498 нм. Квантовый выход люминесценции в растворе составил $\Phi = 15,3 (\pm 2,3) \%$, а время жизни $\tau_{\text{obs.}} = 1,9$ мкс ($\lambda^{\text{возб}} = 355$ нм).

По сравнению с аналогичным комплексом с дибензоилметаном Pt(mpp)(dbm) максимум люминесценции Pt(mpp)(dpr) смещен гипсохромно на 38 нм, что связано с электронно-акцепторными свойствами пиразольного 1,3-дикетона и хорошо согласуется с проведенными расчетами.

2.4.2.5.5 Фотофизические свойства ((N¹,N²-бис[1H-пиррол-2-илметилиден]-1,2-этандиамино)-N¹, N²) платина (II) – PtSB

Спектр поглощения 3×10^{-5} М раствора комплекса PtSB в дихлорметане содержит несколько полос (Рис. 2.35), обусловленных как внутрелигандными переходами ($\pi \rightarrow \pi^*$), так и переходами, обусловленными наличием состояний с переносом заряда (¹ILCT) внутри лиганда, а также переносом заряда с атома платины на лиганд (¹MLCT). Переходы $\pi^* \rightarrow d$, как правило, имеет максимальную длину волны поглощения, в данном случае, это, вероятно полоса при 445 нм.

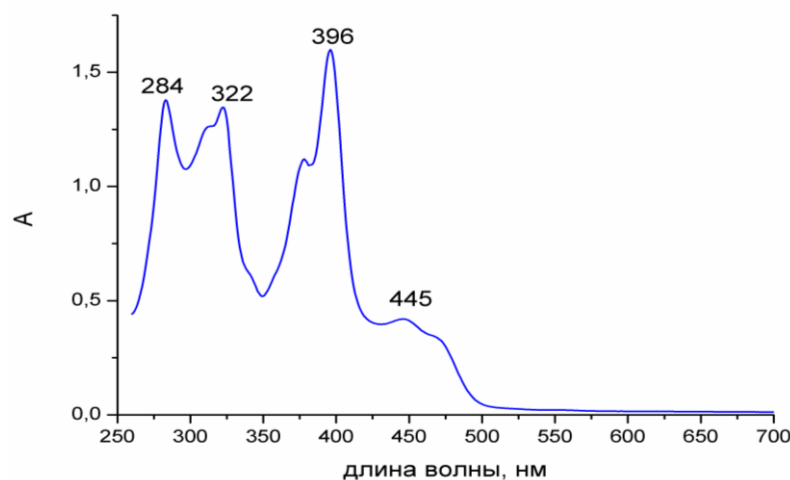


Рис. 2.35. Спектр поглощения раствора PtSB в дихлорметане.

Порошковый препарат PtSB имел сложный спектр ФЛ с двумя отчетливыми максимумами на 585 нм и 629 нм. Относительно спектра ФЛ раствора (Рис. 2.36) наблюдается батохромный сдвиг максимумов ФЛ. При этом плечо в районе 630-650 нм на спектре ФЛ раствора PtSB трансформируется в отчетливый максимум на спектре ФЛ порошкового препарата. Также как и в случае Ptq₂ батохромный сдвиг максимума ФЛ на 583 нм, обусловленного пере-

ходами с возбужденных триплетных состояний, скорее всего связан с изменением конфигурации молекул комплекса PtSB в кристаллической фазе по сравнению со свободным или сольватированным состоянием молекул в растворе.

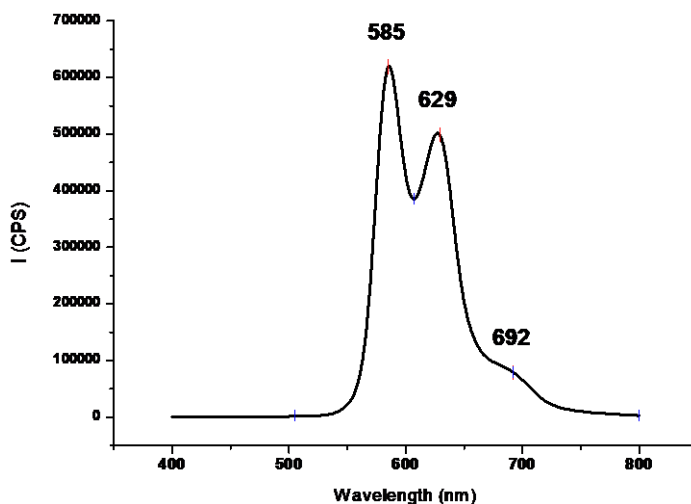


Рис. 2.36. Спектр фотолюминесценции порошкового сублимированного препарата PtSB $\lambda^{\text{возб}} = 370$ нм.

Как и для остальных комплексов Pt(II) эмиссия комплекса PtSB происходит с возбужденных триплетных состояний комплекса. Время жизни возбужденного состояния при 293 К составляет для раствора в дихлорметане порядка 4,1 мкс. Относительный квантовый выход в растворе, определенный с тем же стандартом, что и в предыдущем случае, составил $\Phi = 0,081 \pm 0,020$.

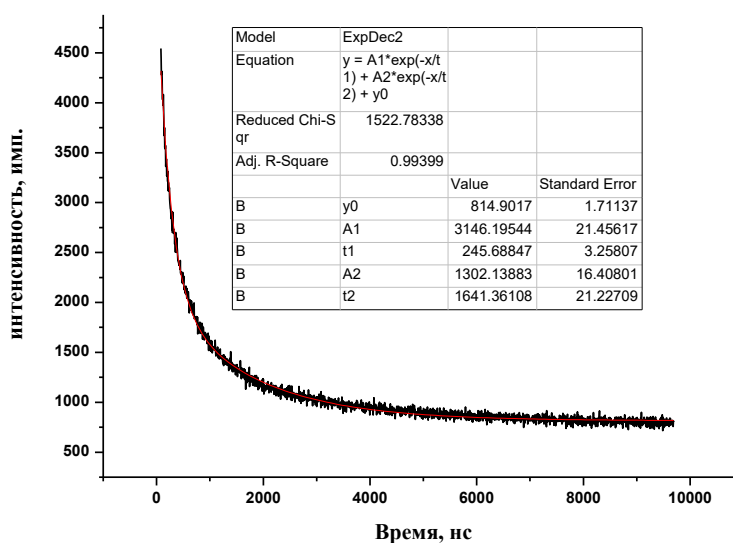


Рис. 2.37. Кинетика затухания фотолюминесценции порошкового сублимированного препарата PtSB на 585 нм.

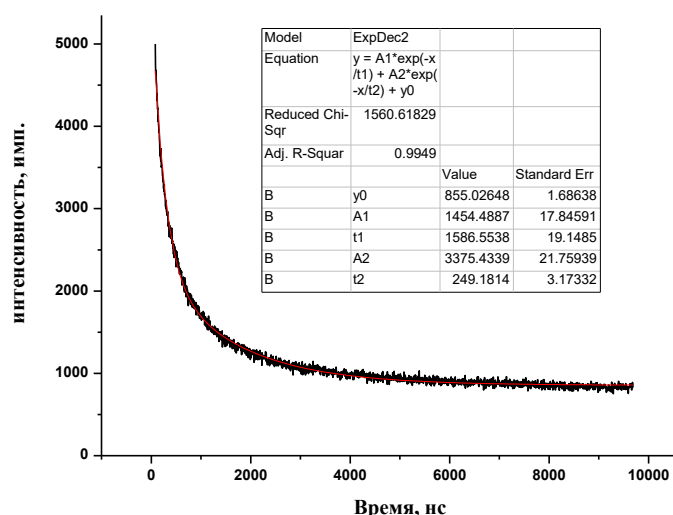


Рис. 2.38. Кинетика затухания фотолюминесценции порошкового сублимированного препарата PtSB на 629 нм.

Таким образом, комплексы Pt(mpp)(dbm) и PtSB являются весьма перспективными люминофорами для применения в ОСИД-структурах. При относительно простых методах синтеза, они обладают хорошими люминесцентными свойствами, достаточной стабильностью и очевидным потенциалом к дальнейшей модификации лигандов с целью изменения цветовых координат люминесценции.

2.4.2.6 Исследование полиморфизма высокочистых металлоорганических комплексных соединений на основе платины (II)

Схема проведения исследования полиморфизма органических люминесцентных препаратов была разработана при изучении полиморфизма Alq₃ [94]. Принципиальная схема методики приведена на Рис. 2.39.

Анализ изменения спектров ФЛ при нагреве порошкового препарата Pt(mpp)(dbm) в вакууме показал, что имеет место сложная картина трансформаций (Рис. 2.40), при которой максимум на 540-550 нм сохраняется. Но имеет место систематический сдвиг как самого максимума ФЛ, так и изменение его характеристик – полуширины на полувывсоте (Рис. 2.41), центр оид пика (Рис. 2.42) и длина волны основного максимума ФЛ (Рис. 2.43).

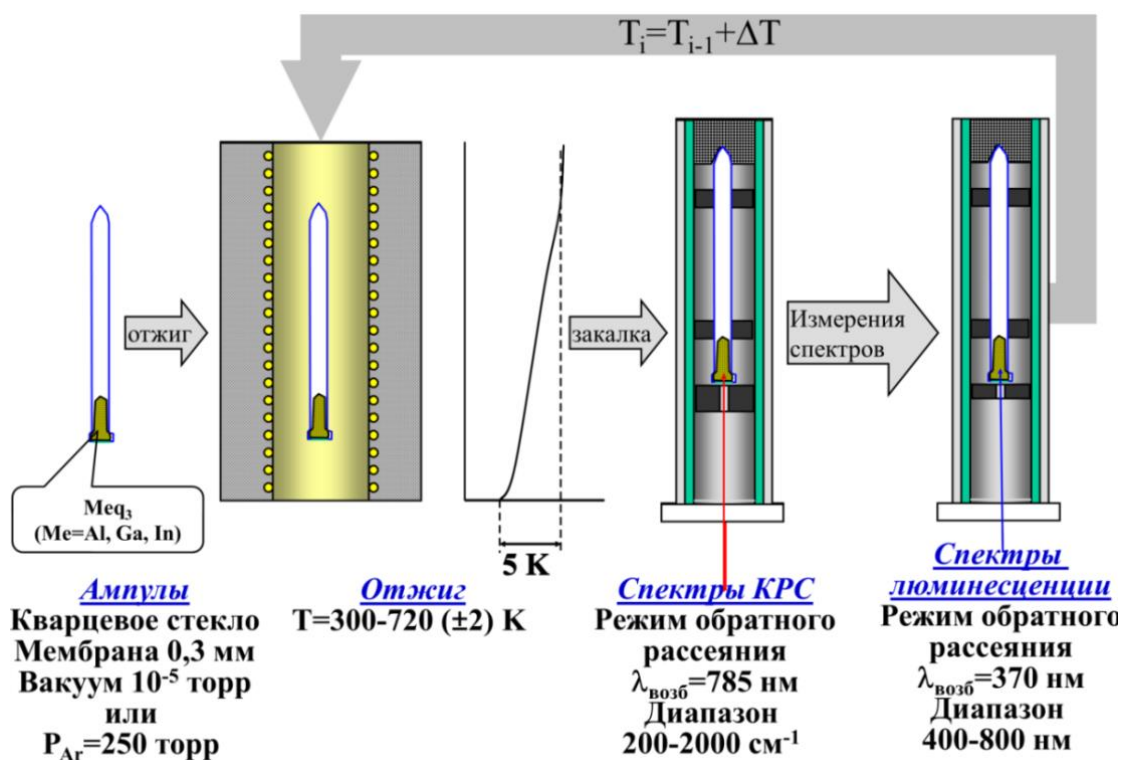


Рис. 2.39. Схема методики изучения полиморфных переходов в зависимости от температуры комплексов металлов с органическими лигандами [94].

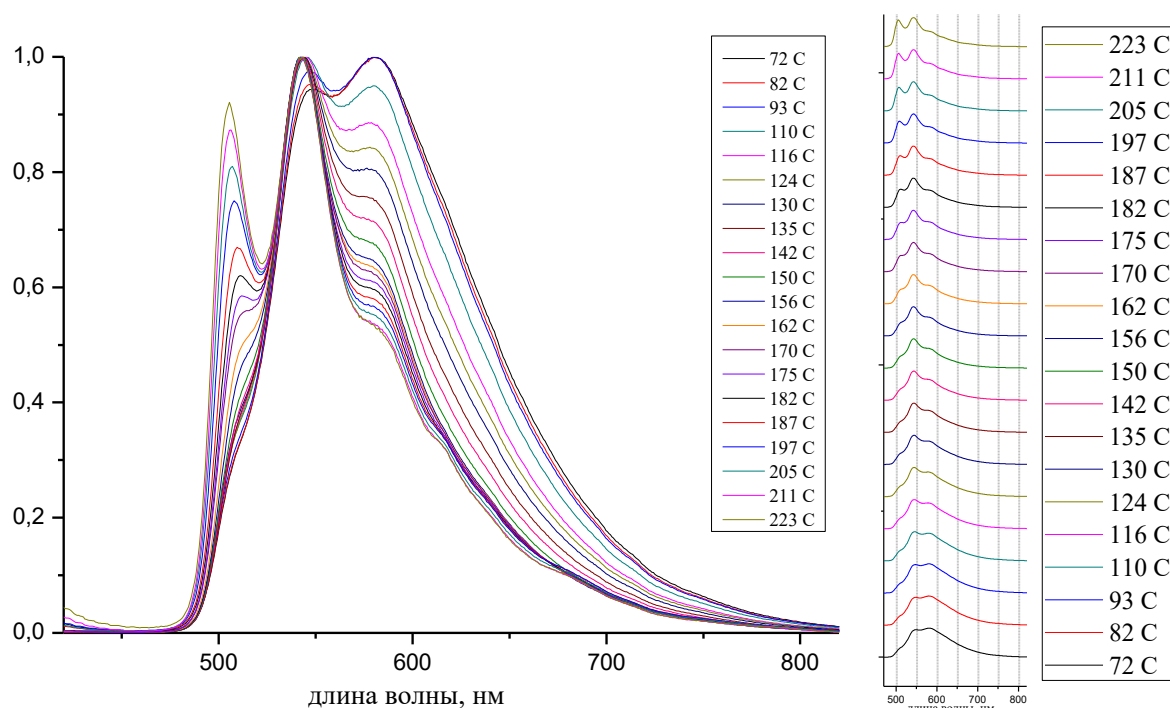


Рис. 2.40. Спектры ФЛ порошкового препарата $Pt(mpp)(dbm)$ измеренные при различных температурах под вакуумом.

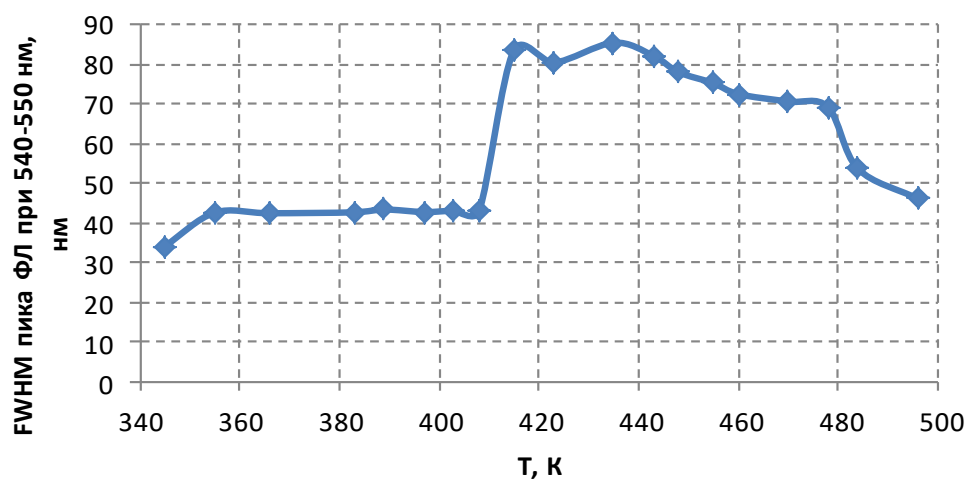


Рис. 2.41. Полуширина на полувысоте пика ФЛ 540-550 нм порошкового препарата Pt(mpp)(dbm) в зависимости от температуры.

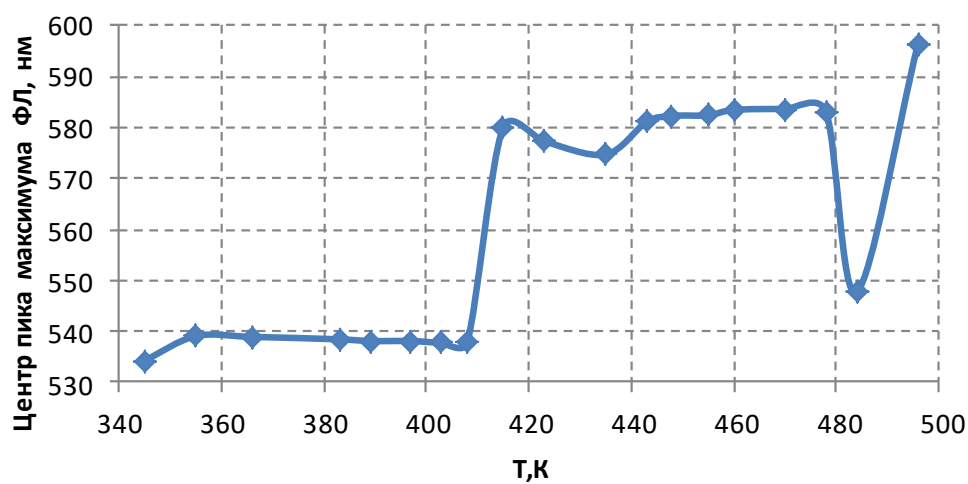


Рис. 2.42. Центроид пика основного максимума ФЛ порошкового препарата Pt(mpp)(dbm) в зависимости от температуры.

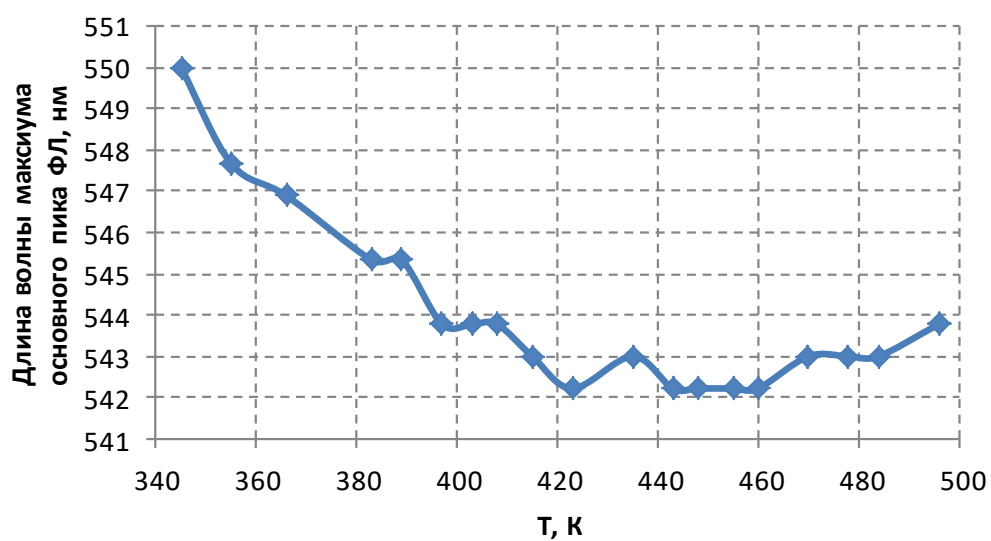


Рис. 2.43. Длина волны основного максимума ФЛ порошкового препарата Pt(mpp)(dbm) в зависимости от температуры.

Как видно из приведенных зависимостей (Рис. 2.40 - Рис. 2.43) до 408 К порошковый препарат Pt(mpp)(dbm) сохраняет неизменным состояние центров, отвечающих за ФЛ при 540 нм. Начиная с 420 К, основной максимум ФЛ стабилизируется и остается неизменным до 460 К. Как видно из поведения зависимостей FWHM, центроида и спектров КРС заметное изменение в характере зависимостей наблюдается при 408-415 К (135-142°C). Анализ спектров КРС (Рис. 2.44) показал, что на всем интервале исследованных температур существенных изменений в колебательном спектре не наблюдается. То есть основная структура препарата сохранялась, а наблюдаемые изменения характерны для перестройки в кристаллической структуре – полиморфной трансформации.

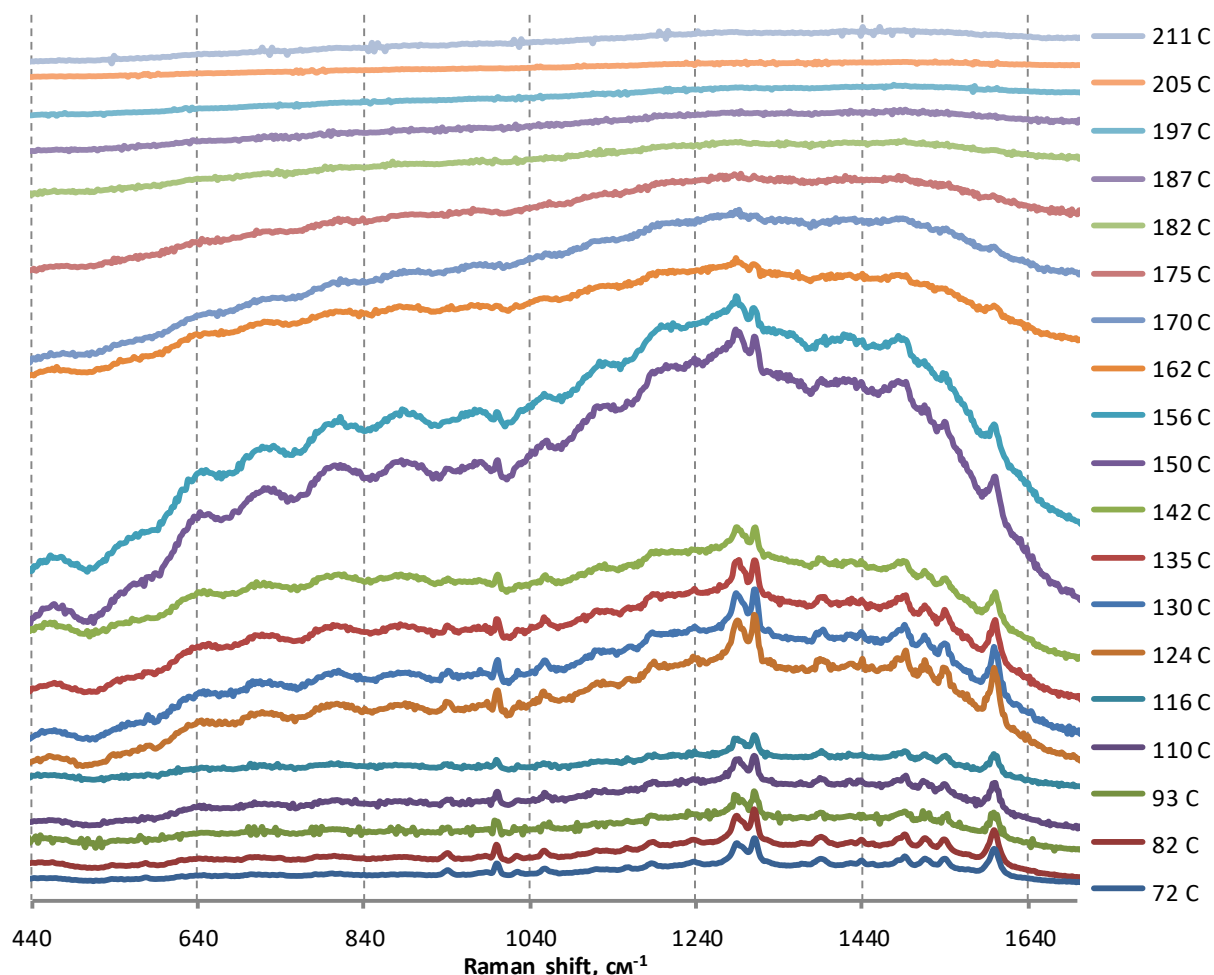
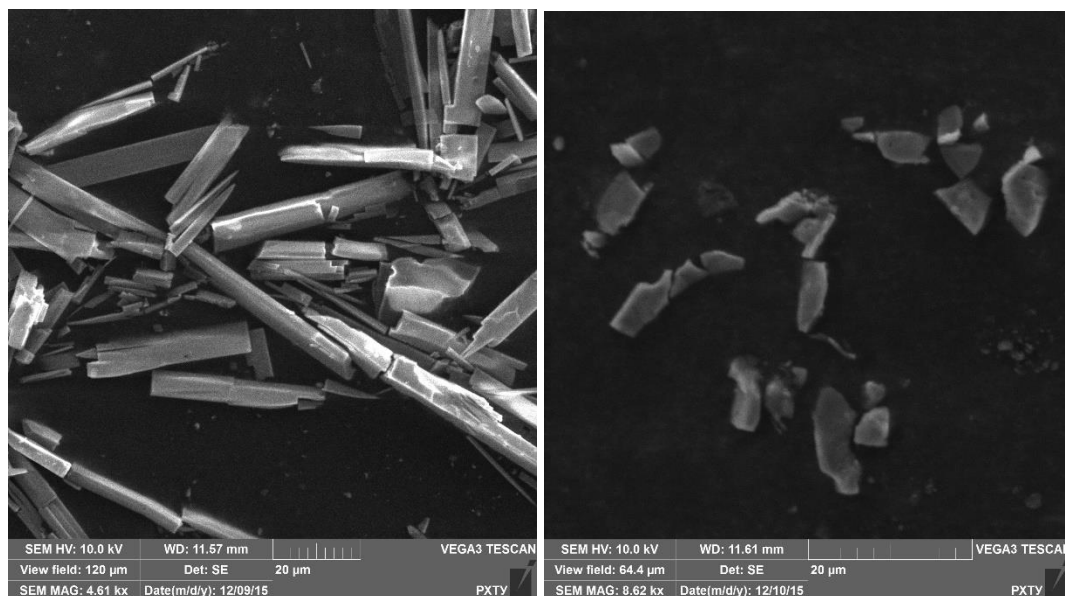


Рис. 2.44. Спектры КРС порошкового препарата Pt(mpp)(dbm) при различных температурах в интервале 345-484 К (72-211°C).

Анализ СЭМ изображений порошковых препаратов Pt(mpp)(dbm) ,

отожженных при различных температурах в вакууме и закаленных от температуры отжига (Рис. 2.45), показал, что габитус кристаллитов существенно изменяется, что является свидетельством структурной перестройки и косвенно подтверждает версию о полиморфизме.



120°C

180°C

Рис. 2.45. СЭМ изображения порошковых препаратов Pt(mpp)(dbm) , отожженных в вакууме и закаленных от различных температур.

После установления температурного режима, при котором происходит заметное изменение в спектре ФЛ, были синтезированы препараты Pt(mpp)(dbm) при фиксированных температурах 390, 400, 405, 410, 415, 420 К.

Полученные сведения имеют принципиальное значение для выбора режима термического напыления препарата Pt(mpp)(dbm) при формировании ОСИД структур. Так при температуре испарения ниже 135°C мы будем гарантированно получать пленку стабильной при низкой температуре модификации Pt(mpp)(dbm) . Повышение температуры свыше 150°C может приводить к изменению состояния сублимируемого препарата, а осаждаемая при более низкой температуре пленка будет стремиться вернуться в исходное стабильное при низкой температуре кристаллическое состояние. Такой неравно-

весный процесс вряд ли будет давать стабильные воспроизводимые результаты. Именно по этой причине исследования термического поведения порошковых металлокомплексных органических люминофоров являются актуальными. На их основе был выбран режим формирования ОСИД структуры с эмиссионным слоем на основе комплекса $Pt(mpp)(dbm)$.

2.4.3 Комплексные соединения на основе иридия (III)

2.4.3.1 Состояние проблемы синтеза и использования комплексных соединений иридия (III) для OLED технологий

Уникальность металлорганических производных иридия (III) заключается в том, что путем варьирования структуры лиганда возможно получить всю гамму цветов, необходимых для реализации полноцветных RGB дисплеев [95].

Анализ литературы показал, что наиболее перспективными фосфорами красного цвета свечения являются гомо и гетеролептические циклометаллированные производные 2-арилхинолина (I) и 1-арил-изохинолина (II) иридия (III) (Рис. 2.46).

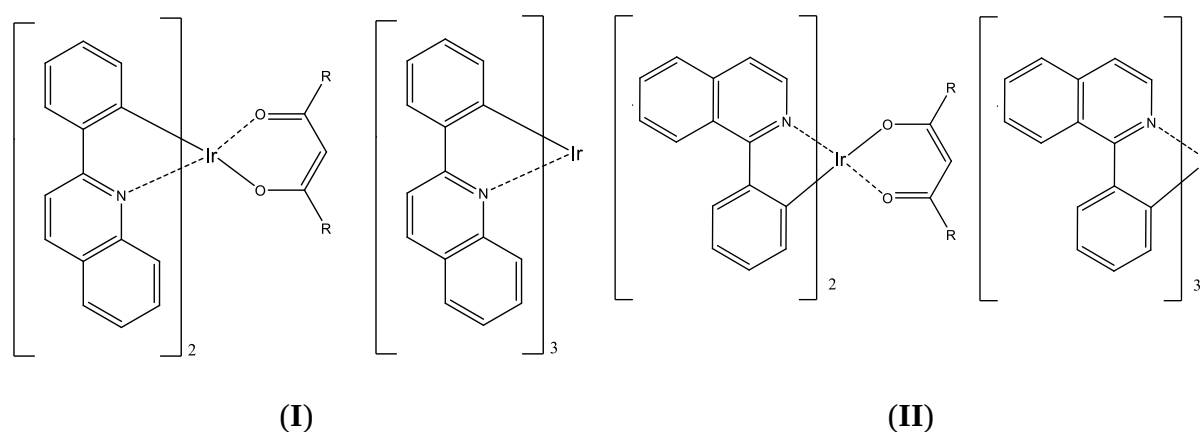


Рис. 2.46. Структуры гомо и гетеролептических циклометаллированных производных : арилхинолина (I); 1-арил-изохинолина (II) иридия (III).

Заместители в гетероциклической или арильной части молекулы оказывают заметное влияние на положение максимума спектра излучения. Тем не

менее, для большинства производных максимум излучения находится в диапазоне 590–650 нм, что соответствует оранжевой и красной частям спектра.

Существует несколько подходов к получению каждого типа лигандов. Наиболее очевидный и общий заключается в палладий-катализируемом кросс-сочетании галогенированных хинолинов или изохинолинов с арилборными кислотами или оловоорганическими соединениями, однако не всегда соответствующие хинолины доступны. Например, флуорензамещенные изохинолины могут быть получены [96] путем взаимодействия 1-хлорхинолина с флуоренилборной кислотой в присутствии основания и $[\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4]$ (Рис. 2.47).

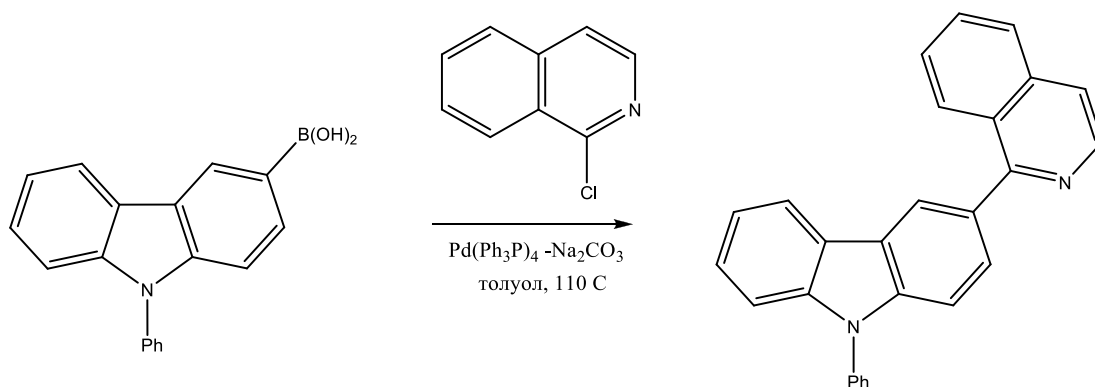


Рис. 2.47. Схема синтеза арилзамещенных изохинолинов по реакции кросс-сочетания.

В некоторых случаях предпочтительны подходы, основанные на полном синтезе гетероциклического кольца из соответствующих ароматических предшественников. В частности, производные 2,4-дифенилхинолина могут быть получены по реакции Фридлендера из о-аминобензофенона и ацетофенона [97] (Рис. 2.48).

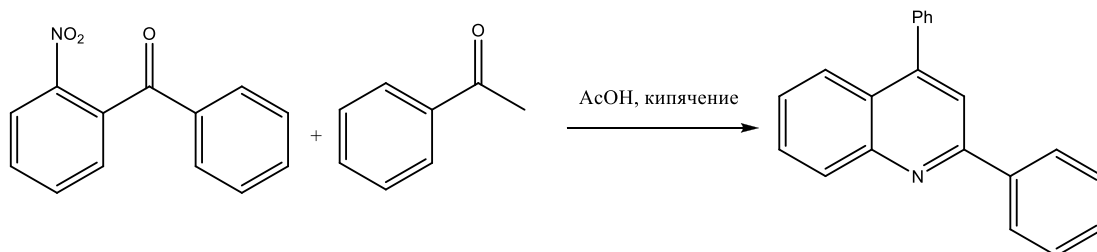


Рис. 2.48. Схема синтеза арилзамещенных хинолинов по реакции Фридлендера.

Синтез собственно иридиевых циклометаллированных комплексов проводят с использованием метода, предложенного Ноноймой [98], заключающегося в обработке лиганда $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в смешанном растворителе (2-этоксипропанол – вода 3:1) при нагревании в инертной атмосфере. Полученный таким образом димерный комплекс может быть трансформирован в гетеролептический комплекс путем обработки 1,3-дикетоном в присутствии основания (Рис. 2.49).

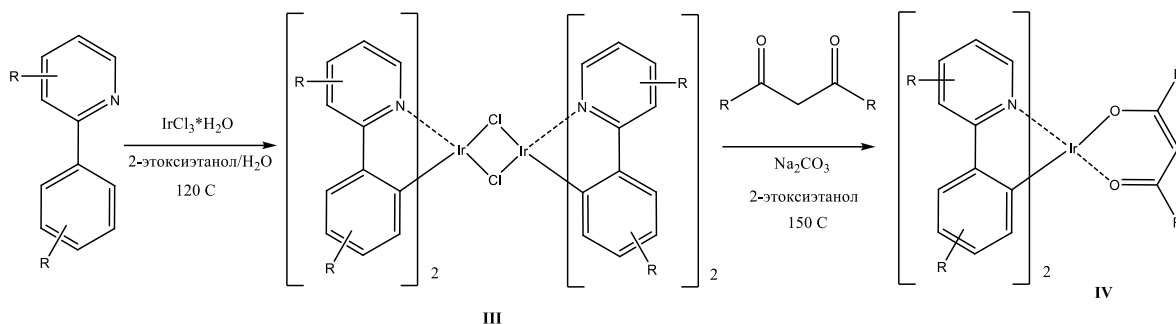


Рис. 2.49. Схема синтеза гетеролептических циклометаллированных комплексов Ir (III).

Симметричные трис-комплексы **VI** могут быть получены аналогично обработкой димеров **III** избытком лиганда в присутствии основания, или с более высоким выходом – путем взаимодействия избытка лиганда с коммерчески доступным $\text{Ir}(\text{acac})_3$ (**V**) в присутствии основания в глицерине при 200 °C (Рис. 2.50).

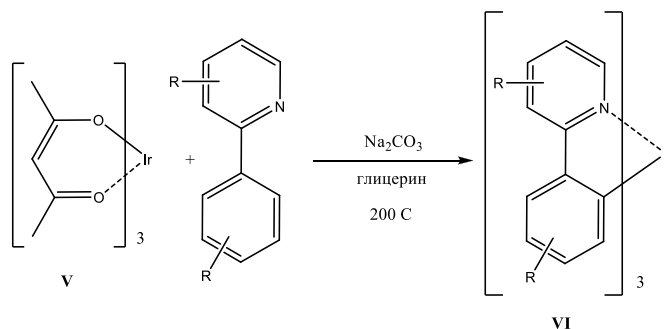


Рис. 2.50. Схема синтеза гомолептических циклометаллированных комплексов Ir(III).

Все манипуляции по синтезу соединений иридия (III) выполняли в сосудах Шленка, с использованием стандартной техники работы на аргон-вакуумной линии. Операции, требующие длительного нагревания, проводили в сосудах, защищенных от воздействия света. Конечные продукты сохраняли в

трубках Шленка в атмосфере аргона.

2.4.3.2 Синтез лигандов для получения металлокомплексов иридия (III)

Синтез $(niq)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(niq)_2$ проводили по схеме (Рис. 2.51). Выход целевого продукта составил 83%. Комплекс без дальнейшей очистки использовали на следующей стадии.

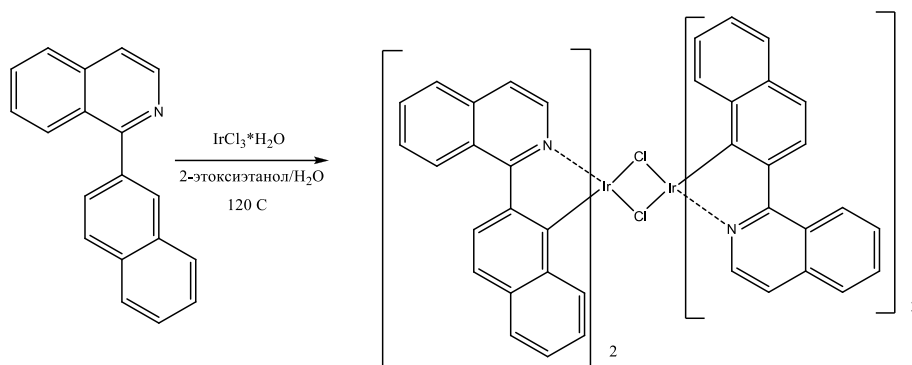


Рис. 2.51. Схема синтеза $(niq)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(niq)_2$.

Синтез $(pq)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(pq)_2$ проводили по схеме (Рис. 2.52). Выход целевого продукта составил 71%. Комплекс без дальнейшей очистки использовали на следующей стадии.

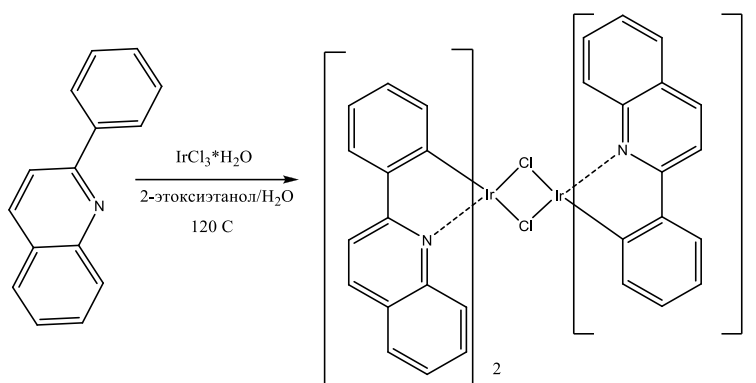


Рис. 2.52. Схема синтеза $(pq)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(pq)_2$.

Выход целевого продукта составил 71%. Комплекс без дальнейшей очистки использовали на следующей стадии.

2.4.3.3 Синтез комплексных соединений иридия (III)

Органический электролюминофор $Ir(pq)_2(асас)$ синтезировали путем лигандного обмена по схеме (Рис. 2.53).

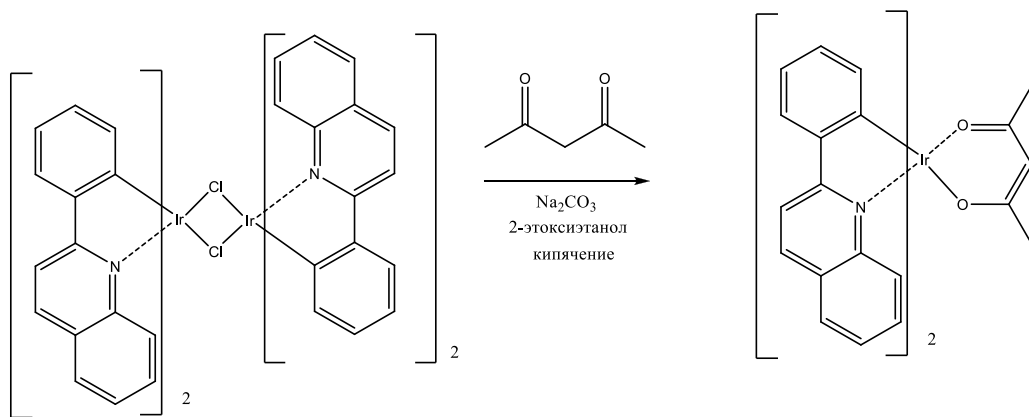


Рис. 2.53. Схема синтеза $\text{Ir}(\text{pq})_2(\text{асас})$ методом лигандного обмена.

Бис(фенил-хинолин)-пентандион-2,4 иридий (III). Выход светло-красного кристаллического вещества составил 38 %. $T_{\text{пл.}}$ 371-372°C. Структура была идентифицирована методами ЯМР и масс-спектрометрии. ^1H -ЯМР (DMSO-d_6 , 25 C, δ , м.д.): 8,50 (д, 2H, $J = 8,0$ Гц, CH), 8,35 (м, 4H, CH), 7,99 (м, 4H, CH), 7,51 (м, 4H, CH), 6,89 (т, 2H, $J = 4,9$ Гц, CH), 6,50 (т, 2H, $J = 7,1$ Гц, CH), 6,29 (дд, 2H, $J_1 = 8,1$ Гц, $J_2 = 1,1$ Гц, CH), 4,71 (с, 1H, CH), 2,05 (с, 6H, CH_3). Масс-спектр (m/z): 701 (M^+ , 100 %).

Были отработаны режимы получения $\text{Ir}(\text{pq})_2(\text{асас})$ с чистотой по неорганическим примесям 99,995 мас.%. по данным ИСП-МС. Основной вклад вносили ионы щелочных металлов.

Синтез $\text{Ir}(\text{pq})_3$ проводили по одностадийной схеме из коммерческого препарата (Рис. 2.54).

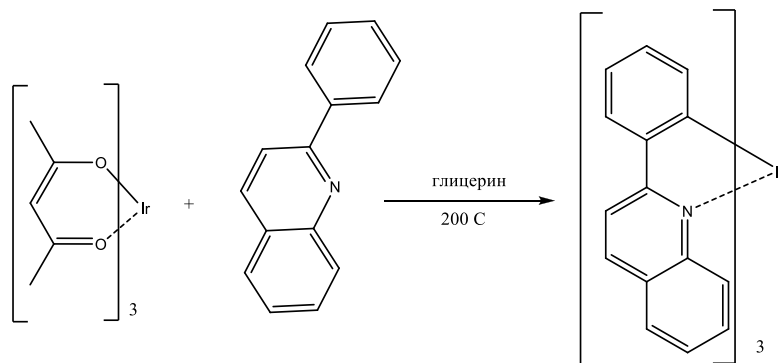


Рис. 2.54. Схема синтеза $\text{Ir}(\text{pq})_3$ методом лигандного обмена.

Выход составил 58 %. $T_{\text{пл.}}$ 356-357°C. Структура была идентифицирована методами ЯМР и масс-спектрометрии. ^1H -ЯМР (DMSO-d_6 , 25 C, δ , м.д.):

8,41 (м, 2H, CH), 7,92 (м, 3H, CH), 7,30 (т, 1H, J = 5,9 Гц, CH), 6,79 (т, 1H, J = 5,9 Гц, CH), 6,70 (м, 1H, CH), 6,55 (м, 1H, CH), 6,29 (д, 1H, J = 8,2 Гц, CH). Масс-спектр (m/z): 805 (M⁺, 100 %).

После отработки методики синтеза чистота комплекса Ir(pq)₃ по данным ИСП-МС по неорганическим примесям составила 99,997 мас.%. Основной вклад вносили ионы щелочных металлов.

Полученные комплексы Ir(pq)₃ и Ir(pq)₂(асас) плавятся без разложения.

2.4.3.4 Фотофизические свойства комплексов на основе Ir (III)

Спектры поглощения и эмиссии регистрировали для растворов комплексов в дихлорметане, предварительно дегазированном путем пропускания тока газообразного гелия. Люминесценция комплексов в растворе CH₂Cl₂ характеризуется широкой полосой, имеющей один выраженный максимум (Рис. 2.55). Значения молярных коэффициентов поглощения и длин волн, соответствующих максимумам поглощения, а также данные по флуоресцентным спектрам (Рис. 2.55) для обоих комплексов приведены в Таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Спектрально-люминесцентные свойства комплексов Ir (III).

Комплекс	Поглощение		Люминесценция	
	λ, нм	ε, М ⁻¹ ×см ⁻¹	λ ^{возб} , нм	λ ^{ФЛ} , нм
Ir(pq) ₃	271	8,38×10 ⁴	403	586
	315	3,31×10 ⁴		
	402	1,46×10 ⁴		
Ir(pq) ₂ (асас)	279	8,61×10 ⁴	350	605
	344	2,68×10 ⁴		

Кинетические исследования фотолюминесценции комплексов проводили при возбуждении диодными лазерами с длинами волн 400 нм для комплекса Ir(pq)₃ и 350 нм для комплекса Ir(pq)₂(асас).

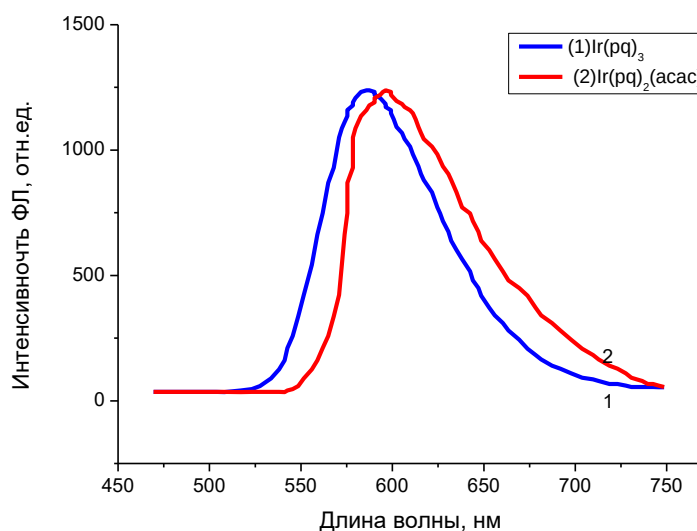


Рис. 2.55. Спектры фотолуминесценции комплексов в 1×10^{-3} М растворах в CH_2Cl_2 .

Анализ кинетики затухания фотолуминесценции (Рис. 2.56) показал, что для комплекса $\text{Ir}(\text{pq})_3$ наблюдается моноэкспоненциальная кривая затухания. Характерное время жизни $\tau = 0,8$ мкс. Затухание люминесценции комплекса $\text{Ir}(\text{pq})_2(\text{acac})$ описывается двумя экспонентами с характерными временами жизни $\tau_1 = 0,3$ мкс и $\tau_2 = 1,2$ мкс.

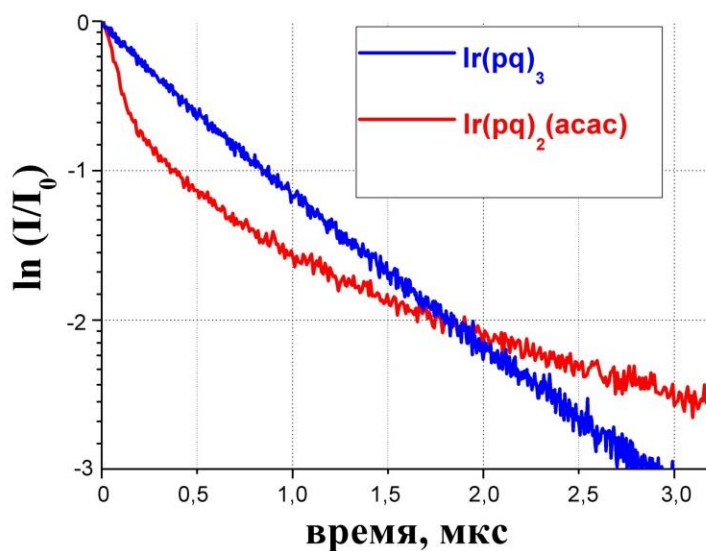


Рис. 2.56. Кинетики затухания ФЛ комплексов $\text{Ir}(\text{pq})_3$ в 1×10^{-3} М растворах в CH_2Cl_2 .

В связи с этим перспективным выглядят дальнейшие исследования комплексов $\text{Ir}(\text{pq})_3$ при их отжиге в парах 2-фенилхинолина.

2.4.4 Комплексные соединения на основе осмия (II)

2.4.4.1 Состояние проблемы синтеза и использования комплексных соединений осмия (II) для OLED технологий

Известны три основных структурных типа соединений осмия(II), обладающих эмиссионными свойствами – нейтральные комплексы на основе циклических дииминов (1,10-фенантролин, 4,6-дифенил-1,10-фенантролин) (**1**) [99], азолов (**2**) [100], и анионные комплексы на основе дииминов и стерически затрудненных диарилфосфинов (**3**) [101]. В последнем случае комплекс несет на внешней сфере какой-либо противоион, как правило, п-толуосульфонат-, трифлат-, гексафторфосфат- или борфторид-анион.

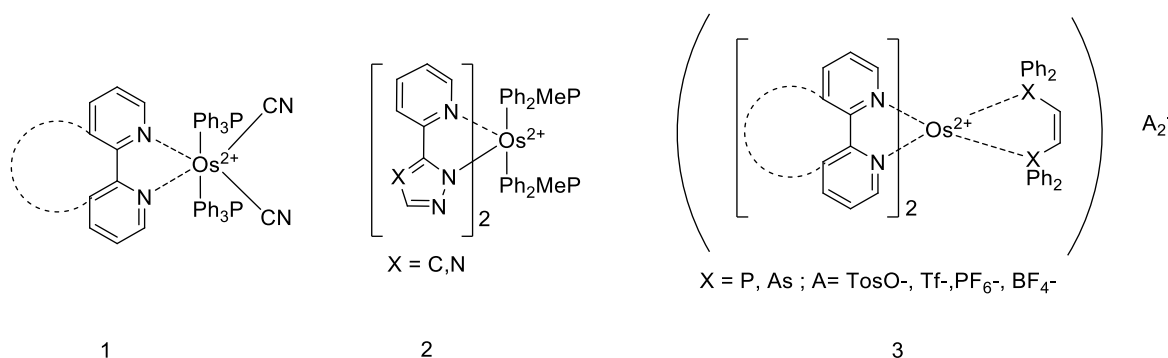


Рис. 2.57. Обобщенные структуры известных люминесцентных комплексов Os(II).

Нейтральные комплексы могут быть использованы как для вакуумного напыления активных слоев («сухая» технология), так и для изготовления ОСИД растворными технологиями (центрифугирование и печать), анионные же комплексы нелетучи, и поэтому их использование возможно только с применением «мокрых» технологий.

С момента синтеза первых образцов нейтральных соединений и до настоящего времени [102] метод синтеза этих комплексов не изменился. Он заключается в последовательной обработке Os₃(CO)₁₂ выбранными лигандами, например, по схеме 2.58:

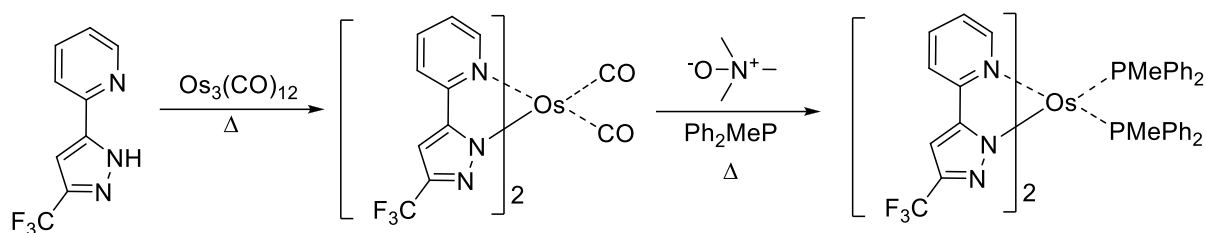


Рис. 2.58. Синтез нейтрального комплекса Os(II).

Реакцию проводят с использованием техники Шленка в инертной атмосфере. Замещение двух последних СО-групп проходит с трудом, поэтому используют декарбонирующий агент – оксид триметиламина. Очевидно, самым большим недостатком данного метода является необходимость работы с $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ – труднодоступным и высокотоксичным соединением, манипуляции с которым требуют соблюдения специальных мер предосторожности.

Комплексы, содержащие CN-группы в качестве лигандов, могут быть синтезированы с использованием более доступных реагентов [103]. Восстановление Os(IV) до Os(II) происходит под действием водного раствора дитионита натрия, при этом промежуточно образующийся хлоридный комплекс может быть выделен (Рис. 2.59):

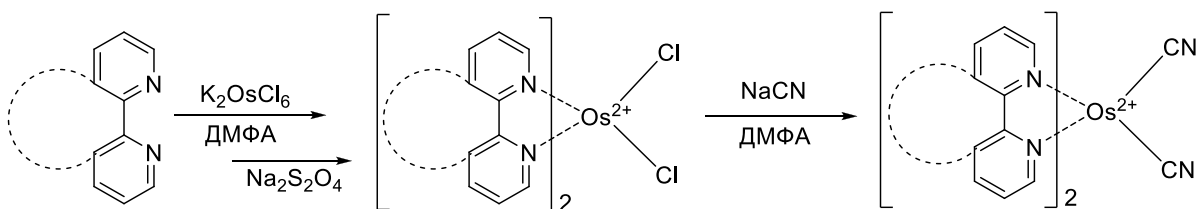


Рис. 2.59. Синтез комплекса Os(II) с цианидными лигандами.

Однако в литературе отсутствуют сведения о возможности обмена дииминных лигандов на фосфиновые с образованием люминесцентных комплексов типа **1** (Рис. 2.60).

Наиболее доступными в синтетическом плане являются анионные комплексы осмия (II). Основной способ их синтеза состоит в обработке доступных хлоридных дииминных комплексов типа $[\text{Os}^{2+}(\text{L})_2](\text{Cl}^-)_2$ замещенным арилфосфином в глицерине или моноэфирах гликоля, и последующее осаждение целевого соединения путем замены аниона Cl^- на выбранный ион

(Рис. 2.60). При использовании большого избытка осаждающего иона, комплекс может быть количественно выделен из водно-органического раствора:

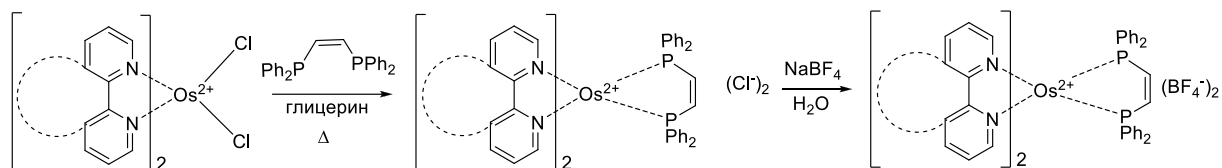


Рис. 2.60. Синтез ионных комплексов Os(II).

В литературе описано получение комплексов практически исключительно с конформационно-жесткими бифосфиновыми лигандами, поэтому остается неясным, является ли эта реакция общей или специфической для данного класса лигандов.

2.4.4.2 Синтез комплексных соединений осмия (II)

2.4.4.2.1 Получение исходных соединений

Единственным коммерчески доступным отечественным источником соединений осмия оказался его тетраоксид OsO_4 . Тетракарбонил додекаосмия $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ может быть приготовлен из него путем карбонилирования газообразным CO под высоким давлением и последующей сублимационной очисткой продукта. Однако это соединение является высокотоксичным, причем токсичность самого осмия усиливается за счет токсичности лигандов. Поэтому было принято решение отказаться от синтеза нейтральных комплексов.

Основным исходным компонентом для синтеза всех комплексов в данной работе послужил гексахлоросмат калия (IV) K_2OsCl_6 , полученный по методу Йоренсена [104] с выходом 76 %. В 100 мл 6 М HCl растворяли 5 г OsO_4 (20 ммоль), добавляли 7 г (40 ммоль) аскорбиновой кислоты и полученный раствор нагревали под тягой с обратным холодильником 1 час. Фильтровали через стеклянную вату, и выливали теплый раствор в раствор 10 г KCl в 50 мл воды. Выпадал темно-красный кристаллический осадок. Его фильтровали, отжимали на фильтре и сушили при комнатной температуре до постоянной массы. Выход – 7,3 г (75%).

Выбор иминных лигандов основывался на том, что наилучшие зарядо-транспортные свойства проявляют соединения, имеющие максимальное количество ароматических заместителей. Поэтому для дальнейшей работы в качестве лиганда был выбран 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (батифенантролин, bath).

Синтез дихлоридного комплекса был проведен аналогично синтезу соответствующего комплекса с 2,2-бипиридилем [105]:

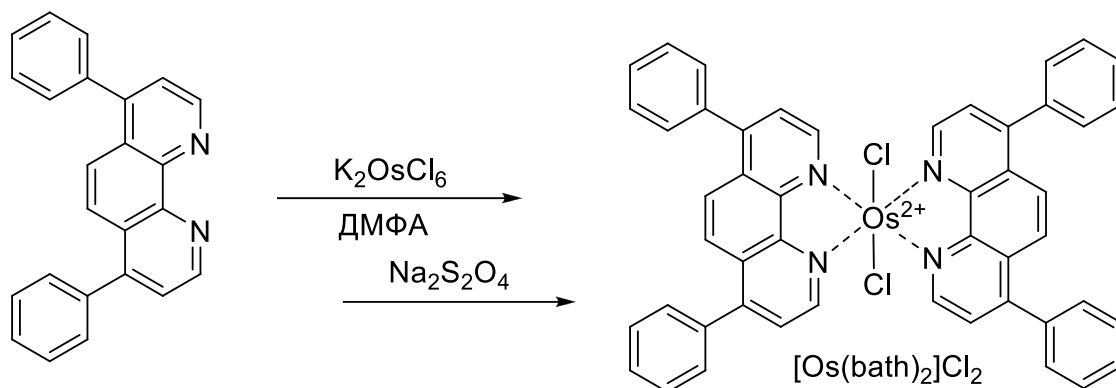


Рис. 2.61. Схема синтеза $[Os(bath)_2]Cl_2$.

К раствору 2,1 г (4,3 ммоль) K_2OsCl_6 в 50 мл свежеперегнанного ДМФ добавляют 3,25 г (9,8 ммоль) батифенантролина и кипятят в атмосфере азота 1 час. Охлаждают, фильтруют с отсасыванием через пористый фильтр, осадок промывают 10 мл того же растворителя. Темный фильтрат по каплям вводят в раствор 2,4 г (13,5 ммоль) дитионита натрия в 200 мл воды при интенсивном механическом перемешивании. При этом осаждается темно-фиолетовый продукт. Его отфильтровывают, промывают последовательно 10 мл воды и 10 мл эфира, сушат в вакууме (0,5 торр) при 50 °С до постоянного веса. Выход – 3,22 г (81%).

Для $C_{48}H_{32}Cl_2N_4Os$ вычислено: С, 62,26; Н, 3,48; N, 6,05. Найдено: С, 62,31; Н, 3,53; N, 6,16.

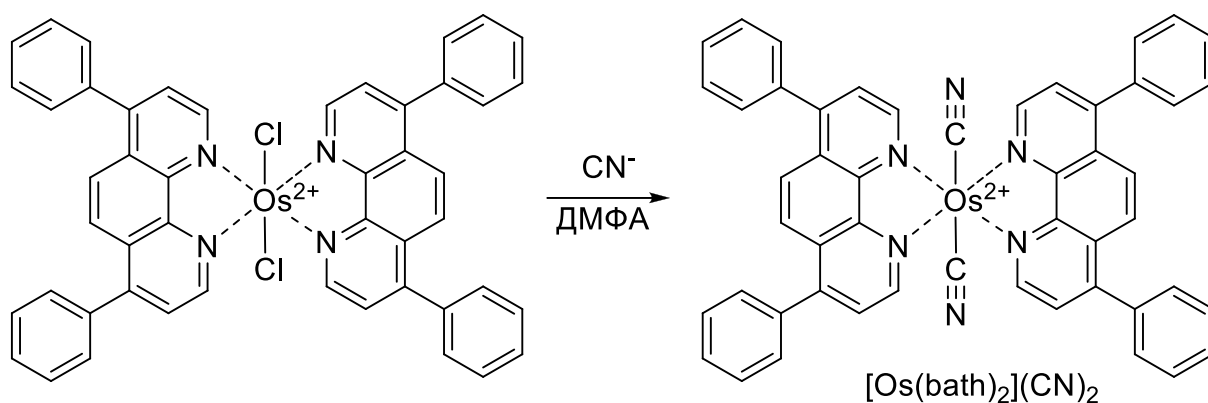


Рис. 2.62. Схема синтеза $[\text{Os}(\text{bath})_2](\text{CN})_2$.

Замещение хлоридных лигандов на цианидные протекает достаточно легко. Для этого растворяют 0,46 г (0,5 ммоль) $[\text{Os}(\text{bath})_2]\text{Cl}_2$ в 10 мл ДМФА в атмосфере азота, добавляют избыток (0,1 г, 2 ммоль) NaCN и перемешивают при 50°C 5 часов. Затем осаждают комплекс добавлением по каплям 10 мл воды. По охлаждении темно-красный осадок отделяют, промывают 5 мл холодной воды и сушат в вакууме (0,5 торр) при 50 °C до постоянного веса. Выход – 0,21 г (47%). Для $\text{C}_{50}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Os}$ вычислено: С, 66,21; Н, 3,56; N, 9,27. Найдено: С, 66,27; Н, 3,55; N, 9,34.

Общая методика синтеза ионных комплексов Os(II) с мостиковыми фосфиновыми лигандами представлена ниже.

В трубку Шленка загружают 184 мг (0,2 ммоль) $[\text{Os}(\text{bath})_2](\text{Cl})_2$, 0,44 ммоль (115 мг) Ph_3P или 0,22 ммоль (137 мг) rac-BINAP и в токе аргона добавляют 1 мл 2-этоксиэтанола и 3 мл глицерина. Дегазируют многократным вакуумированием и наполнением трубки аргоном, и при перемешивании нагревают до 200°C 1 час. Темный раствор охлаждают, выливают при перемешивании в 10 мл 10 % раствора толуосульфата натрия в воде, выпавший осадок темного цвета отфильтровывают, промывают на фильтре 10 мл воды, затем 10 мл эфира и сушат в вакууме (0,1 торр) при 50°C до постоянного веса. Комплекс очищают, растворяя в 10 мл этанола, отделяют бесцветный осадок центрифугированием, а темный супернатант вливают в 50 мл холодного диэтилового эфира. Осадок собирают, сушат в вакууме до постоянной массы.

Выход $[\text{Os}(\text{bath})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]^{2+}(\text{TosO}^-)_2$ составил 0,294 г (87%). Для $\text{C}_{98}\text{H}_{76}\text{N}_4$

$\text{Os}_2\text{P}_2\text{S}_2$ вычислено: C, 68.35; H, 4.45; N, 3.25; Os, 11.05. Найдено: C, 68.39; H, 4.42; N, 3.30; Os, 11.11. ^1H -ЯМР (400 МГц, δ , м.д.): 10.1(с, 2H), 9.7(с, 2H), 9.2(с, 2H), 8.5(м, 18H), 8.2 (м, 16H), 7.8(м, 8H), 7.7 - 7.4(м, 21H), 7.9(м, 4H), 2.4 (с, 3H). Суммарное содержание примесей по данным МС-ИСП 6.2×10^{-4} мас. %

Выход $[\text{Os}(\text{bath})_2(\text{rac-BINAP})]^{2+}(\text{TosO}^-)_2$ – 0,330 г (91%). Для $\text{C}_{106}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{O}_6\text{OsP}_2\text{S}_2$ вычислено: C, 69.95; H, 4.32; N, 3.08; Os, 10.45. Найдено: C, 70.01; H, 4.35; N, 3.14; Os, 10.40. ^1H -ЯМР (400 МГц, δ , м.д.): 10.2(м, 2H), 9.8(с, 2H), 9.2(с, 2H), 9.1(м, 2H), 8.9(м, 2H), 8.5 (м, 14H), 8.1(м, 12H), 7.7 - 7.4(м, 35H), 7.1(м, 4H), 2.5 (с, 3H). Суммарное содержание примесей по данным МС-ИСП 7.8×10^{-4} мас. %.

Синтез проводили по общей методике, используя 88 мг (0,22 ммоль) DPPE. Так как продукт заметно хуже растворяется в этаноле, для очистки используют 10 мл ацетона. После высушивания в вакууме получают черно-фиолетовый порошок. Выход $[\text{Os}(\text{bath})_2(\text{DPPE})]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ – 0,208 г (73%). Для $\text{C}_{74}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{O}_6\text{OsP}_2$ вычислено: C, 62.28; H, 3.96; N, 3.93; Os, 13.33. Найдено: C, 62.36; H, 3.91; N, 3.98; Os, 13.41. ^1H -ЯМР (400 МГц, δ , м.д.): 10.3(м, 2H), 9.3(с, 2H), 8.6 (с, 2H), 8.1(м, 15H), 7.8(м, 8H), 7.6-7.3 (м, 19H), 7.1 (м, 4H), 3.5 (м, 2H), 3.3 (м, 2H). Суммарное содержание примесей по данным МС-ИСП 6.2×10^{-4} мас. %.

2.4.4.2.2 Синтез нейтральных цианидных комплексов Os

Комплекс $[\text{Os}(\text{bath})_2](\text{CN})_2$ был использован для изучения возможности замещения дииминных лигандов трифенилфосфиновыми с целью получения аналогов известного люминесцентного комплекса $[\text{Os}(\text{L}_1)(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CN})_2]$ (L_1 =4,4'-дифенил-2,2'-дипиридин) [99]. Был проведен ряд экспериментов, в которых варьировался растворитель (глицерин, 2-этоксиэтанол, диглим) и температура (50-200 °C). Типичная общая методика приведена ниже.

В трубку Шленка загружают 90 мг (0,1 ммоль) $[\text{Os}(\text{bath})_2](\text{CN})_2$, 52 мг (0,2 ммоль) Ph_3P и 1 мл соответствующего растворителя. Дегазируют много-

кратным вакуумированием и наполнением трубки аргоном, и при перемешивании нагревают до выбранной температуры 5 часов. Контроль реакции проводят методом ТСХ (элюент-дихлорметан-метанол 1:1), отбирая пробу через септу шприцом.

Во всех случаях наблюдалось отсутствие реакции при температуре ниже 50 °С, при более высокой температуре смесь постепенно темнела и иногда выпадали смолистые частицы. При этом всегда образовывалась сложная смесь продуктов. Выделить индивидуальные чистые комплексы ни в одном случае не удалось. Относительно гладко по данным ТСХ реакция протекает в 2-этоксигексане при температуре кипения, однако по данным ^1H -ЯМР выделенный хроматографически основной продукт является полимером неустойчивого строения. Таким образом, можно сделать вывод о непригодности выбранной синтетической стратегии для получения смешанных дииминно-фосфиновых комплексов типа $[\text{Os}(\text{L})(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CN})_2]$.

2.4.4.2.3 Синтез ионных комплексов Os (II)

Общая методика синтеза ионных комплексов Os (II) приведена ниже.

В трубку Шленка загружают 184 мг (0,2 ммоль) $[\text{Os}(\text{bath})_2](\text{Cl})_2$, 0,44 ммоль (115 мг) Ph_3P или 0,22 ммоль (137 мг) *rac*-BINAP и в токе аргона добавляют 1 мл 2-этоксигексанола и 3 мл глицерина. Дегазируют многократным вакуумированием и наполнением трубки аргоном, и при перемешивании нагревают до 200 °С 1 час. Темный раствор охлаждают, выливают при перемешивании в 10 мл 10 % раствора толуосульфата натрия в воде, выпавший осадок темного цвета отфильтровывают, промывают на фильтре 10 мл воды, затем 10 мл эфира и сушат в вакууме (0,1 торр) при 50 °С до постоянного веса. Комплекс очищают, растворяя в 10 мл этанола, отделяют бесцветный осадок центрифугированием, а темный супернатант вливают в 50 мл холодного диэтилового эфира. Осадок собирают, сушат в вакууме до постоянной массы.

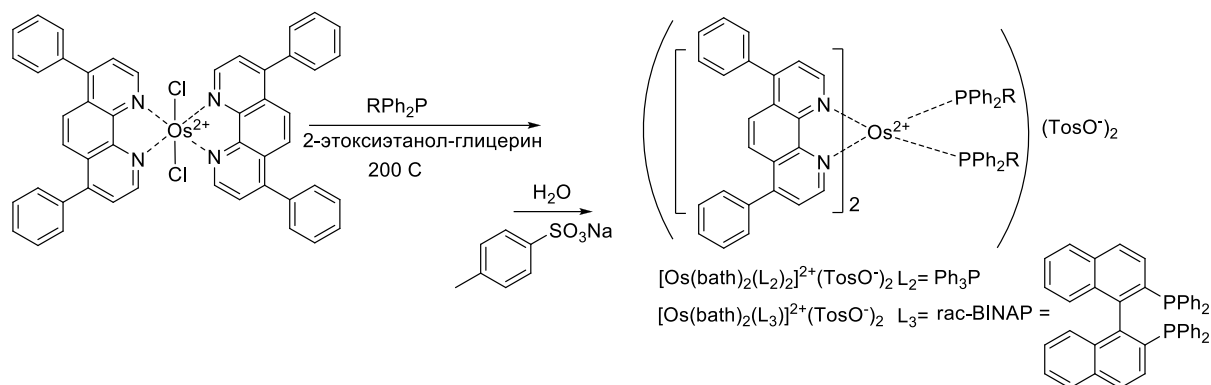


Рис. 2.63. Схема синтеза комплексов $[\text{Os}(\text{bath})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]^{2+}(\text{TosO}^-)_2$ и $[\text{Os}(\text{bath})_2(\text{rac-BINAP})]^{2+}(\text{TosO}^-)_2$.

Выход $[\text{Os}(\text{bath})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]^{2+}(\text{TosO}^-)_2$ – 0,294 г (87%). Для $\text{C}_{98}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{O}_6\text{OsP}_2\text{S}_2$ вычислено: С, 68.35; Н, 4.45; N, 3.25; Os, 11.05. Найдено: С, 68.39; Н, 4.42; N, 3.30; Os, 11.11.

^1H -ЯМР (400 МГц, δ , м.д.): 10.1(с, 2H), 9.7(с, 2H), 9.2(с, 2H), 8.5(м, 18H), 8.2 (м, 16H), 7.8(м, 8H), 7.7 - 7.4(м, 21H), 7.9(м, 4H), 2.4 (с, 3H).

Выход $[\text{Os}(\text{bath})_2(\text{rac-BINAP})]^{2+}(\text{TosO}^-)_2$ – 0,330 г (91%). Для $\text{C}_{106}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{O}_6\text{OsP}_2\text{S}_2$ вычислено: С, 69.95; Н, 4.32; N, 3.08; Os, 10.45. Найдено: С, 70.01; Н, 4.35; N, 3.14; Os, 10.40.

^1H -ЯМР (400 МГц, δ , м.д.): 10.2(м, 2H), 9.8(с, 2H), 9.2(с, 2H), 9.1(м, 2H), 8.9(м, 2H), 8.5 (м, 14H), 8.1(м, 12H), 7.7 - 7.4(м, 35H), 7.1(м, 4H), 2.5 (с, 3H).

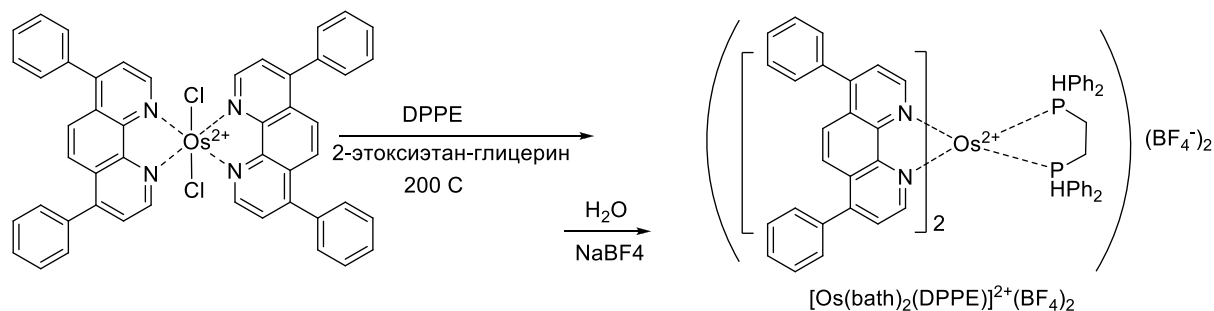


Рис. 2.64. Схема синтеза комплекса $[\text{Os}(\text{bath})_2(\text{DPPE})]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$.

Синтез проводили по общей методике, используя 88 мг (0,22 ммоль) DPPE. Так как продукт заметно хуже растворяется в этаноле, для очистки использовали 10 мл ацетона. После высушивания в вакууме получали черно-фиолетовый порошок.

Выход $[\text{Os}(\text{bath})_2(\text{DPPE})]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ – 0,208 г (73%). Для

$C_{74}H_{56}B_2F_8N_4O_6OsP_2$ вычислено: C, 62.28; H, 3.96; N, 3.93; Os, 13.33. Найдено: C, 62.36; H, 3.91; N, 3.98; Os, 13.41.

1H -ЯМР (400 МГц, δ , м.д.): 10.3(м, 2H), 9.3(с, 2H), 8.6 (с, 2H), 8.1(м, 15H), 7.8(м, 8H), 7.6-7.3 (м, 19H), 7.1 (м, 4H), 3.5 (м, 2H), 3.3 (м, 2H).

К сожалению, не удалось вырастить монокристаллы комплексов, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Эксперименты по HRMS (ESI(+), MeOH, прибор Bruker MicroTOF-2) не дали удовлетворительного результата из-за диссоциации комплекса и многократного протонирования дииминных лигандов.

2.4.4.2.4 Фотофизические свойства комплексов Os(II)

Из всех исследованных комплексных соединений, производные Os(II) обладают наиболее слабо выраженными люминесцентными свойствами. Все синтезированные комплексы обладали значительным поглощением в области 200–350 нм, ассоциированным с $\pi \rightarrow \pi^*$ интралигандными переходами. Полосы, связанные с переходами на 1MLCT уровни комплекса, выражены слабее и находятся в видимой области спектра (при 413 нм для комплекса $[Os(bath)_2(rac-BINAP)]^{2+}(TosO^-)_2$ и при 460 нм для $[Os(bath)_2(DPPE)]^{2+}(BF_4^-)_2$ и $[Os(bath)_2(Ph_3P)_2]^{2+}(TosO^-)_2$).

Достаточно необычные результаты были получены при исследовании люминесцентных свойств – при возбуждении как в области поглощения лигандов (280 нм), так и в области поглощения состояния с переносом заряда все три соединения оказались практически нелюминесцентными. В качестве примера на Рис. 2.66 приведен один спектр эмиссии комплекса $[Os(bath)_2(DPPE)]^{2+}(BF_4^-)_2$ при возбуждении 280 нм.

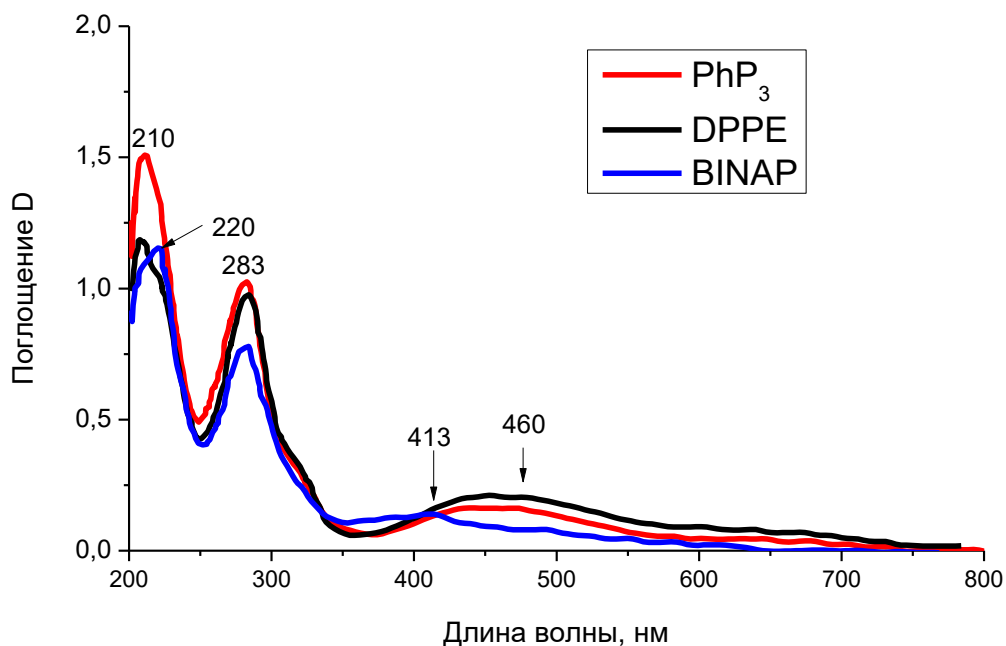


Рис. 2.65. Спектры поглощения 5×10^{-5} М дегазированных растворов комплексов $[\text{Os}(\text{bath})_2(\text{rac-BINAP})]^{2+}(\text{TosO}^-)_2$, $[\text{Os}(\text{bath})_2(\text{DPPE})]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$, $[\text{Os}(\text{bath})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]^{2+}(\text{TosO}^-)_2$ в MeOH (для краткости в легенде указаны только лиганды).

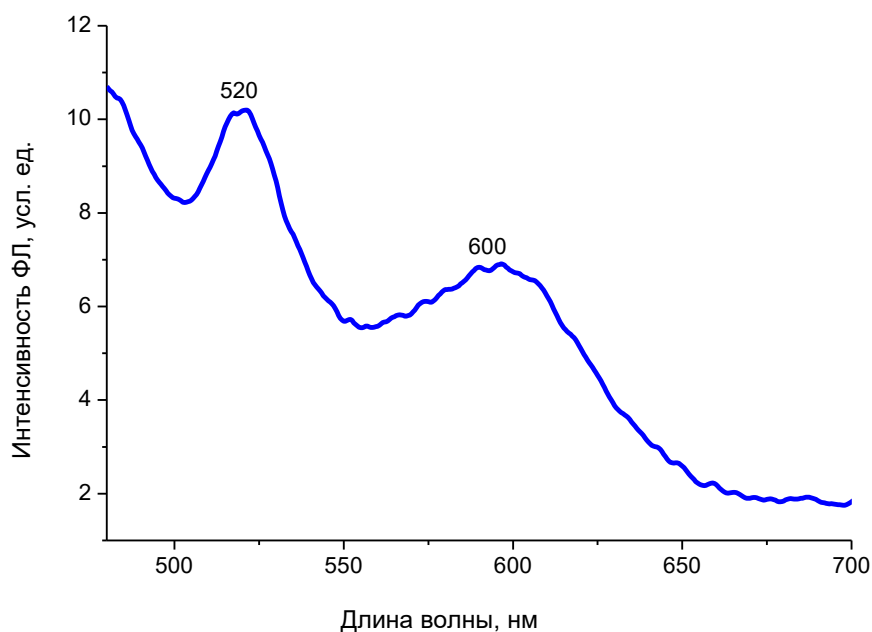


Рис. 2.66. Спектры эмиссии 5×10^{-4} М дегазированного раствора $[\text{Os}(\text{bath})_2(\text{DPPE})]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ в MeOH.

Полосы, по-видимому, соответствуют излучению с двух $^3\text{MLCT}$ уровней, и находятся в характерной для осмиевых эмиттеров желто-оранжевой

области спектра, однако их интенсивность находится на пределе чувствительности прибора. Предполагается, что замена структурно-жестких фосфинов с этиленовым мостиком на их конформационно-подвижные аналоги приводит к появлению дополнительных каналов безызлучательной релаксации. До настоящего времени в литературе вопрос о критериях конформационной жесткости лигандов применительно к осмиевым комплексам не рассматривался, поэтому данный результат является весьма значимым для последующего дизайна эффективных люминофоров на основе комплексных соединений Os(II).

Спектрально-кинетические характеристики люминесценции удалось измерить только для одного комплекса - $[\text{Os}(\text{bath})_2(\text{DPPE})]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ (Рис. 2.67). В остальных случаях накопить сигнал не удалось. Исследования были проведены для $1,6 \times 10^{-2}$ М дегазированного раствора комплекса в метаноле с использованием в качестве источника возбуждения импульсного лазера (3-я гармоника Nd:YAG лазера, 355 нм).

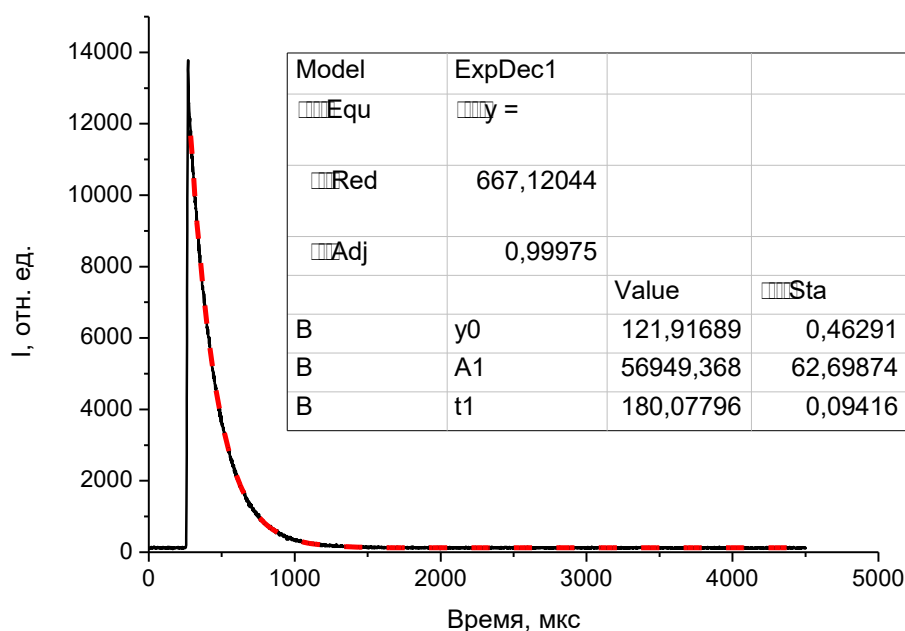


Рис. 2.67. Кривая затухания люминесценции для $1,6 \times 10^{-2}$ М дегазированного раствора $[\text{Os}(\text{bath})_2(\text{DPPE})]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ в MeOH.

Регрессионный анализ показал, что кинетика имеет моноэкспоненциальный характер с временем жизни возбужденного состояния порядка 180 мкс,

что соответствует временам, определенным ранее для слаболюминесцентных комплексов Os(II), известных из литературы [105].

2.5 Асимметричные комплексные соединения с редкоземельными металлами

Большое распространение в качестве эмиссионных слоев, излучающих в видимой и ближней ИК областях, в ОСИД структурах получили асимметричные комплексы редкоземельных металлов (РЗМ). В настоящей работе было изучено влияние структуры лигандов на фото- и электролюминесцентные характеристики полученных соединений.

2.5.1 Комплексы Eu пиразолового ряда

1,3-дикетонаты европия(III), несомненно, являются наиболее изученными среди всех комплексов лантаноидов(III) [106-109]. Одной из причин является почти монохроматическое красное излучение этих соединений, которое объясняется наиболее сильным переходом $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ в районе 614 нм в ионе Eu^{3+} . Другая причина – относительно низкая энергия резонансного уровня 5D_0 (около $17\,200\text{ см}^{-1}$), который хорошо согласуется со многими распространенными лигандами [110-112]. Эти соединения вызвали большой интерес благодаря их потенциальному применению при разработке новых оптоэлектронных компонентов, таких как полноцветные и плоские дисплеи, а также многокомпонентные белые OLED [113].

В связи с интересом к синтезу и применению новых производных пиразола [114, 115] в работе были получены два новых комплекса Eu(III) на основе 1,3-дикетонов, несущих фторированные и пиразольные фрагменты, и изучена возможность их применения в OLED-структурах.

Одной из наиболее серьезных проблем использования металлоорганических комплексов лантаноидов в качестве активного слоя в органических светодиодах являются их плохие свойства переноса заряда. Эту проблему можно в некоторой степени решить путем введения в сложную структуру сильно сопряженных молекулярных фрагментов (например, производных флуорена

или арилоксадиазола) или солигандов (4,7-дифенил-1,10-фенантролин (Bath) или конденсированных гетероароматических соединений) [108].

В качестве альтернативы используется смесь комплекса с материалом-хозяином (обычно материалами для переноса дырок, такими как CBP, TPD или α -NPD). Последний вариант является более универсальным. Смесь «гость-хозяин» может быть получена одновременным вакуумным осаждением или методом обработки из раствора [116, 117].

Оба подхода приводят к увеличению эффективности OLED-структур и были использованы в работе. Изначально подход основывался на предположении, что введение дополнительных ароматических колец может существенно повлиять на эффективность электролюминесценции. Поскольку пиразолзамещенные 1,3-дикетоны являются гораздо менее поддающимися оценке лигандами, чем карбоциклические, в качестве модельного соединения был выбран 4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дион (ТНБД). Синтез этого соединения сравнительно прост, но его электролюминесцентные свойства до сих пор детально не исследованы [118]. Таким образом, планировалось разработать простую тест-систему для оптимизации вспомогательных лигандов.

В дальнейшем, после оптимизации вспомогательных лигандов, планировалось создать более эффективные OLED-структуры на основе пиразолзамещенных 1,3-дикетонов.

Чтобы избежать ошибок в измерениях эффективности люминесценции, вызванных различными условиями эксперимента [118, 119], были также воспроизведены некоторые OLED-структуры с использованием эталонного комплекса $(\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Phen}))$ и измерена их эффективность по сравнению с новыми соединениями.

Для синтезированных и очищенных комплексов Eu пиразолового ряда с фторсодержащими заместителями (Таблица 2.5) были выращены кристаллы и установлены их структурные (Таблица 2.6) и спектрально-люминесцентные характеристики (Рис. 2.68).

Таблица 2.5 – Структурные характеристики асимметричных комплексов европия.

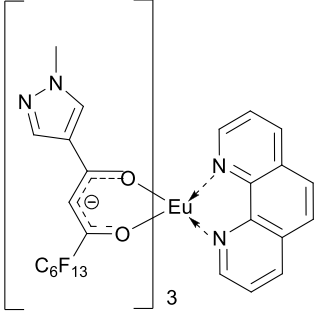
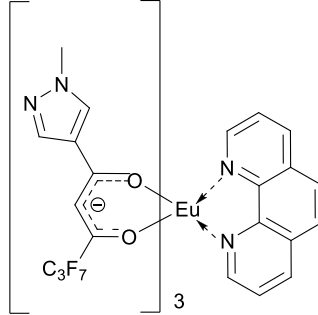
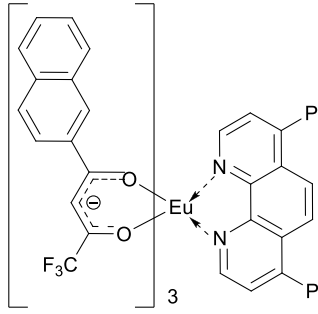
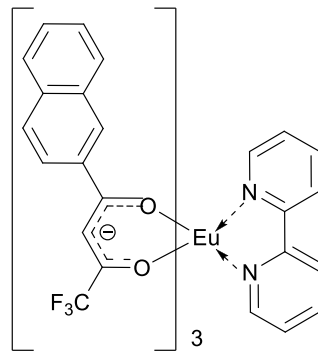
№	Люминофор	Обозначение	Структура комплекса
1	4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-тридекафторо-1-(1-метил-1Н-пиразол-4-ил) нонан-1,3- дионато-(1,10-фенантролин) европий (III)	$\text{Eu}(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Pyr})_3$ (Phen)	
2	4,4,5,5,6,6,6-гептафторо-1-(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)гексан-1,3- дионато-(1,10-фенантролин) европий (III)	$\text{Eu}(\text{C}_3\text{F}_7\text{Pyr})_3$ (Phen)	
3	три(4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дионато-(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) европий (III)	$\text{Eu}(2\text{-NaphCF}_3)_3(\text{Bath})$	
4	три(4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) европий (III)	$\text{Eu}(2\text{-NaphCF}_3)_3(\text{Phen})$	

Таблица 2.6 – Структурные характеристики асимметричных комплексов европия.

Фаза	$\text{Eu}(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Pyr})_3(\text{Phen})$	$\text{Eu}(\text{C}_3\text{F}_7\text{Pyr})_3(\text{Phen})$	$\text{Eu}(2\text{-NaphCF}_3)_3(\text{Bath})$	$\text{Eu}(2\text{-NaphCF}_3)_3(\text{Phen})$
Тип	Триклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Простр. группа	$P\bar{1}$	$C2$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	10,2063(21)	213,67(11)	7,1113(22)	6,3583(49)
b (Å)	12,4917(31)	6,4423(40)	8,813(3)	17,728(22)
c (Å)	26,2164(38)	8,8567(60)	16,9477(44)	20,485(19)
α (°)	112,981(15)	77,047(34)	85,679(35)	50,658(55)
β (°)	82,943(15)		104,219(27)	120,76(8)
γ (°)	114,543(23)		74,028(33)	121,62(11)
Объем ячейки (Å ³)	2796(1)	11881(13)	978,1(6)	1466(3)
Rwp	13,029	2,981	4,739	2,672

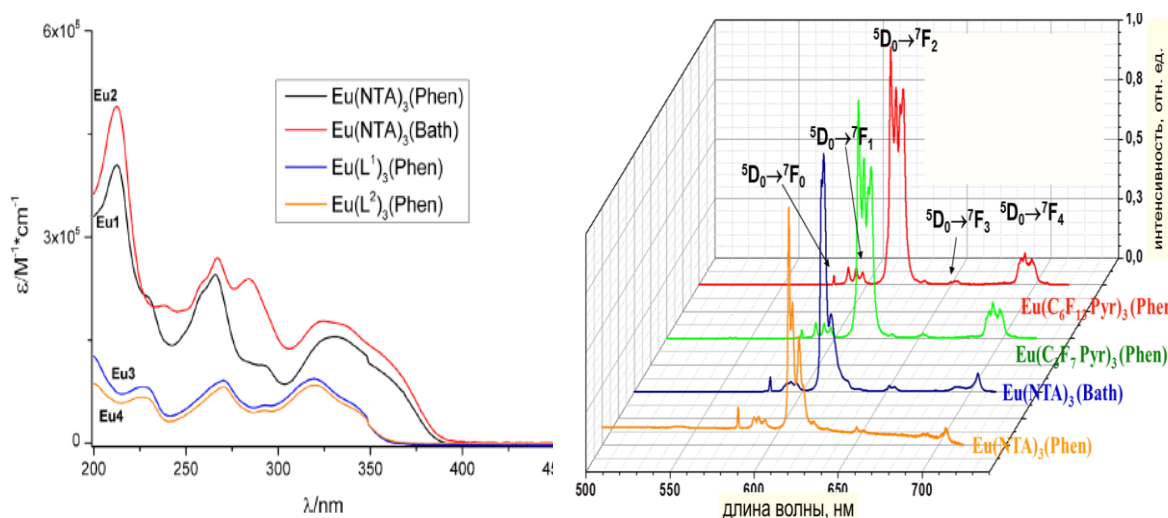


Рис. 2.68. Спектры поглощения (слева) и спектры эмиссии (справа) порошковых препаратов асимметричных комплексов европия.

УФ-ВИД спектры поглощения комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ записывали в растворах ацетонитрила при комнатной температуре (Рис. 2.68, слева). Все спектры весьма схожи: длинноволновый максимум связан с переходами $^1(\pi \rightarrow \pi)$ в лиганде Phen или Bath, а коротковолновые максимумы связаны с переходами

$^1(\pi \rightarrow \pi)$ в 1,3-дикетонатном фрагменте. Молярные коэффициенты поглощения ароматических 1,3-дикетонатов существенно выше, чем у пиразоловой кислоты.

Очевидно, что пиразольный фрагмент сам по себе является относительно слабым хромофором [120] и максимум его поглощения расположен в районе 214 нм ($\epsilon \sim 3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), тогда как нафталиновый фрагмент имеет три максимума до 310 нм и $\epsilon \sim 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ для наиболее сильного перехода $^1(\pi \rightarrow \pi)$ [121]. Фотофизические свойства свободного лиганда TNBD подробно обсуждаются в [122].

Значения энергии триплетного уровня для новых лигандов были рассчитаны на основе экспериментальных фосфоресцентных спектров комплексов $\text{Gd}(\text{C}_3\text{F}_7\text{Pyr})(\text{EtOH})_2$ и $\text{Gd}(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Pyr})(\text{EtOH})_2$, записанных при 77 К ($\lambda^{\text{возб}} = 370$ нм) (Таблица 2.7).

Таблица 2.7 – Значения синглетных и триплетных энергетических уровней и энергетическая щель между уровнями T_1 и 5D_0 для лигандов/

Лиганд	S_1 ($\text{cm}^{-1}/\text{эВ}$)	T_1 ($\text{cm}^{-1}/\text{эВ}$)	$\Delta E(T_1 \rightarrow ^5D_0)$, cm^{-1}
TNBD [1]	25038 /3,10	19724 /2,44	2424
HL1($\text{C}_3\text{F}_7\text{Pyr}$)	28571 /3,54	21315 /2,64	4015
HL2($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Pyr}$)	27397 /3,39	20986 /2,60	3686

Упрощенная диаграмма переноса энергии и взаимное расположение триплетных и синглетных уровней для всех исследованных лигандов представлены на рисунке 2.69.

Учитывая энергетическую щель между уровнями T_1 и 5D_0 Eu^{3+} , можно предположить, что лиганд TNBD непосредственно возбуждает этот уровень, тогда как новые лиганды, скорее всего, передают возбуждение на более высокие уровни. Для всех лигандов также возможен прямой перенос синглета на металл.

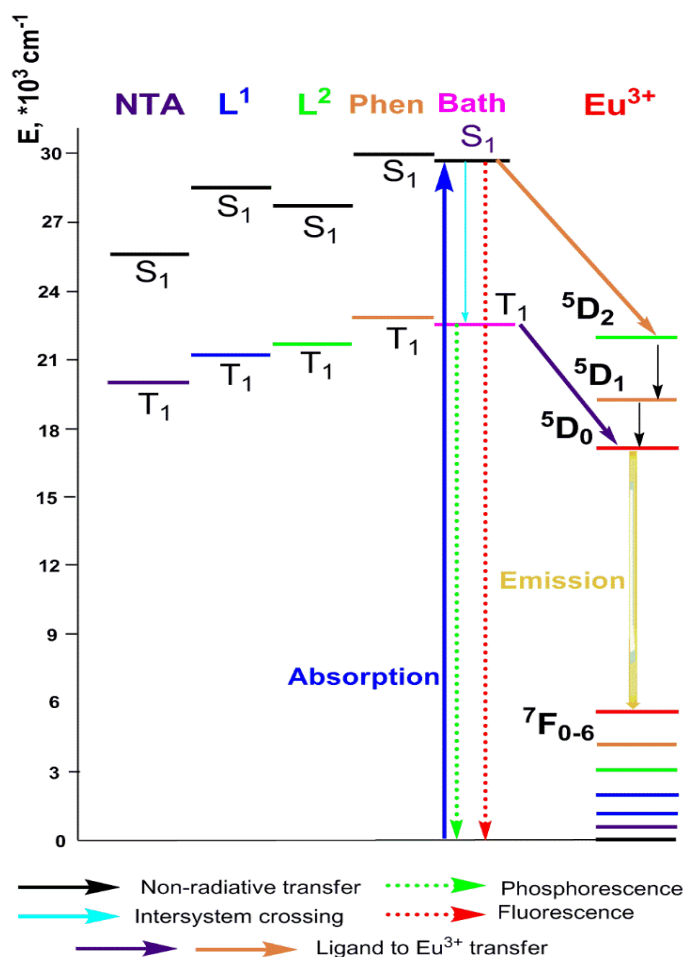


Рис. 2.69. Упрощенная диаграмма переноса энергии для отдельного лиганда и взаимное расположение энергетических уровней S₁ и T₁ для выбранных лигандов. Данные для лигандов Phen и Bath взяты из работы [123].

Спектры возбуждения комплексов при 293 К в твердом состоянии представлены на Рис. 2.70. Спектр возбуждения состоит из широкой полосы, охватывающей УФ-область и расширенной до 450 нм в видимой области. Максимумы поглощения для фторированных лигандов сдвинуты до 355 нм, а для ароматических лигандов эти максимумы расположены ближе к длинноволновому краю (385 нм для Eu¹ и 401 нм для Eu² соответственно). Широкая полоса объясняется поглощением ¹($\pi \rightarrow \pi$) как 1,3-дикетона, так и 1,10-фенантролина. Резкие линии поглощения Eu(III) иона Eu³⁺ в основном перекрываются этой полосой, за исключением перехода ⁷F₀ → ⁵D₂ при 465 нм. Такое перекрытие обеспечивает эффективный перенос энергии от органических лигандов к центральному иону (так называемый «эффект антенны») [109, 110].

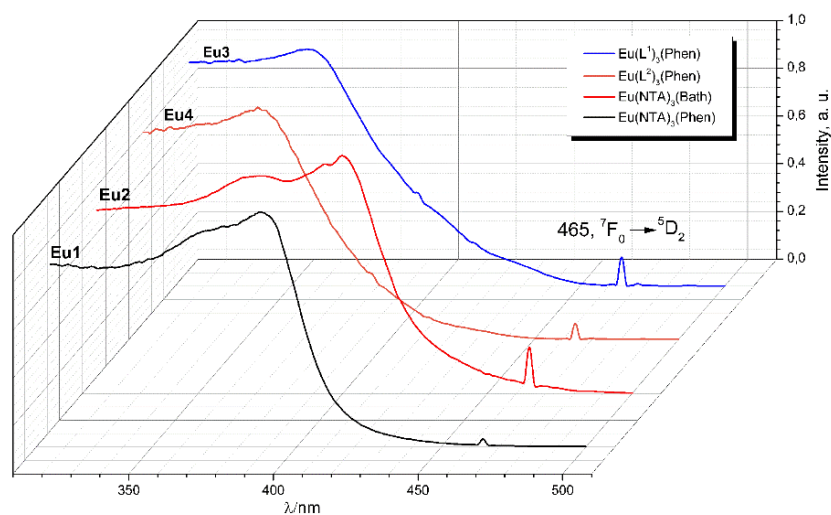


Рис. 2.70. Спектры возбуждения комплексов Eu(III). Эмиссию контролировали при 615 нм.

Спектры излучения, записанные при длине волны возбуждения 370 нм при комнатной температуре, представлены на рисунке 2.71.

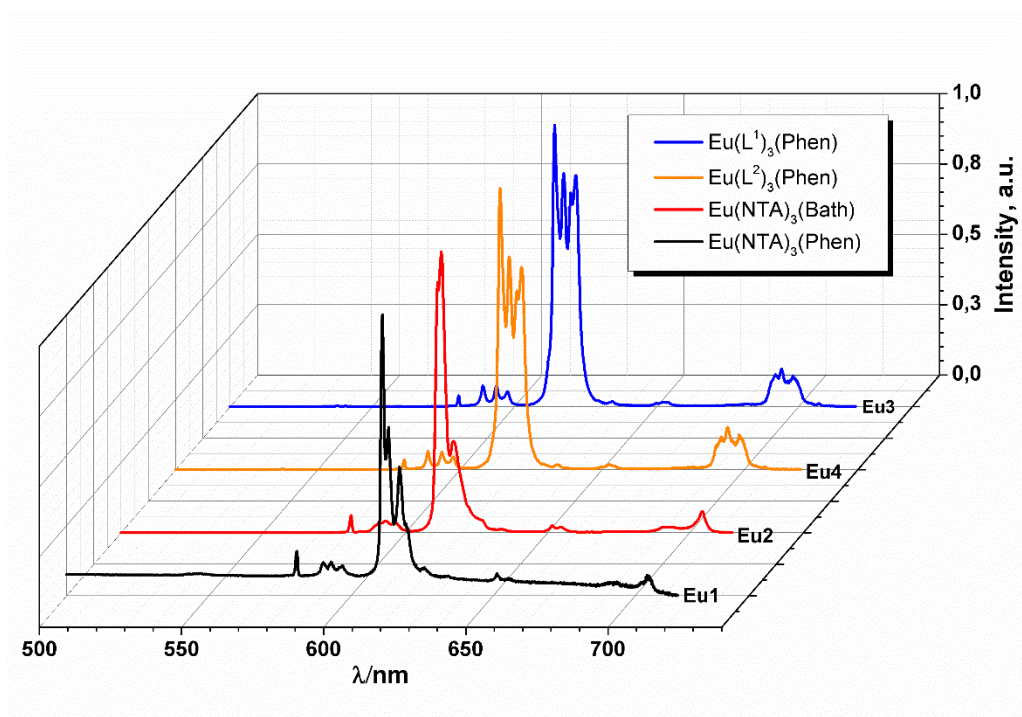


Рис. 2.71. Спектры эмиссии комплексов Eu(III) ($\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм).

Характеристические линии при 580 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$), 593 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 612 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), 651 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$) и 705 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$) соответствуют различным переходам иона Eu^{3+} . Переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ имеет чисто магнитно-дипольную

природу, а вероятность его спонтанного излучения ($A_{MD,0}$) представляет собой константу, равную $14,65 \text{ с}^{-1}$ независимо от природы лиганда [110]. Этот доказанный факт очень полезен для расчета экспериментальных собственных квантовых выходов. Напротив, переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ является так называемым сверхчувствительным, а форма и кратность линии сильно зависят от окружения лиганда. Значительное расщепление этой линии для комплексов с лигандами C_3F_7Pyr и $C_6F_{13}Pyr$ указывает на низкую симметрию кристаллического поля лиганда. Это подтверждается расщеплением линии на три компоненты при 593 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$). Такое расщепление означает [107, 109], что группа симметрии эмиссионного узла D_2 .

Время жизни излучения 5D_0 (τ_{obs}) измерялось для твердых образцов при 293 К с возбуждением 355 нм (третья гармоника Nd:YAG-лазера) и контролировалось при 615 нм. Кривые затухания люминесценции аппроксимировались одним показателем степени для всех комплексов. Собственные квантовые выходы (Φ_{Eu}) рассчитывались по уравнению

$$\Phi_{Eu} = k_{rad} / k_{obs} = \tau_{obs} / \tau_{rad}$$

Радиационное время жизни ($\tau_{rad} = 1/k_{rad}$), в свою очередь, рассчитывалось по спектральным данным, полученным при возбуждении комплексов на длине волны 465 нм (непосредственно на переходе ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$):

$$A_{rad} = 1/\tau_{rad} = A_{MD,0} n^3 (I_{tot}/I_{MD}),$$

здесь n — показатель преломления, обычно принимаемый равным 1,5; I_{tot} — общая площадь спектров излучения, I_{MD} — площадь полосы 593 нм. Скорости радиационного (A_{rad}) и безызлучательного (A_{nrad}) распада и собственный квантовый выход связаны между собой уравнением [124]:

$$\Phi_{Eu} = A_{rad} / (A_{rad} + A_{nrad}) = \tau_{obs} / \tau_{rad}$$

Общий квантовый выход сенсibilизированного излучения Eu^{3+} (Φ) представляет собой отношение числа фотонов, поглощенных комплексом (через лиганды), к числу фотонов, испускаемых ионом Eu^{3+} .

$$\Phi = N_{\text{em}}/N_{\text{abs}} = \eta_{\text{sens}} \Phi_{\text{Eu}},$$

здесь η_{sens} – эффективность сенсibilизации антенной молекулы. Общий квантовый выход Φ определялся при 293 К абсолютным методом с точностью $\pm 10\%$. Теория фотофизики лантаноидов подробно рассмотрена в [107, 109, 110]. Экспериментальные данные для комплексов Eu(III) сведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Фотофизические свойства комплексов Eu(III).

Комплекс	$\tau_{\text{obs}}, \mu\text{s}$	$A_{\text{rad}}, \text{s}^{-1}$	$\tau_{\text{rad}}, \mu\text{s}$	Φ_{Eu}	$A_{\text{nrad}}, \text{s}^{-1}$	Φ	η_{sens}
Eu(C ₃ F ₇ Pyr) ₃ (Phen)	266	734	1362	0.20	3026	0.14	0.70
Eu(2-NaphCF ₃) ₃ (Bath)	628	1024	976	0.64	582	0.29	0.45
Eu(2-NaphCF ₃) ₃ (Phen)	875	932	1073	0.82	931	0.47	0.57

Согласно теории, комбинация лигандов TNBD и Bath обеспечивает лучшую сенсibilизацию, но передача энергии не является оптимальной из-за несовпадения энергий T₁ и резонансных уровней ⁵D₀, а также релаксации фононов на связях С-Н. Эти факторы ответственны за относительно короткие τ_{obs} и низкий общий квантовый выход. Напротив, благодаря наличию длинных фторированных цепей новые лиганды C₃F₇Pyr и C₆F₁₃Pyr защищают ион Eu³⁺ от безызлучательных процессов, что приводит к увеличению эффективности люминесценции.

2.5.2 Комплексные соединения на основе Yb

2.5.2.1 Состояние проблемы синтеза и использования комплексных соединений на основе Yb (III) для OLED технологий

В настоящее время растет интерес к излучателям ближнего инфракрасного диапазона. Согласно схеме ISO 20473 инфракрасная область разделена на три диапазона: ближнее инфракрасное (БИК-NIR) излучение (780–3000

нм), среднее инфракрасное излучение (3–50 мкм) и дальнее инфракрасное излучение (50–1 мм)) [94].

Возможности органических светодиодов по своей конфигурации и эффективности оставляют их далеко впереди неорганических конкурентов. Уже известно об использовании NIR-OLED в устройствах беспроводной передачи данных [126], медицине (например, пульсоксиметрах [127]), устройствах ночного видения и хранения данных [128] и других приложениях [129, 130]. Однако излучателей этого спектрального диапазона и органических светодиодов на их основе не так много, поэтому исследования в этой области увеличиваются вместе с ростом популярности самих органических светодиодов.

Наибольшее распространение в производстве органических светодиодов получили производные d-металлов, прежде всего платиновой группы (иридий [131], платина, осмий), а также некоторых соединений легких элементов, например, алюминия. Хотя комплексы платины и особенно иридия обладают прекрасными люминесцентными свойствами, они не лишены существенных недостатков. Прежде всего, это цена и доступность металлов платиновой группы. К настоящему времени стало очевидно, что при таких же темпах потребления в ближайшем будущем запасы иридия будут исчерпаны [132]. Вторая проблема заключается в том, что из-за механизма электролюминесценции, который в основном обусловлен излучением из триплетных состояний с переносом заряда ($^3\text{MLCT}$), практически невозможно получить излучатели, эффективные для ближней инфракрасной области. Те немногие примеры соединений, которые продемонстрировали электролюминесценцию в ближнем инфракрасном диапазоне, как правило, имеют сравнительно низкую эффективность в области длин волн 750–850 нм с дальнейшим снижением эффективности при более длинных волнах [133]. Одним из решений описанных недостатков является использование координационных соединений редкоземельных элементов - лантаноидов.

Координационные соединения лантаноидов имеют большое значение для современной техники и науки. Например, они широко используются в

современной фотонике, оптоэлектронике и спектроскопии [134, 135, 136].

Среди всех излучающих ионов лантаноидов особый интерес представляют Nd^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+} благодаря БИК-излучению в диапазоне 880–1600 нм. Ион Yb^{3+} имеет одиночное излучение с максимумом около 980 нм, обусловленное переходом $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$. БИК-излучение иона $\text{Yb}(\text{III})$ используется в биомедицинской визуализации, поскольку оно долговечно и имеет более высокую эффективность по сравнению с другими БИК-излучающими ионами Ln^{3+} [134, 137].

Пиразолзамещенные 1,3-дикетоны и особенно 4-ацилпиразолены представляют собой уникальный класс хелатирующих лигандов, которые ранее использовались для получения высокоэффективных люминесцентных комплексов лантаноидов [138–143]. Недостатком многих известных комплексов лантаноидов на основе дикетонов является то, что их видимое, и в частности, ближнее ИК-излучение часто эффективно подавляется колебательными обертонами СН-связей внутри сенсibiliзирующих лигандов. Этот процесс можно подавить, приготовив полностью фторированные или дейтерированные органические лиганды [144], либо исключив высокоэнергетические колебательные связи в непосредственной близости от излучающего центра Ln^{3+} [137, 145]. Ядро пиразолона содержит небольшое количество таких связей, кроме того, введение перфторированных заместителей в боковую цепь может дополнительно уменьшить тушение. Учитывая все вышесказанное, 5-метил-2-фенил-4-(2,2,2-трифторацетил)-2,4-дигидро-3Н-пиразол-3-он (HL) представляется хорошим кандидатом для получения ярких люминесцентных комплексов с ионами Ln^{3+} и различными вспомогательными лигандами.

Ранее сообщалось о некоторых комплексах 5-метил-2-фенил-4-(2,2,2-трифторацетил)-2,4-дигидро-3Н-пиразол-3-она (HL) с избранными лантаноидами [146, 147, 148], VO^{2+} [149], Cu^{2+} [150, 151], Ag^+ [150], Ph_3Sn [152, 153], Sr^{2+} [154] и другими металлами [155–157]. На сегодняшний день ни один из полученных лантанидных комплексов лиганда HL не был протестирован в OLED-устройствах, хотя некоторые из них оказались люминесцентными в

твёрдой фазе или в полимерных пленках [146, 148].

2.5.2.2 Синтез лиганда 5-метил-2-фенил-4-(2,2,2-трифторацетил)-2,4-дигидро-3Н-пиразол-3-она (HL)

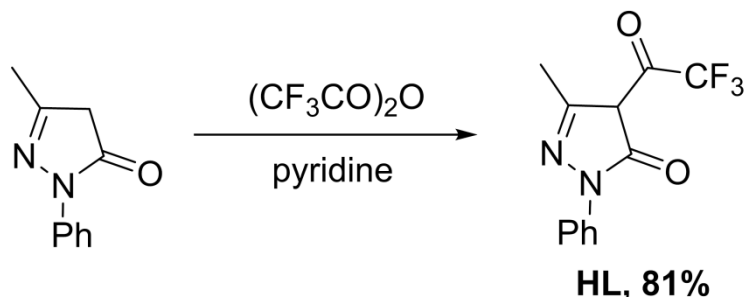


Рис. 2.72. Схема синтеза лиганда **HL**.

Лиганд HL был получен модификацией методики, описанной ранее Дженсеном [159]. К раствору 12,8 г (73 ммоль) 5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3Н-пиразол-3-она в 80 мл сухого пиридина добавляют 10 мл (72 ммоль, 15 г) трифторуксусный ангидрид добавляли по каплям при перемешивании на магнитной мешалке с такой скоростью, чтобы поддерживать температуру ниже 40°C (холодная водяная баня). После добавления темно-красно-коричневый раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов и при перемешивании выливали в 300 мл холодной воды. Раствор подкисляли осторожным добавлением концентрированной HCl до завершения осаждения дикетона. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой до достижения нейтрального значения pH фильтрата и сушили на воздухе до постоянной массы. Далее его очищали перекристаллизацией из горячей смеси EtOH–вода. Выход составил 15,7 г (81 %) светло-зеленоватого порошка. $T_{пл}=142-143^{\circ}\text{C}$ (букв. 144°C для кето-формы, [160]).

Расчет для $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$ (270,20): C 53,34; H, 3,36; F, 10,37%; найдено: C, 53,29; H, 3,48; F, 10,30%.

^1H -ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ (ppm): 7,80 (д, 2H, Ph), 7,50 (т, 2H, Ph), 7,37 (т, 1H, Ph), 2,48 (д, 3H, CH_3). ^{19}F -ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ (ppm): -75,55.

Остальные лиганды, которые использовали при синтезе комплексов иттербия, были получены по методикам, описанным в разделе 2.2.1.

2.5.2.3 Синтез комплексов иттербия и гадолиния

Общая схема синтеза асимметричных комплексов иттербия приведена на рисунке 2.73.

Синтез металлокомплексов иттербия проводили по одной методике.

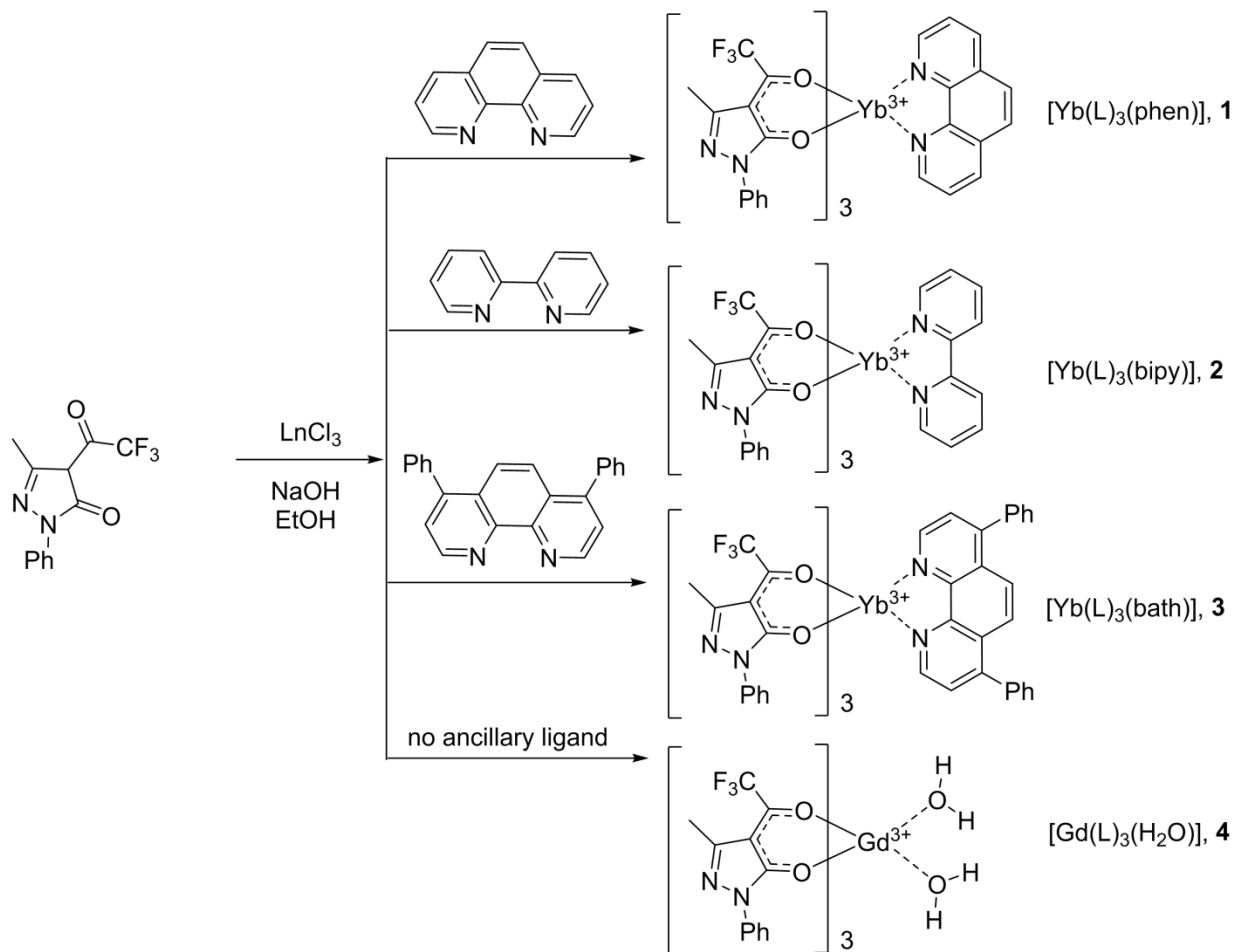


Рис. 2.73. Схема синтеза комплексов на основе Yb^{3+} и Gd^{3+} .

Раствор 0,405 г (1,5 ммоль) лиганда HL в 10 мл этанола помещали в флакон из боросиликатного стекла с завинчивающейся крышкой (септа из ПТФЭ) и нагревали до 40°C при перемешивании магнитной мешалкой. Добавляли соответствующий дииминовый лиганд (0,5 ммоль, 0,078 г 2,2-бипиридила, 0,090 г 1,10-фенантролина или 0,166 г батофенантролина) и продолжали перемешивание до образования прозрачного раствора. Затем добавляли

горячий раствор 0,194 г (0,5 ммоль) $\text{YbCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ в 2 мл EtOH, а затем по каплям 1,5 мл 1М раствора NaOH в EtOH. Полученную смесь выдерживали в закрытом флаконе 2 часа при 40°C и оставляли на ночь при комнатной температуре. Образовавшиеся осадки отфильтровывали, промывали последовательно 2 мл 50 %-ного водного этанола, 5 мл деионизированной воды и 5 мл пентана и сушили при 40°C и 0,1 Торр до постоянной массы при 40°C.

По результатам синтеза для различных комплексов были получены следующие данные.

$[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{phen})]$ (1)

Белый порошок. Выход составил 0,447 г (77%).

Расчет для $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{F}_9\text{N}_8\text{O}_6\text{Yb}$ (1160,84): С 49,66; Н, 2,78; N, 9,65; Yb, 14,91 %; найдено: С, 49,73; Н, 2,82; N, 9,69; Yb, 15,01 %

$[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{bipy})]$ (2)

Белый порошок. Выход составил 0,392 г (69%).

Расчет для $\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{F}_9\text{N}_8\text{O}_6\text{Yb}$ (1136,82): С 48,60; Н, 2,84; N, 9,86; Yb, 15,22 %; найдено: С 48,66; Н, 2,89; N, 9,80; Yb, 15,32 %

$[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{bath})]$ (3)

Белый порошок. Выход составил 0,551 г (84%).

Расчет для $\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{F}_9\text{N}_8\text{O}_6\text{Yb}$ (1313,03): С 54,88; Н, 3,07; N, 8,53; Yb, 13,18 %; найдено: С, 54,91; Н, 3,12; N, 8,60; Yb, 13,35 %.

Комплекс $[\text{Gd}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ получали аналогично по схеме, изображенной на Рис. 2.73 из 0,405 г (1,5 ммоль) лиганда HL и 0,186 г (0,5 ммоль) $\text{GdCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Выход составил 0,265 г (53 %) зеленоватого порошка. Расчет для $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{F}_9\text{GdN}_6\text{O}_8$ (1000,88): С 43,20; Н, 2,82; N, 8,40; Gd, 15,71%; найдено: С, 43,27; Н, 2,89; N, 8,38; Gd, 15,90%.

Химическую чистоту синтезированных комплексов определяли методом МС-ИСП (Таблица 2.9). Определены соответствующие значения химической чистоты: 99,996 мас.% для $\text{Yb}(\text{L})_3(\text{bipy})$, 99,990 мас.% для $\text{Yb}(\text{L})_3(\text{phen})$, 99,988 мас.% для $\text{Yb}(\text{L})_3(\text{bath})$.

Таблица 2.9 – Примесный состав порошковых препаратов $\text{Yb(L)}_3(\text{bipy})$, $\text{Yb(L)}_3(\text{phen})$, $\text{Yb(L)}_3(\text{bath})$ после процедуры вакуумной сублимации.

Элемент	Комплекс		
	$\text{Yb(L)}_3(\text{bipy})$	$\text{Yb(L)}_3(\text{phen})$	$\text{Yb(L)}_3(\text{bath})$
	мас. %	мас. %	мас. %
Li	< 5.7E-06	1.3E-05	< 3.34E-05
Be	< 2.5E-06	< 3.2E-06	< 2.11E-06
B	< 5.5E-05	7.5E-05	2.30E-05
Na	< 1.1E-04	< 5.8E-05	1.36E-03
Mg	7.8E-05	1.7E-04	1.88E-03
Al	3.9E-04	9.2E-08	3.04E-04
Si	2.1E-03	< 8.7E-04	< 1.06E-04
K	< 1.2E-04	< 5.7E-04	< 9.11E-05
Ca	2.6E-04	1.6E-03	1.48E-03
Sc	< 1.9E-06	9.7E-04	4.46E-05
Ti	< 1.8E-05	1.2E-05	< 4.02E-05
V	< 1.8E-06	1.5E-04	< 4.38E-06
Cr	3.4E-06	2.6E-04	5.98E-05
Mn	< 4.6E-06	7.5E-06	4.44E-05
Fe	4.2E-04	4.3E-04	1.75E-03
Co	< 7.0E-07	9.7E-06	1.23E-06
Ni	2.0E-06	1.3E-04	5.48E-05
Cu	< 2.1E-06	< 4.6E-06	1.29E-04
Zn	< 3.1E-05	1.6E-03	1.54E-03
Ga	5.0E-08	3.9E-05	< 7.10E-06
Ge	1.3E-06	4.2E-06	3.53E-06
As	< 4.7E-05	< 8.2E-05	< 4.76E-05
Se	< 9.9E-06	6.6E-04	< 3.28E-05
Rb	< 2.7E-06	< 1.1E-05	5.55E-06
Sr	2.5E-06	< 8.7E-06	4.39E-05
Y	< 1.1E-06	7.4E-06	1.20E-05
Zr	< 2.9E-06	6.6E-06	3.43E-06
Nb	< 8.5E-07	< 1.2E-06	3.45E-07
Mo	1.3E-05	5.9E-05	1.54E-05
Ru	< 7.5E-07	< 2.5E-07	< 7.83E-07
Rh	< 2.0E-07	< 9.6E-07	< 3.00E-07
Pd	< 4.2E-07	< 1.9E-06	< 5.10E-07
Ag	1.8E-05	2.4E-06	1.94E-06
Cd	1.2E-06	< 4.1E-06	5.09E-07
In	< 3.8E-08	< 3.1E-07	< 3.17E-08
Sn	9.4E-06	< 1.1E-05	7.92E-06
Sb	< 2.6E-06	9.3E-06	< 1.83E-06

Элемент	Комплекс		
	Yb(L) ₃ (bipy)	Yb(L) ₃ (phen)	Yb(L) ₃ (bath)
	мас.%	мас.%	мас.%
Te	< 1.2E-05	< 9.3E-04	< 2.82E-04
Cs	< 4.5E-07	< 3.1E-06	< 6.13E-07
Ba	3.9E-06	< 8.7E-05	1.42E-04
La	< 2.3E-07	< 3.3E-06	< 3.52E-07
Ce	< 4.6E-07	< 1.5E-05	1.34E-06
Pr	< 1.3E-07	< 1.8E-05	3.56E-07
Nd	< 7.1E-07	< 7.5E-05	1.92E-05
Sm	< 5.0E-08	< 9.2E-08	7.83E-04
Eu	< 5.0E-08	< 9.2E-08	1.01E-03
Gd	< 6.6E-07	< 2.6E-06	2.41E-05
Tb	< 2.6E-07	1.8E-04	6.23E-06
Dy	< 2.5E-08	< 9.2E-08	7.67E-06
Ho	< 2.5E-08	5.0E-07	6.88E-07
Er	< 3.5E-07	< 9.2E-08	2.71E-06
Tm	< 5.0E-08	< 1.8E-07	2.41E-06
Yb	matrix	matrix	matrix
Lu	1.1E-06	< 1.1E-05	3.22E-05
Hf	< 7.5E-08	< 9.2E-08	< 2.11E-08
Ta	< 8.1E-08	< 9.2E-08	< 3.24E-07
W	4.7E-06	< 2.2E-04	4.24E-06
Re	< 3.8E-08	6.0E-07	6.34E-08
Os	< 3.8E-08	< 9.2E-08	< 9.78E-07
Ir	< 3.8E-08	< 9.2E-08	< 3.17E-08
Pt	1.6E-06	9.7E-05	< 6.10E-07
Au	1.9E-06	5.6E-07	2.24E-07
Hg	8.3E-06	1.9E-04	7.14E-05
Tl	2.6E-07	< 8.8E-07	3.87E-08
Pb	6.7E-07	1.4E-06	1.08E-05
Bi	< 9.8E-08	< 2.7E-06	< 1.20E-06
Th	< 3.1E-08	8.3E-05	8.10E-08
U	< 1.3E-07	1.3E-06	2.90E-07
Химическая чистота , мас.%	99.996	99.990	99.988

Знак «<» указывает на ПО (предел определения) данного элемента для анализа пробы.

2.5.2.4 Рентгеноструктурный анализ комплексов иттербия

Кристаллические комплексы иттербия(III) бледно-желтого цвета, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены путем медленного испарения растворов из таких растворителей, как MeOH или EtOH при комнатной температуре. Кристаллографические данные и детали уточнения РСА для комплексов иттербия(III) указаны в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Кристаллографические параметры для металлокомплексов иттербия.

Параметр	Значение параметра		
Комплекс	[Yb(L) ₃ (bipy)]	[Yb(L) ₃ (phen)]	[Yb(L) ₃ (bath)]
Молекулярная формула	C ₄₆ H ₃₂ F ₉ N ₈ O ₆ Yb	C ₄₈ H ₃₂ F ₉ N ₈ O ₆ Yb	C ₆₀ H ₄₀ F ₉ N ₈ O ₆ Yb
Молярная масса, г/моль	1136,83	1160,85	1313,04
Температура, К	100(2)	110(2)	110(2)
Система	Триклинная	Ромбическая	Триклинная
Пространственная группа	P-1	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P-1
<i>a</i> , Å	11,8681(3)	10,5581(8)	12,4824(16)
<i>b</i> , Å	13,5862(4)	18,6780(16)	14,4887(16)
<i>c</i> , Å	14,8048(4)	22,6536(19)	15,5174(18)
α , °	91,9160(10)	90	82,905(2)
β , °	111,5110(10)	90	82,012(2)
γ , °	95,1250(10)	90	77,5150(10)
<i>V</i> , Å ³	2206,36(11)	4467,4(6)	2700,7(6)
<i>Z</i>	2	4	2
ρ_{calc} , г/см ³	1,711	1,726	1,615
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	2,218	2,193	1,824
<i>F</i> (000)	1126	2300	1310
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$, °	1,51-30,00	2,103-29,00	1,98-25,00
Число измеренных рефлексов	35371	17578	15515
Число уникальных рефлексов (<i>R</i> _{int})	12838 (0,0292)	17578 (0,0681)	9359 (0,0246)
Число рефлексов с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	12051	15944	8705

Параметр	Значение параметра		
Комплекс	[Yb(L) ₃ (bipy)]	[Yb(L) ₃ (phen)]	[Yb(L) ₃ (bath)]
Число уточненных рефлексов	634	653	760
R-factors ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0238,$ $\omega R_2 = 0,0536$	$R_1 = 0,0548,$ $\omega R_2 = 0,1225$	$R_1 = 0,0356,$ $\omega R_2 = 0,0825$
R-factors (для всех рефлексов)	$R_1 = 0,0265,$ $\omega R_2 = 0,0545$	$R_1 = 0,0633,$ $\omega R_2 = 0,1273$	$R_1 = 0,0391,$ $\omega R_2 = 0,0843$
GOOF	1,065	1,049	1,055
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}, \text{e}/\text{\AA}^3$	1,717 / -0,687	2,022 / -1,120	2,576 / -1,590

Все структуры Yb(L)₃(Bipy), Yb(L)₃(Phen), Yb(L)₃(Bath) являются мономолекулярными комплексами (Рис. 2.74). Ион иттербия координируется тремя дикетонатными лигандами, координационная среда насыщена двумя атомами дииминовых лигандов. Координационное число Yb³⁺ во всех случаях равно 8, а координационный полиэдр {YbO₆N₂} лучше всего можно описать как искаженную квадратную антипризму.

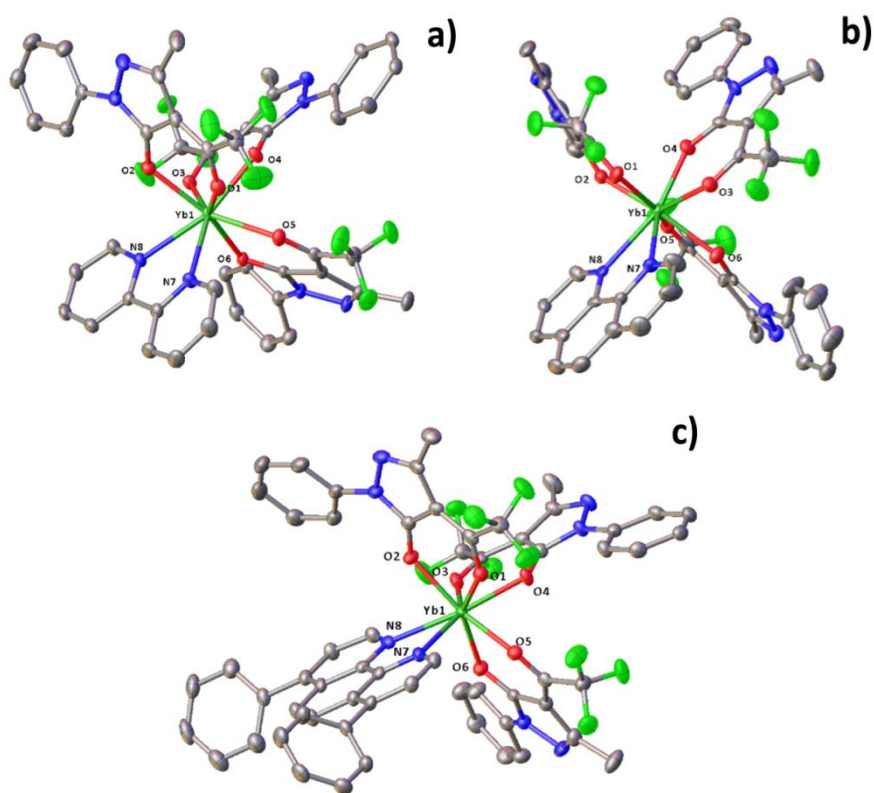


Рис. 2.74. Общий вид комплексов Yb(L)₃(bipy) (a), Yb(L)₃(phen) (b) и Yb(L)₃(bath) (c).

Атомы представлены в виде тепловых эллипсоидов с вероятностью 50%. Атомы водорода опущены для ясности.

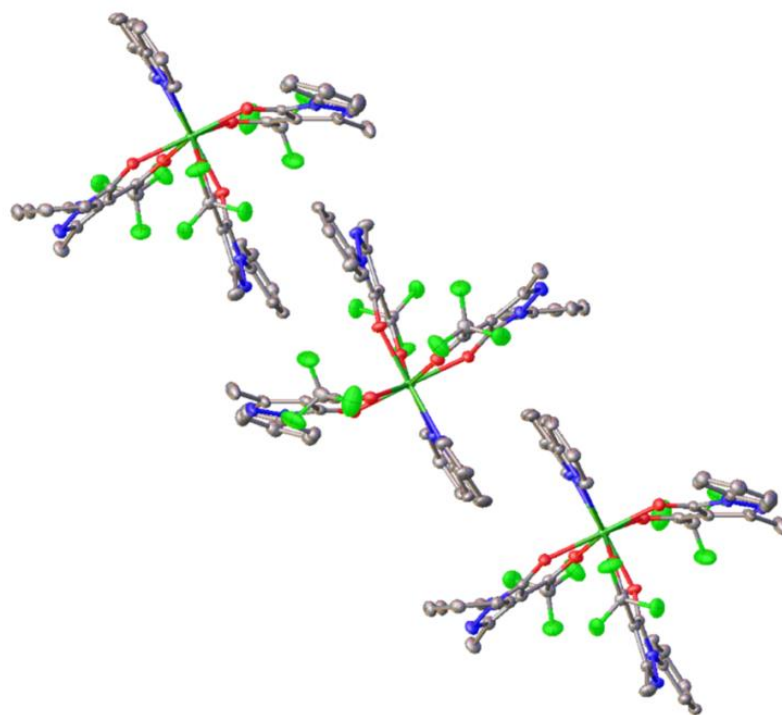


Рис. 2.75. π - π стэкинг-взаимодействия в кристалле $[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{bipy})]$.

Анализ кристаллической упаковки выявил существование слабых межмолекулярных взаимодействий типа C-H...F. Средние расстояния H...F составляют 2,56, 2,58 и 2,49 Å для комплексов **1-3**, соответственно (Таблица 2.11). Дальнейший анализ упаковки $[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{bipy})]$ выявил наличие серии π -стэкинг-взаимодействий бипиридиловых лигандов друг с другом, а также стэкинг-взаимодействий фенильного заместителя и пиразольного кольца дикетонатных лигандов. (Рис. 2.75). Для комплексов **1** и **3** наблюдаются слабые взаимодействия типа C-H... π между дииминовым лигандом и пиразольным кольцом дикетонатного лиганда.

Сравнение рентгенограмм порошковых препаратов со смоделированными на основе данных монокристаллической кристаллографии (

Рис. 2.76– 2.78) показало удовлетворительное совпадение, что свидетельствует о хорошей кристаллизации порошковых препаратов и их фазовой чистоте, близкой к таковым у монокристаллических препаратов.

Таблица 2.11 – Длины связей в координационных многогранниках иттербия в комплексах $[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{bipy})]$, $[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{phen})]$, $[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{bath})]$.

Yb - X	Длина связи, Å		
	$[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{bipy})]$	$[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{phen})]$	$[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{bath})]$
Yb1-O1	2,3131(4)	2,300(7)	2,335(3)
Yb1-O2	2,2381(14)	2,275(7)	2,233(3)
Yb1-O3	2,3348(13)	2,361(7)	2,352(3)
Yb1-O4	2,2289(13)	2,243(8)	2,238(3)
Yb1-O5	2,3554(14)	2,376(7)	2,326(3)
Yb1-O6	2,2779(14)	2,217(7)	2,217(3)
Yb1-N7	2,4769(16)	2,519(9)	2,479(3)
Yb1-N8	2,5012(16)	2,490(9)	2,503(3)

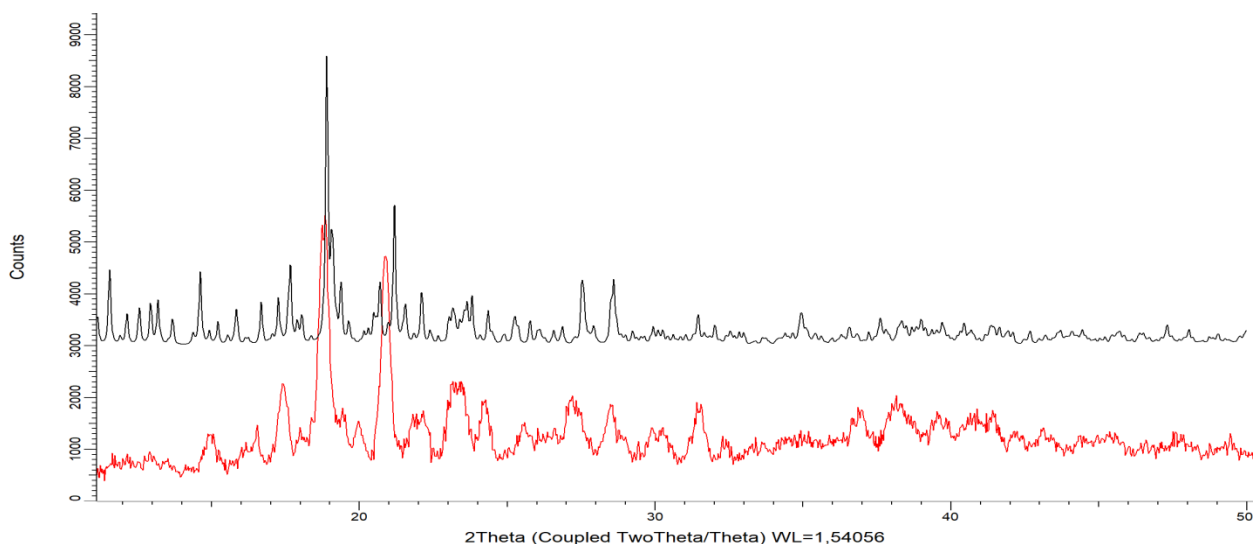


Рис. 2.76. Рентгеновские дифрактограммы препарата $\text{Yb}(\text{L})_3(\text{bat})$: красная линия – анализ порошка; черная линия – моделирование на основе данных монокристалла.

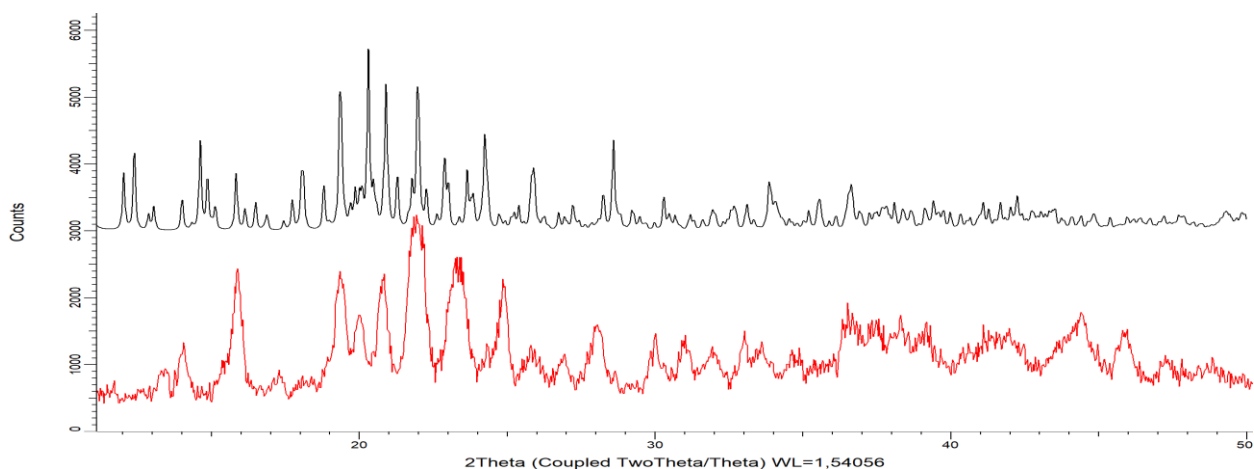


Рис. 2.77. Рентгеновские дифрактограммы препарата $\text{Yb}(\text{L})_3(\text{bipy})$: красная линия – анализ порошка; черная линия – моделирование на основе данных монокристалла.

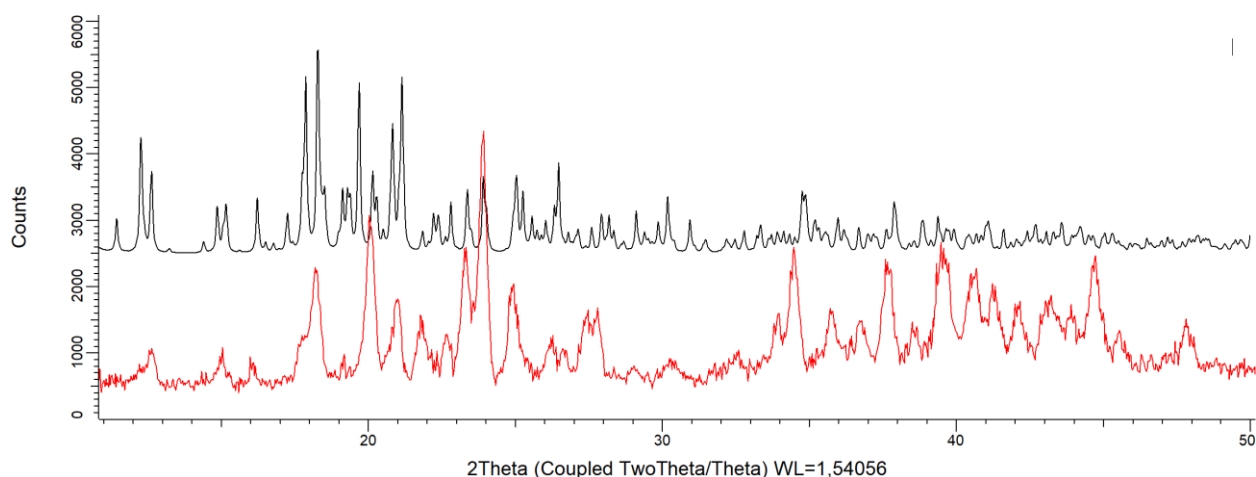


Рис. 2.78. Рентгеновские дифрактограммы препарата $\text{Yb(L)}_3(\text{phen})$: красная линия – анализ порошка; черная линия – моделирование на основе данных монокристалла.

2.5.2.5 Фотофизические свойства комплексов иттербия

Фотофизические свойства лиганда 3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-5-пиразолона (HL) и комплексов иттербия $[\text{Yb(L)}_3(\text{bipy})]$, $[\text{Yb(L)}_3(\text{phen})]$, $[\text{Yb(L)}_3(\text{bath})]$ были исследованы в разбавленном растворе MeCN при комнатной температуре. Спектры возбуждения раствора, ориентированного на лиганд HL, наблюдались в ультрафиолетовой области (Рис. 2.79, Таблица 2.12).

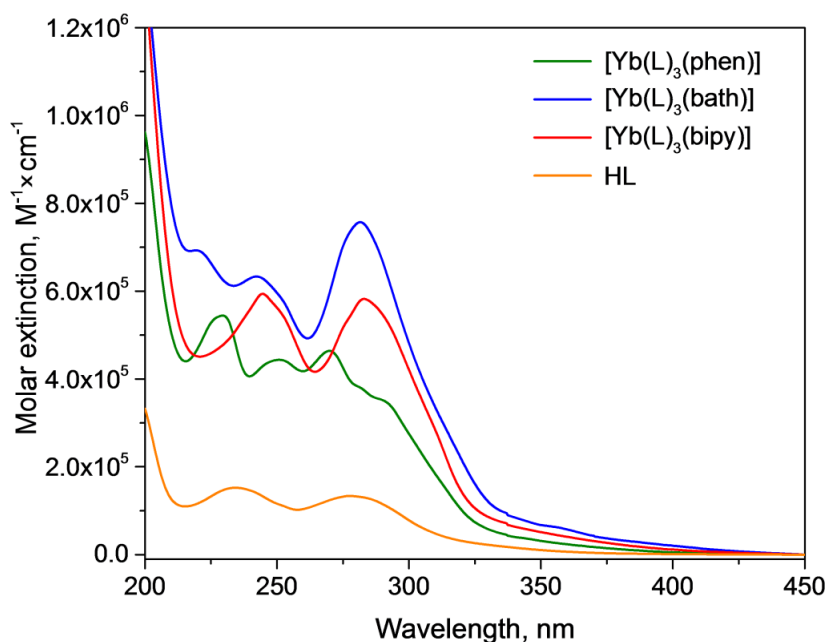


Рис. 2.79. Спектры поглощения лиганда HL и комплексов Yb^{3+} на его основе.

Основные полосы связаны с переходами $^1\pi-\pi^*$ и $^1\pi-\pi$ в органических лигандах. Дополнительные полосы в спектрах координационных соединений

иттербия смещены к видимой области относительно спектра возбуждения лиганда HL. Их можно отнести к поглощению дииминовых лигандов (1,10-фенантролина, 2,2'-бипиридина и 4,7-дифнеил-1,10-фенантролина).

Таблица 2.12 – Фотофизические свойства лиганда HL и комплексов иттербия в растворе MeCN.

Соединение	λ_{max} , нм (см^{-1})	Поглощение, $\text{M}^{-1} \times \text{см}^{-1}$
HL	234 (42735)	153000
	278 (35971)	134452
[Yb(L) ₃ (bipy)]	244(40983)	592970
	283(35335)	583915
[Yb(L) ₃ (phen)]	229(43668)	546445
	250(40000)	444025
	271(36900)	461820
	292(34246)	346900
[Yb(L) ₃ (bath)]	220(45454)	668210
	243(41152)	634190
	281(35587)	760050

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

Все исследуемые комплексы проявляли интенсивное поглощение в ультрафиолетовой области 200–370 нм. Максимум поглощения (коэффициент

экстинкции $\varepsilon \sim 7 \times 10^4 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{л}$) на длине волны 330 нм связан с электронным $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом в 1,3-дикетонном фрагменте. Энергия первого возбужденного синглетного состояния S_1 определена по длинноволновому краю полосы поглощения; для всех комплексов она оказывается примерно одинаковой и равна 27600 см^{-1} . Энергия уровня S_1 для свободного лиганда оказывается меньше на 400 см^{-1} и составляет 27200 см^{-1} . Таким образом, электронная структура лиганда в составе координационного соединения (КС) заметно отличается от структуры чистого лиганда.

Все три металлокомплекса $[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{bipy})]$, $[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{phen})]$, $[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{bath})]$ показали характерную для координационных соединений иттербия ИК-люминесценцию при возбуждении УФ-излучением (370 нм). Органические лиганды в данном случае действовали как антенны, поглощающие свет и передающие его иону Yb^{3+} . Единственный переход ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$) в Yb^{3+} наблюдался на относительно широкой полосе излучения, достигшей максимума на 1006 нм. Из-за относительно несимметричного лигандного окружения полоса была разделена на три компоненты (Рис. 2.80, Таблица 2.7), вследствие расщепления основного состояния.

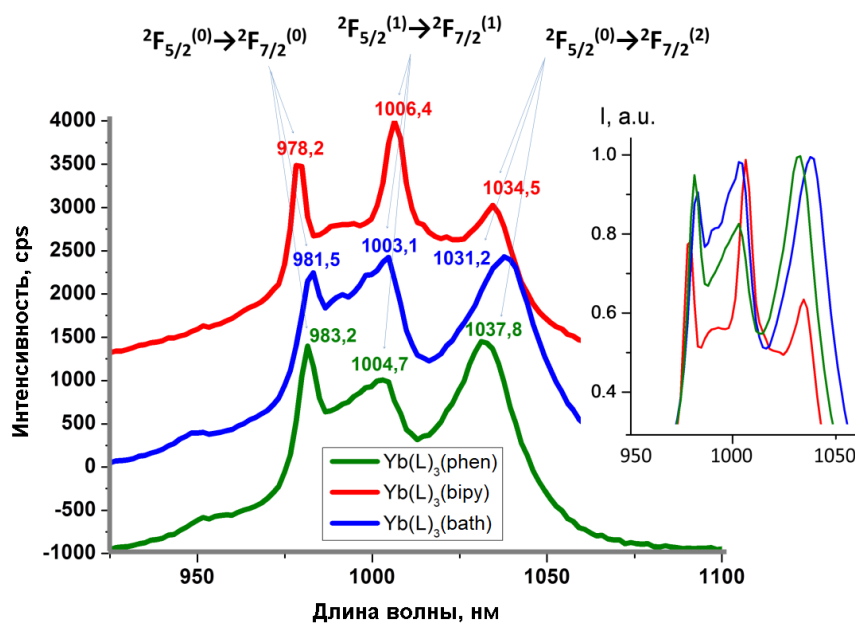


Рис. 2.80. Спектры фотолуминесценции асимметричных комплексов Yb^{3+} ($\lambda^{\text{возб}}=370 \text{ нм}$) при Штарковском расщеплении.

Таблица 2.13 – Спектрально-люминесцентные характеристики комплексов иттербия.

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

Для детального анализа путей переноса энергии был записан спектр низкотемпературной фосфоресценции (77 К) комплекса гадолиния. Поскольку ион Gd^{3+} не имеет энергетических уровней ниже 32000 см^{-1} и, следовательно, не может принять никакой энергии из возбужденного состояния лиганда [162], при низкой температуре комплекс **4** проявляет типичную фосфоресценцию ($\lambda^{ФЛ} = 532\text{ нм}$), из которой был рассчитан триплетный ($^3\pi-\pi^*$) уровень энергии (18832 см^{-1}). Для вспомогательных лигандов *bipy* (23148 см^{-1}), *phen* (21645 см^{-1}) [163] и *Bath* (22000 см^{-1}) [164] триплетный ($^3\pi-\pi^*$) энергетический уровень был измерен ранее. Энергии синглетных уровней ($^1\pi-\pi^*$) лигандов оценены по наблюдаемым спектрам поглощения.

Упрощенная диаграмма переноса энергии для комплексов 1-3 представлена на рисунке 2.81. Поскольку энергетическая щель между первым триплетным уровнем (T_1) лиганда HL и резонансным уровнем $^2F_{5/2}\text{ Yb}^{3+}$ (10400 см^{-1} , [165]) имеет наименьшее значение ($\sim 8430\text{ см}^{-1}$), перенос энергии с этого уровня T_1 гораздо вероятен, чем с уровней T_1 вспомогательных лигандов. Тем не менее роль вспомогательных лигандов не ограничивается насыщением внутренней координационной сферы Yb^{3+} . Менее эффективные, но все же

важные пути сенсibilизации центральных ионов могут включать межлигандный перенос энергии и другие менее распространенные процессы. К сожалению, поскольку энергетическая щель между уровнями T_1 и $^2F_{5/2}$ достаточно велика, наблюдалось заметное тушение люминесценции за счет многофоновой релаксации. Этот процесс характерен для большинства дикетонатов Yb^{3+} и приводит к значительному снижению полных квантовых выходов фотолюминесценции [166]. Детальный механизм передачи энергии для данных комплексов в настоящее время исследуется.

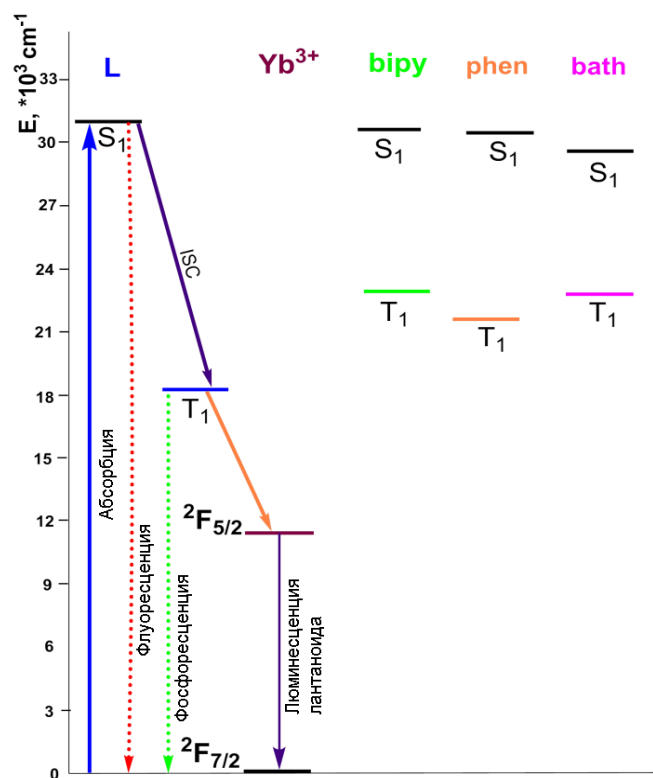


Рис. 2.81. Упрощенная схема передачи энергии в комплексах иттербия(III). Данные по лигандам bipy, phen, bath взяты из [123].

2.5.3 Комплексные соединения на основе Nd

Синтез трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-5-пиразолон)(1,10-фенантролин) неодима(III) $[Nd(L)_3(phen)]$

Комплекс $[Nd(L)_3(phen)]$ получали по методике, аналогичной той, которая описана для комплексов иттербия по схеме (Рис. 2.82) в разделе 4.1, исходя из 0,270 г (1,0 ммоль) лиганда 3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-5-пи-

разолон и 0,120 г (0,33 ммоль) водного хлорида неодима. В качестве исходных реактивов использовали 3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-5-пиразолон, водный хлорид неодима ($\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 1,10-фенантролин, этиловый спирт, 1М раствор гидроксида натрия (в метаноле), пентан.

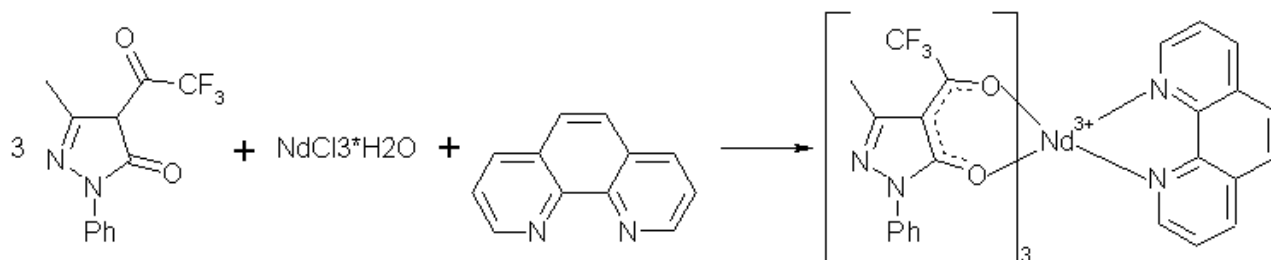


Рис. 2.82. Реакция получения металлокомплекса $[\text{Nd}(\text{L})_3(\text{phen})]$.

Выход порошкового светло-зеленого трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-5-пиразолон)(1,10-фенантролин) неодима(III) составил 0,24 г (63%).

2.5.3.1 Спектрально-люминесцентные характеристики координационного соединения неодима(III)

Для комплекса $[\text{Nd}(\text{L})_3(\text{phen})]$ были сняты спектры поглощения и спектры фотолюминесценции (Рис. 2.83, Рис. 2.84).

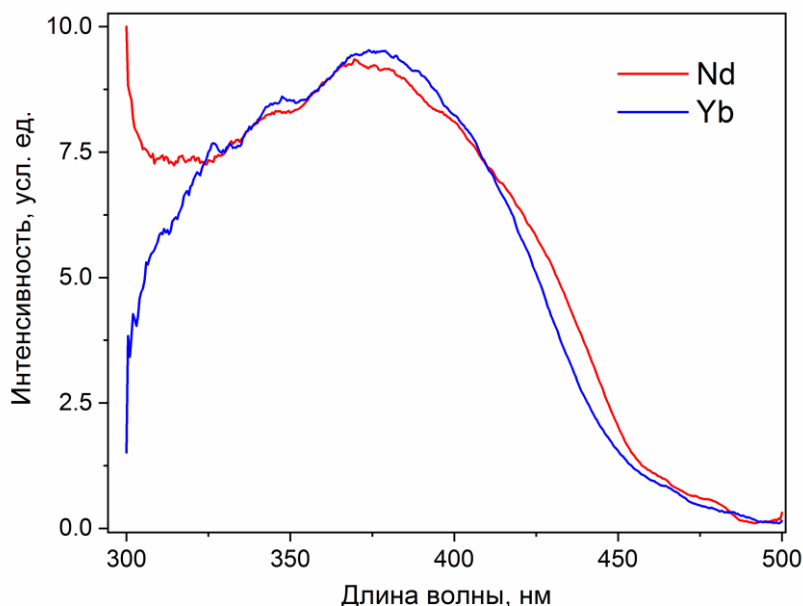


Рис. 2.83. Спектры поглощения металлокомплексов неодима и иттербия.

Поглощение комплекса $[\text{Nd}(\text{L})_3(\text{phen})]$ во всем диапазоне длин волн неравномерное и достигает максимума при 370 нм.

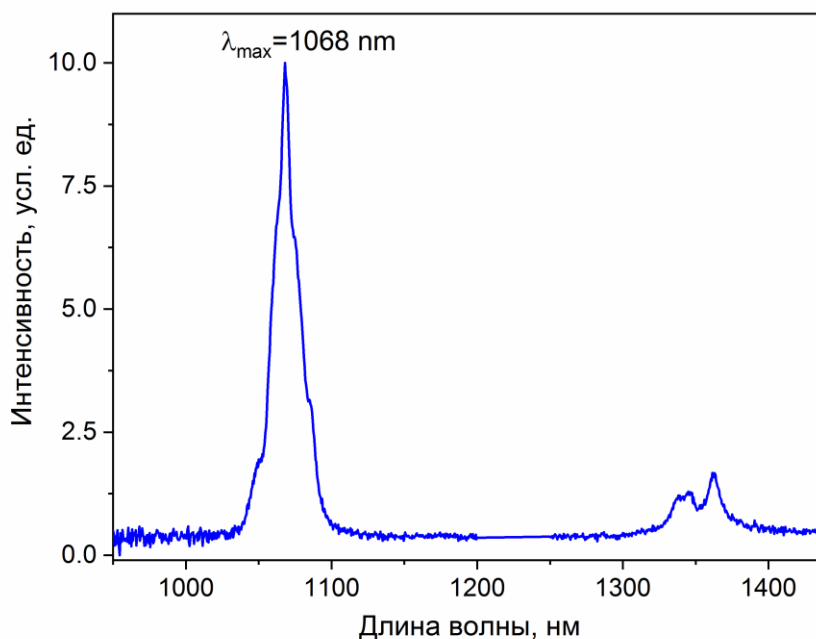


Рис. 2.84. Спектр фотолюминесценции комплекса $[\text{Nd}(\text{L})_3(\text{phen})]$.

На спектре фотолюминесценции для координационного соединения неодима(III) в диапазоне длин волн от 950 до 1400 нм наблюдается один пик с максимумом 1068 нм, что соответствует переходу ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$. Данный показатель является одним из наиболее распространенных для металлокомплексов неодима.

2.5.4 Комплексные соединения на основе Tb

2.5.4.1 Синтез трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-5-пиразолон)(1,10-фенантролин) тербия(III)

В качестве исходных реактивов для синтеза-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-5-пиразолон)(1,10-фенантролин) тербия(III) использовали 3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-5-пиразолон, водный хлорид тербия ($\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 1,10-фенантролин, метанол, 1М раствор гидроксида натрия (в метаноле), пентан.

В боросиликатный виал на 30 мл с герметично навинчивающейся крышкой помещали 0,818 г (3.0 ммоль) 4-трифторацетил-3-метил-1-фенил-5-пиразолон, доливали 10 мл метанола и добавляли 0,18 г (1,0 ммоль) 1,10-фенантролина. Растворили в течение 25-30 минут и добавляли еще 5 мл метанола.

В отдельном сосуде растворяли 0,37 г (1,0 ммоль) водного хлорида тербия в 2 мл метилового спирта. Переливали раствор с хлоридом тербия в раствор с лигандом и добавляли 1,5 мл 1М раствора гидроксида натрия в метаноле.

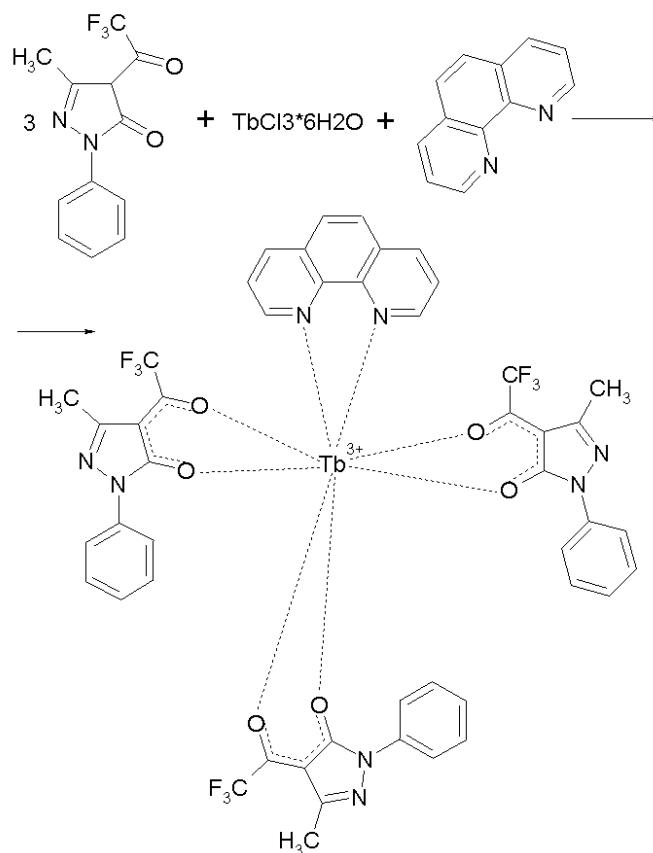


Рис. 2.85. Химическая реакция получения $[Tb(L)_3(phen)]$.

Образовавшийся вначале синий раствор постепенно приобретал болотный цвет. Перемешивали при нагревании в течение 1,5 часа, затем охлаждали до комнатной температуры. В конце фильтровали и промывали метанолом и пентаном, оставляли сушиться на несколько часов.

2.5.4.2 Спектрально-люминесцентные характеристики $[Tb(L)_3(phen)]$

Спектр возбуждения порошкового соединения $[Tb(L)_3(phen)]$ приведён на Рис. 2.86. Для порошкового препарата координационного соединения $[Tb(L)_3(phen)]$ также были получены спектры фотолюминесценции (Рис. 2.87) и рассмотрена кинетика затухания фотолюминесценции (Рис. 2.88, Рис. 2.89).

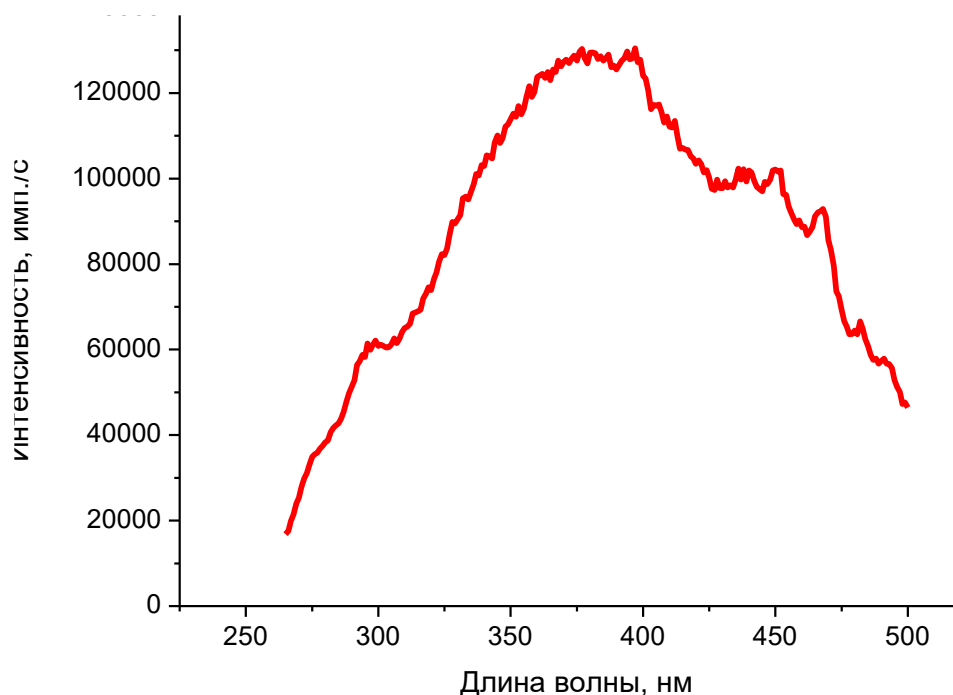


Рис. 2.86. Спектр возбуждения порошкового препарата $[\text{Tb}(\text{L})_3(\text{phen})]$.

Описанные в литературе спектральные максимумы ФЛ для иона Tb^{+3} составляют около 490, 550, 580 и 620 нм. С учетом лигандного окружения эти величины могут незначительно колебаться. Для синтезированного в работе комплекса $[\text{Tb}(\text{L})_3(\text{phen})]$ основные максимумы ФЛ составили 488, 544, 581 и 617 нм.

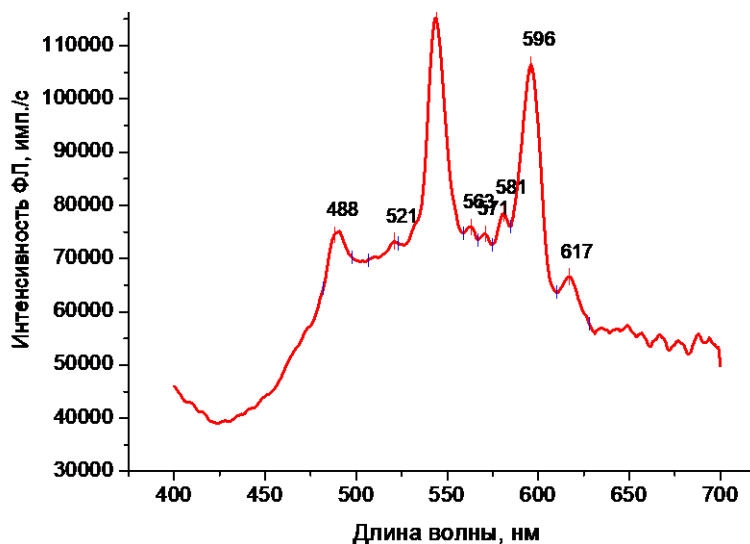


Рис. 2.87. Спектр фотолуминесценции порошкового препарата $[\text{Tb}(\text{L})_3(\text{phen})]$, измеренный при возбуждении на длине волны 298 нм (время интегрирования 0,8 с).

Таблица 2.14 – Результаты анализа спектра ФЛ [Tb(L)₃(phen)] при возбуждении 298 нм и времени интегрирования 0,8 с.

Площадь	Площадь (%)	Начало X	Конец X	FWHM	Центр	Высота	Центроид
70469	3,47822	482	498	9,19244	488	7481,326	489,29
44696	2,20609	507	523	6,11569	521	5371,378	517,57
748982	36,9680	523	559	11,9652	544	49536,54	543,74
91076	4,4953	559	567	7	563	12212,92	562,96
86651	4,27691	567	575	7	571	11683,06	570,97
140755	6,94735	575	585	9	581	16521,77	580,32
631204	31,1547	585	610	13,45607	596	45925,56	595,74
90581	4,47088	610	628	12,32368	617	8086,791	617,44

Кинетика затухания фотолюминесценции комплекса тербия(III) двухстадийная. При этом обработка по двум уравнениям (Рис. 2.88 - $y = y_0 + A1e^{-(x-x_0)/t1} + A2e^{-(x-x_0)/t2}$, Рис. 2.89 - $y = y_0 + A1e^{-x/t1} + A2e^{-x/t2}$) дала практически один и тот же результат для времени жизни. Короткоживущая компонента 1,37 нс, долгоживущая компонента 7,34 нс.

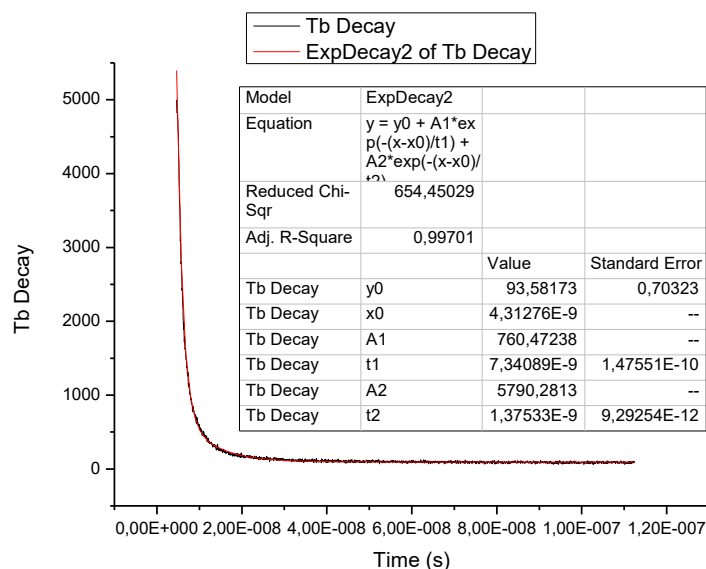


Рис. 2.88. Кинетика затухания фотолюминесценции порошкового [Tb(L)₃(phen)],

обработанная по уравнению $y = y_0 + A1e^{-(x-x_0)/t1} + A2e^{-(x-x_0)/t2}$

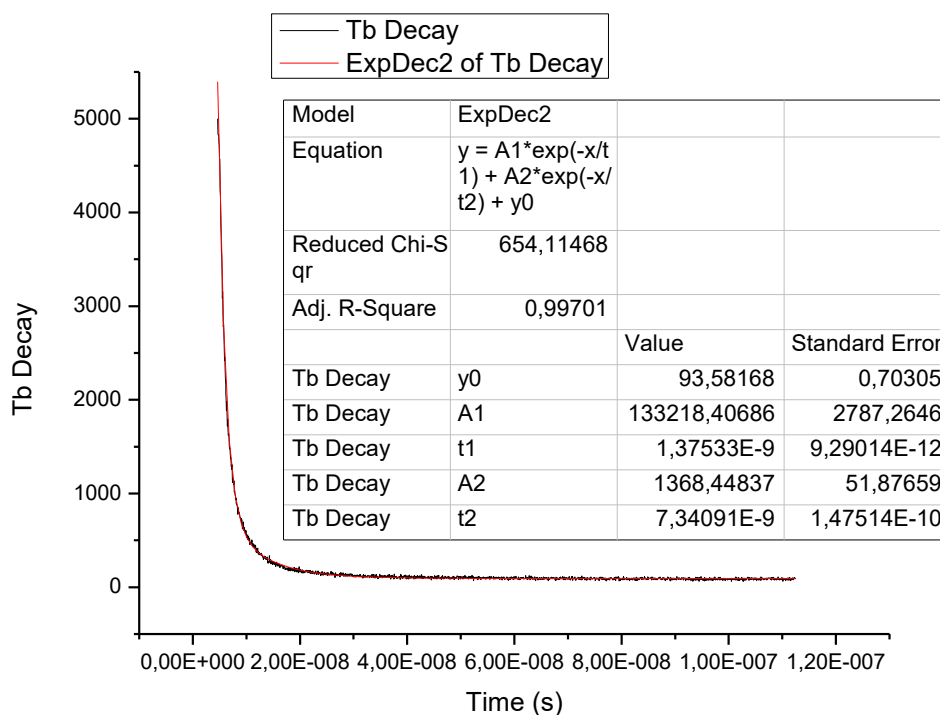


Рис. 2.89. Кинетика затухания фотолюминесценции порошкового [Tb(L)з(phen)], обработанная по уравнению $y = y_0 + A1e^{-x/t1} + A2e^{-x/t2}$

2.6 Сублимационная очистка

Коммерческие ОСИД структуры в настоящее время в подавляющем большинстве случаев формируются методом вакуумного термического распыления органических люминофоров, поэтому большинство изученных комплексов априори должны были обладать достаточной термической устойчивостью. Это позволило осуществить их глубокую очистку методом вакуумной сублимации по разработанной методике (Рис. 2.90), используя принципиальную ступенчатую схему проведения процесса (Рис. 2.91).

Сублимационную очистку проводили в реакторе из кварцевого стекла с разъемными сочленениями приемников, на которых осаждалась нужная фракция целевого продукта. Принципиальная схема сублимационной установки и ее фотография приведены на рисунке 2.92. Сублимацию проводили в условиях молекулярного истечения паров. В системе использовали два контура безмасляной откачки. На первой стадии с помощью мембранного насоса

удалялся остаточный растворитель. Далее систему переключали на спиральный насос, работающий в последовательности с турбомолекулярным насосом, которые и осуществляли динамическую откачку на второй ступени при удалении остаточных лигандов и на третьей стадии при пересублимации целевого продукта.



Рис. 2.90. Методика вакуумной сублимационной очистки с турбомолекулярной системой откачки.

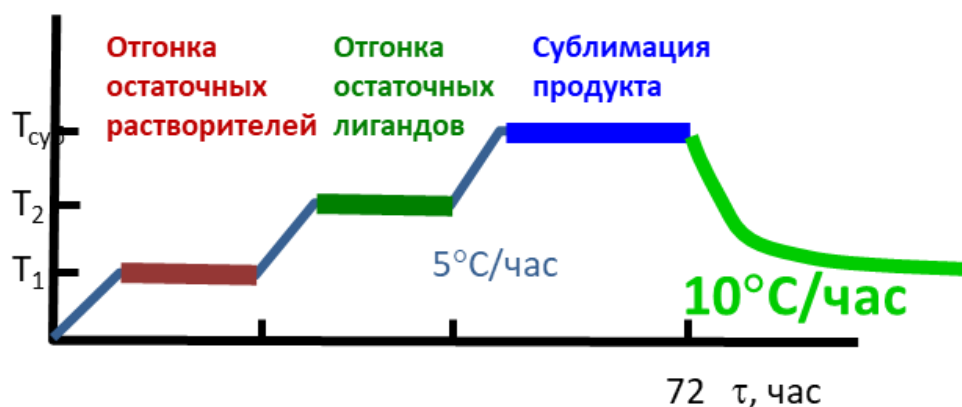


Рис. 2.91. Принципиальная схема сублимационной очистки металлоорганических соединений.

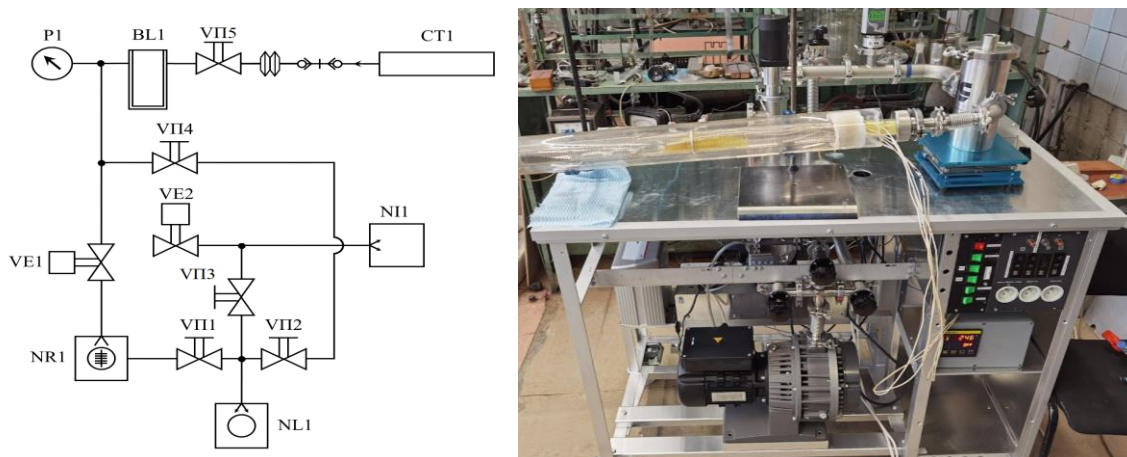


Рис. 2.92. Принципиальная схема и фотографии установки для вакуумной сублимационной очистки: 1 – мембранный насос предварительного разряжения; 2 – турбомолекулярный насос; 3 – манометр; 4 – кран; 5 – азотная ловушка

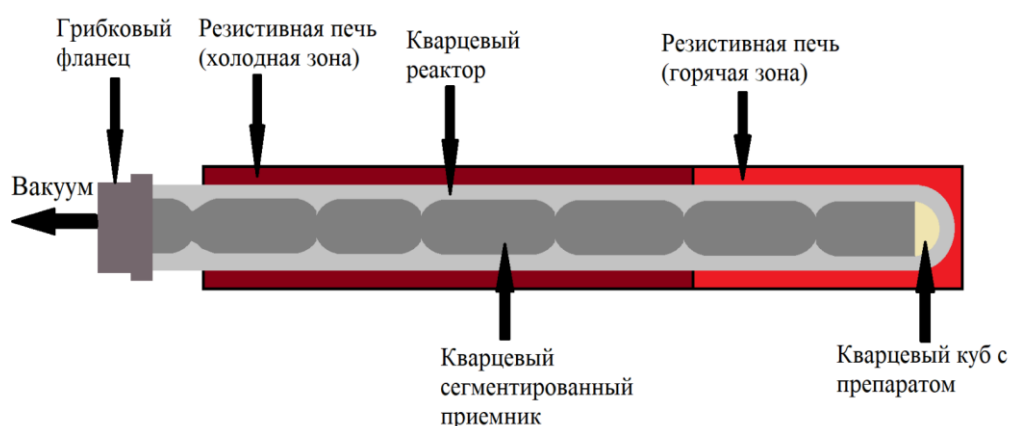


Рис. 2.93. Схематичное изображение реактора для вакуумной сублимационной очистки органических полупроводниковых материалов.

2.6.1 Оснастка из полированной нержавеющей стали с покрытием нитридом титана

В первых версиях оснастку изготавливали из кварцевого стекла. Отличительная особенность такой оснастки – химическая чистота. Проблемы оснастки из кварцевого стекла заключается в высокой стоимости и хрупкости. При многократной сборке оснастки в местах стыков кварцевое стекло истиралось и скалывалось. Это приводило к загрязнению целевого продукта оксидом кремния (IV) и общему снижению химической чистоты органических и металлоорганических полупроводниковых материалов. Кроме того,

при использовании оснастки из кварцевого стекла во время выгрузки очищенных органических и металлоорганических полупроводниковых материалов за счет электростатического взаимодействия диэлектрического кварцевого стекла с высокоомными органическими и металлоорганическими полупроводниковыми материалами нередко происходил выброс очищенного порошка из оснастки. В конечном итоге это приводило к потере материала и снижению выхода конечного продукта.

С целью устранения перечисленных недостатков была изготовлена оснастка из полированной нержавеющей стали (Рис. 2.94).

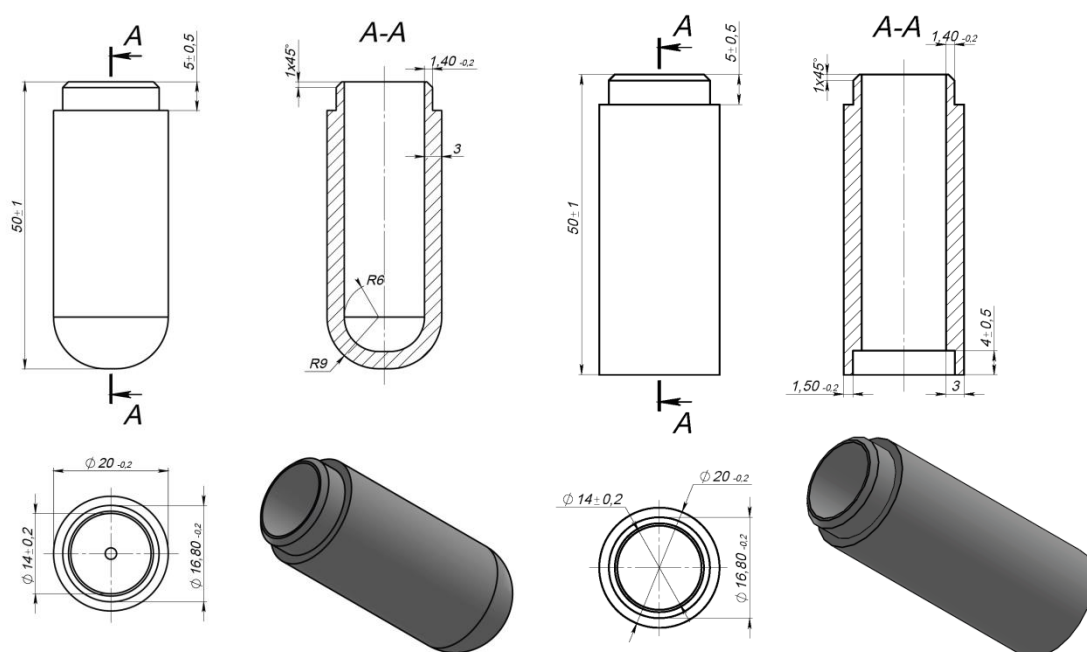


Рис. 2.94. Оснастка из полированной нержавеющей стали: слева представлен цилиндрический перегонный куб, справа – цилиндрический приемник.

Особое внимание при проектировании данной оснастки уделено соединительным узлам типа "папа-мама" на свободных концах оснастки из полированной нержавеющей стали, что позволяет производить быструю и удобную сборку оснастки внутри реактора (Рис. 2.95). При этом разработанные соединительные узлы не дают потоку сублимируемого вещества попасть наружу оснастки, минимизируя тем самым потери сублимата при его уносе из приемника на стенки реактора.

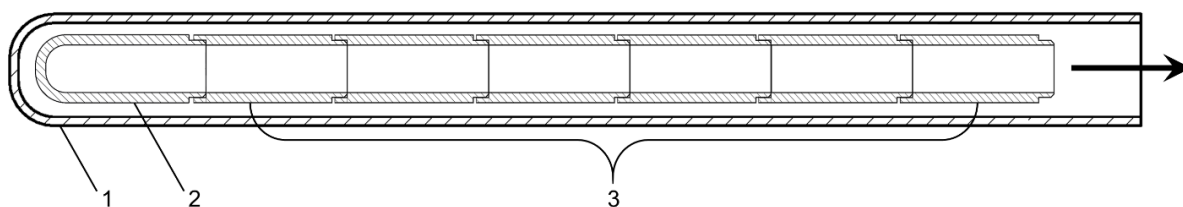


Рис. 2.95. Сборка оснастки из полированной нержавеющей стали внутри реактора 1, где 2 – цилиндрический перегонный куб; 3 – цилиндрические приемники.

Однако исполнение оснастки из полированной нержавеющей стали не отвечает требованиям получения высокочистых веществ. Именно поэтому было принято решение покрыть изготовленную оснастку из полированной стали нитридом титана (TiN) (Рис. 2.96).



Рис. 2.96. Оснастка из полированной нержавеющей стали (сверху) с покрытием нитридом титана (снизу).

Исследование пригодности разработанной оснастки для получения вы-

сокочистых органических и металлоорганических полупроводниковых материалов на примере пересублимации трис(8-оксихинолята) галлия⁸ показало (Таблица 2.15), что сублимируемый препарат имеет химическую чистоту 99,999 мас.% и содержание кремния в нем было меньше предела определения $9,2 \times 10^{-6}$ мас.%.

Таблица 2.15 – Примесный анализ по данным масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой трис(8-оксихинолята)галлия после вакуумной сублимационной очистки с использованием различной оснастки.

Элементы	Оснастка из высокочистого кварцевого стекла	Оснастка из высокочистого алюминия	Оснастка из полированной нержавеющей стали с покрытием нитридом титана
	мас. %	мас. %	мас. %
Li	<6,6E-06	<7,1E-06	<1,8E-05
Be	<1,3E-06	<1,9E-06	<2,2E-06
B	<8,1E-05	<8,9E-05	<4,1E-06
Na	<5,3E-05	<4,5E-05	3,1E-05
Mg	4,1E-05	7,1E-05	5,4E-06
Al	7,5E-05	8,2E-03	7,1E-06
Si	6,0E-03	1,4E-04	<9,2E-06
K	2,1E-04	8,3E-04	1,1E-05
Ca	<9,8E-05	<9,1E-05	<6,5E-05
Sc	9,0E-06	1,1E-05	<1,7E-06
Ti	<4,9E-07	<5,3E-07	1,4E-05
V	<1,3E-06	<1,1E-06	4,6E-06
Cr	<2,0E-05	<2,4E-05	9,7E-05
Mn	<1,3E-06	<1,5E-06	8,5E-05
Fe	<1,9E-05	<2,3E-05	8,2E-05
Co	<7,1E-07	<8,2E-07	3,1E-06
Ni	1,3E-05	1,4E-05	5,5E-06
Cu	<4,2E-06	<4,7E-06	<6,2E-05
Zn	<7,3E-05	9,3E-05	8,1E-05
Ga	matrix	matrix	matrix

⁸ Барканов А. Д., Аветисов Р. И., Соломатина В. А., Аветисов И. Х. Металлическая оснастка для получения очищенных органических и металлоорганических полупроводниковых материалов методом вакуумной сублимации. Патент RU 226 532 U1, Заявка № 2023136113 от 29.12.2023, Приоритет от 29.12.2023, Дата госрегистрации в Госреестре изобретений РФ 06.06.2024, Опубликовано 06.06.2024. бюл. № 16 Срок действия 29.12.2033.

Элементы	Оснастка из высокочистого кварцевого стекла	Оснастка из высокочистого алюминия	Оснастка из полированной нержавеющей стали с покрытием нитридом титана
	мас. %	мас. %	мас. %
Ge	<3,3E-07	<2,2E-07	9,4E-05
As	<1,1E-05	<1,2E-05	<7,3E-06
Se	<3,1E-05	<4,2E-05	<6,2E-05
Rb	<5,1E-06	<5,2E-06	<4,2E-06
Sr	<4,1E-06	<3,5E-06	<3,5E-06
Y	<5,6E-07	6,3E-07	4,1E-07
Zr	<3,7E-06	4,6E-06	4,5E-05
Nb	<1,2E-06	<1,3E-06	<4,9E-06
Mo	2,3E-05	2,8E-05	4,9E-05
Ru	<8,2E-08	<9,1E-08	<4,2E-08
Rh	<3,8E-07	<4,6E-07	<1,5E-07
Pd	<8,1E-08	<8,4E-08	<3,6E-08
Ag	<9,8E-07	<2,1E-06	<2,4E-07
Cd	<7,9E-08	<8,1E-08	<7,2E-08
In	<1,4E-07	<1,5E-07	<9,4E-08
Sn	<1,3E-05	<1,9E-05	<7,4E-06
Sb	<1,2E-06	<2,3E-06	<3,3E-07
Te	<3,1E-05	<3,3E-05	<5,5E-05
Cs	<3,1E-06	<2,9E-06	<9,3E-07
Ba	<1,1E-06	<1,6E-06	<7,3E-05
La	<2,3E-07	<3,4E-07	<4,2E-08
Ce	<5,2E-07	<6,7E-07	<2,7E-07
Pr	<1,2E-07	<3,1E-07	1,3E-07
Nd	<3,3E-08	<3,2E-08	2,3E-06
Sm	<3,3E-08	<3,2E-08	<3,1E-08
Eu	<3,3E-08	<3,2E-08	<2,2E-08
Gd	<3,3E-08	<3,2E-08	3,7E-07
Tb	<6,5E-07	<7,2E-07	6,8E-06
Dy	<4,4E-08	<4,5E-08	<1,2E-07
Ho	<3,3E-08	<3,5E-08	<8,2E-08
Er	<3,1E-08	<3,5E-08	<2,3E-08
Tm	<4,5E-08	<3,5E-08	<2,2E-08
Yb	<3,2E-08	<3,5E-08	<4,9E-08
Lu	<6,4E-07	<7,2E-07	2,6E-06
Hf	<8,9E-07	<9,9E-07	<4,5E-07
Ta	<8,9E-08	<9,8E-08	3,3E-06
W	4,7E-06	9,3E-05	6,9E-06

Элементы	Оснастка из высокочистого кварцевого стекла	Оснастка из высокочистого алюминия	Оснастка из полированной нержавеющей стали с покрытием нитридом титана
	мас. %	мас. %	мас. %
Re	<2,3E-06	<3,8E-06	<5,5E-07
Os	<3,1E-08	<5,4E-08	<3,1E-08
Ir	<1,0E-07	<1,9E-07	<2,1E-07
Pt	<5,9E-06	<8,6E-06	<3,4E-06
Au	<3,7E-08	<4,1E-08	8,9E-06
Hg	<4,0E-06	<6,3E-06	<6,1E-05
Tl	<2,1E-07	<2,3E-07	<6,6E-08
Pb	<4,9E-07	<6,1E-07	<2,2E-07
Bi	<5,5E-07	<5,8E-07	6,1E-06
Th	<7,9E-07	<8,5E-07	<6,2E-08
U	<3,3E-08	<4,5E-08	<5,0E-08
Содержание основного вещества, не менее мас. %	99,993	99,990	99,999

Знак «<» указывает на ПО (предел определения) данного элемента для анализа пробы



(а)

(б)

Рис. 2.97. Сегменты из полированной стали с покрытием из нитрида титана после сублимации препарата Gaq3 в видимом свете (а) и под УФ освещением (б).

Сравнительный анализ применения сегментов из кварцевого стекла, из нержавеющей стали с покрытием нитрида титана и из стеклоуглерода, который используется в зарубежных фирмах (Samsung), для вакуумной сублимационной очистки показал следующее.

В Российской Федерации прямой импорт высокочистого кварцевого стекла ограничен, внутренние потребности покрываются, в основном, отечественными предприятиями. Однако по качеству российское кварцевое стекло уступает импортному. Закупка импортного кварцевого стекла сопровождается большими финансовыми затратами в силу эмбарговских ограничений. Вторая проблема связана с механическими характеристиками кварцевого стекла. Кварцевое стекло хрупкий материал, требующий предельной аккуратности при работе. Еще одной значительной проблемой являются следовые примеси кремния в сублимированных препаратах, поскольку кварцевое стекло состоит в основном из диоксида кремния. Четвертая проблема заключается в трудности выгрузки сублимированного препарата из кварцевого сегмента, поскольку кварцевое стекло диэлектрик и на нем скапливается статический заряд, что делает выгрузку сложной и неэффективной.

Идея использовать сегменты из нержавеющей стали с защитным покрытием нитрида титана обосновывается прежде всего тем, что TiN химически инертный износостойкий материал, на котором не скапливается статический заряд, как в случае кварцевых сегментов, что облегчает выгрузку препарата и позволяет увеличить выход конечного продукта до 85%. Несомненным плюсом выступает механическая прочность материала и возможность точного изготовления таких сегментов в России за приемлемую цену.

Отличным аналогом стальных сегментов выступают сегменты из стеклоуглерода. Однако, в России нет возможности их изготовления, а цена за импортный сегмент без учета логистики начинается от 10 000 рублей за штуку при заказе партии в 10 000 штук, что крайне невыгодно.

Сравнительный анализ применения сегментов из различных конструкционных материалов показал, что экономическая эффективность разработанных сегментов из нержавеющей стали покрытой нитридом титана является максимальной из рассмотренных вариантов (Таблица 2.16).

Таблица 2.16 – Сравнительные характеристики сегментов, изготовленных из различных материалов, для сублимационной очистки металлоорганических люминесцентных препаратов.

Параметр	Кварцевое стекло	Сталь+ TiN	Стеклоуглерод
Статический заряд	-	+	+
Механическая прочность	-	+	-
Химическая чистота, мас. %	99,998	99,997	>99,995
Выход, %	55	80-85	80
Возможность изготовления в РФ	+	+	-
Стоимость сегмента, руб	100 000	7000	не менее 10 000 при тираже от 10 000 штук

2.6.2 Определение режимов процесса сублимационной очистки

По результатам предварительных исследований было установлено, что невозможно достичь стабильной и высокой интенсивности электролюминесценции, если чистота металлокомплексов по примесным элементам будет хуже 99,99 мас.%. Лидеры в области производства ОСИД структур (SAMSUNG, LG, SONY) не разглашают требования по примесной чистоте, которые они предъявляют к используемым в своих технологиях препаратам.

Было установлено, что повышение примесной чистоты с 99,995 до 99,998 мас.% приводит к возрастанию интенсивности электролюминесценции в 3 раза⁹. Кроме того, OLED-структуры, изготовленные с использованием высокочистых препаратов, демонстрируют существенный рост яркостных характеристик (Таблица 2.17).

⁹ Avetissov I. C., Akkuzina A.A., Avetisov R.I., Khomyakov A. V., Saifutyarov R.R. Non-stoichiometry of tris(8-hydroxyquinoline) aluminium: is it possible? // CrystEngComm. 2016. Т. 18. № 12. С. 2182–2188.
<https://doi.org/10.1039/C6CE00011H>.

Таблица 2.17 – Характеристики тестовых OLED структур, изготовленных с использованием трис(8-оксихинолята) алюминия, очищенного разными системами сублимационной очистки.

Система очистки	Примесная чистота, %	Напряжение зажигания, В	Напряжен ие пробоя, В	Максимальная яркость, Кд/м ²
Масляная система	99,995	3,2	12	1800
Масляная с нагревом приемника	99,998	3,2	15	5700
Безмасляная турбомолекулярная система	99,99987	3,2	16	8900

Экспериментально было установлено, что качество вакуума критическим образом влияет на очистку препаратов. Безмасляные системы откачки с турбомолекулярным или магниторазрядным насосами при динамическом вакууме $\leq 10^{-5}$ торр позволяли получать препараты с химической чистотой до 99,9999 мас.%, в то время как использование диффузионного насоса («масляная» система откачки) позволяла очищать препараты предельно до 99,998 мас.% (Таблица 2.18, Таблица 2.19).

Таблица 2.18 – Сравнение результатов сублимационной очистки препаратов Alq₃ с использованием различных систем.

Вакуумная система	Остаточное давление в системе, мм рт.ст.	Примесная чистота исходного препарата, %	Примесная чистота сублимата, %	Выход, %	Основные примеси
Масляная, диффузионный насос	10^{-4}	99,92	99,995	82,0	Ca, Si, K, Na
Масляная с нагревом приемника сублимата	10^{-4}	99,92	99,998	66,3	Si, Ca
Безмасляная турбомолекулярная	10^{-5}	99,92	99,9998	54,6	Si

Вакуумная система	Остаточное давление в системе, мм рт.ст.	Примесная чистота исходного препарата, %	Примесная чистота сублимата, %	Выход, %	Основные примеси
Безмасляная магниторазрядная	10^{-6}	99,92	99,9999	50.2	Si

Таблица 2.19– Характеристика кристаллических препаратов Мq и Мq₂ после стадий «мокрого» синтеза (МОС) и вакуумной сублимационной очистки (ВСО «масляная» система очистки).

Мq _n	$\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$, нм	Координаты цветности (МКО)		Содержание основного вещества после МОС		Содержание основного вещества после ВСО	
		X	Y	мас. % (МС-ИСП)	об. % (ЛОМ)	мас. % (МС-ИСП)	об. % (ЛОМ)
Li _q	446	0,1484	0,0569	99,9991	99,438	99,9983	99,995
Na _q	474	0,1770	0,2842	99,9962	99,381	99,9970	99,994
K _q	469	0,1660	0,2426	99,9386	99,323	99,9599	99,988
Rb _q	469	0,1767	0,2538	99,9663	98,105	99,9680	99,990
Cs _q	509	0,2463	0,5106	99,9974	99,257	99,9952	99,996
Ca _q ₂	465	0,1392	0,1071	99,9821	98,089	99,9875	99,991
Sr _q ₂	459	0,1413	0,0851	99,9979	99,413	99,9968	99,996
Ba _q ₂	459	0,1403	0,0907	99,9757	98,983	99,9812	99,992

При разработке методики сублимационной очистки каждого конкретного МКС был оптимизирован такой ступенчатый режим «нагрев-выдержка-нагрев», который позволял успешно избавиться от остатков сольвата и непро-реагировавших избыточных лигандообразующих соединений, не допуская при этом захвата динамическим потоком целевого продукта – МКС (Таблица 2.20). Для всех синтезированных люминесцентных МКС на основе РЗМ удалось получить препараты с примесной чистотой не хуже 5×10^{-3} мас.% (по 65 примесным элементам по данным МС-ИСП) (Таблица 2.21).

Таблица 2.20– Оптимизированные параметры процесса сублимационной очистки МКС.

Соединение	T ₁ , °C	τ ₁ , час	T ₂ , °C	τ ₂ , час	T _{суб} , °C	τ _{суб} , час	Вых од, %	Чистота, %
Liq	120	3	150	3	193	25	42	99,9955
Mgq ₂	120	4	165	4	210	24	48	99,9985
Znq ₂	120	4	150	3	225	24	63	99,9982
Alq ₃	120	4	180	3	290	30	55	99,9998
Gaq ₃	120	4	180	3	240	30	40	99,9992
Inq ₃	120	4	180	3	230	30	42	99,9987
Ptq ₂	120	4	180	3	290	23	68	99,9930
Pt(2-Meq) ₂	120	4	180	3	290	22	42	99,982
Pt(mpp)(dbm)	110	5	155	3	187	20	61	99,9987
PtSB	110	5	155	3	190	30	45	99,998
Pt(mpp)(dpk)	110	5	155	3	190	24	34	99,9978
[Gd(Q ^{CF3}) ₃ (Phen)]	110	5	170	3	210	30	45	99,998
[Ho(2-NaphCF ₃) ₃ (Phen)]	110	5	160	3	190	20	73	99,998
[Ho(2-NaphCF ₃) ₃ (Bath)]	110	5	155	4	180	20	79	99,995
[Pr(2-NaphCF ₃) ₃ (Bath)]	110	5	160	3	190	30	31	99,998
[Pr(2-NaphCF ₃) ₃ (Phen)]	110	5	155	4	180	20	66	99,999
[Sm(2-NaphCF ₃) ₃ (Phen)]	110	5	155	4	180	24	51	99,997
[Sm(2-NaphCF ₃) ₃ (Bath)]	110	5	160	3	190	24	54	99,996
[Er(Q ^{CF3}) ₃ (Phen)]	110	5	155	4	180	20	69	99,996
[Er(2-NaphCF ₃) ₃ (Phen)]	110	5	155	4	180	20	69	99,996
[Er(2-NaphCF ₃) ₃ (Bath)]	110	5	165	3	190	20	74	99,995
[Yb(Q ^{CF3}) ₃ (Phen)]	110	5	155	4	180	24	53	99,998
[Yb(Q ^{CF3}) ₃ (bipy)]	110	5	170	3	210	20	67	99,998
[Yb(Q ^{CF3}) ₃ (Bath)]	110	5	165	3	190	20	71	99,998
[Eu(C ₃ F ₇ Pyr) ₃ (Phen)]	110	5	155	4	180	20	71	99,995
[Eu(C ₆ F ₁₃ Pyr) ₃ (Phen)]	110	5	155	4	180	20	71	99,996
[Eu(2-NaphCF ₃) ₃ (Bath)]	110	5	160	3	190	20	67	99,997

Соединение	T ₁ , °C	τ ₁ , час	T ₂ , °C	τ ₂ , час	T _{суб} , °C	τ _{суб} , час	Вых од, %	Чистота, %
[Eu(2-NaphCF ₃) ₃ (Phen)]	110	5	155	4	180	24	59	99,997
[Nd(1-NaphCF ₃) ₃ (Bath)]	110	5	160	3	190	30	48	99,995
[Nd(2-NaphCF ₃) ₃ (Bath)]	110	5	160	3	190	20	74	99,995
[Ir(pq) ₂ (acac)]	120	4	165	4	230	24	38	99,995
Ir(pq) ₃	120	4	165	4	230	24	58	99,995

Таблица 2.21 – Суммарное содержание примесей металлов и выход люминесцентных металлокомплексов РЗМ после сублимационной очистки.

Соединение	Выход, %	Общее со- держание примесей, мас. %
трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-1-ил)бутан-1,3-дионато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Nd (III) [Nd(1-NaphCF ₃) ₃ (Bath)]	48	4,9×10 ⁻³
трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Nd (III) [Nd(2-NaphCF ₃) ₃ (Bath)]	74	5,0×10 ⁻³
трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) Eu (III) [Eu(2-NaphCF ₃) ₃ (Phen)]	59	3,1×10 ⁻³
трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Eu (III) [Eu(2-NaphCF ₃) ₃ (Bath)]	67	3,2×10 ⁻³
4,4,5,5,6,6-гексафтор-1-(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)гексан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) Eu (III) [Eu(C ₃ F ₇ Pyr) ₃ (Phen)]	71	5,0×10 ⁻³
4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-тридекафтор-1-(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)нонан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) Eu (III) [Eu(C ₆ F ₁₃ Pyr) ₃ (Phen)]	71	4,1×10 ⁻³
трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-пиразол-5-онато)(2,2-бипиридил) Yb (III) [Yb(Q ^{CF₃}) ₃ (bipy)]	67	2,0×10 ⁻³
трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-пиразол-5-онато)(1,10-фенантролин) Yb (III) [Yb(Q ^{CF₃}) ₃ (Phen)]	53	2,2×10 ⁻³

Соединение	Выход, %	Общее со- держание примесей, мас. %
трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-пиразол-5-онато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Yb (III) [Yb(Q ^{CF3}) ₃ (Bath)]	71	2,1×10 ⁻³
трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-пиразол-5-онато)(1,10-фенантролин) Gd (III) [Gd(Q ^{CF3}) ₃ (Phen)]	45	2,1×10 ⁻³
трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) Ho (III) [Ho(2-NaphCF ₃) ₃ (Phen)]	73	2,2×10 ⁻³
трис-(4,4,4-трифтор-2-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Ho (III) [Ho(2-NaphCF ₃) ₃ (Bath)]	79	4,9×10 ⁻³
трис-(4,4,4-трифтор-2-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Pr (III) [Pr(2-NaphCF ₃) ₃ (Bath)]	31	1,9×10 ⁻³
трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) Pr (III) [Pr(2-NaphCF ₃) ₃ (Phen)]	66	1,1×10 ⁻³
трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) Sm (III) [Sm(2-NaphCF ₃) ₃ (Phen)]	51	3,2×10 ⁻³
трис-(4,4,4-трифтор-2-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Sm (III) [Sm(2-NaphCF ₃) ₃ (Bath)]	54	4,0×10 ⁻³
трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-пиразол-5-онато)(1,10-фенантролин) Er (III) [Er(Q ^{CF3}) ₃ (Phen)]	69	4,2×10 ⁻³
трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) Er (III) [Er(2-NaphCF ₃) ₃ (Phen)]	69	4,1×10 ⁻³
трис-(4,4,4-трифтор-2-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Er (III) [Er(2-NaphCF ₃) ₃ (Bath)]	74	5,0×10 ⁻³
Бис-((2-фенил)хинолин)(пентан-2,4-дионато)-Ir (III) [Ir(pq) ₂ (acac)]	38	4,8×10 ⁻³
Трис-((2-фенил)хинолин) Ir (III) Ir(pq) ₃	58	4,8×10 ⁻³

2.7 Выводы по разделу 2

В результате проведенных исследований было синтезировано 24 новых моно- и билигандных МКС на основе РЗМ и благородных металлов и изучены их спектрально люминесцентные характеристики. Для многих из синтезированных соединений были получены монокристаллические препараты и изучены их структурные характеристики (например, Рис. 2.98-Рис. 2.100).

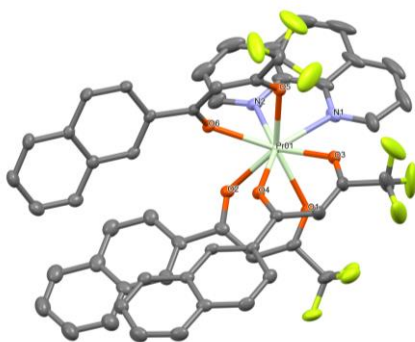


Рис. 2.98. Пространственная модель молекулы Трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) празеодим(III).

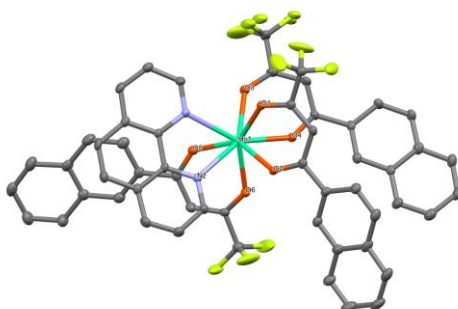


Рис. 2.99. Пространственная модель молекулы Трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) гольмий(III).

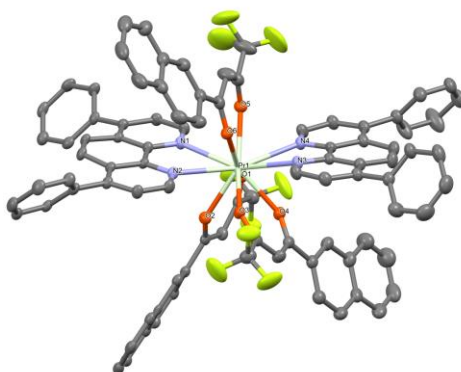


Рис. 2.100. Пространственная модель молекулы Трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)-бис-(1,10-фенантролин) празеодим(III).

Разработаны режимы сублимационной очистки люминесцентных МКС, которые обеспечивают получение порошковых препаратов с суммарным содержанием примесей не выше 5×10^{-3} мас.%, что позволяет использовать данные МКС в качестве эмиссионных материалов в полупроводниковых OLED структурах. Данные подходы были использованы при разработке технологий сублимационной очистки материалов излучающих и транспортных слоев при

выполнении работ по НИР «Органика-М» в АО «ЦНИИ «Циклон» (ПРИЛОЖЕНИЕ А).

Поскольку для большинства ИК-изучающих лантаноидов энергия резонансного уровня значительно ниже, чем энергии и синглетного, и триплетного уровней используемых лигандов, в данном случае, как правило, либо наблюдается сочетание эмиссии лиганда и металла, либо только лиганда. При оптическом возбуждении в полосы поглощения лиганда комплексы лантаноидов могут демонстрировать либо металл-центрированную, то есть обусловленную $4f^* \rightarrow f$ переходами внутри иона лантаноида, люминесценцию, либо люминесценцию самого лиганда (за счет $\pi^* \rightarrow \pi$ переходов), либо оба типа люминесценции (Рис. 2.101). В каждом конкретном случае конечный результат зависит от соотношения значений уровней энергии синглетного (S_1) и триплетного уровней (T_1) лиганда и значения энергии резонансного уровня соответствующего лантаноида.

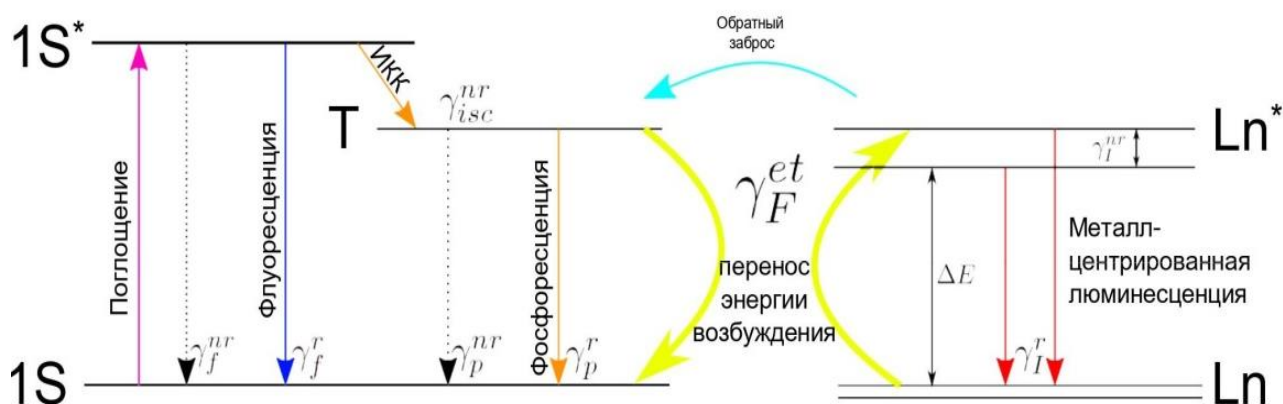


Рис. 2.101. Упрощенная энергетическая диаграмма Яблонского для комплексов лантаноидов с органическими лигандами.

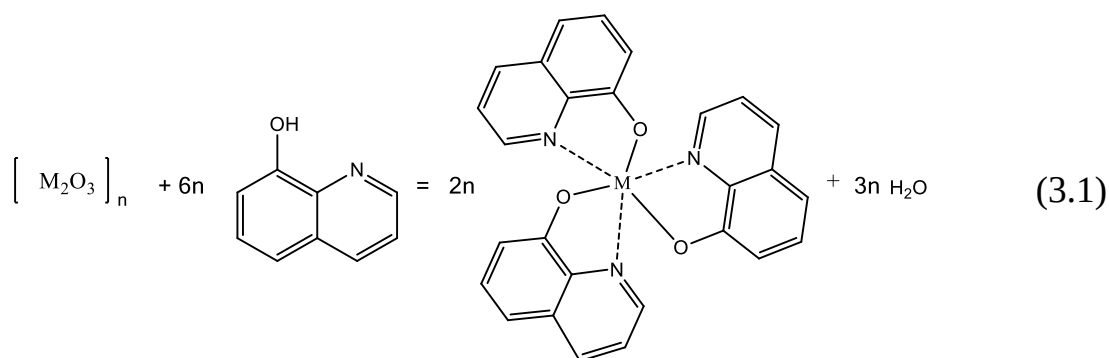
Энергия синглетного уровня для лиганда HL была определена из спектров поглощения и оказалась равной 27600 см^{-1} , энергия триплетного уровня, равная 19100 см^{-1} , определялась стандартным методом из спектра низкотемпературной фосфоресценции комплекса $[\text{Gd}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

3 ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ И БОРА С 8-ОКСИХИНОЛИНОМ

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

3.1 Методика одностадийного синтеза координационных соединений алюминия и бора с 8-оксихинолином

В нашем случае формальный синтез трис-(8-оксихинолята) бора или алюминия описывался гетерофазной реакцией (3.1):



Синтез проводили в двухзонной резистивной печи в реакторе из кварцевого стекла (Рис. 3.1).

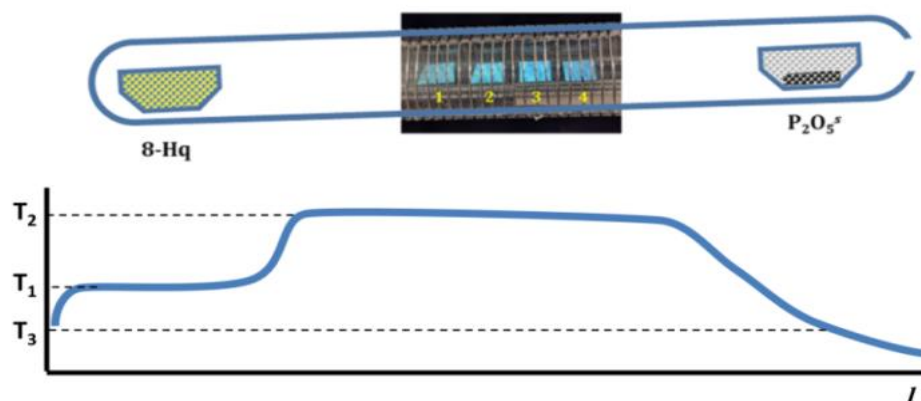


Рис. 3.1. Схема реактора для синтеза Alq_3 по гетерофазной реакции (3.1) и распределение температуры в реакторе.

Источник 8-Hq размещали в закрытом конце реактора при температуре 55-60°C, в то время как порошок Al_2O_3 или волокна осушенного V_2O_5 помещали в горячую зону при 290-300°C. Чтобы сместить равновесие в сторону продуктов реакции, выделяющийся в ходе реакции водяной пар улавливали твердым P_2O_5 , который был помещен в лодочку из кварцевого стекла в холодном открытом конце реактора.

Химическая чистота синтезированного Alq_3 на поверхности зерен Al_2O_3 оказалась 99,998 мас.% (Рис. 3.2), что коррелировало с чистотой исходного Al_2O_3 (99,998 мас.%) и 8-оксихинолина (99,999 мас.%).

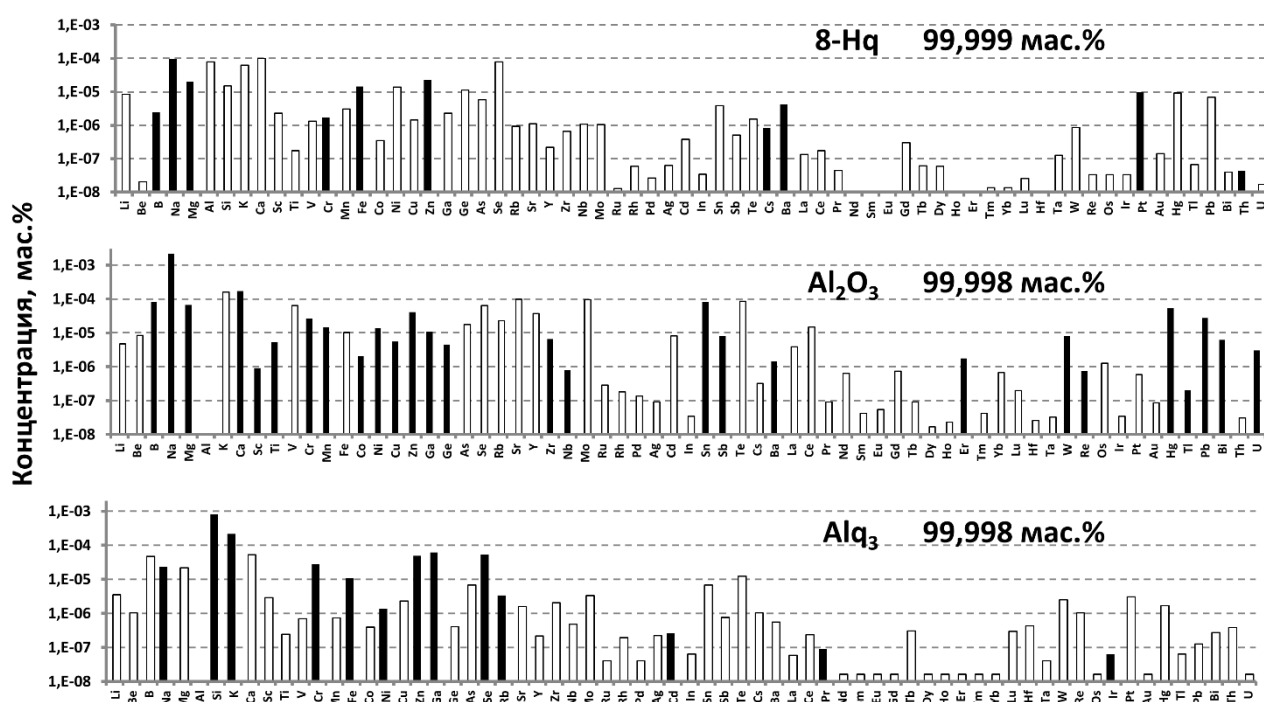


Рис. 3.2. Концентрации примесей в исходных Hq, Al_2O_3 и препарате Alq_3 , синтезированном по гетерофазной реакции (3.1) по данным МС-ИСП (черные бары – измеренная концентрация, пустые бары - пределы определения).

Анализ образцов Al_2O_3 и Alq_3 методом сканирующей электронной микроскопии в режиме вторичных электронов показал, что количество выходящих вторичных электронов из исходных зерен Al_2O_3 (Рис. 3.3с левая половина) было больше, чем у зерен, обработанных паром 8-Hq (Рис. 3.3с правая половина), потому что на снимках наблюдается более яркое изображение для исходных зерен Al_2O_3 .

Эти наблюдения показали, что на поверхности зерен Al_2O_3 синтезировано новое соединение, и толщина продукта очень мала.

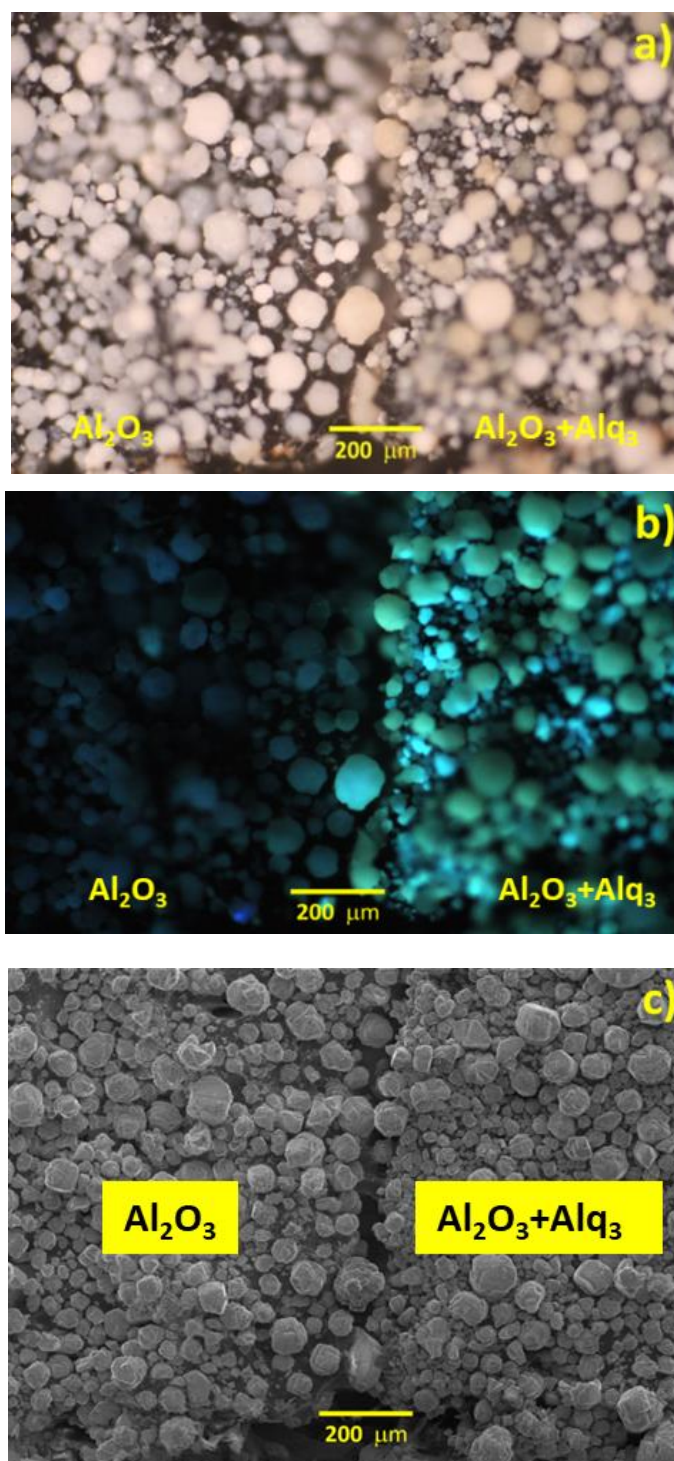


Рис. 3.3. Микрофотографии (a, b) и СЭМ-изображение (c) порошковых препаратов Al_2O_3 при дневном свете (a) и ультрафиолетовом освещении (b) до (левая половина) и после термической обработки парами 8-Нq (правая половина).

3.2 Спектрально-люминесцентные характеристики алюминий и бор-содержащих комплексов с 8-Нq¹⁰

3.2.1 Фотолюминесценция препаратов, синтезированных по одностадийной схеме

Трис-(8-оксихинолят) алюминия, синтезированный по реакции (3.1), демонстрировал спектры ФЛ, характерные для δ -Alq₃ [185].

В случае синтеза Alq₃ в зависимости от положения образца в печи (Рис. 3.1) $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$ препарата изменился с 496 нм на 474 нм ($\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{возб}}=365$ нм) с соответствующим увеличением интенсивности ФЛ более чем в два раза (Таблица 3.1).

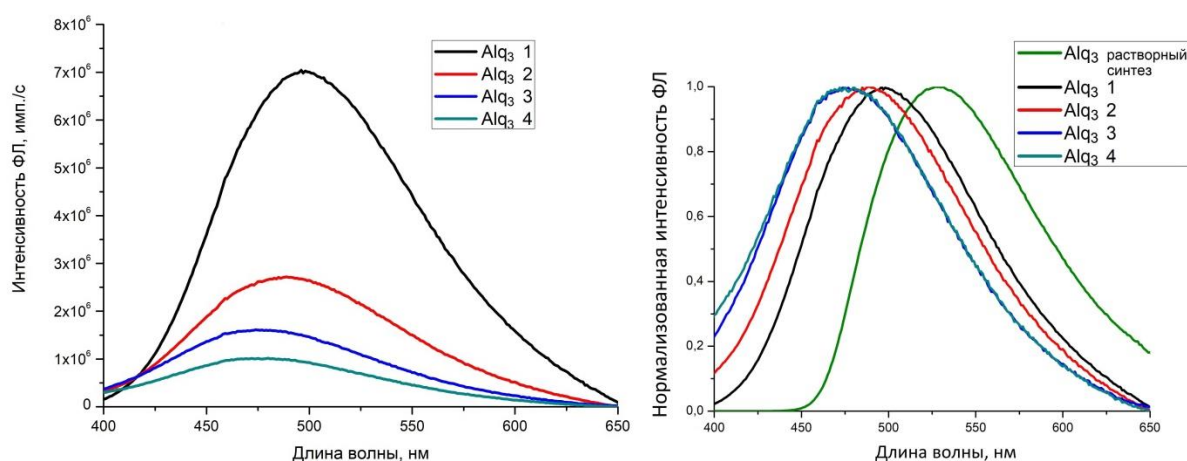


Рис. 3.4. Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{возб}}=365$ нм) образцов Alq₃, синтезированных прямой реакцией при T= 460 К (слева). Цифры соответствуют положению образцов в печи при высокотемпературном синтезе (см. Рис. 3.1). Нормированные спектры ФЛ образцов Alq₃, синтезированных прямой реакцией и растворным синтезом (справа).

При синтезе люминесцентных комплексов 8-оксихинолина с бором (БЛК) по реакции (3.1) было получено два препарата, как и в случае Alq₃ отличающихся по спектрально-люминесцентным характеристикам.

¹⁰ Казьмина К.В., Пытченко А.А., Аветисов Р.И., Барканов А.Д., Мухсинова А.Д., Шепель Д., Зыкова М.П., Аветисов И.Х., Люминесцентные бор-содержащие комплексы с 8-оксихинолином // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVI, № 7 (256). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – 148 с.

Таблица 3.1 – Спектрально-люминесцентные характеристики препаратов Alq_3 , полученных прямым синтезом в зависимости от положения в реакторе синтеза, и сублимированного препарата $Alq_3^{суб.}$, полученного «мокрым синтезом».

Образец	Характеристики пика ФЛ				Время жизни, нс		Координаты цветности МКО	
	Площадь, нм×имп./с	FWHM, нм	Центр, нм	Высота, имп./с	τ_1	τ_2	X	Y
Alq_3 субл.	$1,05 \times 10^{10}$	113	527	$8,69 \times 10^7$	8,56	21,1	0,3689 0,3446	0,5476 0,5468
Alq_3 -1	$8,43 \times 10^8$	114	496	$7,04 \times 10^6$	2,78	16,9	0,2380 0,2269	0,3983 0,3816
Alq_3 -2	$3,40 \times 10^8$	118	489	$2,72 \times 10^6$	2,71	17,2	0,2163 0,2086	0,3461 0,3287
Alq_3 -3	$2,03 \times 10^8$	119	480	$1,61 \times 10^6$	2,31	16,6	0,1985 0,1941	0,2959 0,2772
Alq_3 -4	$1,31 \times 10^8$	122	474	$1,02 \times 10^6$	1,97	16,1	0,1977 0,1934	0,2934 0,2752

Анализ спектров фотолюминесценции синтезированного препарата БЛК (Рис. 3.5, Таблица 3.2) показал, что в зависимости от положения препарата в реакторе получался либо препарат с голубой люминесценцией с максимумом длины волны ФЛ $\lambda_{ФЛ}^{max}=459$ нм, либо с бирюзовой люминесценцией с ФЛ $\lambda_{ФЛ}^{max}=493$ нм.

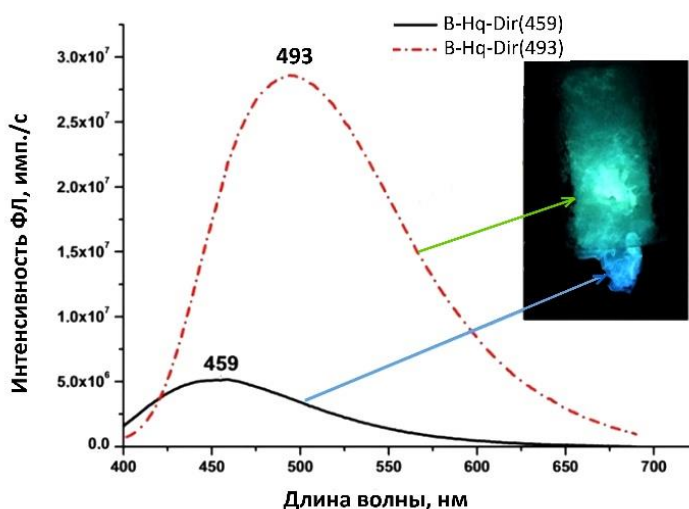


Рис. 3.5. Спектры фотолюминесценции и фотография препаратов БЛК после отжига волокон B_2O_3 в парах 8-оксихинолина.

Так как весь препарат находился практически в изотермической зоне, то можно говорить о том, что на цвет свечения оказывал влияние поток пара 8-Nq и отходящие пары воды. Препарат, расположенный ближе к источнику 8-Nq (B-Nq-Dir(493)), демонстрировал бирюзовое свечение, а препарат, удаленный от источника 8-Nq (B-Nq-Dir(459)), светился голубым цветом.

Таблица 3.2 – Спектрально-люминесцентные характеристики бор-содержащих комплексов, полученных прямым синтезом.

Образец	Характеристики пика ФЛ				Время жизни, нс		Координаты цветности МКО	
	Площадь, нм ² имп./с	FWHM, нм	Центр, нм	Высота, имп./с.	τ_1	τ_2	X	Y
B-Nq-Dir(459)	$0,59 \times 10^9$	107	459	$0,49 \times 10^7$	2,18	32,3	0,2839	0,4840
B-Nq-Dir(493)	$1,43 \times 10^9$	117	493	$2,72 \times 10^7$	7,18	30,4	0,3022	0,4860

Анализ кинетики затухания ФЛ показал (Рис. 3.6, Рис. 3.7, Таблица 3.2), что для обоих препаратов было характерно наличие двух центров свечения, отличающихся временами жизни. Как и следует из фундаментальных закономерностей, комплекс с $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}=459$ нм характеризовался более быстрой короткоживущей компонентой (2,18 нс), в то время как комплекс с $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}=493$ нм имел более медленную короткоживущую компоненту (7,18 нс). Для долгоживущих центров свечения значения времен жизни были близки (32,3 нс против 30,4 нс).

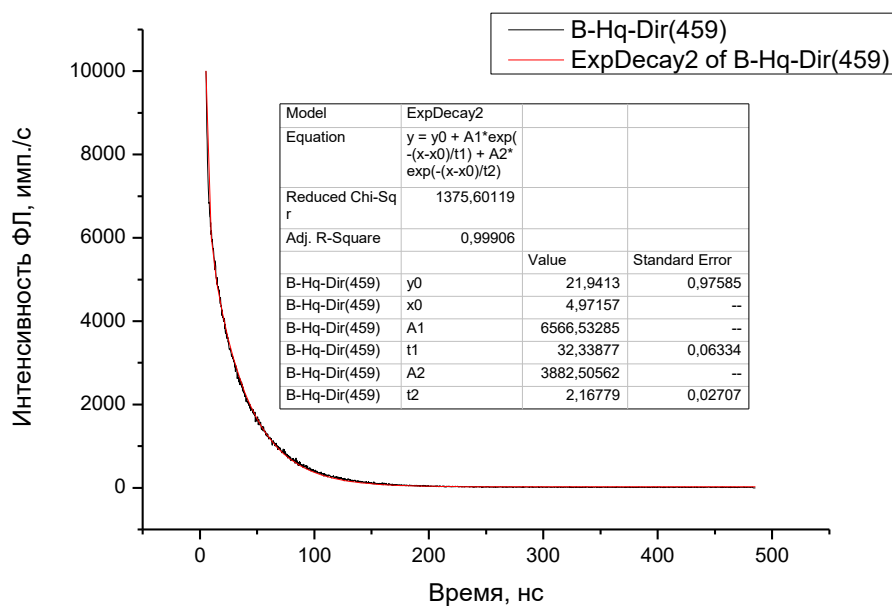


Рис. 3.6. Кинетика затухания ФЛ бор-содержащего препарата B-Hq-Dir(459)

с $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = 459$ нм, полученного прямым синтезом.

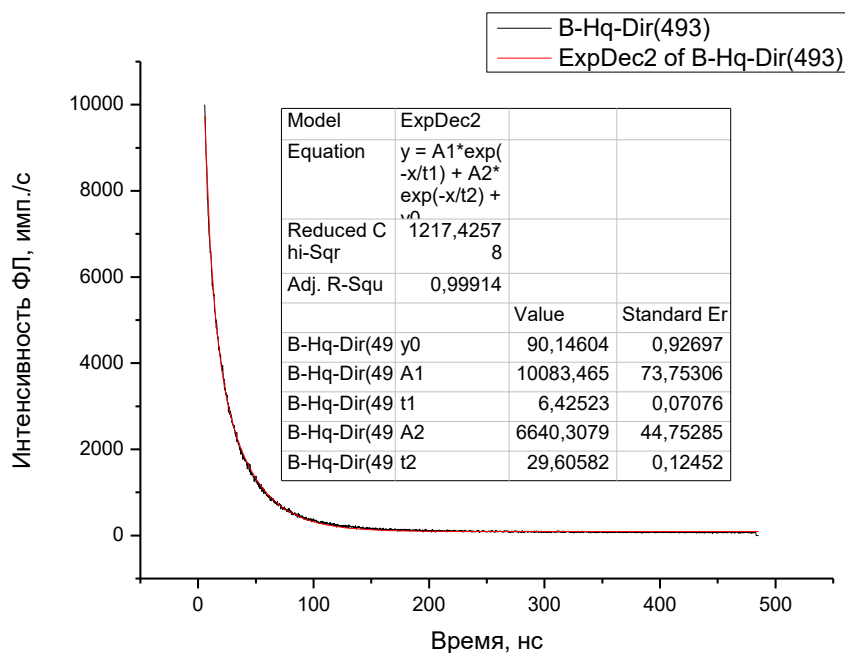


Рис. 3.7. Кинетика затухания ФЛ бор-содержащего препарата B-Hq-Dir(493)

с $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = 493$ нм, полученного прямым синтезом

Полученные результаты спектрально-люминесцентных исследований указывают на то, что имеют место два различных комплекса. Сопоставление полученных результатов с результатами исследований процессов образования люминесцентного бор-содержащего комплекса с 8-Hq в растворах изопропилового спирта и тетрагидрофурана (см. раздел 7.3) наводит на мысль

об очень сложном процессе комплексообразования в системе « $\text{B}_2\text{O}_3 - 8\text{-Hq}$ ».

3.2.2 Электролюминесценция препаратов, синтезированных по одностадийной схеме

Тестовые OLED структуры (Рис. 3.8), изготовленные в работе, состояли из следующих функциональных слоев:

- слой ITO, напыленный на стеклянную подложку, выступал в качестве анода;
- слой MoO_3 , толщиной 1 нм, в качестве дырочного инжекционного слоя;
- слой NPD, толщиной 40 нм, в качестве дырочного транспортного слоя;
- слой Alq_3 , толщиной 40 нм, в качестве электролюминесцентного слоя;
- слой LiF, толщиной 1,2 нм, в качестве электронного инжекционного слоя;
- слой Al, толщиной 150 нм, в качестве катода.

Детально формирование OLED структур описано в разделе 6.1.

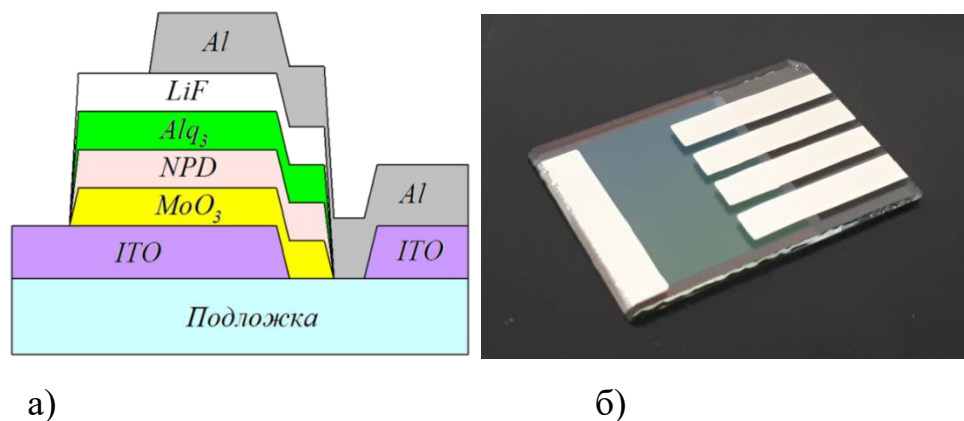


Рис. 3.8. Топология (а) и внешний вид (б) изготовленных OLED структур.

Анализ спектрально-люминесцентных характеристик OLED структур, изготовленных с использованием синтезированного препарата Alq_3 , показал, что в результате синтеза получены структуры, не отличающиеся от структур, изготовленных при использовании высокочистого Alq_3 (99,999 мас.%) в качестве материала эмиссионного слоя (Рис. 3.9, Таблица 3.3).

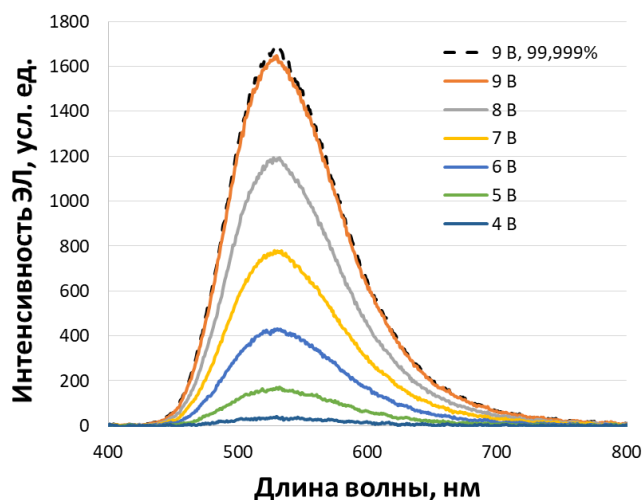


Рис. 3.9. Спектры электролюминесценции OLED-структур на основе Alq₃ при различных напряжениях.

Таблица 3.3 – Параметры пиков электролюминесценции для OLED-структур на основе Alq₃, полученного по гетерофазной реакции (4.1).

Напряжение, В	Площадь пика, нм×усл.ед.	FWHM, нм	Центр, нм	Высота, усл. ед.
4	$0,03 \times 10^5$	79,8	5230	41
5	$0,18 \times 10^5$	97,2	532	172
6	$0,47 \times 10^5$	97,9	531	431
7	$0,85 \times 10^5$	99,3	528	780
8	$1,30 \times 10^5$	98,9	527	1193
9	$1,78 \times 10^5$	98,9	531	1638
9 (99,999%)	$1,80 \times 10^5$	98,9	530	1648

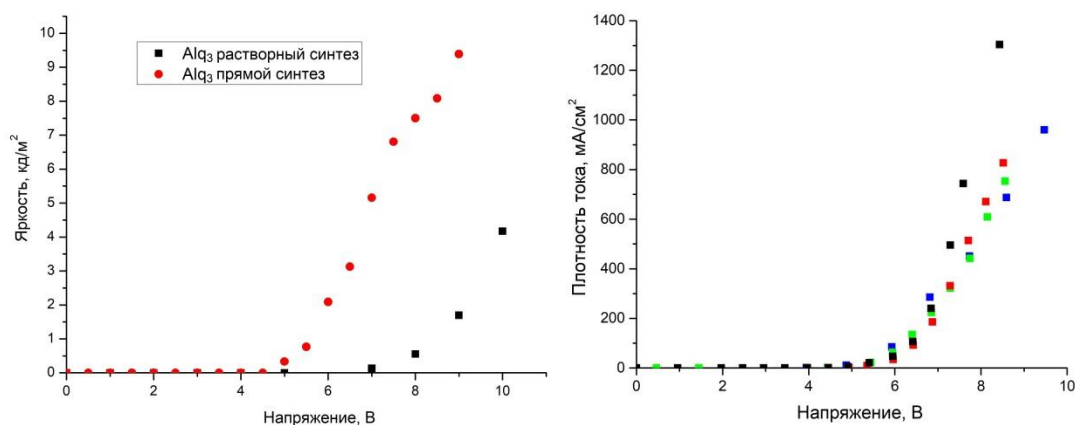


Рис. 3.10. Вольт-яркостная характеристика OLED на основе различных Alq₃ (слева) и удельные вольт-амперные характеристики OLED на основе полученного прямым синтезом Alq₃ (справа) для различных позиций OLED сегментов (см. Рис. 3.11).

Полученные OLED-структуры имели напряжение включения ~ 4 В с пиком электролюминесценции около 530 нм, характерным для Alq_3 (Рис. 3.9), несмотря на более коротковолновый спектр ФЛ синтезированных образцов. Сравнительные характеристики яркости синтезированных веществ, представленные на Рис. 3.10 (слева), указывают на то, что Alq_3 , полученный прямым синтезом, не уступает по качеству Alq_3 , полученному растворным синтезом с последующей сублимационной очисткой [1]. В этом случае, конечно, стоит отметить максимальную яркость, полученную для структур Alq_3 прямым синтезом и растворным синтезом: ~ 10 и ~ 600 кд/м², соответственно. Не следует забывать, что OLED на основе Alq_3 , полученный прямым синтезом, имел толщину эмиссионного слоя всего 15 нм, что определяло максимально возможное приложенное напряжение около 10 В. Координаты цветности также оказались близки к ранее полученным OLED-дисплеям на основе Alq_3 и составили $X = 0,3273$ и $Y = 0,5055$ (Рис. 3.11).

Таким образом, можно считать, что синтезированный одностадийным методом материал не уступает материалам, полученным растворным методом, по параметрам OLED структур, но технология его получения существенно проще. Кроме того, следует отметить сохраняемость данного материала: материал оставался стабильным при хранении на воздухе более полугода, в отличие от порошкового сублимированного препарата, полученного «мокрым» синтезом.

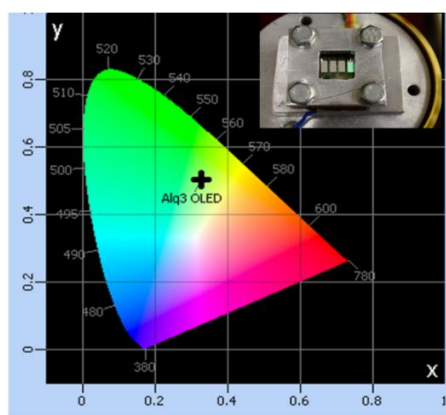


Рис. 3.11. Цветовые координаты CIE и фотография (вставка) изготовленной OLED-структуры на основе Alq_3 , полученного прямым синтезом, с четырьмя отдельными OLED элементами.

3.2.3 Католюминесценция препаратов, синтезированных по одностадийной схеме

Синтезированные препараты БЛК отличаются высокой стабильностью и впервые для соединений данного класса продемонстрировали католюминесценцию при возбуждении электронным пучком при ускоряющем напряжении 20 кВ (Рис. 3.12).

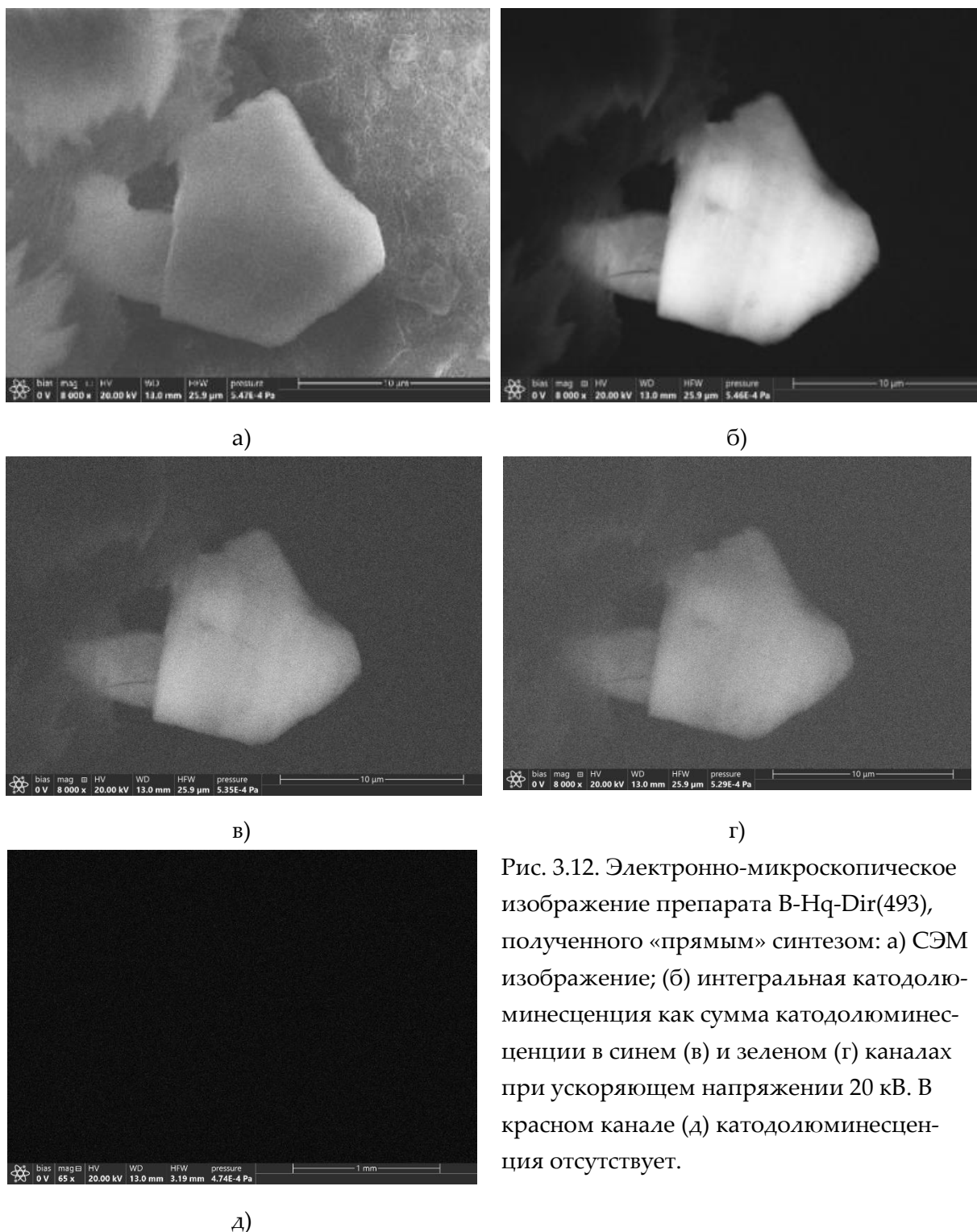


Рис. 3.12. Электронно-микроскопическое изображение препарата В-Нq-Dir(493), полученного «прямым» синтезом: а) СЭМ изображение; б) интегральная католюминесценция как сумма католюминесценции в синем (в) и зеленом (г) каналах при ускоряющем напряжении 20 кВ. В красном канале (д) католюминесценция отсутствует.

3.3 О природе синтезированных люминесцентных препаратов

С целью выяснения возможных причин столь значимых спектрально-люминесцентных различий и уточнения состава люминесцентного БЛК с 8-Нq был проведен синтез в тонкой пленке B_2O_3 путем ее отжига в парах 8-оксихинолина.

Пленку B_2O_3 получали путем вакуумного термического испарения оксида бора на подложку из сапфирового стекла (Al_2O_3). Предварительно подложку очищали в кипящем растворе азотной кислоты, после чего многократно промывали бидистиллированной водой. Финальную промывку производили в «чистой комнате», используя для промывки ПАВ, деионизированную воду и воду, очищенную от взвешенных частиц на уровне менее 10 нм. После очистки подложку загружали в перчаточном боксе в механизированный подложкодержатель, в котором происходила ее транспортировка до вакуумной камеры без контакта с внешней средой. В вакуумной камере производилась откачка системы до давления не ниже 5×10^{-6} мм рт. ст. Затем происходило управляемое посредством компьютерного оригинального программного обеспечения открывание подложкодержателя в вакууме с последующим процессом вакуумного термического испарения оксида бора.

Оксид бора напыляли из специального графитового испарителя, покрытого слоем нитрида бора. Толщина полученного слоя оксида бора составила 500 нм. Затем подложки с осажденным оксидом бора переносили в двухзонную печь и отжигали при $240^\circ C$ в парах 8-Нq ($55-60^\circ C$) по той же схеме, что и волокна оксида бора.

В результате реакции был получен люминесцирующий слой, анализ смыва которого азотной кислотой (99,99999 мас.%) показал, что содержание бора в пробе в 24,5 раза больше, чем алюминия (Рис. 3.13, Рис. 3.14). Из чего можно сделать вывод об образовании на подложке люминесцентного БЛК с 8-Нq. Синтезированная пленка демонстрировала бирюзовую люминесценцию с $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = 494$ нм.

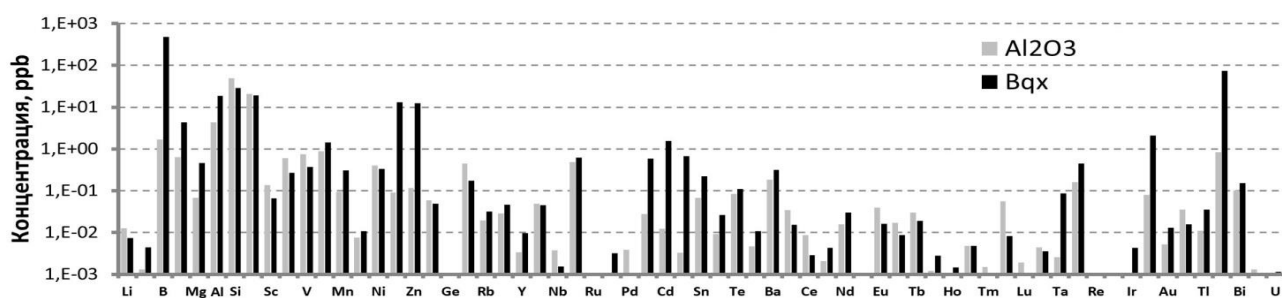


Рис. 3.13. Результаты определения примесного состава фона смыва подложки сапфира (Al₂O₃) и синтезированного бор-содержащего люминофора по данным МС-ИСП.

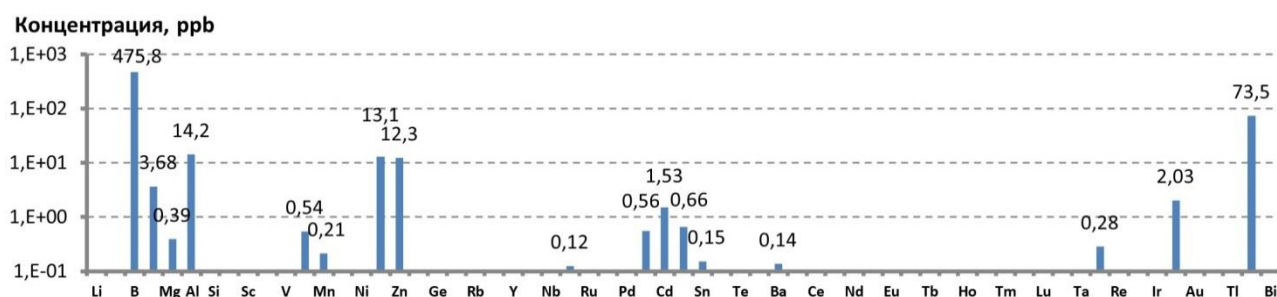


Рис. 3.14. Результаты определения примесного состава синтезированного бор-содержащего люминофора за вычетом фона от холостого фона сапфировой подложки при вскрытии (растворении) пробы по данным МС-ИСП.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что недостаток 8-Нq в процессе синтеза приводит к образованию комплекса с голубой люминесценцией. Этот вывод косвенно подтверждается результатами исследований процессов образования люминесцентного БЛК с 8-Нq в растворах изопропилового спирта и тетрагидрофурана (см. раздел 7.3), когда при более низкой температуре получался комплекс с синей люминесценцией ($\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}=422\pm 2$ нм), в то время как разрушение боратных группировок, как за счет повышения температуры, так и в результате использования жесткого растворителя ТГФ, и как следствие возможности формировать комплексы с большим количеством лигандов, приводило к образованию комплекса с зеленой люминесценцией ($\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}=535\pm 2$ нм).

Следует отметить, что аналогичный эффект по уменьшению $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$ с 496 нм до 474 нм наблюдается и при прямом синтезе препаратов Alq₃.

Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)¹¹ показал наличие в образце БЛК, полученного методом гетерофазного синтеза, множества различных объектов, которые геометрически можно разделить на 4 типа: 1) кластеры с оболочкой (Рис. 3.15); 2) кластеры без оболочки (Рис. 3.16, Рис. 3.17); 3) нанотрубки (Рис. 3.18, Рис. 3.19); 4) кристаллические плоскости, в том числе частично скрученные (Рис. 3.20). Скорее всего, из этих скрученных плоскостей образуются нанотрубки. Это указывает на то, что мы наблюдаем нанотрубки на разных стадиях их формирования.

К сожалению, нам не удалось обнаружить структуры, содержащие 8-оксихинолин, параметр кристаллической решетки которого в координационных соединениях составляет около 6–8 Å [203]. Это можно объяснить очень малой толщиной БЛК порядка нескольких монослоев. Такие тонкие структуры можно было легко испарить с помощью электронного луча ПЭМ, аналогично процессу, который ранее наблюдали при анализе кристаллов Alq₃ с помощью СЭМ. Испарение кристалла под действием электронного пучка наблюдали в реальном времени в течение нескольких секунд.

Наблюдаемые кристаллические решетки можно разделить на два типа:

1. Параметр решетки $3,2 \pm 0,5$ Å. Учитывая ограниченное количество элементов в компонентах реакции (Н, С, N, О, В), был проведен поиск подходящих кристаллических структур, который показал, что единственная подходящая фаза с параметром решетки $3,2 \pm 0,5$ Å может быть C₃N₄ [186]. Существует несколько полиморфов C₃N₄, соответствующих параметру решетки порядка $3,2 \pm 0,5$ Å. Небольшие кластеры C₃N₄ могли образоваться в результате распада 8-Нq при высокой температуре и сжатии кристаллической решетки. Это предположение требует дальнейшего изучения, но было бы очень интересно синтезировать C₃N₄ в таких мягких условиях вместо повышенных давлений порядка ГПа.

¹¹ Автор благодарит ведущего сотрудника Федерального исследовательского центра химической физики РАН, к.ф.-м.н. Д. В. Шепеля за анализ образцов методом просвечивающей электронной микроскопии.

2. Параметр решетки $4,2 \pm 0,5 \text{ \AA}$ можно отнести к кристаллическому B_2O_3 (пространственная группа $R\bar{3}_121$) [187].

После обработки изображения можно сделать следующие выводы:

1. Монокристаллические плоскости в основном образованы решеткой с параметром $3,2 \text{ \AA}$. Доля плоскостей с решеткой $4,2 \text{ \AA}$ очень мала и их размер на порядок меньше, чем у первых.

2. Та же решетка $3,2 \text{ \AA}$ образует наноразмерные кластеры диаметром до 20 нм по форме близкой к сферической (Рис. 3.16).

3. Кристаллическая решетка с параметром $4,2 \text{ \AA}$ также образует кластеры, причем двух типов: мелкие кластеры неправильной формы размером до 10 нм (соседние 4 атома в этой решетке образуют ромб с углом 60 градусов) (Рис. 3.17) и кластеры с оболочкой (размеры кластеров $8\text{--}12 \text{ нм}$, размер ядра $4\text{--}6 \text{ нм}$) (Рис. 3.15).

4. Нанотрубки, образованные только кристаллической решеткой с параметром $3,2 \text{ \AA}$. Размеры трубок небольшие – диапазон длин от 20 до 50 нм , диаметр от 4 до 15 нм . Также наблюдались многослойные трубки (до 16 слоев, $2,4 \text{ \AA}$ между слоями).

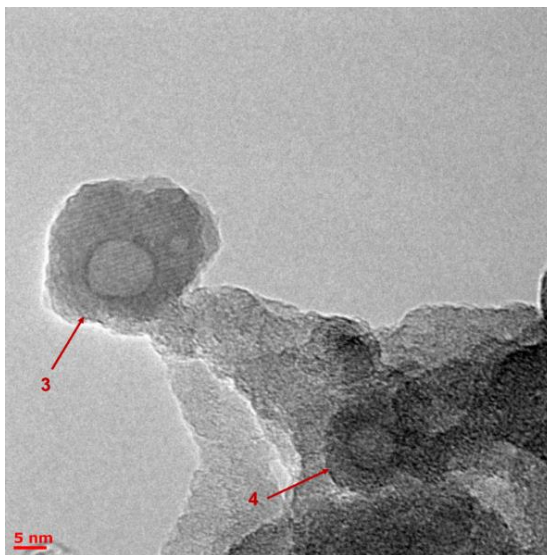


Рис. 3.15. ПЭМ-изображение Объекта 3. Кластеры с оболочкой. Параметр решетки для Объекта 3 равен $4,2 \text{ \AA}$. Для Объекта 4 параметр не определен. Диаметр объекта 3 – 12 нм (ядро – 6 нм), Диаметр объекта 4 – 8 нм (ядро – 4 нм).

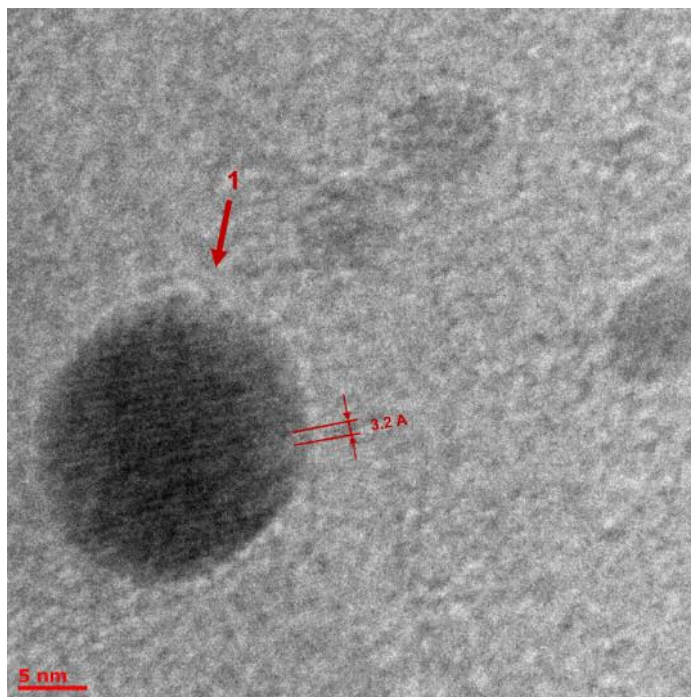


Рис. 3.16. ПЭМ-изображение Объекта 1 в виде сферического кластера. Параметр решетки $3,2 \text{ \AA}$, размер кластера 20 нм.

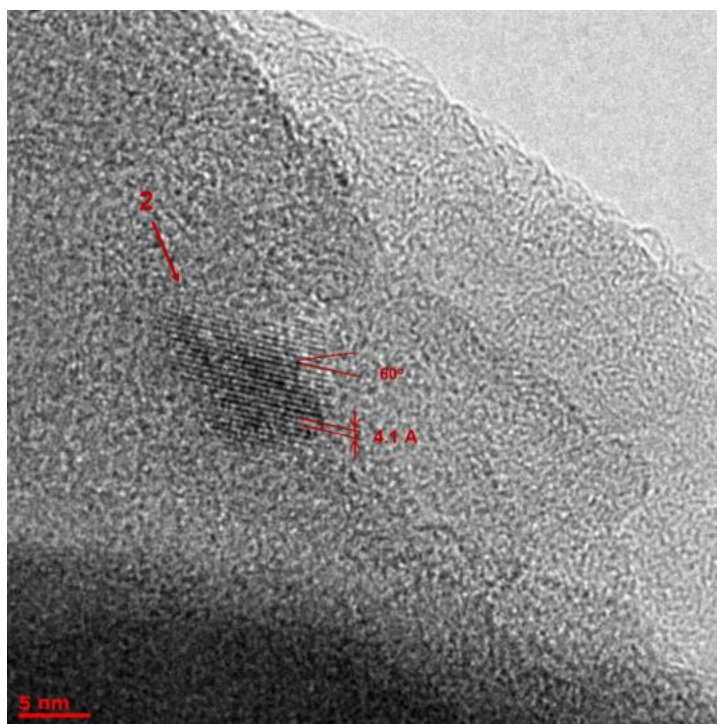


Рис. 3.17. ПЭМ-изображение Объекта 2 в виде кластера сложной формы, параметр решетки $4,2 \text{ \AA}$. Угол между тремя соседними атомами в плоскости равен 60 градусов (ромб).

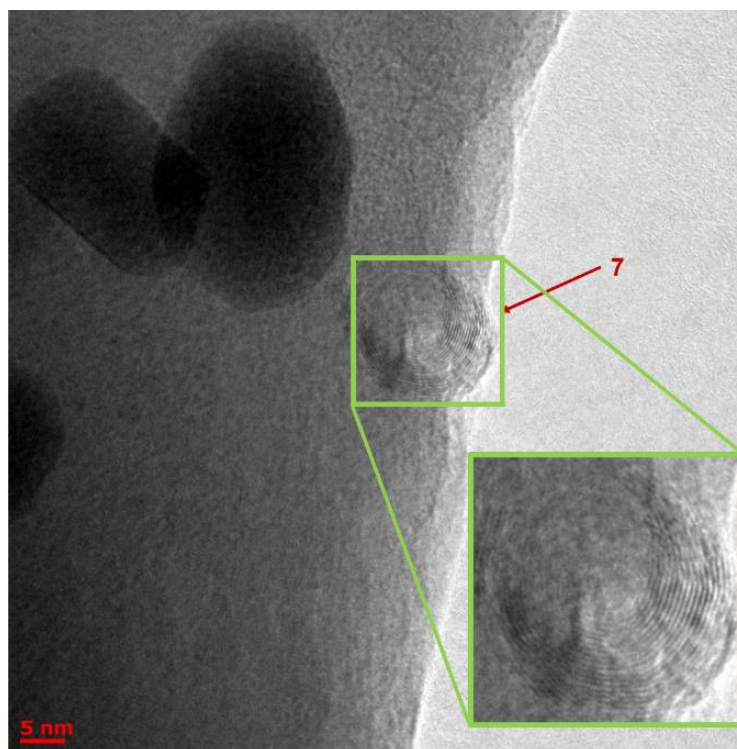


Рис. 3.18. ПЭМ-изображение Объекта 7 представляет собой многослойную нанотрубку. 16 слоев, расстояние между слоями $2,4 \text{ \AA}$, расстояние между соседними атомами около $3,2\text{--}3,6 \text{ \AA}$. Общий диаметр объекта составляет 10 нм.

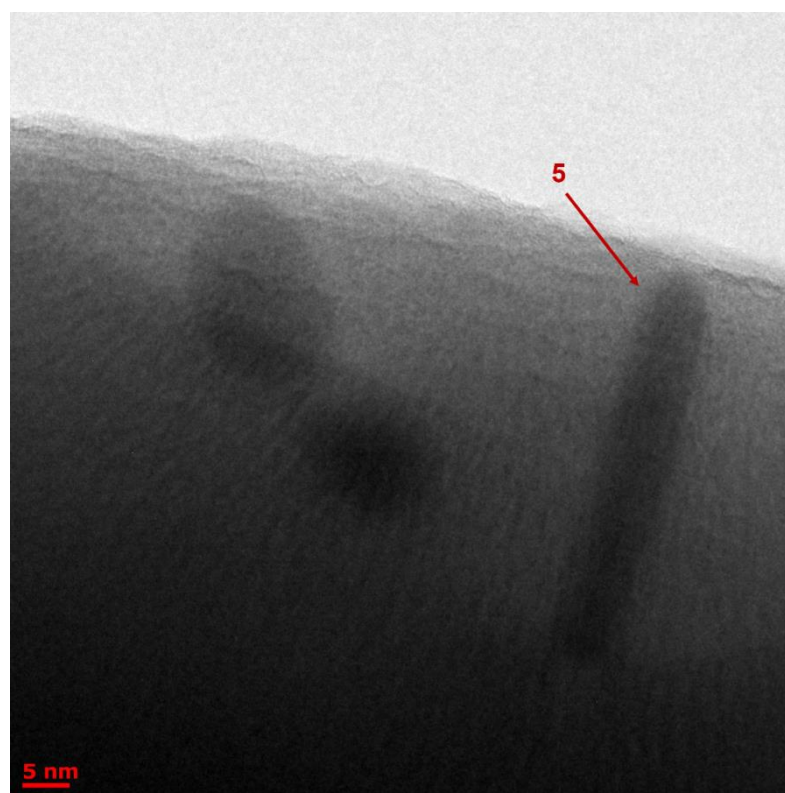


Рис. 3.19. ПЭМ-изображение Объекта 5 представляет собой нанотрубку. Длина – 25 нм, диаметр – 5 нм.

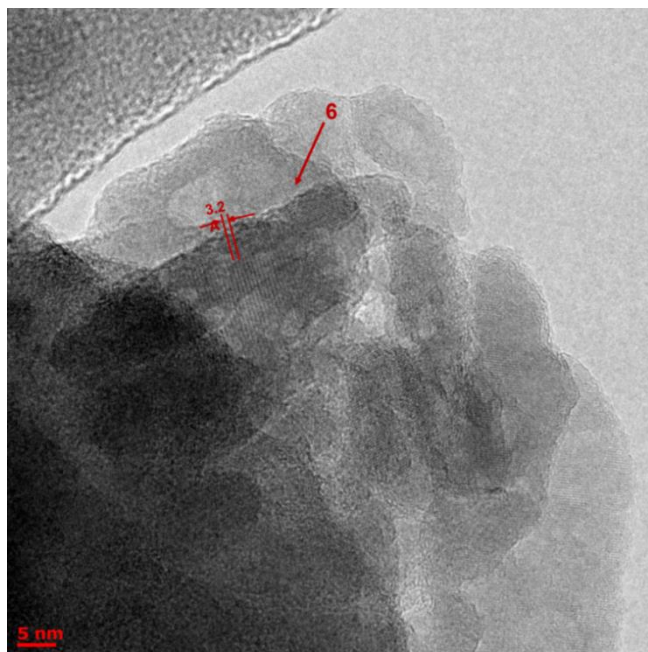


Рис. 3.20. ПЭМ-изображение Объекта 6 – несколько кристаллических плоскостей, частично закрученных на концах. Параметр решетки для всех объектов на изображении равен 3,2 Å.

3.4 Выводы по разделу 3

Оксид алюминия высокой чистоты (НРА) – дорогостоящий белый гранулированный химикат, выпускаемый в промышленных масштабах. Анализ мирового рынка глинозема показал, что 5N и 6N Al_2O_3 являются доступными препаратами по сравнительно невысокой цене [188]. 8-Nq просто очищают методом сублимации до уровня 99,999 мас.%. Таким образом, можно сказать, что существуют коммерчески доступные источники для простого синтеза Alq_3 высокой чистоты. Новый подход к синтезу Alq_3 показал принципиальную возможность получения электролюминесцентного материала высокой чистоты с помощью достаточно простых операций и легкости методики. Одним из преимуществ производимого материала является его устойчивость к окружающей среде. При хранении синтезированных препаратов в обычных емкостях без дополнительной герметизации или наполнения инертным газом деградации не наблюдалось. Дальнейшая доработка разработанной технологии, например, с использованием стеклоуглеродного реактора, позволит получить дешевые и еще более чистые материалы для OLED-технологий.

4 Р_{8-Нq}-Т ДИАГРАММЫ ВЫСОКОЧИСТЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С 8-ОКСИ-ХИНОЛИНОМ

Существует ряд технологических и фундаментальных проблем, решение которых должно привести к значительному повышению эффективности OLED-устройств в частности и органических полупроводников в целом. В первую очередь речь идет о повышении стабильности как структур, так и составляющих материалов, а также управлении процессами переноса носителей заряда, которые, в свою очередь, определяются природой материалов (т.е. химическим строением) и дефектной структурой на уровне отдельных атомов кристаллической решетки.

Двумя альтернативными подходами к решению этих проблем являются: 1) поиск новых органических соединений с улучшенными функциональными свойствами; и 2) совершенствование технологий уже используемых соединений. Первый подход является общей тенденцией, и с его использованием было найдено множество новых эффективных эмиссионных материалов для технологии OLED [189, 190]. Но для этого пути характерен полуэмпирический подход, тогда как второй подход опирается на фундаментальные знания об органических полупроводниках. Существующая парадигма органических полупроводников как молекулярных кристаллов [191, 192] не позволяет перенести достижения неорганических полупроводниковых технологий на органические материалы. Но общеизвестно, что *«свойства переноса заряда в сопряженных соединениях критически зависят от структурной упаковки и разупорядоченности в кристаллическом состоянии, а также от концентраций примесей и структурных дефектов. В результате измеренные значения подвижности могут сильно различаться в зависимости от качества образца»* [193]. Согласно законам химической термодинамики кристаллических фаз сложных химических соединений высокой чистоты при температурах выше 0 К образование равновесных «точечных» (на уровне атомов) де-

фектов на основе собственных компонентов (дефектов нестехиометрии) термодинамически неизбежно в результате колебания атомов в узлах решетки [194, 195]. По мере повышения чистоты полупроводниковых материалов, начиная с веществ с суммарной концентрацией примесей менее 10^{-2} - 10^{-3} мас. %, структурно-чувствительные свойства кристаллических полупроводников все больше зависят от концентрации дефектов нестехиометрии (собственный точечный дефект) и меньше зависят от концентрации легирующих примесей [196]. Именно такая ситуация сложилась к настоящему времени в технологии органических полупроводников. К сожалению, только около 10% коммерческих препаратов МКС имеют чистоту 4 N и выше. Это еще одна причина, по которой нестехиометрия МКС до сих пор широко не исследована. Создание научно обоснованных технологий получения кристаллических МКС высокой чистоты с заданной дефектной структурой на уровне дефектов нестехиометрии требует фундаментальной информации, которая обычно представляется в виде p - T - x -диаграмм [195]. Однако до настоящего времени попыток построить такие диаграммы для МКС не предпринималось, поскольку считалось, что эти фазы представляют собой молекулярные кристаллы строго фиксированного состава [197]. Построение таких диаграмм следует начинать с исследования фазовых p - T -диаграмм МКС, поскольку получение информации о составе фаз на p - T - x -диаграммах сопровождается дополнительными трудностями, которые, прежде всего, требуют достоверных данных об условиях синтеза отдельных фаз, в том числе полиморфных. Эти данные можно получить из фазовых p - T диаграмм. Трис-(8-оксихинолин)алюминий, галлий, индий (Alq_3 , GaQ_3 , InQ_3) были одними из первых электролюминофоров, которые использовались в технологии OLED. Интерес к Alq_3 не снижается на фоне новых, а иногда и более эффективных органических полупроводников. В коммерческих продуктах чистота сублимированных Alq_3 , GaQ_3 , InQ_3 обычно указывается не выше 99,995 мас.% (по результатам ИСП-МС анализа) [198], но нет указаний ни на полиморфные модификации, ни на фазовую чистоту. Имеется ряд исследований, позволяющих установить общую

зависимость превращения полиморфов Mq_3 ($M=Al, Ga, In$) от температуры [199, 200, 201]. Но все исследования проводились в различных атмосферах (вакуум или под давлением Ar). Таким образом, некоторая неопределенность в интерпретации данных существовала всегда.

4.1 Исследование давления пара 8-оксихинолина

8-оксихинолин (8-Hq) является хорошо изученным соединением, которое используется в качестве комплексона для детектирования следовых количеств многих металлов [203]. Однако достоверные данные о давлении его пара до температуры кипения отсутствуют. Поэтому было проведено экспериментальное исследование зависимости $P_{8-Hq}=f(T)$, используя манометр Бурдона.

Исследование зависимости давления насыщенного пара 8-оксихинолина от температуры проводили в диапазоне температур 386–482 К с использованием порошка 8-Hq с содержанием основного вещества 99,9986 мас. % (по данным ИСП-МС при анализе 65 примесных элементов) (Таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Давление насыщенного пара 8-Hq при разных температурах.

T, K	p_{8-Hq}, Pa	T, K	p_{8-Hq}, Pa
386,5	733	455,5	11732
396,2	1067	467,2	16772
409,0	2026	472,5	20038
423,0	3666	482,0	26131
431,9	4840	540,0	100242[204]
438,5	6293		

Совместная обработка полученных экспериментальных данных с литературными результатами по давлению сублимации 8-Hq, найденных эффузионным методом Кнудсена в температурном диапазоне 298,18 – 303,45 К [207] позволила определить температуру плавления 8-оксихинолина ($T_{пл}=351 \pm 2$ К) (Рис. 4.1), которая в пределах погрешности согласуется с литературными данными: $345,74 \pm 0,15$ К – для препаратов 8-Hq с чистотой 99,5 мас. % [209]; 348 ± 2 К для препаратов 8-Hq с чистотой 99,8 мас. % [208].

В результате обработки экспериментальных данных было получено уравнение (4.1), описывающее температурную зависимость давления насыщенного пара 8-оксихинолина ($p_{8\text{-Hq}}$) в диапазоне температур 351–539 К.

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

Из уравнений зависимости $\lg p_{8\text{-Hq}} = f(1/T)$ были рассчитаны энтальпии испарения ($56,7 \pm 0,3$ кДж/моль), сублимации ($89,5 \pm 0,9$ кДж/моль) и плавления ($32,6 \pm 1,7$ кДж/моль) 8-оксихинолина. Последняя совпадает со справочной величиной 33,3 кДж/моль.

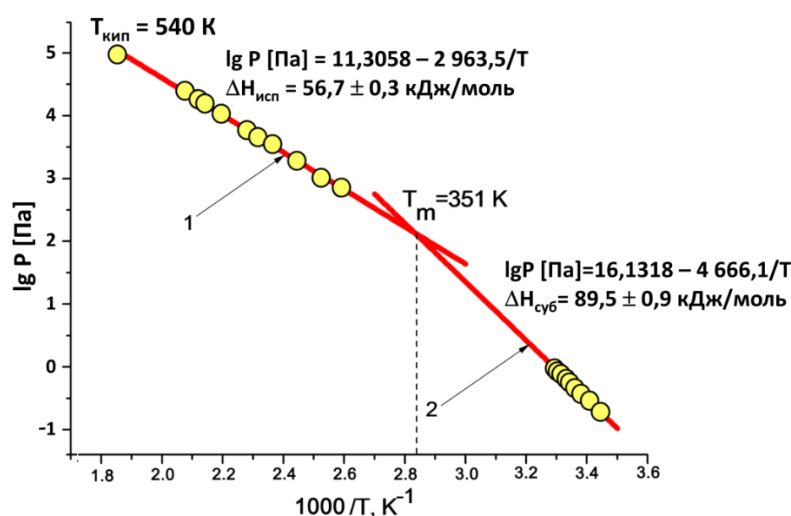


Рис. 4.1. Зависимость давления пара над 8-оксихинолином от температуры.

4.2 Методика исследования фазовых p - T -диаграмм симметричных металлокомплексных соединений

В рамках проведенной работы была разработана оригинальная методика исследования p - T фазовых диаграмм МКС¹². В качестве модельного объекта для исследования был выбран органический электролюминофор три(8-оксихинолят) алюминия (Alq_3). Для данного соединения достоверно установлена схема полиморфных переходов для препарата, очищенного вакуумной сублимацией до чистоты 99,998 мас.% (Рис. 4.2) [201].

¹² Avetissov I Ch, Akkuzina AA, Kozlova NN, Avetisov RI. To the homogeneity range of tris(8-hydroxyquinoline)gallium. CrystEngComm 2018;20:930-6 <https://doi.org/10.1039/C7CE02092A>

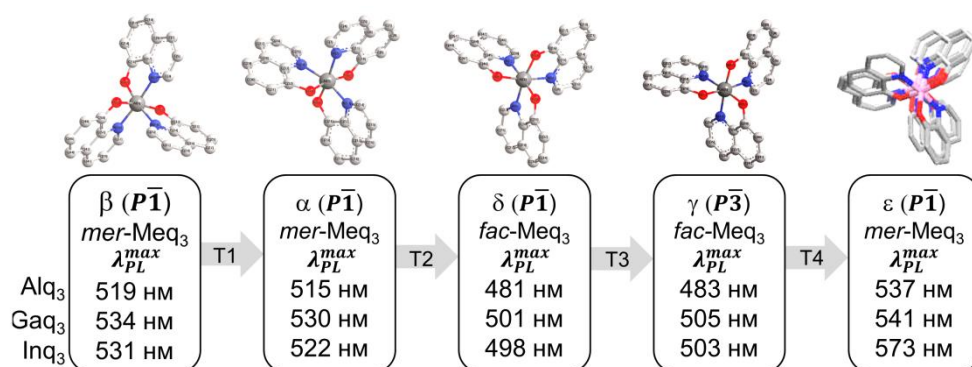


Рис. 4.2. Схема полиморфных переходов с указанием длины волны максимума люминесценции для высокочистых порошковых препаратов Mq₃ (M= Al, Ga, In) [201].

В основу разработки метода была положена закономерность изменения спектрально-люминесцентных характеристик препаратов на основе 8-оксихинолятов металлов III группы (Mq₃) в условиях контролируемой температуры и парогазовой атмосферы – парциальном давлении пара лигандообразующего компонента – 8-оксихинолина.

Впервые было экспериментально установлено, что при повышении парциального давления пара 8-оксихинолина ($p_{8\text{-Hq}}$) происходит: уменьшение интенсивности фотолюминесценции, снижение температур полиморфных переходов и плавления, а также гипсохромный сдвиг максимума фотолюминесценции при 580 К с 517 нм до 508 нм при выдержке в течение 12 часов (Рис. 4.3).

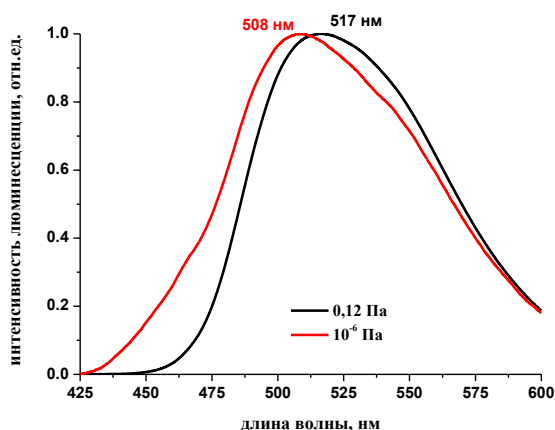


Рис. 4.3. Спектры фотолюминесценции порошковых препаратов Alq₃, синтезированных при 580 К при различных давлениях пара 8-оксихинолина.

Наблюдаемые изменения носили обратимый характер, и при снижении

p_{8-Hq} восстанавливалось исходное состояние Alq_3 : возвращались температуры полиморфных переходов, и спектры люминесценции приобретали традиционный вид. Одно из возможных объяснений наблюдаемого явления заключается в формировании термодинамически равновесной кристаллической структуры Alq_3 , в которой в зависимости от парциального давления пара 8-оксихинолина изменяется количество координационных атомов Al, при неизменном количестве лиганда. То есть можно предположить, что в кристаллической структуре Alq_3 какое-то количество узлов алюминия становится вакантным. В неорганических кристаллических полупроводниковых соединениях такое явление известно под названием «нестехиометрия». До настоящего времени считалось, что на молекулярные фазы, к которым относятся органические металлокомплексные соединения, явление нестехиометрии не распространяется.

Моно- и бивариантные равновесия изучали с использованием метода двух температур, при условии что Mq_3 рассматривали как квазибинарное соединение, которое состоит из двух квазикомпонентов – координационного иона M^{3+} и 8-оксихинолят-иона ($8-q^-$) (Рис. 4.4).

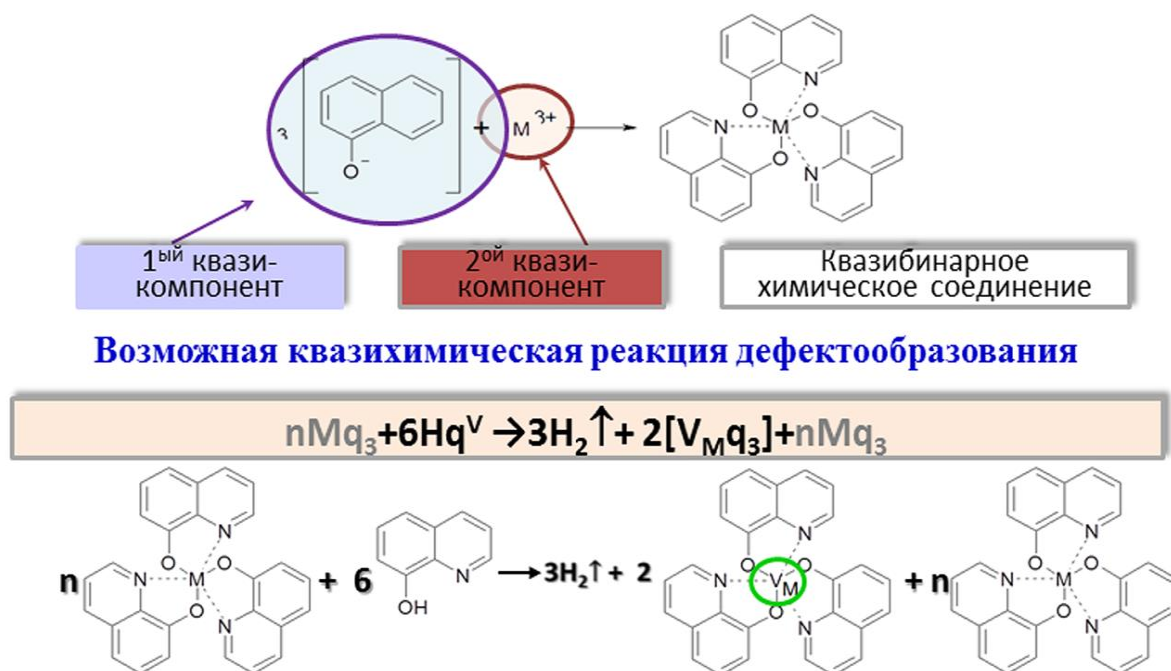


Рис. 4.4. Возможная схема дефектообразования в МКС.

Методика основана на измерении фотолюминесценции (ФЛ) и спектров отражения порошковых препаратов Mq_3 при температурах в интервале от комнатной до максимальной температуры плавления Mq_3 (Рис. 4.5).

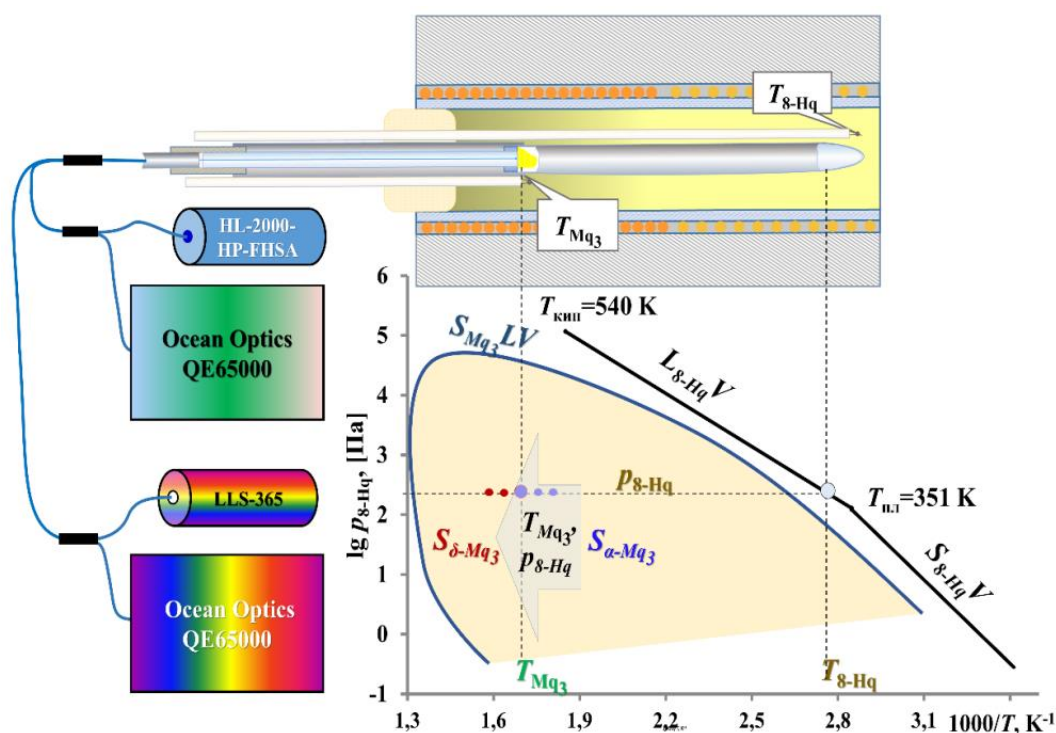


Рис. 4.5. Принципиальная схема методики анализа p_{8-Hq} – T диаграмм с помощью измерения спектрально-люминесцентных характеристик Mq_3 в условиях контролируемой температуры (T_{Mq_3}) и парогазовой атмосферы – p_{8-Hq} (T_{8-Hq}).

Техническая реализации метода двух температур была выполнена путем размещения исследуемого препарата Mq_3 в реакторе из кварцевого стекла при максимальной температуре в реакторе (T_{Mq_3}). В противоположном конце реактора размещалась конденсированная фаза (жидкая или твердая) 8-окси-хинолина. Объем реактора сначала вакуумировали, а затем заполняли высокочистым аргоном и герметизировали с помощью запайки. Для измерения спектрально-люминесцентных характеристик препаратов Mq_3 при высоких температурах в *in situ* на конце реактора с препаратом был герметично приварен стержень из оптического кварцевого стекла с полированными торцами длиной 12–15 см. Контрольные эксперименты с неорганическими люминофорами показали, что интенсивность фотолюминесценции за счет поглощения в стержне снижалась не более, чем в три раза.

При загрузке реактора изначально препарат Mq_3 и 8-оксихинолин загружали в часть реактора, расположенную непосредственно у оптического стержня. При градиентном нагреве системы 8-оксихинолин (8-Нq) испарялся из загруженной исходной смеси и конденсировался на конце системы с самой низкой температурой ($T_{8-Нq}$), которая определяла давление пара 8-оксихинолина ($p_{8-Нq}$) во всей системе (Рис. 4.5).

Разработанная методика позволяет исследовать спектрально-люминесцентные характеристики конденсированной фазы Mq_3 и определять точки фазовых переходов двух типов: 1) переход от i -ой полиморфной модификации к j -ой полиморфной модификации – $S_{i-Mq_3}S_{j-Mq_3}V$; 2) плавление i -ой полиморфной модификации – $S_{i-Mq_3}LV$. Блок-схема методики определения точки моновариантного равновесия на $p_{8-Нq}$ – T диаграмме Mq_3 приведена на Рис. 4.6. Равновесие $S_{i-Mq_3}S_{j-Mq_3}V$ фиксировали по изменению максимума длины волны и полной ширины на полувысоте (FWHM) спектрального пика ФЛ.

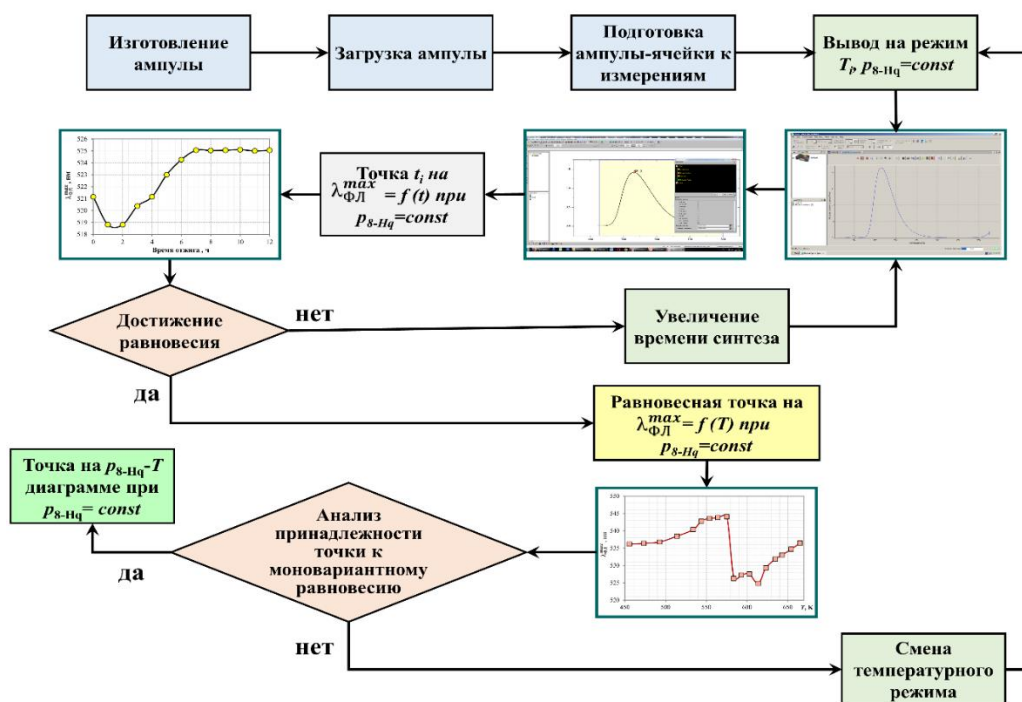


Рис. 4.6. Блок-схема методики определения точки моновариантного равновесия на $p_{8-Нq}$ – T диаграмме Mq_3 .

Равновесия $S_{i-Mq_3}LV$ фиксировали по образованию первой капли жидкости как при повышении $p_{8-Нq}$ и $T = const$, так и при повышении температуры

при $p_{8-Hq} = const$.

Изломы на кривых зависимостей спектрально-люминесцентных характеристик ($\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$ и FWHM) указывали на переход системы из одного бивариантного равновесия в другое через точку моновариантного равновесия – точку излома (Рис. 4.7).

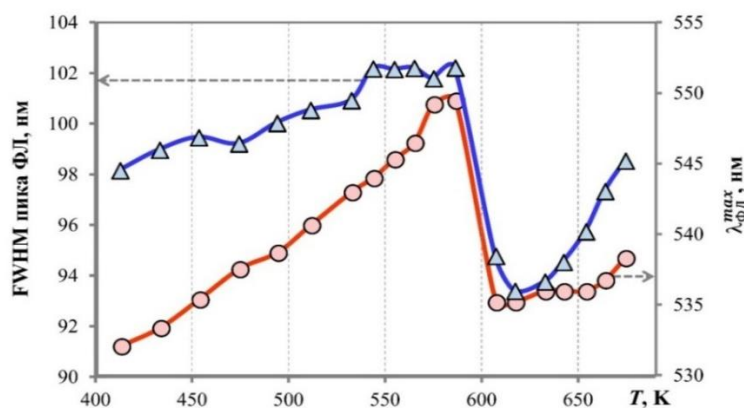


Рис. 4.7. Зависимость максимума длины волны ($\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$) и полной ширины на полувысоте (FWHM) спектрального пика ФЛ препаратов Gaq3 от температуры отжига при фиксированном давлении пара 8-оксихинолина.

Аналогично резкие изменения в спектрах отражения (Рис. 4.8) были связаны с изменением состояния системы за счет перехода от бивариантного к моновариантному равновесию. Появление первых капель жидкости в гетерофазной смеси определяли по резкому излому, наблюдаемому при максимальных температурах на кривых зависимостей ФЛ характеристик ($\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$, FWHM) и коэффициента отражения от температуры отжига T_{Mq3} (Рис. 4.8).

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

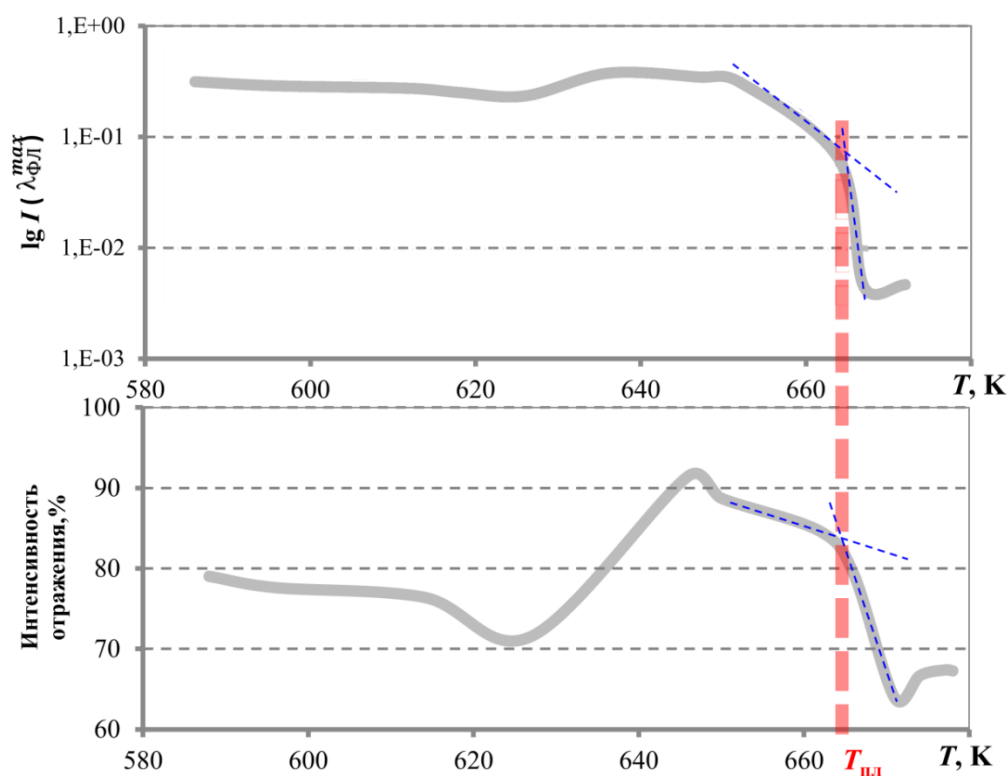


Рис. 4.8. Зависимость а) интенсивности на максимуме ФЛ и б) интенсивности отражения на $\lambda = 500$ нм от температуры отжига при $p_{8-Hq}=1002$ Па.

4.3 p_{8-Hq} – T диаграммы Alq_3 , Gaq_3 , Inq_3

Использование разработанной методики позволило построить p_{8-Hq} – T диаграммы трис-(8-оксихинолята) алюминия (Рис. 4.9), трис-(8-оксихинолята) галлия (Рис. 4.10), трис-(8-оксихинолята) индия (Рис. 4.11).

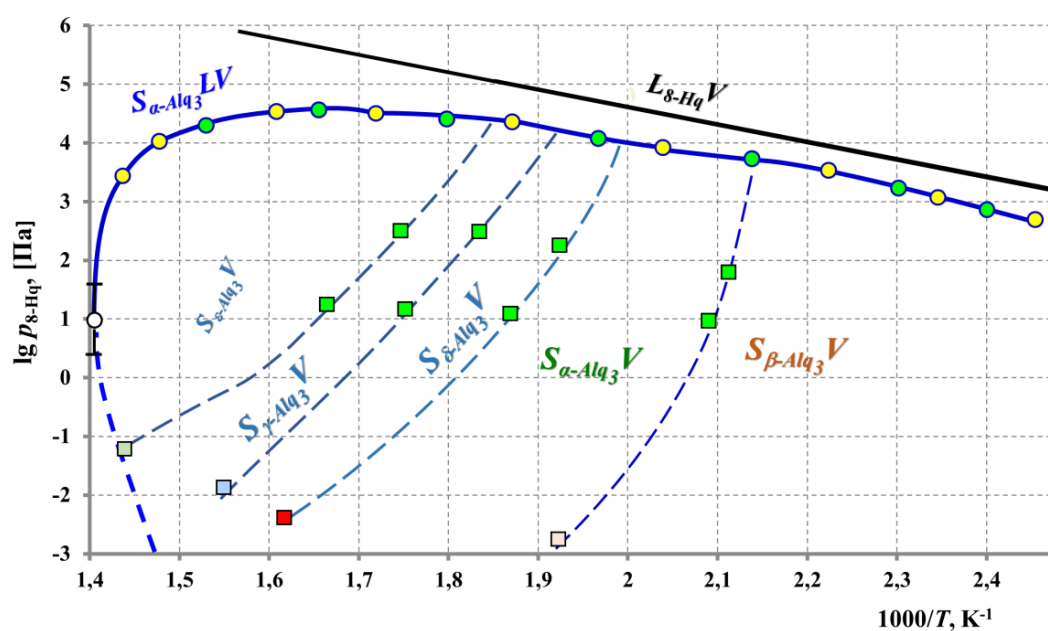


Рис. 4.9. p_{8-Hq} – T диаграмма трис-(8-оксихинолята) алюминия.

Таблица 4.2 – Температуры полиморфных переходов трис-(8-оксихинолята) алюминия.

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

В случае трис-(8-оксихинолята) алюминия было установлено, что понижение давления p_{8-Hq} приводит к увеличению температур полиморфных переходов для всех полиморфов (Рис. 4.9). При этом область существования фазы $\alpha-Alq_3$ расширяется с понижением давления p_{8-Hq} . Полиморф $\beta-Alq_3$ занимает самую большую площадь на p_{8-Hq} – T диаграмме. $\gamma-Alq_3$ и $\delta-Alq_3$ фазы занимают сравнительно узкие области, в то время как $\varepsilon-Alq_3$ фаза, будучи самой последней в ряду полиморфных переходов отсекает значительную область на p_{8-Hq} – T диаграмме, но при этом характеризуется наиболее высокими значениями температуры и p_{8-Hq} с обеих сторон области существования.

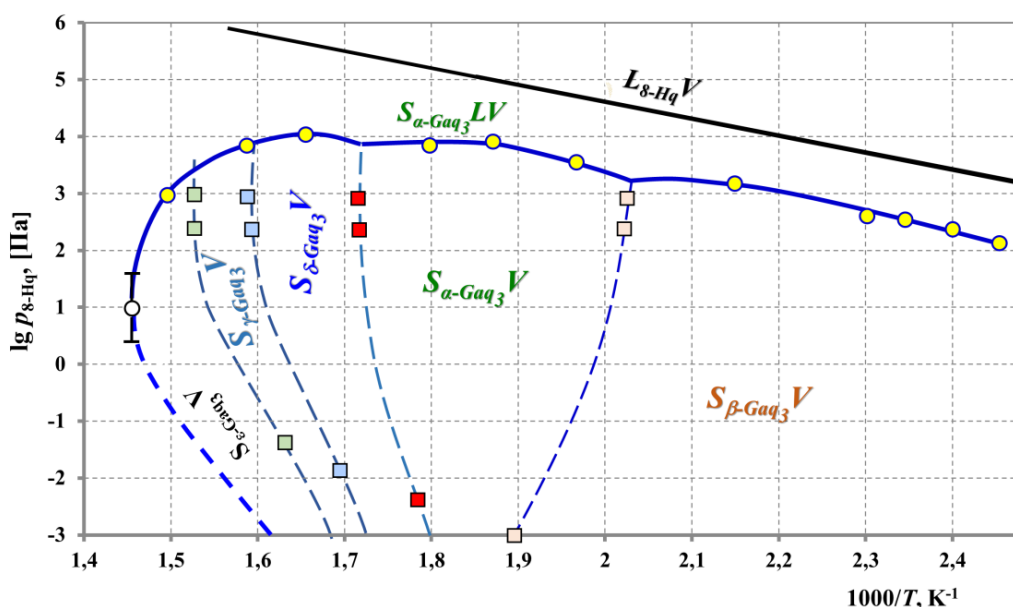


Рис. 4.10. p_{8-Hq} – T диаграмма трис-(8-оксихинолята) галлия.

В случае трис-(8-оксихинолята) галлия установлено, что рост давления

пара 8-оксихинолина приводит к расширению областей существования α -, δ -, γ -, ε -Ga q_3 полиморфных модификаций, тогда как для β -Ga q_3 наблюдается заметное сужение области гомогенности (Рис. 4.10). При этом на линии $S_{Ga_3}LV$ в области пересечений линий моновариантных равновесий $S_{\delta-Ga_3}S_{\alpha-Ga_3}V$ и $S_{\beta-Ga_3}S_{\alpha-Ga_3}V$ с линией $S_{Ga_3}LV$ наблюдается характерный излом, который и указывает на наличие полиморфных переходов.

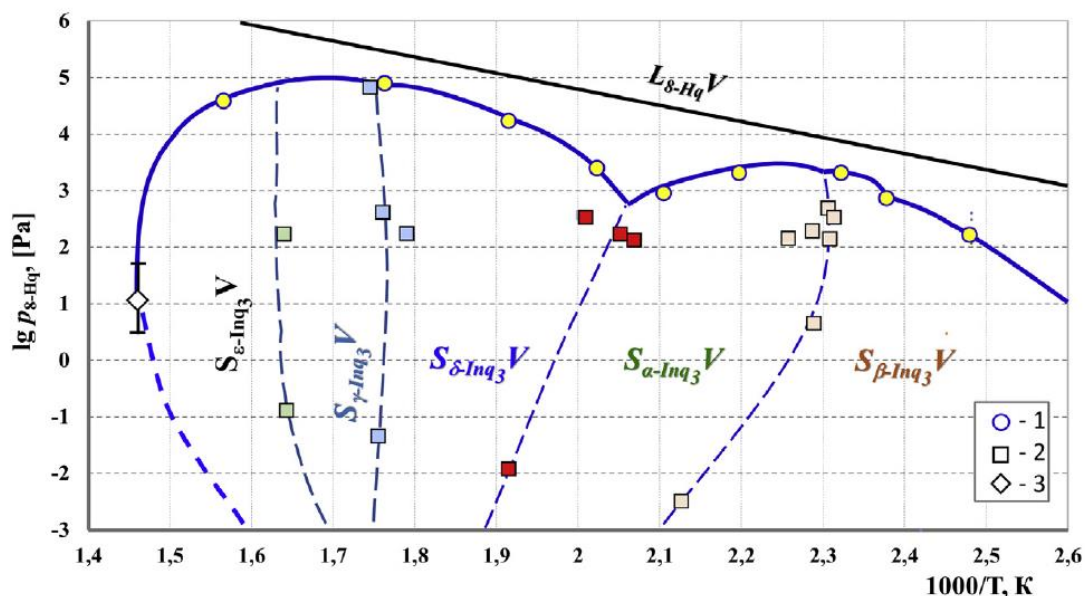


Рис. 4.11. p_{8-Hq} – T диаграмма трис-(8-оксихинолята) индия.

В случае трис-(8-оксихинолята) индия рост давления пара 8-оксихинолина приводит к расширению области существования δ -In q_3 . Области гомогенности γ - и ε -In q_3 остаются практически неизменными (Рис. 4.11). Для области существования фазы α -In q_3 при сохранении практически неизменной ширины повышается температура перехода при понижении p_{8-Hq} . А область существования фазы β -In q_3 расширяется при понижении p_{8-Hq} . При этом излом, который и указывает на наличие полиморфных переходов на линии $S_{Inq_3}LV$ в области пересечений линий моновариантных равновесий $S_{\delta-Inq_3}S_{\alpha-Inq_3}V$ с линией $S_{Inq_3}LV$ проявляется гораздо ярче, чем в случае Al q_3 и Ga q_3 .

4.4 Выводы по разделу 4

Фундаментальные исследования металлоорганических кристаллических

полупроводников являются неотъемлемой составляющей технологий данных материалов, которые, несомненно, являются перспективной альтернативой неорганическим полупроводникам в области создания энергосберегающих светоизлучающих устройств. В связи с этим разработанная методика исследования фазовых диаграмм «парциальное давление пара лигандообразующего компонента – температура» для высокочистых монолигандных люминесцентных координационных соединений металлов с органическими лигандами в интервале температур от 300 К до максимальной температуры плавления координационного соединения является основой для проведения фундаментальных исследований металлорганических полупроводников. Экспериментальная апробация методики путем построения $p_{8\text{-Hq}}-T$ диаграмм трис-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия позволила уточнить области существования различных полиморфных модификаций в пространстве «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» и показать, что в случае высокочистых металлорганических соединений области существования α -, β -, γ -, δ -, ϵ - полиморфных модификаций Alq_3 , GaQ_3 , Inq_3 по-разному видоизменяются с понижением $p_{8\text{-Hq}}$ и повышением температуры.

5 ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ И ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРОЙ ВЫСОЧИСТЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

К настоящему времени описан ряд полиморфных переходов Alq_3 , которые различаются по данным разных авторов [205, 206]. С трудом верится, что эти различия являются следствием различной чистоты препаратов. Наиболее популярным объяснением является различие в условиях синтеза исходного Alq_3 . Для неорганических соединений такая ситуация является обычной, когда условия синтеза определяет нестехиометрический состав кристаллической фазы и изменяют температуры полиморфных переходов¹³. Но такая ситуация возможна только в том случае, когда концентрация сверхстехиометрического компонента как минимум на порядок больше, чем концентрация примесных компонентов. Проблема контроля нестехиометрии неорганических кристаллов стала актуальной тогда, когда уровень примесей понизился до 6N–7N ($10^{-4} - 10^{-5}$ мас.%), так как обычный уровень концентрации сверхстехиометрических компонентов в неорганических полупроводниковых кристаллах составляет $10^{-2} - 10^{-4}$ мол.%.

Координационные соединения на базе металлического иона и органического лиганда в твердой фазе формируют кристаллическую решетку, как правило, с низшей сингонией. При этом принято считать, что данные кристаллы являются молекулярными, то есть они существуют в виде только стехиометрического состава [5].

Трис-(8-оксихинолят) алюминия (Alq_3) является одним из самых изученных и популярных объектов в ОСИД технологии. Он является органическим электролюминофором зеленого цвета свечения и в настоящее время чаще используется в качестве материала электронно-транспортного слоя. Коммерческий препарат имеет максимальную чистоту 99,995 мас.% (по данным ИСП-

¹³ Avetissov I. Mozhevitina E., Khomyakov A., **Avetisov R.** Nonstoichiometry of $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ semiconductors // Cryst. Res. Technol. 2015. Т. 50. № 1. С. 115–123. <https://doi.org/10.1002/crat.201400215>.

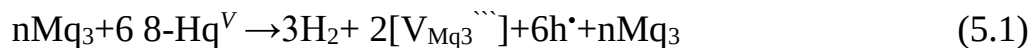
МС). Однако производители не указывают конкретную полиморфную модификацию продаваемого продукта, в то время как кристаллический Alq₃ имеет несколько полиморфных модификаций, которые формируются при различных температурах [202, 201].

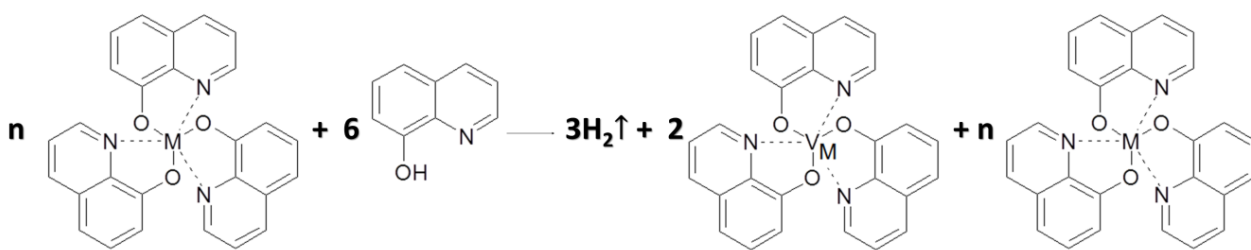
В настоящее время для органических полупроводниковых кристаллических материалов уровень чистоты порядка 4N-5N стал стандартом де-факто. Но никакой информации об областях гомогенности (нестехиометрии) органических соединений в литературе нет.

Зависимость структурно-чувствительных свойств, таких как объем кристаллической решетки и фотолюминесцентные характеристики (максимум длины волны ФЛ, полная ширина на полувысоте спектрального пика ФЛ, кинетика затухания ФЛ), от условий синтеза в пределах области существования α-полиморфной модификации можно объяснить в рамках химии кристаллов с дефектами.

Установлено, что повышение давления пара 8-оксихинолина при синтезе одной и той же полиморфной модификации Alq₃ при фиксированной температуре приводит к смещению максимума фотолюминесценции в коротковолновую область (Рис. 5.1), что можно объяснить ослаблением взаимодействия молекулярных орбиталей при наличии Al-вакансий. Этот результат коррелирует с батохромным сдвигом, наблюдаемым при высоком статическом давлении 7,5 ГПа, который авторы объяснили уменьшением межмолекулярных расстояний и усилением взаимодействия молекулярных орбиталей [93].

При этом наиболее вероятно, что при повышении парциального давления пара 8-оксихинолина, будут образовываться вакансии в подрешетке металла согласно квазихимической реакции дефектообразования (5.1).





Это отвечает термодинамическому условию стабильности фазы, когда изменение концентрации компонента симбатно изменению сопряженного интенсивного параметра, в данном случае парциальному давлению пара лигандообразующего компонента – 8-оксихинолина. В нашем случае концентрация лигандов в Mq_3 возрастает при увеличении концентрации вакансий в подрешетке металла при симбатном росте давления пара 8-Нq.

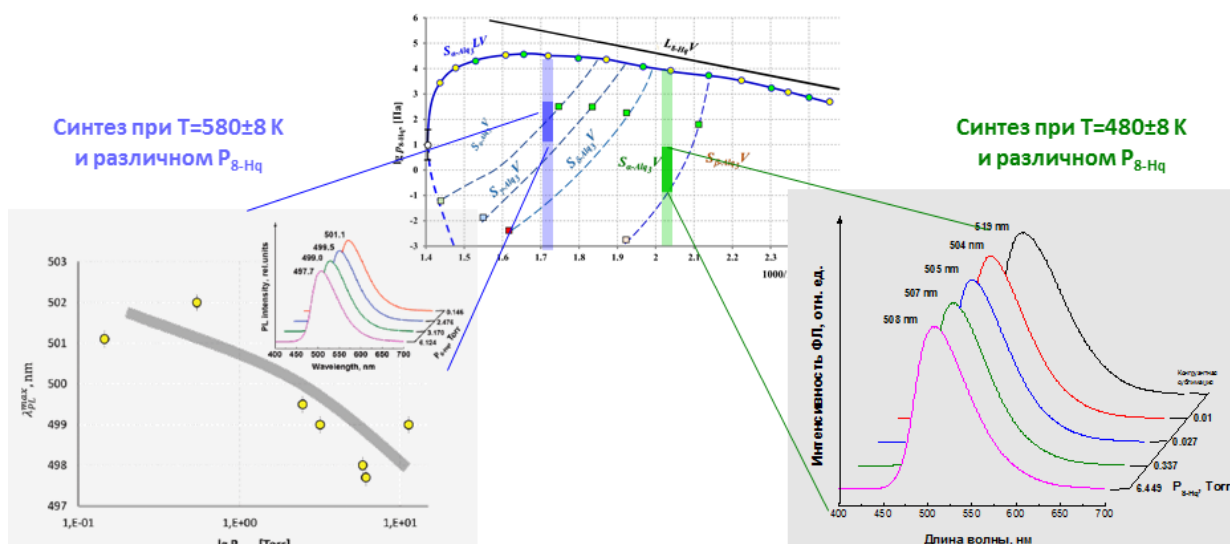


Рис. 5.1. Влияние условий синтеза кристаллических препаратов Alq_3 на структурные и люминесцентные характеристики.

В случае бинарного соединения для того, чтобы зафиксировать нестехиометрический состав, отжиг необходимо проводить в условиях бивариантного равновесия ($S_{AB}V$) при контролируемых температуре и давлении пара одного из компонентов или в условиях моновариантного равновесия ($S_{AB}LV$) при фиксированной температуре [195]. Например, Alq_3 является многокомпонентным соединением, в состав которого входят H, C, O, N и Al. Но на практике чрезвычайно сложно фиксировать одновременно четыре интенсивных термодинамических параметра для контроля бивариантного равновесия

$S_{Alq_3}V$ и гарантированно синтезировать однофазный монокристаллический препарат.

Другой способ решения проблемы заключается в том, чтобы рассматривать Alq_3 как квазибинарное соединение, состоящего из Al в качестве координационного атома и 8-оксихинолина в качестве лиганда. В этом случае отжиг Alq_3 при фиксированной температуре и давлении пара 8-Нq позволяет контролировать термодинамическое состояние однофазного препарата.

5.1 Исследование кристаллических препаратов Mq_3

С целью сокращения длительности процесса был организован рост кристаллов Mq_3 из паровой фазы при контролируемом давлении пара 8-Нq в кварцевых вакуумированных (10^{-3} Па) ампулах в двухзонной печи (Рис. 5.2). Для контроля за скоростью массопереноса при росте кристаллов ампулы заполняли сверхчистым Ag, давление которого поддерживали в интервале 1–10 Торр. Варьируя P_{Ag} , добивались ситуации, когда кристаллы Mq_3 росли на стенках ампулы при фиксированной температуре. Были исследованы структурные и люминесцентные характеристики выращенных кристаллов.

Таблица 5.1– Условия синтеза кристаллического Alq_3 при контролируемом давлении пара 8-оксихинолина.

№ образца	$T_{\text{крист. } Alq_3},$ К ± 5	Время, час	$T_{8\text{-Нq}},$ К ± 1	$p_{8\text{-Нq}},$ Па
1*	483	55	-	1,33
2	480	57	320	19,4
3	483	66	341	72,2
4	479	62	369	330
5	478	47	374	423
6	481	65	387	780
7	480	64	388	816
8	481	63	402	1506
* – конгруэнтная сублимация				

Структурные параметры кристаллов Alq_3 , выращенных при 483 К и различных давлениях 8-Нq и представляющих собой фазу $\beta\text{-}Alq_3$, были опреде-

лены методом PCA (Таблица 5.2). Интенсивности 28659 отражений были измерены с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker APEX2 DUO CCD [$\lambda = 0,71072 \text{ \AA}$ ($\text{MoK}\alpha$), ω -скан, $2\Theta < 56^\circ$], и 11935 независимых отражений [$R_{\text{int}} = 0,0290$] были использованы для уточнения параметров. Численное моделирование было выполнено с использованием SHELXTL PLUS 5.020. Структурные параметры были размещены в кристаллографической базе данных Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC № 1057109) (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

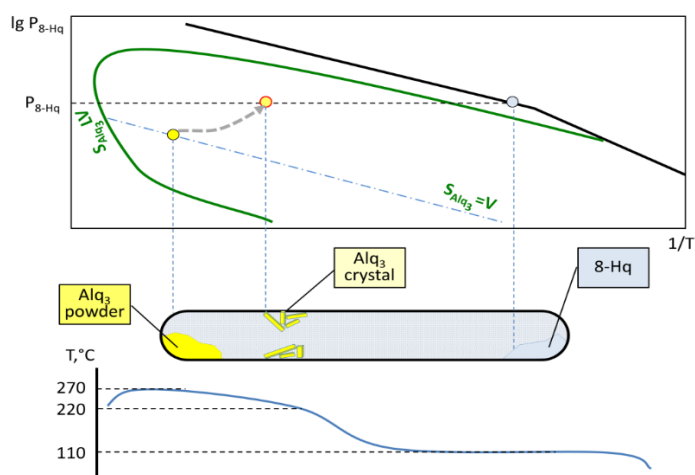


Рис. 5.2. Схема синтеза кристаллов Alq_3 из паровой фазы при контролируемом парциальном давлении пара 8-Нq (внизу) и отображение процесса на $P_{8\text{-Hq}}\text{-}T$ проекции.

Таблица 5.2– Структурные параметры кристаллических препаратов $\beta\text{-Alq}_3$, синтезированных при 483 К и различных давлениях пара 8-оксихинолина.

$p_{8\text{-Hq}}$, Па	1,33	3,59	23,1	44,9	859,6
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a , $\text{\AA}$	8,3890(7)	8,389(2)	8,3904(12)	8,3856(12)	8,3772(11)
b , $\text{\AA}$	10,1855(9)	10,189(3)	10,1867(15)	10,1819(15)	10,1756(14)
c , $\text{\AA}$	13,0426(11)	13,040(3)	13,0305(18)	13,0299(18)	13,0177(18)
α , $^\circ$	108,366(2)	108,387(5)	108,368(3)	108,391(3)	108,388(3)
β , $^\circ$	97,052(2)	97,053(5)	97,106(3)	97,055(3)	97,135(3)
γ , $^\circ$	90,124(2)	90,092(5)	90,052(3)	90,076(3)	90,025(3)
Z	2	2	2	2	2
Объем, $\text{\AA}^3$	1048,31(16)	1048,73(12)	1047,92(18)	1046,75(18)	1043,93(18)
R-фактор, %	6,92	6,9	4,98	5,51	4,83

Сравнение объема элементарной ячейки, как интегрального структурного параметра, (Рис. 5.3) показало закономерное уменьшение при повышении $P_{8\text{-Hq}}$.

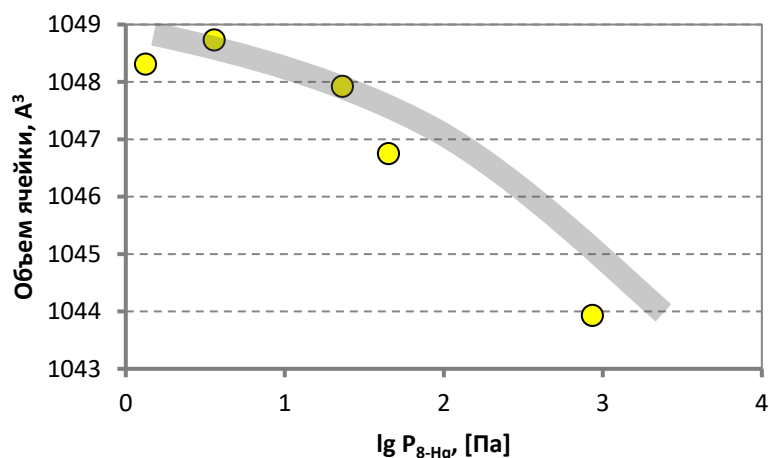


Рис. 5.3. Объем кристаллической ячейки кристаллов $\beta\text{-Alq}_3$, выращенных при $T=480\pm 8$ К при различных парциальных давлениях 8-оксихинолина.

Было высказано предположение, что это уменьшение связано с генерацией точечных дефектов в кристаллической структуре. Под «точечным» дефектом в данном случае следует понимать локальные изменения в периодической структуре расположения либо атомов Al (Рис. 5.4), либо лигандов. По аналогии с неорганическими полупроводниками уменьшение объема элементарной ячейки можно объяснить генерацией вакансий в любой из подрешеток. Поскольку мы наблюдали уменьшение объема с ростом давления 8-Нq, то вероятность генерации вакансий в подрешетке Al выше, чем в подрешетке лиганда.

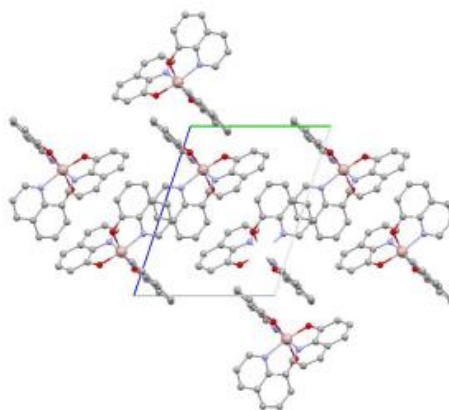


Рис. 5.4. Предполагаемая модель упаковки Alq_3 с дефицитом атомов Al - V_{Al} вакансий.

По условиям термодинамической стабильности фазы, увеличение давления пара 8-Нq при синтезе Mq_3 должно приводить к увеличению концентраций металлических вакансий. При этом происходит сжатие кристаллической решетки, и как следствие, уменьшение объема кристаллической ячейки, что и было зафиксировано экспериментально для Alq_3 и GaQ_3 (Рис. 5.5, Рис. 5.3, Таблица 5.3).

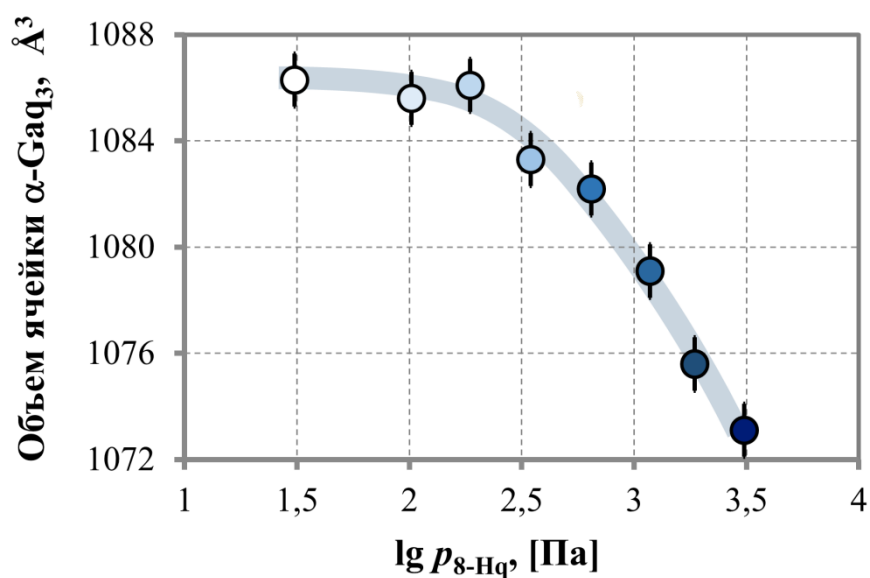


Рис. 5.5. Влияние условий синтеза на объем кристаллических ячеек порошков $\alpha\text{-GaQ}_3$, синтезированных при $540 \pm 1 \text{ К}$ при разном давлении пара 8-оксихинолина.

Таблица 5.3 – Структурные параметры препаратов Gaq₃, синтезированных при различных $p_{8\text{-Hq}}$ при 540 ± 5 К.

Параметр	Парциальное давление 8-Нq, Па							
	28,8	102	186	347	646	1175	1860	3090
Простран- ственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	6,2269(12)	6,2300(11)	6,2320(14)	6,2278(11)	6,2265(13)	6,2258(12)	6,2534(12)	6,2038(10)
b (Å)	12,75386(12)	12,7352(12)	12,7244(14)	12,7236(11)	12,7103(12)	12,6839(11)	12,7217(14)	12,6755(10)
c (Å)	14,70339(14)	14,6981(13)	14,7167(12)	14,6848(14)	14,6862(10)	14,6778(11)	14,5773(9)	14,6496(11)
α (°)	109,980(5)	109,932(4)	110,035(6)	109,911(5)	109,896(4)	109,938(6)	110,651(6)	109,737(4)
β (°)	88,748(12)	89,077(11)	89,123(13)	89,157(10)	89,030(12)	89,057(11)	88,868(13)	89,908(10)
γ (°)	97,99(2)	97,79(3)	97,64(3)	97,82(2)	97,82(3)	97,73(5)	97,45(6)	97,80(5)
Объем ячейки (Å ³)	1086,3(4)	1085,6(3)	1086,1(5)	1083,2(3)	1082,2(4)	1079,1(4)	1075,6(4)	1073,1(3)

В зависимости от условий синтеза габитус кристаллов Alq_3 сильно изменялся с заметным изменением фазового контраста в режиме обратных электронов (Рис. 5.6а). Для кристаллов, выращенных при повышенном давлении 8-Нq, контраст был выше – яркость ниже, что указывает на более низкое среднее Z-число на поверхности кристалла или большую электропроводность поверхности (Рис. 5.6б). Это согласуется с гипотезой о наличии дефектов в виде вакансий в узлах алюминия, которые генерируют свободные носители заряда в кристалле. Таким образом, кристаллы с более высокой концентрацией вакансий будут иметь более высокую проводимость и меньшую яркость СЭМ-изображений.

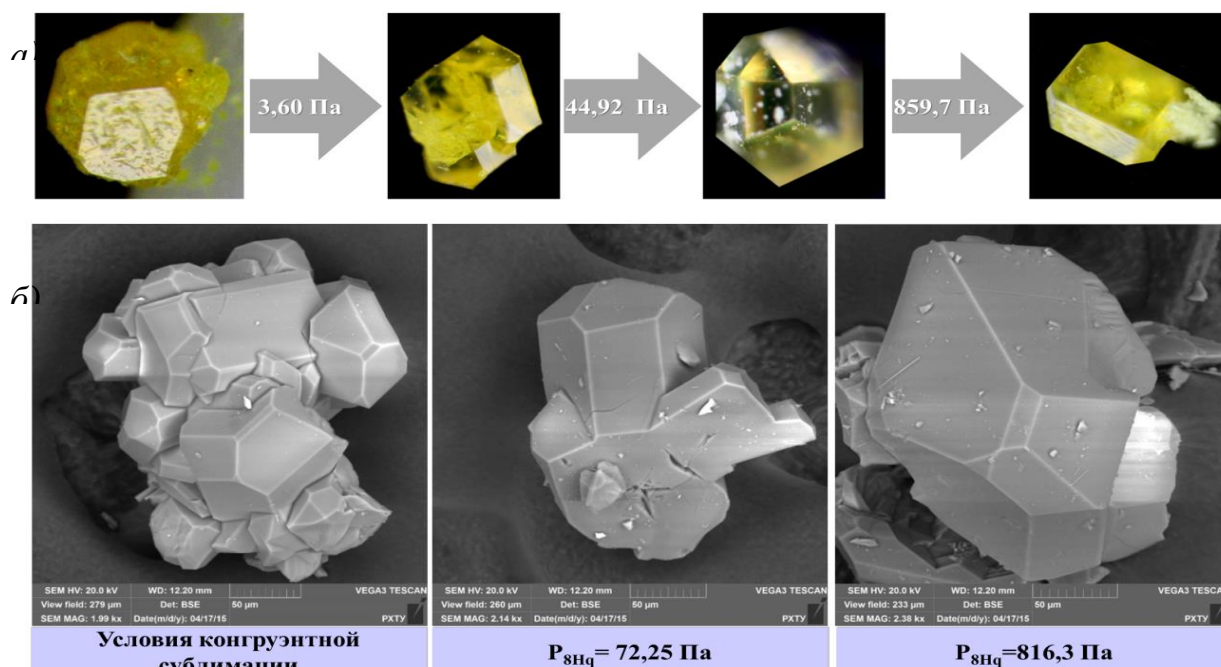


Рис. 5.6. Микрофотографии (а) и изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (б) кристаллов Alq_3 , выращенных при $T = 483 \pm 5 \text{ К}$ и различном давлении пара 8-оксихинолина.

В случае Gaq_3 было установлено, что воспроизводимые данные получались только тогда, когда общая концентрация примесей была меньше 3×10^{-3} мас. %. Это косвенно показало, что максимальная концентрация точечных дефектов в виде вакансий в подрешетке галлия сравнима со значением $(3-5) \times 10^{-3}$ мол. %.

Известно, что дефектная структура кристаллического препарата обуславливает его химическую активность. Обычно кристаллические фазы с более высоким структурным совершенством имеют более низкую химическую активность из-за минимальной энергии Гиббса образования. Однако конкретный вариант процесса зависит от механизма химической реакции.

Экспериментально показано, что скорость растворения в CHCl_3 препарата $\alpha\text{-GaQ}_3$ с меньшим объемом кристаллической ячейки ($T = 540 \text{ K}$, $p_{8\text{-Hq}} = 3 \times 10^3 \text{ Па}$) оказалась на порядок ниже скорости растворения препарата, полученного в условиях конгруэнтной сублимации ($T = 540 \text{ K}$, $p_{8\text{-Hq}} = 5 \times 10^{-3} \text{ Па}$) (Рис. 5.7).

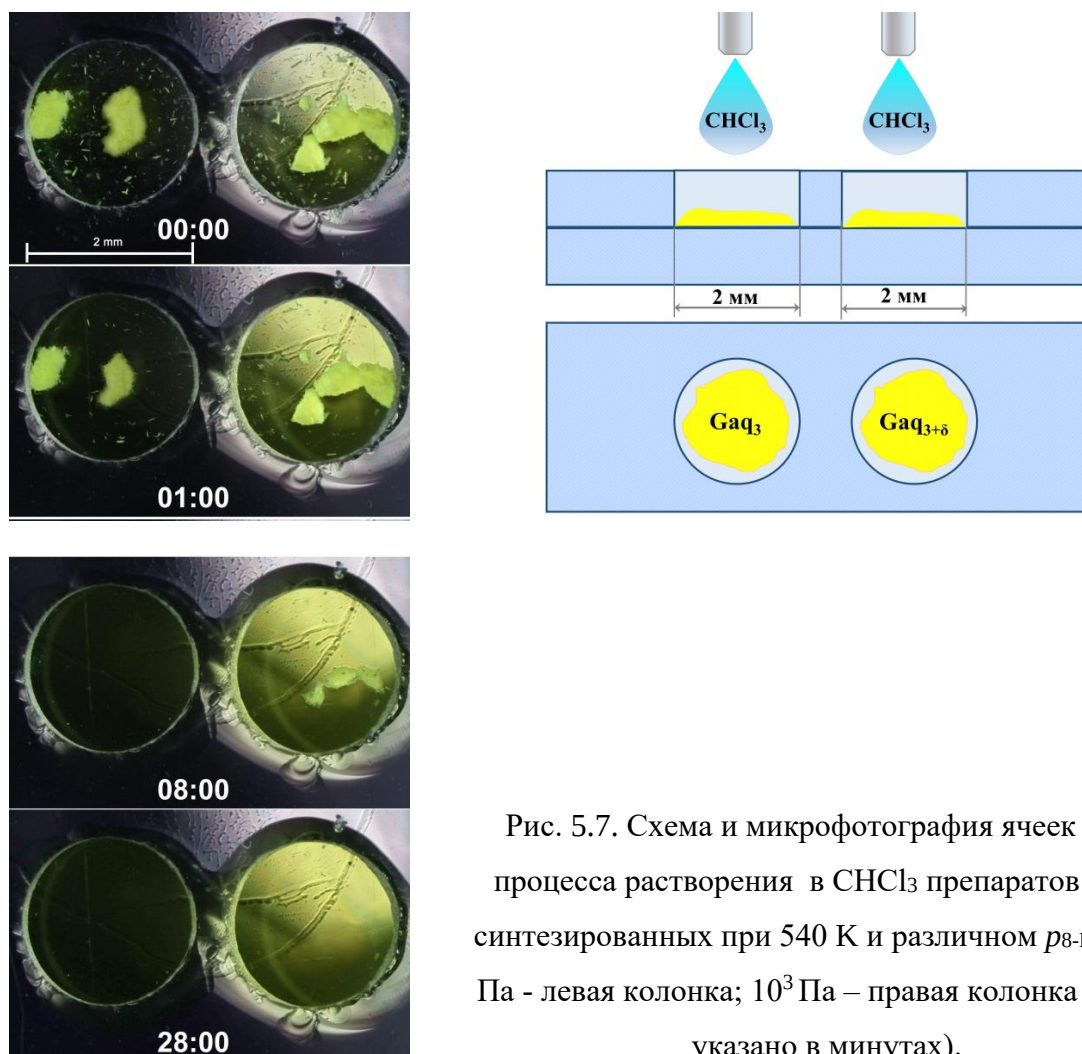


Рис. 5.7. Схема и микрофотография ячеек (96^x) процесса растворения в CHCl_3 препаратов GaQ_3 , синтезированных при 540 K и различном $p_{8\text{-Hq}}$; 10^{-3} Па - левая колонка; 10^3 Па – правая колонка (время указано в минутах).

Предложено следующее объяснение процесса растворения GaQ_3 . Когда кристаллический GaQ_3 с идеальной структурой растворяется в CHCl_3 , наблюдается последовательное отщепление молекул от кристаллической фазы, в

результате чего образуется истинный раствор. Когда растворяется GaI_3 , содержащий вакансии в узлах Ga, силы кристаллического поля препятствуют отщеплению целых молекул GaI_3 и уменьшают скорость растворения. Так, вероятно, получается раствор молекул GaI_3 и молекул $\text{R}_8\text{-Hq}$ (или ионов $\text{R}_8\text{-q}^-$) в среде CHCl_3 .

5.2 Люминесцентные свойства кристаллов Mq_3

Дефицит координационного металла может вызвать некоторые изменения, как люминесцентных, так и электрических свойств кристаллов Mq_3 .

Фотолюминесцентный спектр $\beta\text{-Alq}_3$ хорошо изучен [94, 199]. Мы наблюдали небольшие сдвиги максимума длины волны ФЛ (Рис. 5.8). Но подробный анализ спектров ФЛ полученных кристаллов показали, что существует заметное уширение пика ФЛ при росте $\text{R}_8\text{-Hq}$ (Рис. 5.9), которое может быть связано с дополнительными энергетическими состояниями, генерируемыми вакансиями Al.

Спектр ФЛ очень чувствителен к незначительным изменениям концентраций примесей или других дефектов структуры. В нашем случае небольшие изменения в параметрах пика ФЛ показывают, что уровень концентрации предполагаемых вакансий довольно низкий, и мы не смогли измерить разницу в валовой концентрации Al в выращенных кристаллах Alq_3 . Это обычная ситуация, которая является реальной проблемой для современной аналитической химии, когда отклонение от стехиометрии менее чем 10^{-2} мол.% [200, 210].

Анализ характеристик спектров ФЛ препаратов $\alpha\text{-Alq}_3$ и $\alpha\text{-GaI}_3$, синтезированных при фиксированной температуре и различных $p_{\text{R}_8\text{-Hq}}$, подтвердил наличие гипсохромного сдвига максимума полосы ФЛ (Рис. 5.10, Рис. 5.11), обусловленного ослаблением взаимодействия молекулярных орбиталей при наличии вакансий в узлах металлов.

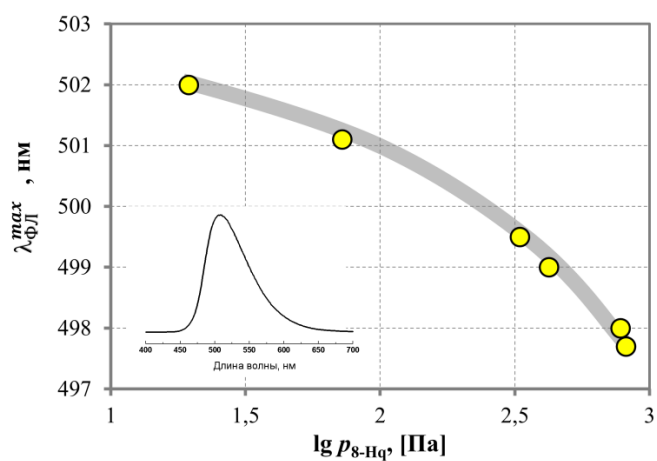


Рис. 5.8. Максимум полосы ФЛ порошковых препаратов α -Alq₃, полученных при $T = 483$ К и различных давлениях пара 8-оксихинолина. На врезке – типичный спектр ФЛ α -Alq₃.

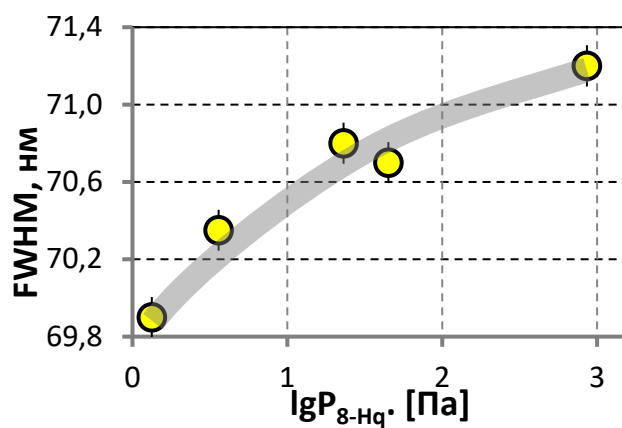


Рис. 5.9. Полуширина на полувысоте максимума пика фотолуминесценции кристаллов Alq₃, выращенных при $T=480\pm 8$ К при различных парциальных давлениях 8-оксихинолина.

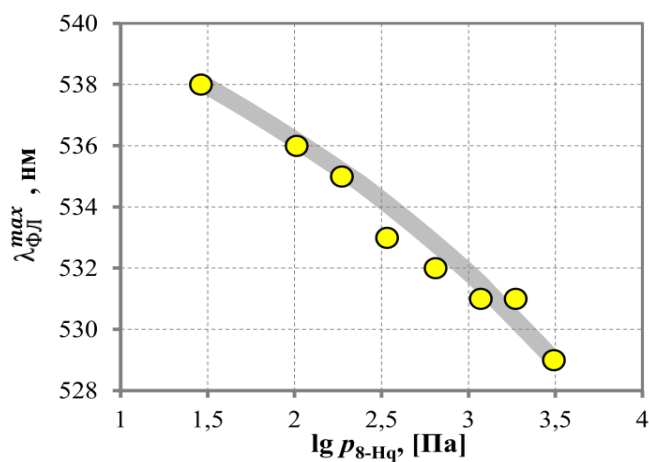


Рис. 5.10. Максимум полосы ФЛ порошковых препаратов α -GaQ₃, полученных при $T = 540$ К и различных давлениях пара 8-оксихинолина.

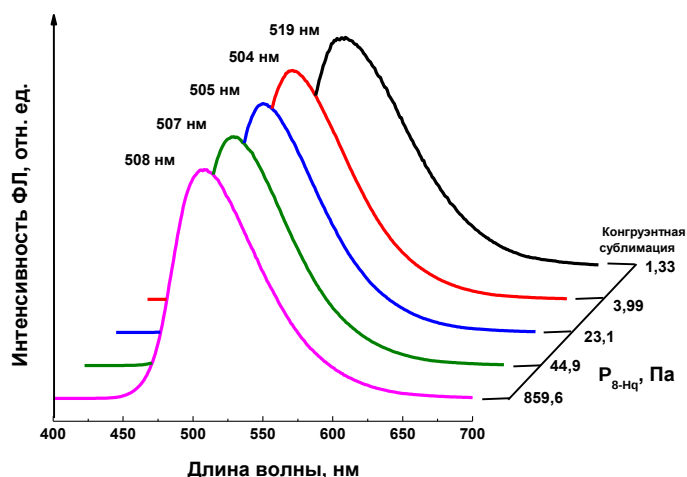


Рис. 5.11. Фотолюминесценция кристаллов Alq₃, выращенных при $T=480\pm 8$ К при различных парциальных давлениях 8-оксихинолина.

Также увеличение давления пара 8-Нq при синтезе препаратов приводило к изменению кинетики затухания фотолюминесценции α -Alq₃ (Рис. 5.12). Все кривые затухания фотолюминесценции были успешно описаны двумя экспонентами, что указывало на наличие двух центров свечения, отличающихся по времени затухания в 3–4 раза. Зависимость времени жизни каждого центра при увеличении давления пара 8-Нq при синтезе оказалась немонотонной. Она имела максимум в интервале давлений 650–900 Па.

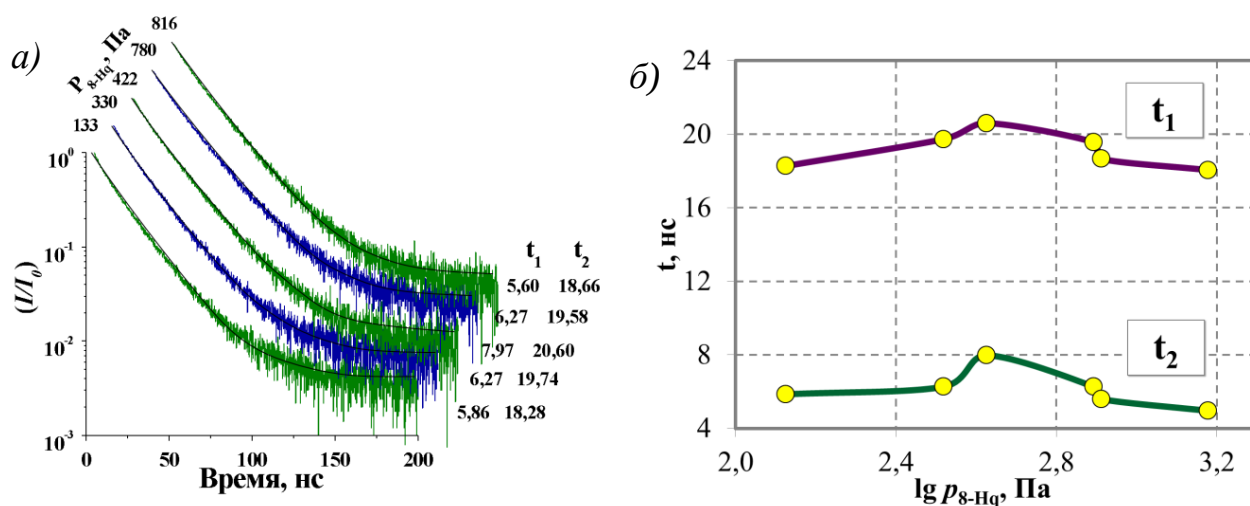


Рис. 5.12. Кинетики затухания ФЛ (а) и зависимость времен жизни различных компонент (б) в препаратах α -Alq₃ от давления пара 8-оксихинолина при синтезе ($T = 483 \pm 5$ К).

Экстремум можно объяснить наличием дефектов двух типов, которые в кристалле образуются по экзотермической и эндотермической реакциям. В

зависимости от давления в пределах одной фиксированной температуры доминирует то один, то другой тип дефектов. Такие схемы были получены при исследовании нестехиометрических фаз A^2B^6 и A^4B^6 [10, 237]. С учетом того, что речь шла о закаленных препаратах, то в процессе закалки концентрация одних дефектов снижалась, а других возрастала.

Проблема деградации ОСИД структур под действием различных внешних факторов – температуры, влажности, УФ-облучения – является актуальной в конкурентной борьбе за рынок дисплейной и осветительной техники.

Анализ деградации кристаллических препаратов $\alpha\text{-Alq}_3$ под действием УФ-облучения проводили, оценивая дрейф максимума полосы фотолуминесценции при непрерывном облучении ксеноновой лампой в течение 5 минут на воздухе (Рис. 5.13). Деградация оценивалась по сдвигу максимума полосы ФЛ в длинноволновую область (5.2).

$$\Delta\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = (\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}})_{t=5 \text{ min}} - (\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}})_{t=0 \text{ min}}. \quad (5.2)$$

Установлено, что образец, синтезированный при повышенном давлении 8-Нq ($p_{8\text{-Нq}} = 814 \text{ Па}$), оказался наиболее стабильным. Таким образом, для промышленного использования препаратов Mq_3 их желательно синтезировать при повышенном давлении пара 8-Нq.

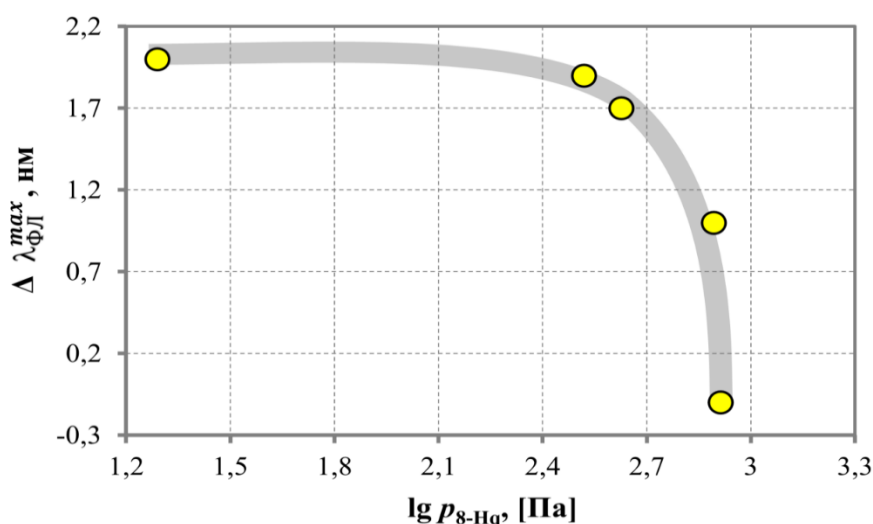


Рис. 5.13. Оценка деградации интенсивности ФЛ препаратов $\alpha\text{-Alq}_3$, синтезированных при различном $p_{8\text{-Нq}}$, под воздействием УФ облучения в соответствии с формулой

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

При исследовании 8-оксихинолята лития (Li_q), электролюминофора синего цвета свечения, установлено, что в интервале температур от комнатной до температуры плавления (650 К) происходит немонотонное изменение в спектрах ФЛ: при повышении температуры значение максимума длины волны ($\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$) сначала смещается в коротковолновую область до 477 нм, затем возрастает до величины 488 нм, далее опять смещается в коротковолновую область до 482 нм и к точке плавления увеличивается до 493 нм (Рис. 5.14).

Анализ спектральных (Рис. 5.15) и структурных характеристик (Таблица 5.4) закаленных от различной температуры препаратов Li_q показал, что высокочистый кристаллический 8-оксихинолят лития в интервале температур 300 – 650 К может существовать в виде как минимум в двух полиморфных модификациях.

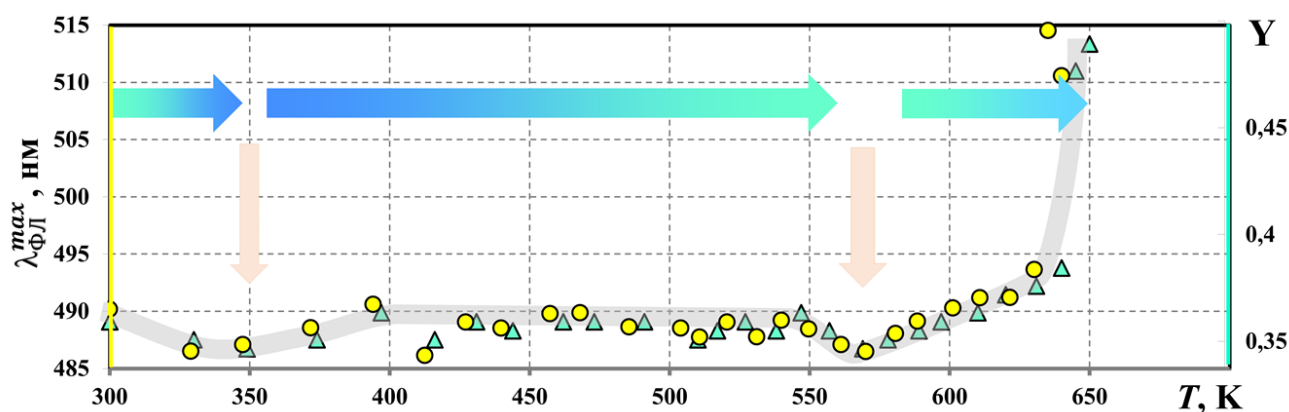


Рис. 5.14. Зависимость максимума длины волны фотолуминесценции $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$ (○) и изменение координаты цветности Y (▲) (по МКО), рассчитанной из спектров ФЛ, от температуры для Li_q^{суб(2)} с предполагаемыми температурами полиморфных переходов.

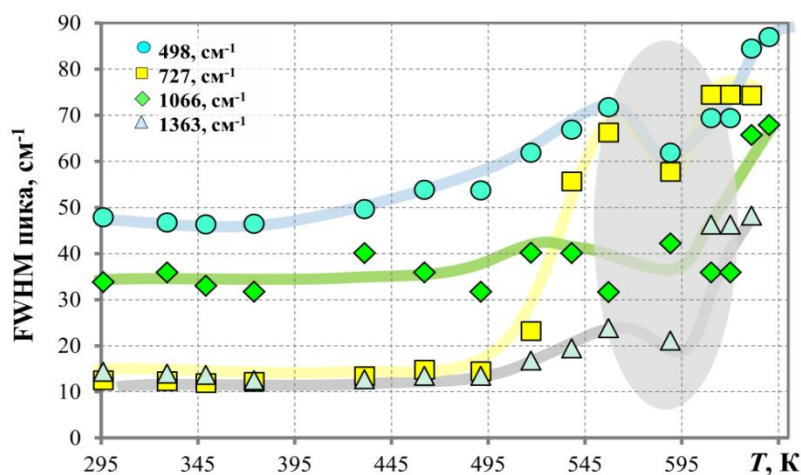


Рис. 5.15. Температурная зависимость полной ширины на полувысоте (FWHM) пиков спектра комбинационного рассеяния света препарата Li_q^{суб(2)}, закаленного от различных температур.

Таблица 5.4 – Люминесцентные и структурные характеристики полиморфных модификаций 8-оксихинолята лития.

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

5.3 OLED-структуры на основе Alq₃, полученного при различных $p_{8\text{-Hq}}$

Многослойные OLED-структуры формировали и тестировали по методикам, описанным в разделе 6.1. В качестве эмиссионного материала использовали препараты трис-(8-оксихинолята) алюминия с разной чистотой, а также препараты α -Alq₃, синтезированные при различных $p_{8\text{-Hq}}$ (Таблица 5.1). Базовая топология OLED-структур выглядела следующим образом: [ITO/MoO₃ (1 нм)/TPD (40 нм)/Alq₃ (40 нм)/LiF (1,2 нм)/Al (100 нм)].

В ходе проведения исследований было установлено, что от химической чистоты МКС больше зависит электролюминесценция (ЭЛ), чем фотолуминесценция (ФЛ) OLED-структур, что вполне логично, так как ЭЛ напрямую связана с концентрацией носителей зарядов – электронов и дырок, которые формируются в результате приложения электрического поля. При этом носители могут формироваться как за счет перехода в возбужденное состояние собственных молекул электролюминофора (Alq₃), так и примесных молекул, которые могут успешно формировать комплексы с 8-оксихинолином в качестве побочных продуктов. Именно по этой причине OLED-структура, полученная на основе более чистого (99,9987 мас. %) препарата Alq₃, демонстрировала энергоэффективность, в три раза превышающую энергоэффективность структуры на основе менее чистого Alq₃ (99,9950 мас. %) (Рис. 5.16).

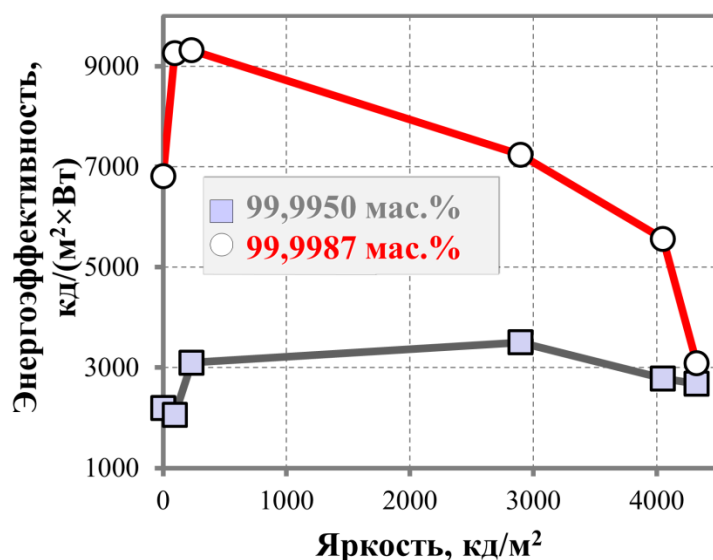


Рис. 5.16. Энергоэффективность OLED-структур при использовании в качестве эмиссионного материала порошкового Alq₃ разной чистоты при 4,5 В.

Анализ характеристик OLED-структур, полученных с использованием порошковых препаратов Alq₃, синтезированных при разных $p_{8\text{-Hq}}$, показал значительные различия в равномерности распределения и в значениях яркости ЭЛ (Рис. 5.17). В общем, характеристики улучшались при использовании Alq₃, синтезированного при более высоком $p_{8\text{-Hq}}$.

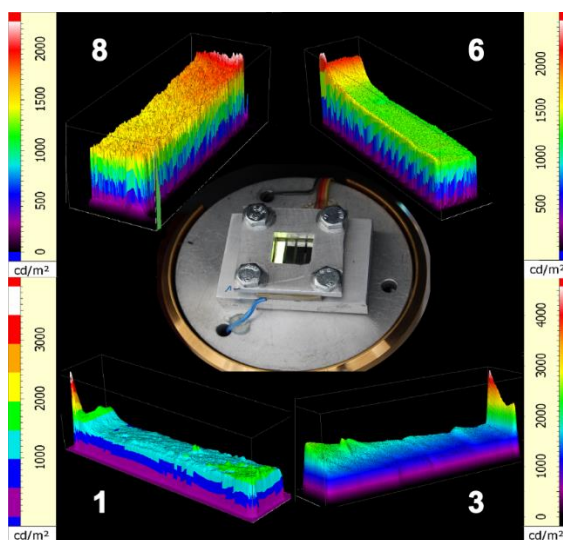


Рис. 5.17. 3D распределение интенсивности электролюминесценции OLED-структур [ITO/MoO₃ (1 nm)/NPB (35 nm)/ Alq₃ (40 nm)/ LiF (1.2 nm)/ Al (100 nm)], изготовленных из препаратов Alq₃, синтезированных при различных парциальных давлениях 8-оксихинолина, при напряжении 4,5 В. Номера структур соответствуют номерам препаратов в таблице 5.1.

5.4 Выводы по разделу 5

В результате проведенных исследований для монолигандных металлокомплексов на примере трис-(8-оксихинолятов) алюминия и галлия установлено, что варьирование условий синтеза – температуры и парциального давления пара лигандообразующего компонента в пределах одной полиморфной модификации приводит к существенному изменению фото- и электролюминесцентных характеристик ОСИД структур. Синтез при повышенном давлении пара лигандообразующего компонента (8-Hq) приводит к повышению стабильности препаратов Mq_3 к УФ-облучению, повышению химической инертности, улучшению энергоэффективности ОСИД структур.

Предложено объяснение полученным экспериментальным фактам в рамках концепции кристаллических фаз сложного химического состава, в которых при температурах выше абсолютного 0 К за счет колебаний атомов в узлах кристаллической решетки термодинамически неизбежно нарушение формального стехиометрического состава. Данное явление для неорганических фаз сложного химического состава известно как явление «нестехиометрии» (отклонение состава от стехиометрического) и широко используется для настройки таких структурно-чувствительных характеристик неорганических полупроводниковых материалов, как электропроводность, фотопроводимость, люминесценция и т.п.

Обязательным условием исследования нестехиометрии является фазовая и химическая чистота препаратов. В случае неорганических полупроводников ситуация разрешается просто, так как возможен простой способ получения однофазных монокристаллов путем высокотемпературного синтеза. Разработанные методики глубокой очистки металлоорганических комплексных соединений до химической чистоты свыше 99,995 мас.% с учетом полученных данных о фазовых p_{8-Hq} - T диаграммах трис-(8-оксихинолятов) алюминия и галлия позволили впервые экспериментально установить закономерности изменения таких структурно-чувствительных характеристик как объем

кристаллической ячейки и спектрально-люминесцентные свойства кристаллических однофазных трис-(8-оксихинолятов) алюминия и галлия в зависимости от термодинамических условий синтеза – температуры и парциального давления пара 8-оксихинолина.

Таким образом на вопросы «Возможно ли существование нестехиометрических кристаллов металлоорганических координационных соединений? Имеет ли смысл контролировать нестехиометрию органических полупроводников?» были получены положительные ответы.

6 ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С СИММЕТРИЧНЫМИ И АСИММЕТРИЧНЫМИ ЛИГАНДАМИ В ОСИД СТРУКТУРАХ ВИДИМОГО И ИК ДИАПАЗОНОВ

6.1 Формирование и анализ характеристик многослойных ОСИД структур

На основе полученных металлокомплексов были изготовлены образцы многослойных ОСИД структур, и выполнен анализ их электролюминесцентных характеристик. Многослойные ОСИД структуры формировали методом вакуумного термического напыления индивидуальных веществ или параллельным напылением двух веществ при формировании легированного эмиссионного слоя. Вакуумное термическое напыление проводили в установке при остаточном давлении не выше 5×10^{-6} торр. Скорость напыления слоёв органических материалов не превышала 0,03 нм/с, скорость напыления неорганических материалов не превышала 0,005 нм/с.

Экспериментально было показано, что качество вакуума играет существенную роль при формировании многослойных ОСИД структур методом вакуумного термического испарения. Было протестировано три типа напылительных систем, в которых вакуум формировался на основе масляной откачной системы (форвакуумный вращательный насос + диффузионный масляный насос), условно безмасляной откачной системы (спиральный насос + турбомолекулярный насос) и безмасляной откачной системы (спиральный насос + криосорбционный насос). При формировании тестовых структур с эмиссионным слоем на основе Alq_3 с химической чистотой 99,9987 мас.% следующей топологии ИТО/ MoO_3 (1 нм)/TPD (40 нм)/ Alq_3 (40 нм)/LiF (1,2 нм)/Al (100 нм) было установлено, что применение условно безмасляной и безмасляной систем позволяют получить схожие результаты по эффективности ЭЛ, в то время как применение масляной откачной системы приводило к заметно худшим характеристикам ОСИД структуры.

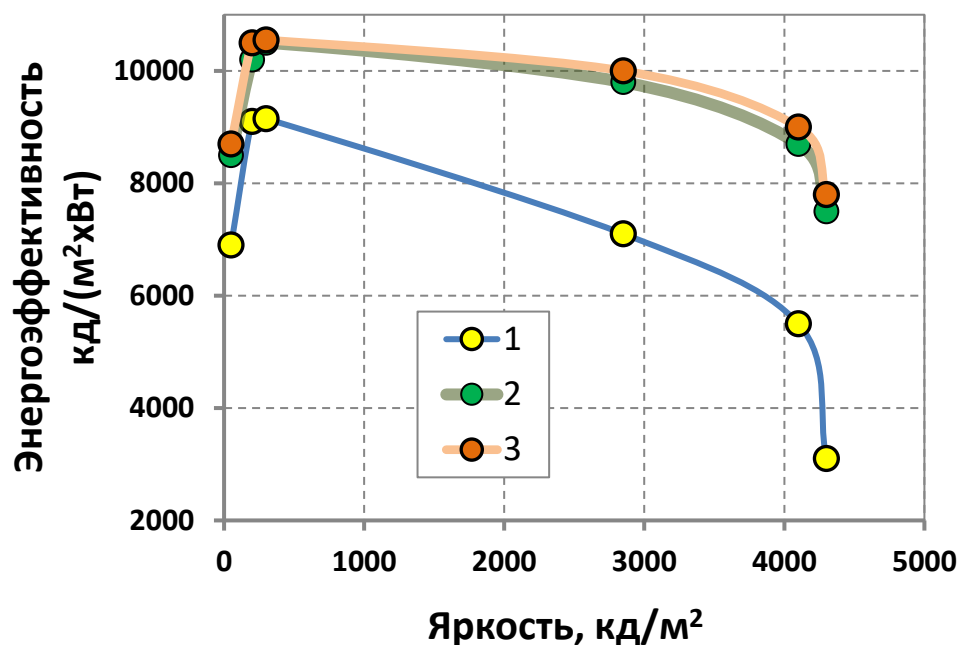


Рис. 6.1. Энергоэффективность ОСИД структур с топологией ITO/MoO₃ (1 нм)/TPD (40 нм)/Alq₃ (40 нм)/LiF (1,2 нм)/Al (100 нм), сформированных при использовании различных откачных систем: 1) масляная; 2) условно безмасляная; 3) безмасляная.

В качестве материалов многослойных структур использовали: ITO – твердый раствор оксида индия – оксида олова, анодный материал, заранее нанесённый на стеклянную подложку с минимальным значением шероховатости поверхности (RMS менее 2 нм); MoO₃ – высокочистый оксид молибдена (примесная чистота не менее 99,999 мас.% с контролируемой нестехиометрией, технология которого разработана в РХТУ им. Д.И. Менделеева на кафедре химии и технологии кристаллов [233]) – использовался в качестве дырочно-блокирующего слоя; NPВ (NPD) - N,N'- ди(1-нафтил) - N,N' – дифенил - (1,1' -бифенил) -4, 4' – диамин, использовался в качестве материала дырочно-транспортного слоя; 4,4'-бис(N-карбозодил)-1,1'-бифенил (CBP) использовался в качестве матричного материала для эмиссионного слоя, Alq₃ – трис(8-оксихинолят) алюминия (примесная чистота не менее 99,998 мас.%) и батокупроин (BCP), использовались в качестве материалов для электронно-транспортного слоя; ИК – ИК-люминофоры, синтезированные в настоящей работе; фторид лития (LiF), использовался в качестве электронно-блокирующего слоя; Al – алюминий, материал катода.

Электрические характеристики ОСИД структур измеряли с помощью вольтметра (GDM-78261) и источника питания (GPD-73303D). Спектральные характеристики анализировали с помощью спектрометра QE65000 (Рис. 6.2). Яркость и координаты цветности ОСИД структур измеряли с помощью фотометра-колориметра LumiCAM 1300. В стенд для исследования многослойных тонкопленочных ОСИД структур был установлен модуль по измерению мощности светового потока на базе измерителя мощности Newport 1830-R. Прибор позволяет получить интегральную мощность излучаемого света исследуемых структур в диапазоне 200-1100 нм, которую пересчитывали во внешний квантовый выход структур методом, разработанным в лаборатории Люминесценции института ФИАН им. П.Н. Лебедева. Модернизированный стенд позволил получить более точную информацию об эффективности исследуемых материалов.

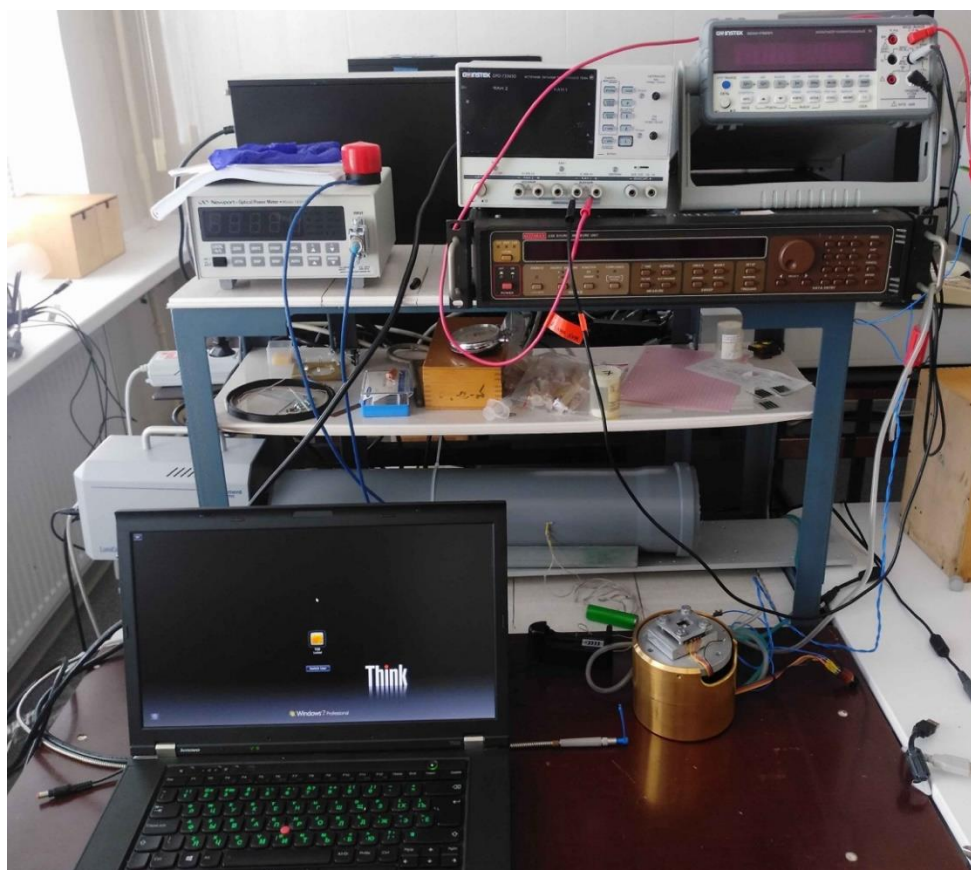


Рис. 6.2. Фотография лабораторного стенда определения характеристик ОСИД структур.

6.2 ОСИД структуры на основе нестехиометрических комплексов металлов с 8-оксихинолином

Повышение химической чистоты препаратов с 99,9905 до 99,9987 мас.% приводило к трехкратному увеличению энергоэффективности при малых яркостях (Рис. 5.16). Следует отметить, что при повышенных яркостях (увеличении пропускаемой мощности) энергоэффективность структур переставала столь существенно зависеть от химической чистоты. Очевидно, что в данном случае значимую роль играла общая энергетическая оптимизация ОСИД структуры.

Используя препараты β -Ga q_3 с различной дефектностью структуры, синтезированные при 478 К и различном давлении пара 8-оксихинолина $p_{8-Hq}=0,01$ Па (ОСИД-1) и $p_{8-Hq}=200$ Па (ОСИД-2), были изготовлены структуры ОСИД со следующей топологией ITO / MoO $_3$ (1 нм) / NPВ (35 нм) / β -Ga q_3 (40 нм) / LiF (1,2 нм) / Al (100 нм).

Яркость ОСИД-2 была на $\sim 20\%$ выше по сравнению с ОСИД-1 (Рис. 6.3). Внешняя квантовая эффективность при $120 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$ оказалась равной 15% для ОСИД-2 по отношению к ОСИД-1 (Рис. 6.3).

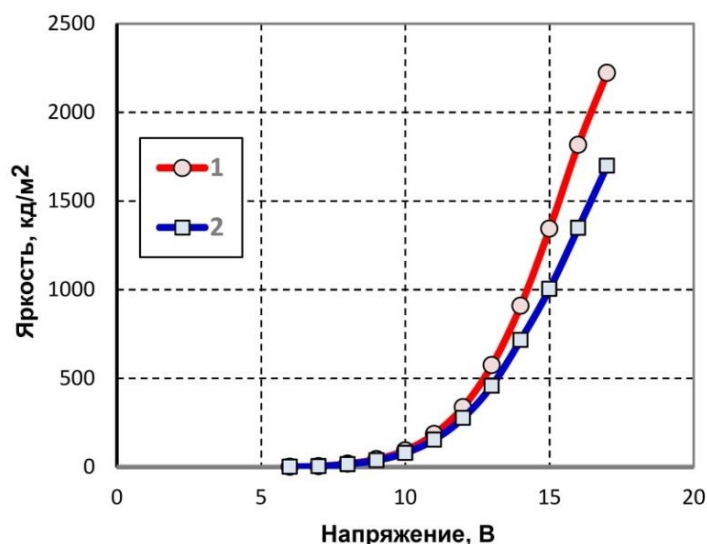


Рис. 6.3. Зависимость яркости от напряжения для ОСИД структур со следующей топологией ITO / MoO $_3$ (1 нм) / NPВ (35 нм) / β -Ga q_3 (40 нм) / LiF (1,2 нм) / Al (100 нм)], в которой β -Ga q_3 синтезировали при $T = 478 \text{ К}$, $p_{8-Hq} = 0,01 \text{ Па}$ (1) и $T = 478 \text{ К}$, $p_{8-Hq} = 200 \text{ Па}$ (2).

Итак, лучшие характеристики были получены для структуры ОСИД с высокой концентрацией дефектов β -GaQ₃, синтезированной при более высоком $p_{8\text{-Hq}}$. Это можно объяснить генерацией дополнительных свободных носителей заряда в кристаллической фазе с вакансиями в металлической подрешетке.

На сегодняшний день Gaq₃ рассматривается как эффективный материал электронно-транспортного слоя. Концентрация и подвижность свободных электронов зависят от дефектов структуры материала, особенно «точечных» на уровне атомов кристаллической решетки. Показано, что комплексы Eu с пиразолзамещенными 1,3-дикетонами, содержащими фторированные алкильные группы, перспективны для создания органических светодиодов красного свечения (см. раздел 6.5). Мы проверили применение Gaq₃, полученного при различных парциальных давлениях 8-Hq, в качестве материала электронно-транспортного слоя (ETL) с красным эмиссионным материалом Eu(NTA)₃(Bath).

Как и ожидалось, применение Gaq₃ вместо Alq₃ в качестве ETL привело к увеличению яркости изготовленных ОСИД структур. Было установлено, что структура OLED с Gaq₃, приготовленная при $p_{8\text{-Hq}} = 1000$ Па, показала на 30% более высокую яркость по сравнению с сублимированным Gaq₃ (Рис. 6.4). Это означает, что контроль дефектной структуры кристаллического Mq₃, обеспечиваемый синтезом в пределах области гомогенности, позволяет получать препараты со свойствами, наиболее подходящими для технологии OLED.

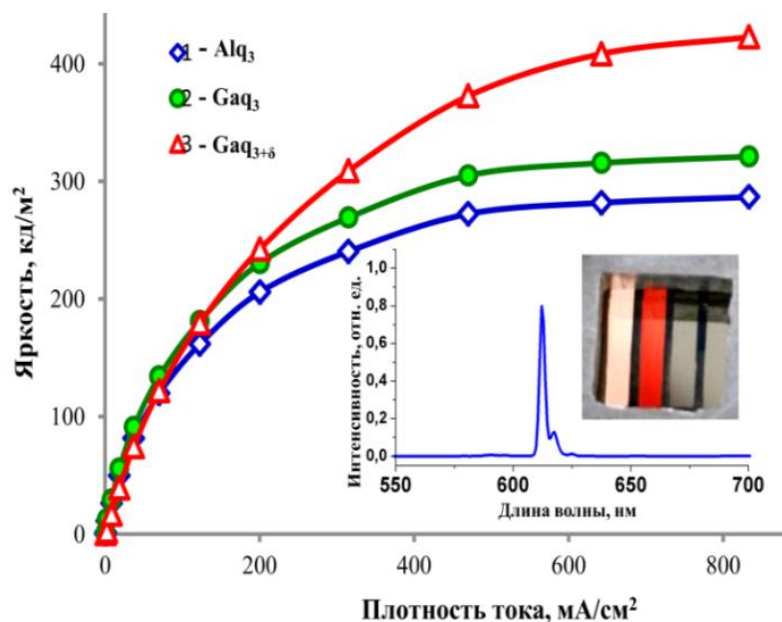


Рис. 6.4. Зависимость яркости ОСИД от плотности тока. ОСИД структура ИТО / MoO_3 (1 нм) / NPВ (35 нм) / СВР: Eu (III) -комплекс (10%) (30 нм) / ВСР (15 нм) / Mq_3 (30 нм) / LiF (1,2 нм) / Al (100 нм). Использовали следующий Mq_3 в качестве материала слоя переноса электронов: сублимированный Alq_3 (1) и Gaq_3 (2) и Gaq_3 , отожженный при $p_{\text{в-нq}} = 10^3$ Па (3). На вставке изображен спектр электролюминесценции и фотография ОСИД структуры

6.3 ОСИД структуры на основе комплексов с платиной

6.3.1 ОСИД структуры с Ptq_2

Впервые для комплекса бис-(8-оксихинолината) платины (II) (Ptq_2), включенного в структуру многослойного ОСИД в качестве легирующего компонента эмиссионного слоя, благодаря высокой химической чистоте удалось получить красно-оранжевую электролюминесценцию (координаты цветности МКО $X = 0,5389$, $Y = 0,3842$) (Ptq_2) (Рис. 6.6). Ранее комплекс Ptq_2 считался неэлектролюминесцентным веществом.

В качестве люминофора использовали Ptq_2 до и после сублимационной очистки. Структуры с неочищенным люминофором не излучали свет. Структуры с люминофором после сублимационной очистки генерировали красный свет (координаты цветности: при $U=7$ В $X=0,5389$; $Y=0,3842$; при $U=9$ В $X=0,5235$; $Y=0,3915$). Спектры электролюминесценции приведены на (Рис. 6.6а).

Для определения оптимальной концентрации была проведена серия светоизлучающих структур с вышеуказанной топологией, но с различными концентрациями люминофора в матричном материале (Таблица 6.1).

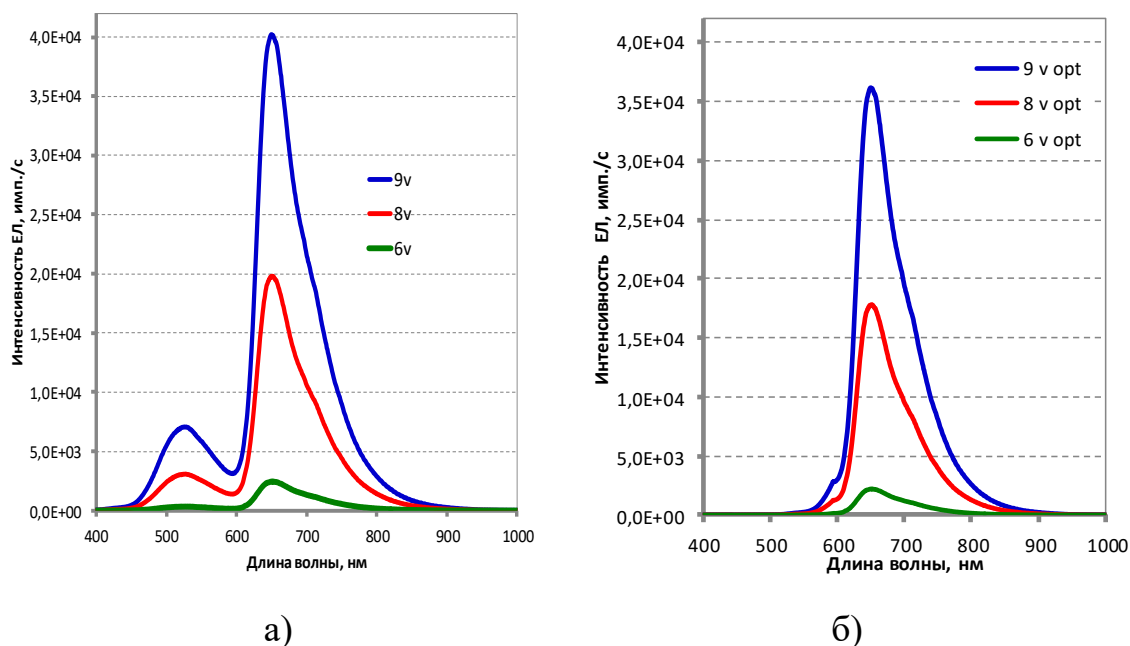


Рис. 6.5. Спектры электролюминесценции структур ИТО/МоО₃ 1нм/NPB 40 нм/ СВР:Ptq₂ (12%) 30нм/ Alq₃ 40нм/LiF 1,2нм/Al 100 нм при различных напряжениях, изготовленных с использованием комплексов Ptq₂ до (а) и после (б) сублимационной очистки

Таблица 6.1 – Характеристики структур ИТО/МоО₃ 1нм/NPB 40 нм/ СВР:Ptq₂ (X%) 30нм/ Alq₃ 40нм/LiF 1,2нм/Al 100 нм с различной концентраций электролюминофора в матрице

1%			3%			5%		
U	I	L	U	I	L	U	I	L
В	мА	кД/м ²	В	мА	кД/м ²	В	мА	кД/м ²
5,000	0,280	0,000	5,000	0,210	0,000	5,000	0,190	0,000
6,000	0,720	0,431	6,000	0,580	0,497	6,000	0,520	0,513
7,000	3,760	1,316	7,000	2,130	1,432	7,000	1,890	2,176
8,000	5,630	6,349	8,000	3,810	6,693	8,000	3,460	7,931
9,000	10,620	12,460	9,000	7,490	13,980	9,000	6,970	16,430
10,000	16,740	31,680	10,000	12,790	34,750	10,000	10,790	38,490
10%			12%			15%		
U	I	L	U	I	L	U	I	L
В	мА	кД/м ²	В	мА	кД/м ²	В	мА	кД/м ²
5,000	0,110	0,000	5,000	0,100	0,000	5,000	0,082	0,000
6,000	0,310	0,843	6,000	0,280	0,855	6,000	0,260	0,753
7,000	0,790	3,022	7,000	0,750	3,035	7,000	0,680	2,840

1%			3%			5%		
U	I	L	U	I	L	U	I	L
8,000	1,620	11,300	8,000	1,500	11,410	8,000	1,430	10,480
9,000	2,800	24,900	9,000	2,640	25,910	9,000	2,490	23,490
10,000	5,200	46,490	10,000	4,480	48,010	10,000	4,160	41,720

Из полученных данных видно, что структуры с концентрацией люминофора 10% и 12% давали более высокие значения яркости свечения. При этом образец с концентрацией 12% потреблял меньше электроэнергии и, следовательно, обладал лучшей энергоэффективностью. Поэтому в дальнейшем решено было использовать это значение концентрации Ptq₂ при проведении исследований.

Характеристики, полученные для светоизлучающей структуры с топологией ITO/MoO₃ 1нм/NPB 40 нм/ CBP:Ptq₂ (12%) 30нм/ Alq₃ 40нм/LiF 1,2нм/Al 100нм, приведены в таблице 6.2.

Координаты цветности: при 7 В составили X = 0,5389; Y = 0,3842; при 9 В X = 0,5235; Y = 0,3915.

Таблица 6.2 – ВАХ и вольт – яркостные характеристики ОСИД структуры ITO/MoO₃ 1нм/NPB 40 нм/ CBP:Ptq₂ (12%) 30нм/ Alq₃ 40нм/LiF 1,2нм/Al 100нм

U	I	L	P	I/S	L/P
В	мА	кд/м ²	мВт	мА/см ²	кд/(м ² ×Вт)
5,0	0,100	0,000	0,500	1,111	0,000
6,0	0,280	0,855	1,680	3,111	508,810
7,0	0,750	3,035	5,250	8,333	578,095
8,0	1,500	11,410	12,000	16,667	950,833
9,0	2,640	25,910	23,760	29,333	1090,488
10,0	4,480	48,010	44,800	49,778	1071,652
11,0	7,700	78,180	84,700	85,556	923,022
12,0	13,730	130,400	164,760	152,556	791,454
13,0	24,970	201,500	324,610	277,444	620,745
14,0	48,060	300,000	672,840	534,000	445,871
15,0	100,000	388,500	1500,000	1111,111	259,000

Как видно из анализа спектров электролюминесценции, в светоизлучающей структуре имеет место дисбаланс носителей заряда (Рис. 6.6а). Вследствие этого наблюдается электролюминесценция электронно-транспортного материала (Alq_3) в области 520 нм. Такая совместная люминесценция, как правило, проявляется из-за меньшей эффективной массы дырок по сравнению с эффективной массой электронов. Чтобы избавиться от этого досадного недоразумения, была изготовлена светодиодная структура с использованием дырочно-блокирующего материала со следующей топологией: ITO/MoO_3 1нм/ NPB 40 нм/ $\text{CBP}:\text{Ptq}_2$ (12%) 30нм/ BCP 10нм/ Alq_3 30нм/ LiF 1,2 нм/ Al 100 нм. Светоизлучающая структура с этой топологией имела незначительные потери в яркости, без изменения в потреблении мощности, однако была полностью исключена люминесценция Alq_3 (Рис. 6.6б). Электрофизические характеристики оптимизированной структуры приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Характеристики ОСИД структуры ITO/MoO_3 1нм/ NPB 40 нм/ $\text{CBP}:\text{Ptq}_2$ (12%) 30нм/ BCP 10нм/ Alq_3 30нм/ LiF 1,2нм/ Al 100 нм.

U	I	L	P	I/S	L/P
В	мА	кд/м ²	мВт	мА/см ²	кд/(м ² ×Вт)
5,0	0,090	0,000	0,450	1,000	0,549
6,0	0,192	0,744	1,152	2,133	645,552
7,0	0,605	2,640	4,235	6,722	623,483
8,0	1,270	9,927	10,160	14,111	977,037
9,0	2,286	22,542	20,574	25,400	1095,640
10,0	3,932	41,769	39,320	43,689	1062,276
11,0	6,820	68,017	75,020	75,778	906,646
12,0	12,237	113,448	146,844	135,967	772,575
13,0	22,343	175,305	290,459	248,256	603,545
14,0	43,114	261,000	603,596	479,044	432,408
15,0	89,850	337,995	1347,750	998,333	250,785

Максимальная яркость ОСИД структуры на основе Ptq_2 составила 388 кд/м² при 15 В. Параметры ОСИД структуры были стабильны при экспозиции в течение 10 ч при 10 В. Топология оптимизированной структуры: ITO/MoO_3 (1 нм) / NPB (35 нм) / Ptq_2 (8%) (30 нм) / BCP (15 нм)/ LiF (1,2 нм) /

Al (100 нм).

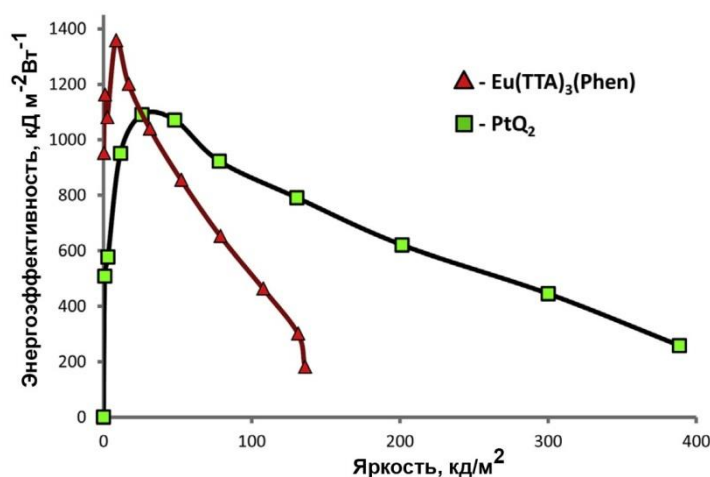


Рис. 6.6. Энергоэффективность яркости ОСИД-устройств на основе Ptq₂ и Eu(ТТА)₃(Phen) (слева) и карта распределения яркости ОСИД структуры на основе Ptq₂ (справа).

6.3.2 ОСИД структуры с Pt(2-Meq)₂

ОСИД структуры, в которых в качестве слоя люминофора использовался Pt(2-Meq)₂, напылённый совместно с СВР в качестве матрицы (C_{Ptq2} варьировали как 2, 5, 7, 8, 10, 12 мас.%) были оптимизированы по толщинам и материалам дырочно-транспортного слоя (TPD, NPB), электронно-транспортного слоя (Alq₃, Gaq₃, Zn(BTZ)₂, ВСР). Наиболее эффективная ОСИД структура имела следующую топологию: ITO/ MoO₃ (1 нм) / NPB (38 нм) / Pt(2-Meq)₂:СВР (10%) (24 нм) / Gaq₃ (32 нм) / LiF (1,2 нм) / Al (100 нм). Полученная структура имела красный цвет свечения. Координаты цветности структуры были близки к вершине треугольника цветности RGB и составили X=0,6014; Y=0,3122 (при 8 В). При этом они сохранялись в довольно большом интервале напряжений (5–12 В). Максимальная яркость данной структуры составила 1680 кД/м², при 18 В. Наибольший внешний квантовый выход составил 14,7% при 8 В с яркостью 420 кД/м² и с плотностью тока 12 мА/см².

6.3.3 ОСИД структуры с Pt(MPP)(DBM)

С учетом полученных данных и известных из литературы энергетических характеристик используемых для изготовления ОСИД материалов была

построена энергетическая диаграмма оптимизированной ОСИД структуры (Рис. 6.7 слева). Нам удалось удачно вписать комплекс Pt(MPP)(DBM) в матрицу CBP, практически с полной передачей энергии от матрицы к комплексу. С использованием PtPyrDBM были изготовлены ОСИД структуры с топологией ITO/MoO₃ 1нм/NPB 40 нм/ CBP: PtPyrDBM (X%) 30нм/BCP 10нм/ Alq₃ 30нм/LiF 1,2нм/Al 100 нм.

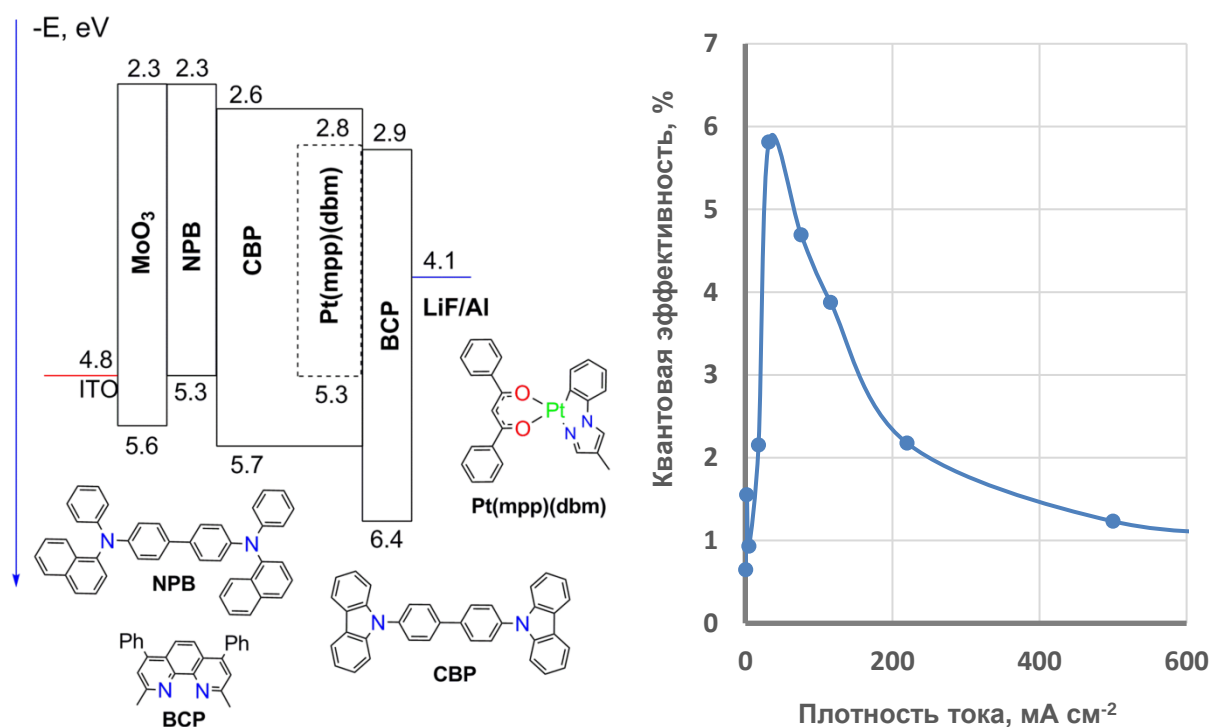


Рис. 6.7. Диаграмма энергетических уровней (слева) и внешняя квантовая эффективность ОСИД структуры, изготовленной на основе комплекса Pt(MPP)(DBM) в качестве материала эмиссионного слоя со следующей топологией ITO/MoO₃ (1 нм) /NPB (35 нм) /CBP:Pt(MPP)(DBM) (9%) (30 нм) /BCP (15 нм)/LiF (1.2 нм) /Al (100 нм)

Как следствие полученная ОСИД структура имела высокую энергоэффективность (Рис. 6.7 справа).

В результате оптимизации было установлено, что наилучшие характеристики данных структур получаются при 8% содержании PtPyrDBM в матрице CBP. Спектр электролюминесценции оптимизированной структуры имел единственный отчетливый максимум при 532 нм, что соответствовало зеленому цвету свечения (Рис. 6.8). Структура имела напряжение зажигания 4,8 В. ЭЛ характеристики структуры приведены в таблице 6.4.

Таблица 6.4 – Характеристики ОСИД структуры ITO/MoO₃ 1нм/NPB 40 нм/ CBP: PtPyrDBM (8%) 30нм/BCP 10нм/ Alq₃ 30нм/LiF 1,2нм/Al 100 нм

U	I	P	L	L/P	I/S
В	мА	кД/м ²	мВт	мА/см ²	кД/(м ² ×Вт)
5,0	0,030	0,150	1,213	8084,533	0,250
6,0	0,230	1,380	9,796	7098,406	1,917
7,0	0,780	5,460	27,678	5069,231	6,500
8,0	2,090	16,720	60,452	3615,550	17,417
9,0	4,890	44,010	111,440	2532,152	40,750
10,0	10,390	103,900	179,620	1728,778	86,583
11,0	20,620	226,820	256,340	1130,147	171,833
12,0	38,400	460,800	323,960	703,038	320,000
13,0	65,590	852,670	357,000	418,685	546,583
14,0	93,180	1304,520	405,280	310,674	776,500
15,0	100,000	1500,000	467,250	311,500	833,333

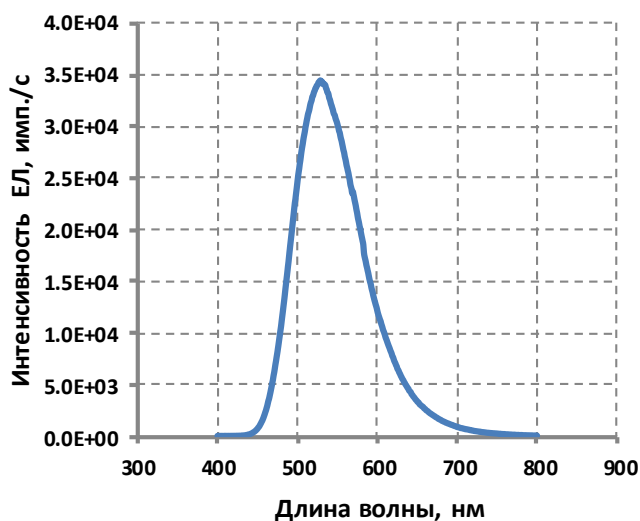


Рис. 6.8. Спектр электролюминесценции структуры ITO/MoO₃ 1нм/NPB 40 нм/ CBP: PtPyrDBM (8%) 30нм/BCP 10нм/ Alq₃ 30нм/LiF 1,2нм/Al 100 нм при напряжении 7 В.

Наиболее интересным свойством оптимизированной ОСИД структуры с эмиссионным слоем на основе Pt(MPP)(DBM) оказались координаты цветности излучения. Для пространства МКО они составили X=0,1419, Y=0,7444,

что очень близко к стандартному идеальному источнику зеленого цвета (546,1 нм). И также следует отметить, что при яркости 4000 кд/м², достигнутой при 9 В, структура отличалась однородным распределением яркости по апертуре изготовленной структуры.

6.4 ОСИД структуры на основе комплексов Os (II)

Хотя синтезированные комплексы Os(II) не обладали заметной фотолюминесценцией, были изготовлены тестовые ОСИД структуры с целью исследования их электролюминесцентных свойств. Поскольку механизмы возбуждения при фото- и электровозбуждении разные, иногда можно наблюдать электролюминесценцию у соединений, обладающих слабой фотолюминесценцией.

Ионные комплексы по своей природе не могут быть нанесены вакуумным напылением, поэтому в данном случае использовался метод нанесения слоев из раствора центрифугированием (spin-coating). Структуры имели стандартную топологию – ITO/PEDOT:PSS/комплекс:ПВС/Ag-Al. Для получения структур на подготовленную подложку (стекло, покрытое слоем ITO, 15–17 Ом/□) наносили раствор PEDOT:PSS (3,0-4,0% in H₂O, high-conductivity grade, Sigma-Aldrich), после чего слой полимеризовали при 100 °С в атмосфере азота 20 минут. Средняя толщина полученного слоя – 50 нм. Затем наносили слой эмиттера, для чего готовили раствор, содержащий 2,5 % по массе комплекса, 0,5 % поливинилового спирта, 5 % 2-пропанола, остальное – бидистиллированная вода. После растворения жидкость фильтровали через мембранный фильтр 0,22 мкм и наносили на предыдущий слой. После высушивания при 20 °С в атмосфере азота получали равномерные пленки средней толщиной 30 нм. Металлический катод (Ag -100 нм, Al-100 нм) наносили в высоком вакууме термическим испарением.

Все три комплекса не проявили измеряемой электролюминесценции вплоть до напряжения пробоя, который наступал при 15–17 В в зависимости

от тестируемой структуры. Таким образом, использование указанных соединений для создания ОСИД-структур не представляется возможным.

6.5 ОСИД структуры на основе комплексов с европием

Анализ ОСИД структур на основе комплексов европия показал, что увеличение размера молекул и их разветвленности приводит к повышению энергоэффективности устройств (Таблица 6.5). Введение фторсодержащих фрагментов в молекулы материала эмиссионного слоя приводит к увеличению интенсивности электролюминесценции и улучшению сублимационных свойств, который проявляются в более однородном распределении яркости по объему структуры (Рис. 6.11).

С целью сравнения электролюминесцентных характеристик OLED-устройств с различными допантами в качестве стандартной легирующей добавки использовали $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{Phen})$, которая хорошо изучена [234]. Вольт-амперная зависимость (Рис. 6.9) показала, что почти все устройства на основе комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ продемонстрировали более эффективную ВАХ по сравнению с ОСИД с комплексом $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{Phen})$. Следует отметить, что увеличение молярной массы комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ приводит к уменьшению интенсивности ВАХ.

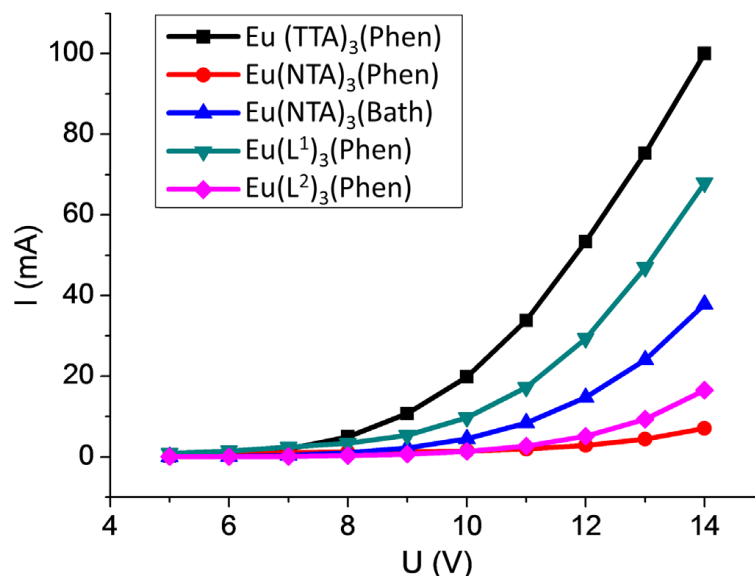


Рис. 6.9. Вольт-амперные характеристики структуры (I) ИТО/МоО₃ (1 нм)/NPВ(35 нм)/СВР:Eu(III)-комплекс(10%)(30 нм)/BCP(15 нм)/Alq₃ (30 нм)/LiF(1,2 нм)/Al(100 нм).

Спектры электролюминесценции всех структур показали характерный резкий красный пик эмиссии Eu^{3+} при 612 нм ($^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$). Также наблюдался очень слабый переход $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ Eu^{3+} при 536 нм (Рис. 6.10). Слабую полосу с максимумом около 515 нм при напряжении 10 и 12 В можно отнести к эмиссиям Alq_3 или CBP. Но вклад зеленого света во весь спектр электролюминесценции был незначительным, и анализ цветовых координат (Таблица 6.5) показал, что все OLED структуры излучали чистый красный цвет.

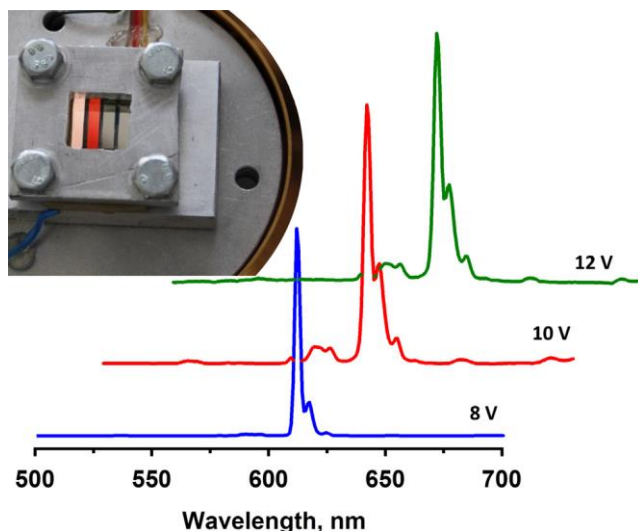


Рис. 6.10. Спектры электролюминесценции OLED-устройства на основе Eu^{3+} с топологией: ITO/ MoO_3 (1 нм)/NPB (35 нм)/CBP: $\text{Eu}(\text{L}^1)_3(\text{Phen})$ (10%) (30 нм)/BCP (15 нм)/ Alq_3 (30 нм)/ LiF (1,2 нм))/Al(100 нм) при различных напряжениях смещения и фотографии устройства при 8 В и 12 В (вставка).

Трехмерная карта интенсивности ЭЛ устройств (Рис. 6.11) характеризует возможность определенного $\text{Eu}(\text{III})$ -комплекса формировать однородную структуру OLED. Установлено, что OLED-устройство на основе $\text{Eu}(\text{L}^1)_3(\text{Phen})$ продемонстрировало столь же гладкую структуру, как и OLED на основе $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{Phen})$. Это результат процесса вакуумного термического напыления, при котором комплексы $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Bath})$ и $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$ частично разлагались в процессе сублимации.

Чтобы оценить эффективность OLED-структур, была проанализирована зависимость энергопотребления от яркости (Рис. 6.11). OLED-структура на базе $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$ продемонстрировала максимальную эффективность по

яркости, но недостаточно хорошие сублимационные характеристики комплекса $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$ сделали его мало перспективным с точки зрения энергоэффективности излучающего материала (Рис. 6.12).

Яркость и эффективность яркости $\text{Eu}(\text{L}^1)_3(\text{Phen})$ и OLED-структуры на базе $\text{Eu}(\text{L}^2)_3(\text{Phen})$ были близки к стандарту EU для $(\text{TTA})_3(\text{Phen})$ -структуры OLED с низким уровнем яркости, но их цветовые координаты (Таблица 6.5) были намного лучше.

Таблица 6.5 – Электролюминесцентные характеристики ОСИД структур с эмиссионными материалами на основе асимметричных комплексов европия.

Eu(III)-комплекс	Координаты цветности		Энергоэффективность (при 50 кД м^{-2})
	X	Y	
$\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Phen})$	0,6139	0,3539	721
$\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$	0,6239	0,3005	2490
$\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Bath})$	0,6679	0,3250	194
$\text{Eu}(\text{L}^1)_3(\text{Phen})$	0,6146	0,3103	994
$\text{Eu}(\text{L}^2)_3(\text{Phen})$	0,6135	0,3166	851

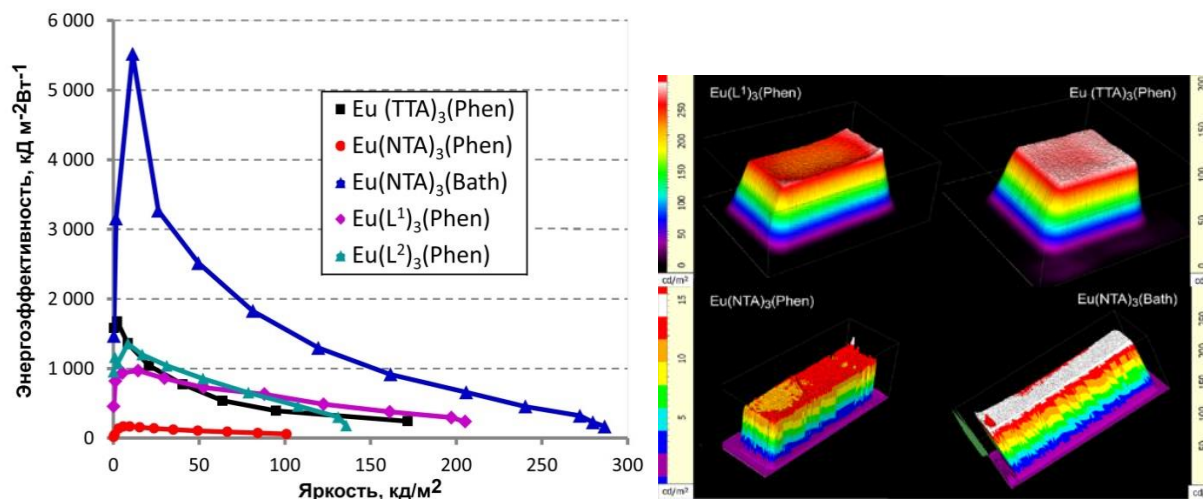


Рис. 6.11. Энергоэффективность (слева) и 3-D карты интенсивности электролюминесценции при 14 В (справа) ОСИД устройств на базе Eu(III) комплексов.

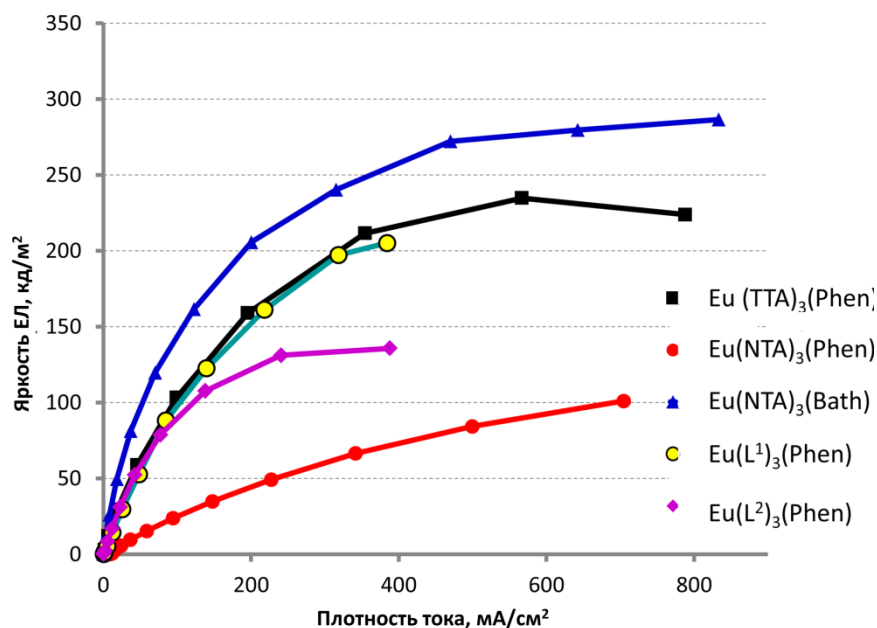


Рис. 6.12. Зависимость яркости структуры OLED-устройств на основе Eu(III) от плотности тока.

6.6 ОСИД структуры ИК диапазона

На основе синтезированных люминофоров ближнего ИК диапазона методом вакуумного термического испарения были изготовлены три серии органических светоизлучающих диодных структур. Топология полученных ОСИД структур была следующей: ITO/ MoO_3 (1 нм) / NPВ (30 нм) / ИК (20 нм) / Alq_3 (25 нм) / LiF (1,2 нм)/ Al (120 нм).

Изготовлены образцы ОСИД структур с эмиссионным слоем трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато) (1,10-фенантролин) празеодима (III) $[\text{Pr}(\text{L})_3(\text{phen})]$ с различной концентрацией $[\text{Pr}(\text{L})_3(\text{phen})]$. Напряжение включения полученных ОСИД структур составило 6 В. ОСИД структуры обладали заметной глазу электролюминесценцией (ЭЛ) в видимой области спектра (с яркостью от ~ 5 до $\sim 13 \text{ кд}/\text{м}^2$), при этом структуры также демонстрировали ЭЛ в ИК области с максимумом при 1060 нм. Максимальная зафиксированная мощность излучения при напряжении 20 В на длине волны 600 нм составила $3,50 \text{ мВт}/\text{см}^2$. При длине волны 1060 нм излучение было менее интенсивным, мощность составила $1,96 \text{ мВт}/\text{см}^2$.

Изготовлены образцы ОСИД структур с эмиссионным слоем трис-(4,4,4-

трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато) (1,10-фенантролин) гольмия (III) $[\text{Ho}(\text{L})_3(\text{phen})]$ с различной концентрацией $[\text{Ho}(\text{L})_3(\text{phen})]$. Напряжение включения полученных ОСИД структур составило 7 В. Спектры ЭЛ ОСИД структур на основе комплекса $\text{Ho}(\text{L})_3(\text{phen})$, как и спектры ФЛ порошкового препарата, имели максимум в районе 660 нм, за исключением области на спектре ЭЛ вблизи 530 нм. Подобное плечо и данный максимум длины волны характерны для небольшой эмиссии материала электронно-транспортного слоя Alq_3 . ОСИД структуры на основе $[\text{Ho}(\text{L})_3(\text{phen})]$ отличались лучшим распределением интенсивности излучения по сравнению с образцами на основе $[\text{Pr}(\text{L})_3(\text{phen})]$. Оптическая мощность излучения ЭЛ на длине волны 660 нм и напряжении 20 В составила 3,14 мкВт/см².

Изготовлены образцы ОСИД структур с эмиссионным слоем трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато) (1,10-фенантролин) эрбия (III) $[\text{Er}(\text{L})_3(\text{phen})]$ с различной концентрацией $[\text{Er}(\text{L})_3(\text{phen})]$. Напряжение включения ОСИД структур составило 5,5 В и было ниже по сравнению с другими комплексами лантанидов. Максимальная зафиксированная мощность излучения при напряжении 20 В для ОСИД структур на основе $\text{Er}(\text{L})_3(\text{phen})$ составила 0,89 мкВт/см² при длине волны 1550 нм.

6.6.1.1 Оптимизация топологии многослойных OLED структур и анализ их электролюминесцентных характеристик

Методом вакуумного термического испарения были изготовлены многослойные ОСИД структуры, в которых в качестве люминесцирующих агентов использовались синтезированные высокоочищенные БИК-МКС, демонстрирующие ФЛ в ИК области спектра (Рис. 6.13).

ОСИД структуры напыляли на стеклянные подложки с прозрачным проводящим слоем ИТО. В качестве катода использовали серебро с последующим напылением слоя алюминия. Дырочный транспортный слой изготавливался из коммерческого препарата NPВ. Оптимизация электронного транспортного слоя, который для комплексов Ir исполнял роль матричного слоя, привела к

использованию коммерческого препарата Веbq2 (бис(10-гидроксibenзо-хинолинато)бериллий).

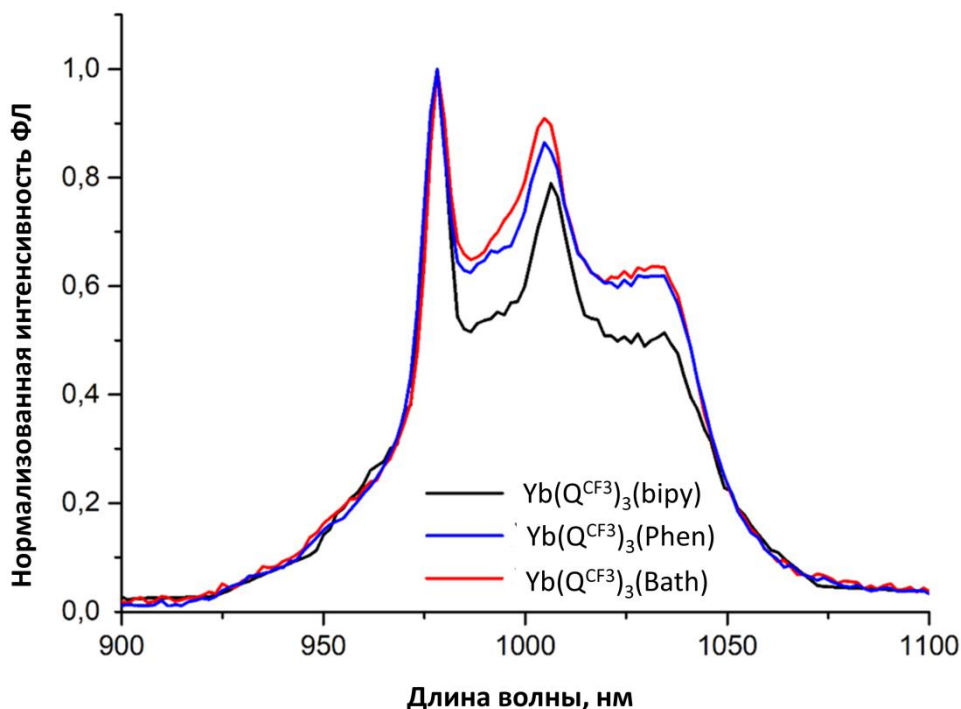


Рис. 6.13. Нормированные спектры ФЛ ОСИД на основе 1-3 комплексов.

$[\text{Yb}(\text{Q}^{\text{CF}_3})_3(\text{bipy})]$ $[\text{Yb}(\text{Q}^{\text{CF}_3})_3(\text{Phen})]$ $[\text{Yb}(\text{Q}^{\text{CF}_3})_3(\text{Bath})]$.

6.6.1.2 Изготовление и исследования БИК-ОСИД структур на основе комплексов Yb^{3+}

Многослойные БИК-ОСИД-устройства были изготовлены методом послойного вакуумного термоосаждения ($<10^{-6}$ Торр) на стеклянные подложки ($20 \times 30 \times 1,1$ мм, $\text{RMS} = 2,3$ нм, LT-G001 ITO Glass 15 Ом, Lumtec Corp.) с проводящим слоем ИТО в качестве анода. В качестве материала, блокирующего дырки [160], использовали особо чистый MoO_3 (99,9995 мас.%, свободный от примеси W) [233]. NPВ (N,N'-ди(1-нафтил)-N,N'-дифенил-(1,1'-бифенил)-4,4'-диамин) был использован в качестве одного из наиболее эффективных материалов дырочного транспортного слоя, обеспечивающего необходимую подвижность дырок [160, 161]. Веbq2 (бис(10-гидроксibenзо-хинолинато)бериллий) использовался в качестве матрицы-хозяина и в качестве материала для переноса электронов для фосфоресцирующих легирующих добавок. В качестве катодного материала использовался алюминий.

Спектральные измерения проводились на спектрофотометре Ocean Optics NIRQuest-512 в диапазоне длин волн 900–1700 нм со временем интегрирования 1000 мс. В качестве измерителя оптической мощности использовали измеритель оптической мощности модели 1830-R с кремниевым детектором 818-IG с рабочим диапазоном длин волн от 800 до 1650 нм (Newport Corporation, США). Вольт-амперные характеристики измерялись с помощью универсального цифрового вольтметра GDM-78261 (Good Will Instrument Co., Тайвань).

Топология изготовленных БИК-ОСИД была следующей: ITO/MoO₃ (1 нм)/NPB (40 нм)/ Beq2:X (20 нм)/ Beq2 (40 нм)/ LiF (1,2 нм)/Al, где X –: [Yb(Q^{CF3})₃(bipy)] [Yb(Q^{CF3})₃(Phen)] [Yb(Q^{CF3})₃(Bath)]

Yb(Q^{CF3})₃(bipy)] для БИК-ОСИД -1 структуры,

Yb(Q^{CF3})₃(Phen)] для БИК-ОСИД -2 структуры,

Yb(Q^{CF3})₃(Bath)] для БИК-ОСИД -3 структуры.

Все полученные устройства показали электролюминесценцию в ближнем инфракрасном диапазоне (Рис. 6.14). Максимум спектров люминесценции был специфичен для соединений иттербия и соответствовал следующим значениям:

978 нм, 1006 нм и 1034 нм для БИК-ОСИД -1 структуры;

978 нм, 1005 нм и 1034 нм для БИК-ОСИД -2 структуры;

978 нм, 1005 нм и 1031 нм для БИК-ОСИД -3 структуры.

Полученные спектры ЭЛ практически не отличались друг от друга. Однако различия более заметны при сравнении спектров ФЛ со спектрами ЭЛ соответствующих комплексов и структур ОСИД на их основе (Рис. 6.14). Для всех OLED-структур наблюдали сильное снижение интенсивности электролюминесценции при субкомпонентном переходе ${}^2F_{5/2}^{(0)} \rightarrow {}^2F_{7/2}^{(2)}$ по сравнению с ФЛ кристаллических комплексов. Это можно объяснить различной упаковкой кристаллических структур и комплексов материалов в тонкопленочные структуры OLED, а также действием электрического поля.

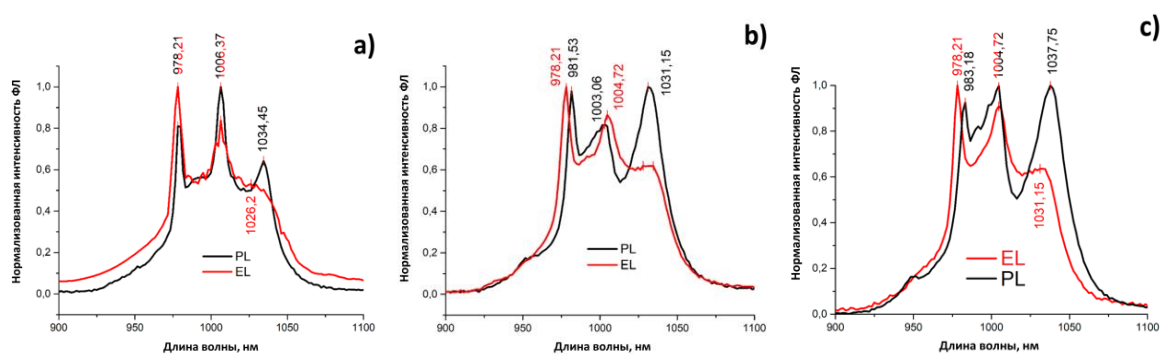


Рис. 6.14. Сравнение спектров ФЛ и ЭЛ кристаллических комплексов $[\text{Yb}(\text{Q}^{\text{CF}_3})_3(\text{bipy})]$ (а), $[\text{Yb}(\text{Q}^{\text{CF}_3})_3(\text{Phen})]$ (б), $[\text{Yb}(\text{Q}^{\text{CF}_3})_3(\text{Bath})]$ (в) и ОСИД-структур на их основе.

Использование известного люминофора Vebq2 в качестве матричного материала и материала слоя переноса электронов, как и ожидалось, привело к электролюминесценции в видимой области спектра. Несмотря на это, яркость ЭЛ была незначительной (около $2\text{--}4 \text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$), но это позволило нам с помощью фотометра-колориметра LumiCam получить 3D-визуализацию распределения интенсивности яркости (Рис. 6.15). Как видно из изображения, структуры OLED оказались однородными.

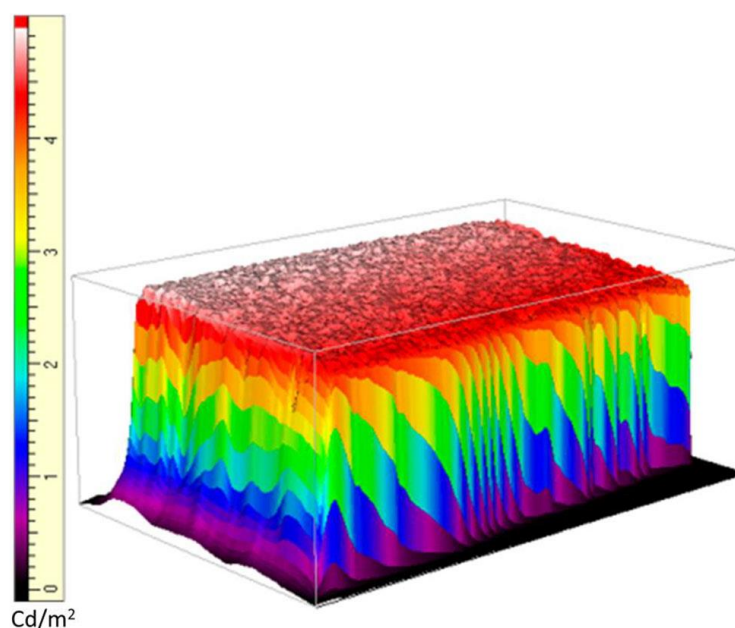


Рис. 6.15. 3D распределение интенсивности электролюминесценции БИК-ОСИД структуры на основе $[\text{Yb}(\text{Q}^{\text{CF}_3})_3(\text{bipy})]$ в видимой области спектра.

Во всех изготовленных устройствах на основе исследованных соединений наблюдался характерный нелинейный ход ВА-кривых (Рис. 6.16). Напряжение включения БИК-ОСИД составляло $\sim 5,5 \text{ В}$.

Для получения наиболее достоверных значений оптической мощности в измерительный эталон был добавлен светофильтр ИКС-1 ($\lambda_{\text{cutoff}} = 750$ нм), который устанавливался непосредственно на БИК-ОСИД-структуру. Полученные характеристики БИК-ОСИД, включая оптическую мощность, представлены в таблице 6.6.

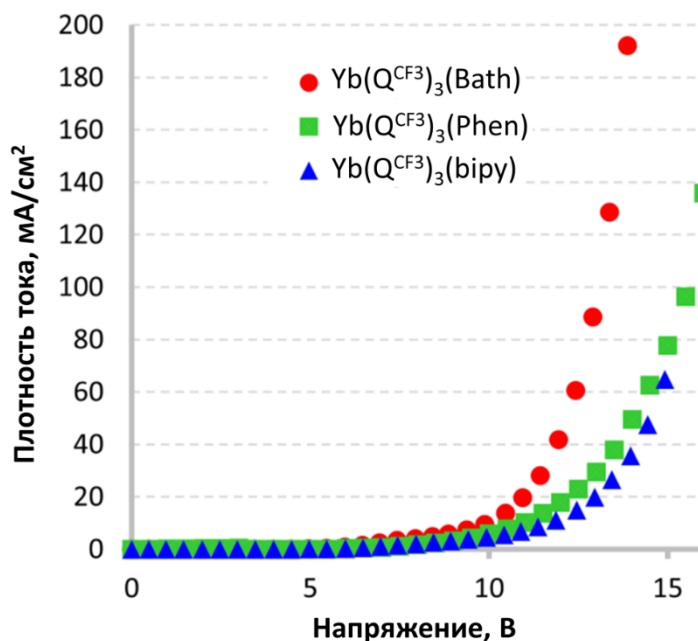


Рис. 6.16. Зависимость плотности тока от напряжения для изготовленных $[\text{Yb}(\text{Q}^{\text{CF}_3})_3(\text{bipy})]$ $[\text{Yb}(\text{Q}^{\text{CF}_3})_3(\text{Phen})]$ $[\text{Yb}(\text{Q}^{\text{CF}_3})_3(\text{Bath})]$ БИК-ОСИД структур.

Таблица 6.6 – Характеристики изготовленных БИК-ОСИД структур/

OLED структура	БИК-ОСИД-1	БИК-ОСИД-2	БИК-ОСИД-3
Эмиссионный материал	$[\text{Yb}(\text{Q}^{\text{CF}_3})_3(\text{bipy})]$	$[\text{Yb}(\text{Q}^{\text{CF}_3})_3(\text{Phen})]$	$[\text{Yb}(\text{Q}^{\text{CF}_3})_3(\text{Bath})]$
Напряжения включения, В	5,5	5,5	5
Максимальное напряжение, В	15	16	14
Максимальная плотность мощности при 14 В (при длине волны, нм), $\text{мкВ} \times \text{см}^{-2}$	1,83 (978)	2,04 (978)	2,17 (978)
	1,63 (1005)	1,84 (1005)	1,92 (1005)

Анализ плотности мощности БИК-ОСИД структур на основе различных излучающих Yb-содержащих материалов (Рис. 6.17) показал, что разница в плотности мощности на длинах волн 978 и 1005 нм составляет не более 20%. Максимальная плотность мощности была измерена для OLED на основе

$\text{Yb}(\text{Q}^{\text{CF}_3})_3(\text{Bath})$. Это обусловлено лучшими свойствами переноса заряда баттофенантролина по сравнению с 2,2-бипиридином и фенантролином [167].

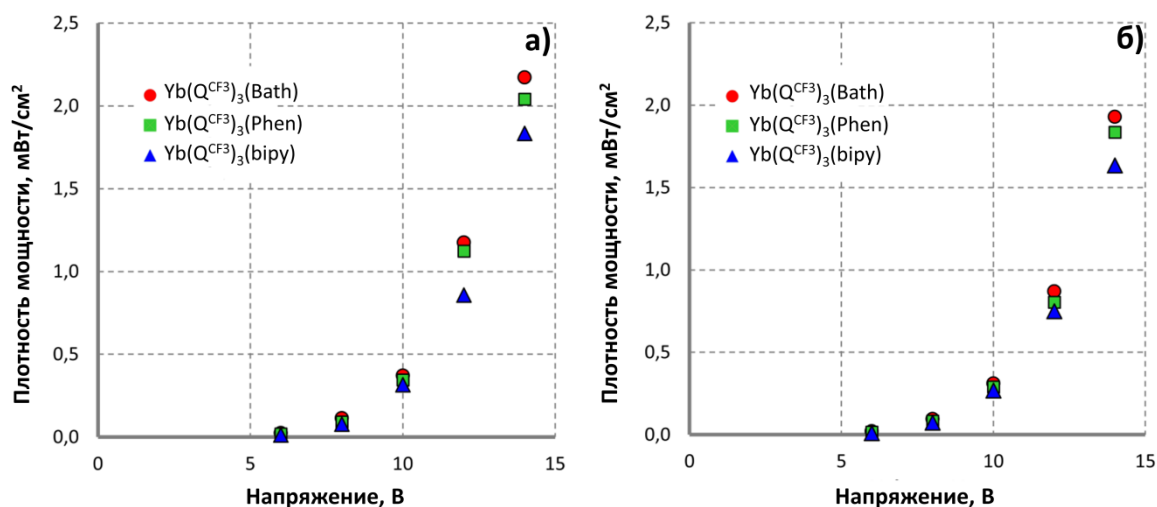


Рис. 6.17. Плотность мощности БИК-ОСИД структур при различных напряжениях: при длине волны излучения 978 нм (а) и 1005 нм (б).

Невозможно установить прямую корреляцию между содержанием Yb в активном слое OLED и его плотностью мощности, поскольку передача энергии иону Yb не является прямой. Эффективность OLED зависит от суперпозиции различных факторов, в том числе от эффективности образования экситонов (возможны триплетные и синглетные экситоны), положения зоны рекомбинации в структуре OLED, эффективности передачи энергии между триплетным уровнем лигандов и ионом Yb, различных безызлучательных процессов и многих других факторов. Вот почему трудно предсказать, какой комплекс будет лучшим эмиттером в OLED, до тщательной экспериментальной оценки реальных структур [170].

6.7 Выводы по разделу 6

Эмиссионные материалы на основе координационных соединений металлов с органическими лигандами для ОСИД структур нашли широкое применение в технологии ОСИД. Номенклатура соединений постоянно расширяется, но общих закономерностей по созданию более эффективных эмиссионных материалов для видимого и ближнего ИК диапазонов в литературе не

описано. Также в открытой печати отсутствует информация технологического характера о способах и количественной оценке химической чистоты металлоорганических электролюминесцентных материалов.

По результатам проведенных исследований установлено, что материалы начинают демонстрировать электролюминесценцию при химической чистоте не менее 99,993 мас.%. Однако для получения стабильных характеристик ОСИД структур требуется химическая чистота не менее 99,995 мас.%.

В таблице 6.7 приведены сводные данные по химической чистоте и способности синтезированных в работе комплексов работать в качестве эмиссионных материалов для ОСИД в видимой (ВС) и ближней ИК области (БИК) спектра.

Полученные значения мощности изготовленных БИК-ОСИД в несколько раз превышают описанные ранее [169] для комплексов иттербия на основе простых дикетонов ряда пиразолона (при 977 нм максимальная интенсивность ЭЛ 0,14; 0,42; 0,8 и 1,47 мкВт×см⁻² для различных топологий БИК-ОСИД). Это стало возможным благодаря оптимизации структуры лиганда, однако топология БИК-ОСИД в этом случае не была оптимизирована. Структуры БИК-ОСИД с излучающими слоями на основе комплексов Yb(Q^{CF3})₃(bipy), Yb(Q^{CF3})₃(Phen) продемонстрировали электролюминесценцию с максимумами 978 и 1005 нм. Для БИК-ОСИД на основе Yb(Q^{CF3})₃(Bath), с максимальными плотностями мощности 2,17 (978 нм) и 1,92 (1005 нм) мкВт×см⁻².

Следует отметить, что более эффективные комплексы Pt, например, не позволяют достигать таких длинных волн, как лантаноиды, и не имеют таких узких спектральных линий. Если говорить о синтезе более эффективных эмиттеров хинолятов, то их синтез требует изоляции от воздуха, поскольку эти аддукты неустойчивы к воде и кислороду и требуют особых условий для синтеза. На данный момент органические светодиоды с комплексами иттербия изучены слабо, но полученные результаты уже являются хорошим вкладом в их изучение, пусть и без оптимизации БИК-ОСИД структуры.

Таблица 6.7 – Синтезированные и очищенные асимметричные комплексы РЗМ, для которых были исследованы структурные, фотофизические и электролюминесцентные характеристики

Соединение	Выход, %	Хим. чистота, мас. %	РСА	ФЛ	ЭЛ
трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-1-ил)бутан-1,3-дионато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Nd (III)	48	99,995		БИК	
трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Nd (III)	74	99,995		БИК	
трис-(4,4,4-трифтор-1-(2-нафталин)бутан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) Eu (III)	59	99,997	+	ВС	+
трис-(4,4,4-трифтор-1-(2-нафталин)бутан-1,3-дионато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Eu (III)	67	99,997	+	ВС	+
4,4,5,5,6,6,6-гексафтор-1-(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)гексан-1,3-дион(1,10-фенантролин) Eu (III)	71	99,995	+	ВС	+
4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-тридекафтор-1-(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)нонан-1,3-дион(1,10-фенантролин) Eu (III)	71	99,996	+	ВС	+
трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-пиразол-5-онато)(2,2-бипиридил) Yb (III)	67	99,998		БИК	+
трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-пиразол-5-онато)(1,10-фенантролин) Yb (III)	53	99,998		БИК	+
трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-пиразол-5-онато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Yb (III)	71	99,998		БИК	+
трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-пиразол-5-онато)(1,10-фенантролин) Gd (III)	45	99,998			
трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) Ho (III)	73	99,998	+	ВС	

Соединение	Выход, %	Хим. чи- стота, мас. %	РСА	ФЛ	ЭЛ
трис-(4,4,4-трифтор-2-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Но (III)	79	99,995		ВС	
трис-(4,4,4-трифтор-2-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Pr (III)	31	99,998	+	БИК, ВС	+
трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) Pr (III)	66	99,999	+		
трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) Sm (III)	51	99,997			
трис-(4,4,4-трифтор-2-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Sm (III)	54	99,996			
трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-пиразол-5-онато)(1,10-фенантролин) Er (III)	69	99,996		БИК	
трис-(4,4,4-трифтор-1-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(1,10-фенантролин) Er (III)	69	99,996		БИК	
трис-(4,4,4-трифтор-2-(нафталин-2-ил)бутан-1,3-дионато)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) Er (III)	74	99,995		БИК	

7 ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ

Термин «гибридные материалы» (ГМ) не имеет однозначной трактовки. Согласно [230] гибридные материалы – это материалы, полученные за счёт взаимодействия химически различных веществ, чаще всего органических и неорганических, формирующих пространственную структуру, отличающуюся от структур исходных веществ, но часто наследующую определенные мотивы и функции исходных структур.

В то же время по определению [231] гибридные материалы – это «наноккомпозитные материалы, состоящие из неорганических и органических компонентов, которые обычно проникают друг в друга на масштабах менее 1 мкм». И этот термин тоже не вполне корректен. Исходя из размерного фактора, гибридные материалы можно отнести к наноматериалам, однако в них возможны функциональные области растворенного компонента размером менее 1 нм.

От композитных материалов ГМ отличаются отсутствием границ раздела фаз между исходными составляющими веществами. То есть ГМ является однофазным материалом, в котором на уровне химических связей взаимодействуют исходные вещества. Различают органо-неорганические и неорганоганические ГМ. В первом случае в неорганическую матрицу внедряется органическое вещество. Во втором случае в органическую матрицу инкорпорируется неорганическое соединение. При этом ГМ, в идеале, должны демонстрировать уникальные свойства, которые определяются не аддитивностью свойств исходных веществ, а синергетическим эффектом, когда незначительное количество одного из составляющих веществ ГМ, растворенного в матрице другого вещества, приводит к значимому изменению функциональных свойств гибридного материала. В этом плане ГМ являются аналогами классических неорганических полупроводников, когда легирование на уровне 10^{-3} - 10^{-1} мас.% приводит к изменению, например, электрофизических свойств на порядки величин.

В терминах химической термодинамики ГМ можно представить в виде твердого раствора (однофазной двухкомпонентной термодинамической системы) органического компонента в неорганическом компоненте - матрице (или наоборот). В большинстве случаев – это растворы внедрения. При увеличении объемной доли одного из компонентов свыше некоторого значения твердый раствор распадается с выделением второй фазы.

Можно провести аналогию между ГМ и фазами нестехиометрических соединений, которые также представляют собой твердые растворы [10]. При этом в зависимости от механизма растворения собственных компонентов в нестехиометрических фазах, несмотря на концентрации растворяемых компонентов от 10^{-5} до 10^{-2} мас.%, такие растворы могут быть как идеальными, так и атермальными [10].

Таким образом, термин «гибридный материал» используется для разных систем, охватывающих широкую область различных материалов, таких как кристаллические высокоупорядоченные координационные полимеры, аморфные золь-гелевые соединения, материалы с взаимодействиями между неорганическими и органическими звеньями [232].

В настоящей работе основное внимание было уделено органо-неорганическим ГМ, в основном демонстрирующим люминесцентные свойства. Кроме того, в рамках технологии особо чистых веществ был разработан ГМ на основе полимерной матрицы полиметилметакрилата, в которую был инкорпорирован ацетилацетонат гадолиния. Особенность данного ГМ заключалась в том, что концентрация U и Th должны были быть предельно низкими (не более 10^{-11} г/г), чтобы с одной стороны осуществить эффективных захват тепловых нейтронов на ядрах гадолиния, а с другой – не генерировать собственное ионизирующее излучение.

7.1 Объемные органо-неорганические гибридные материалы

Порошковые гибридные материалы (ГМ) синтезировали двумя методами: твердофазным синтезом и со-осаждением из водных растворов. В качестве неорганических матриц использовали фториды и оксиды – PbF_2 , CaF_2 , LaF_3 , твердый

раствор $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, PbO , ZnO . В качестве органических компонентов использовали 8-оксихиноляты лития (Liq) и цинка (Znq_2). При синтезе методом со-осаждения на интенсивность и контур спектра ФЛ ГМ влияют порядок подачи реагентов (локальное пресыщение) и концентрация растворов-прекурсоров. Интенсивность ФЛ при обратном осаждении (ОС) оказалась выше от 3 до 10 раз, чем при прямом осаждении (ПО) для различных концентраций реагентов от 0,5 до 5 мас.%. Полнота прохождения обменной реакции с формированием новых оптических центров, при прямом осаждении оказалась выше, чем при обратном. При обратном осаждении большая часть Liq захватывается молекулярно при кристаллизации фторида. Увеличение концентрации раствора-прекурсора способствует более полному протеканию реакции, как при прямом, так и при обратном осаждении (Рис. 7.1, Рис. 7.2).

В системе $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x} + \text{Liq})$ получен ГМ с высокой интенсивностью ФЛ и коротковолновым спектром ($\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = 420 \text{ нм}$), заметно смещенным в коротковолновую область относительно исходного Liq . Коротковолновая компонента, очевидно, не связана с центрами Laq_3 и $[\text{PbqF}]_2$, которые люминесцируют в более длинноволновой области, чем Liq . Центр может иметь сложную структуру, включающую комплексы на основе Pb и La . Интенсивность ФЛ ГМ($\text{ZnO} + \text{Liq}$) практически на порядок превосходит интенсивность собственной люминесценции ZnO .

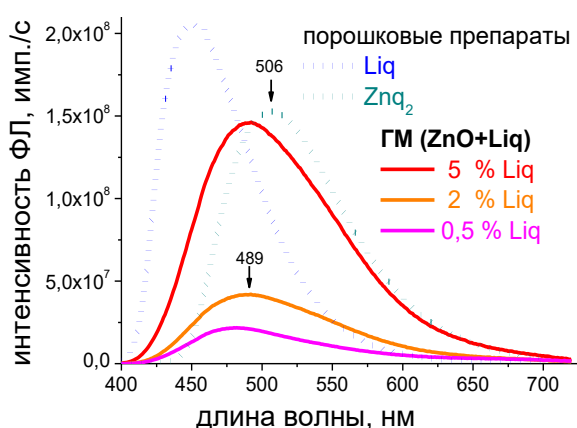


Рис. 7.1. Спектры ФЛ порошков ГМ на основе очищенного ZnO с Liq в сравнении со спектрами порошковых препаратов Liq и Znq_2

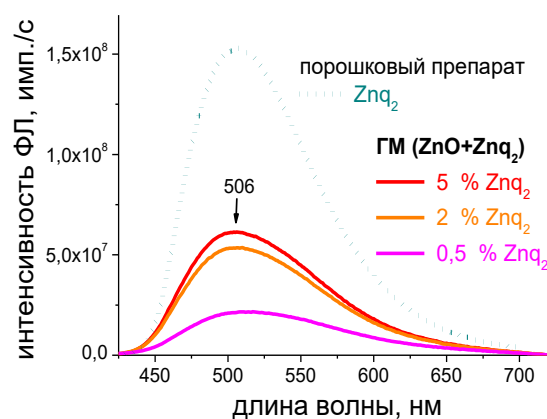


Рис. 7.2. Спектры ФЛ порошков ГМ на основе очищенного ZnO с Znq_2 в сравнении со спектром порошкового препарата Znq_2

Методом ИК-спектроскопии установлено присутствие колебаний органических группировок в полученных ГМ, причем для системы (ZnO + Liq) подтверждено протекание обменной реакции (7.1) с образованием Znq₂.



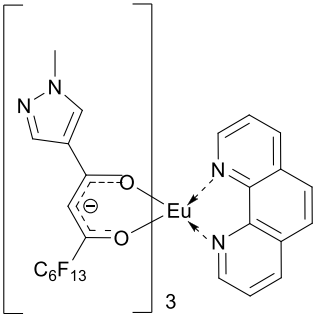
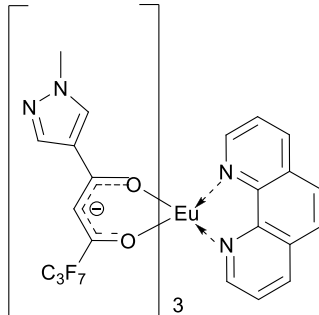
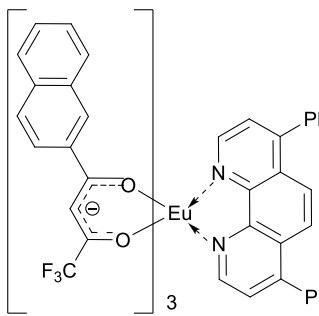
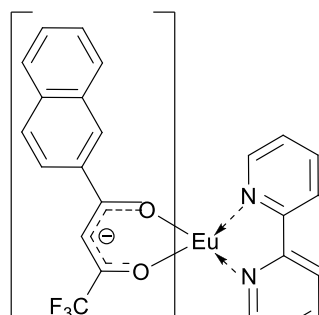
Полнота протекания обменной реакции (7.1) при твердофазном синтезе определяется температурой и энергиями связей в неорганической матрице. У составов с низкой энергией связи (на основе фторида и оксида свинца) твердотельная химическая реакция начиналась уже при перетирании компонентов в агатовой ступке и усиливалась в процессе отжига при 300-400°C. Для большинства составов оптимальная температура синтеза составила 200°C: при этой температуре наблюдалась наиболее интенсивная ФЛ и интенсивные полосы ИК-поглощения. Обработка ГМ при более высоких температурах приводила к уменьшению интенсивности ФЛ и сглаживанию полосы на спектрах ИК-поглощения, что, вероятно, говорит о деструкции органического компонента.

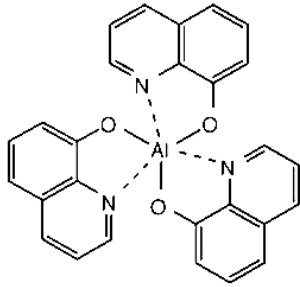
7.1.1 Синтез объемных образцов гибридных органо-неорганических материалов на основе выбранных матриц и металлокомплексов

При синтезе объемных гибридных материалов в качестве металлоорганических люминофоров в работе использовали фенантролиновые комплексы Eu, которые являются популярными люминофорами красного цвета свечения, благодаря высокой интенсивности и узкому спектру, все линии которого сосредоточены в красной области [215, 216], и трис(8-оксихинолят) алюминия [217–218] (Таблица 7.1).

Комплексы европия были синтезированы по схемам, описанным в разделе 2.2 [219]. После синтеза и очистки примесная чистота комплексов по данным ИСП-МС была не хуже 99,994 мас. %.

Таблица 7.1 – Металлорганические люминофоры.

№	Люминофор	Обозначение	Структура комплекса
1	4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-тридекафторо-1-(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)нонан-1,3- дионато-(1,10-фенантролин) европий (III)	$\text{Eu}(\text{C}_6\text{F}_{13} \text{ Pyr})_3$ (Phen)	
2	4,4,5,5,6,6,6-гептафторо-1-(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)гексан-1,3- дионато-(1,10-фенантролин) европий (III)	$\text{Eu}(\text{C}_3\text{F}_7 \text{ Pyr})_3$ (Phen)	
3	три(4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дионато-(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) европий (III)	$\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Bath})$	
4	три(4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) европий (III)	$\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$	

№	Люминофор	Обозначение	Структура комплекса
5	три(8-оксихинолят) алюминия	Alq ₃	

В спектрах люминесценции ГМ на основе комплексов Eu (III) (Рис. 7.3) присутствуют все типичные для Eu линии переходов, наиболее интенсивная полоса на 612 нм. Расщепление полос зависит от окружения Eu. Все полученные комплексы характеризуются нецентросимметричным положением иона Eu^{3+} , что приводит к большой интенсивности сверхчувствительного электрон-дипольного перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ по сравнению с переходом $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, отношение их интенсивностей достигает значений 20–30. Линия $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ не расщеплена, что подтверждает фазовую чистоту полученных комплексов.

Новые гибридные материалы синтезировали путем проведения высокотемпературной гетерофазной реакции в стеклоуглеродных тиглях с неорганической матрицей $80\text{PbF}_2\text{--}20\text{B}_2\text{O}_3$. С целью снижения воздействия на лабильную структуру органического комплекса уменьшали температуру и время синтеза, а для обеспечения равномерности распределения компонентов ГМ процесс проводили в две стадии. На первой стадии при высокой температуре расплавляли стекло, выливали его в подогретый тигель. Затем насыпали навеску ~ 1 мас.% люминофора и быстро интенсивно перемешивали. На второй стадии расплав отливали в стальную форму и получали прозрачные стеклянные пластины.

7.1.1.1 Исследование влияния на эффективность фото- и электролюминесценции и температурную и временную стабильность составов матриц химического и фазового состава металлокомплексов и режимов получения органо-неорганических гибридных материалов

В отличие от хинолиновых комплексов, фенантролиновые комплексы оказались менее стабильными. Однако после синтеза ГМ фенантролиновые комплексы показывали хорошие люминесцентные свойства. При выдержке на воздухе более 3 месяцев наилучшую стабильность показали ГМ с непроплавленным оксидом бора (Рис. 7.3а), однако сама прозрачность пластинки стекла и ее прочность оставляли желать лучшего из-за пузырей.

ГМ с проплавленным оксидом бора сам обводнялся, и при этом протекала реакция разложения Eu-комплекса, что видно по интенсивной полосе свечения лигандов (Рис. 7.3б), со временем пластинка тоже стала очень хрупкой. Широкую полосу люминесценции с $\lambda_{\max} = 450$ нм можно отнести к свечению лиганда фенантролина (Phen), триплетный T_1 уровень которого имеет энергию 21400 см^{-1} [220].

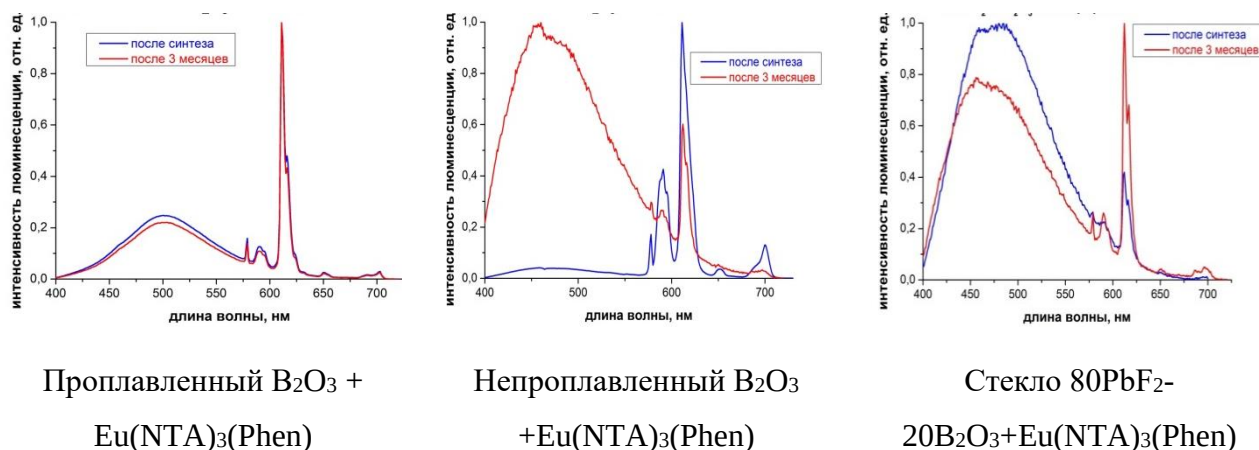


Рис. 7.3. Спектры люминесценции ГМ на основе различных матриц с $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$ после выдержки 3 месяца на воздухе при возбуждении 377 нм

Спектр ГМ со стеклом изменялся незначительно (Рис. 7.3в), внешний вид и прочность пластинки не изменялись. Отметим, что «зеленая полоса» в ГМ со свинцовым стеклом более смещена в коротковолновую область, чем лигандная полоса у ГМ с оксидом бора. Эта полоса не отвечает люминесценции отдельных

лигандов. Природа этой полосы будет обсуждаться ниже.

Устойчивость ГМ на основе свинцовой стеклянной матрицы с различными люминофорами проверяли также экспозицией на воздухе в течение 3 месяцев и нагреванием до 250°C. Внешний вид образцов, спектры их пропускания и люминесценции в обоих случаях изменялись слабо. При частичной кристаллизации стекла (термообработка при 350-400°C, 2 часа) широкая полоса сохранялась, а линии Eu (III) перераспределялись характерным для образования кристаллитов состава $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ образом: возрастала интенсивность линии $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (580 нм) по сравнению с линией $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (611-612 нм) (Рис. 7.4).

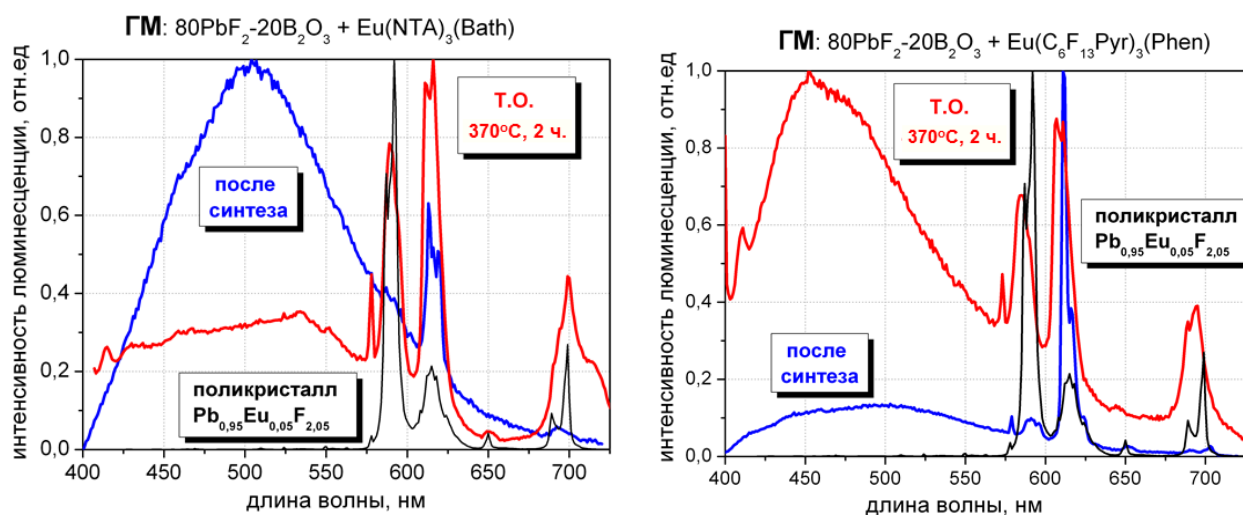


Рис. 7.4. Спектры люминесценции ГМ после термообработки при возбуждении 377 нм.

Изменение окружения, и соответственно симметрии, иона Eu^{3+} можно отследить по соотношению интенсивностей сверхчувствительного $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ и слабо чувствительного $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ переходов (Таблица 7.2).

В металлокомплексах окружение Eu нецентросимметрично, в ГМ симметрия увеличивается, а в частично закристаллизованных ГМ увеличивается еще сильнее. Скорее всего, это связано с выделением фторидных кубических кристаллитов, содержащих Eu. Такое поведение подтверждает гипотезу о том, что Eu переходит из сферы органических лигандов в матрицу стекла, и при дальнейшей термообработке переходит в кристаллическую фазу. При этом лиганды связываются

с компонентами стекла и остаются в стеклофазе.

Таблица 7.2 – Соотношение интенсивностей переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ / $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

Люминесцентный материал	Соотношение интенсивностей переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ / $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
Люминофор 80 PbF ₂ - 20 B ₂ O ₃ +Eu(NTA) ₃ (Bath)	31,5
ГМ: 80 PbF ₂ - 20 B ₂ O ₃ +Eu(NTA) ₃ (Bath)	9,3
СКМ на основе ГМ: 80 PbF ₂ - 20 B ₂ O ₃ +Eu(NTA) ₃ (Bath)	1,6
Люминофор Eu(C ₆ F ₁₃ Pyr) ₃ (Phen)	20,1
ГМ: 80 PbF ₂ - 20 B ₂ O ₃ + Eu(C ₆ F ₁₃ Pyr) ₃ (Phen)	10,7
СКМ на основе ГМ: 80 PbF ₂ - 20 B ₂ O ₃ + Eu(C ₆ F ₁₃ Pyr) ₃ (Phen)	1,3
Кристалл Pb _{0.95} Eu _{0.05} F _{2.05}	0,2

Таким образом, в ходе проведения исследований ГМ было впервые показано, что возможно формирование новых люминесцентных материалов путем проведения обменной гетерофазной реакции между компонентами стеклокристаллической матрицы и металлорганическими координационными соединениями без использования растворителей в неокислительной атмосфере.

7.1.2 Исследование процессов протекания гетерофазных реакций в гибридных материалах с участием неорганической матрицы и различных полиморфных модификаций металлорганических комплексов

Анализ кинетики затухания люминесценции ГМ на основе комплекса Eu(NTA)₃(Phen) при возбуждении ксеноновой лампой 450W Ushio UXL-450S/O

($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ нм}$), описывается двумя экспонентами с характерными временами жизни 105 мкс и 223 мкс (Рис. 7.5 врезка), что соответствует данным [219]. Тем не менее, при возбуждении импульсным диодным лазером ($\Delta\tau = 1,5 \text{ нс}$) нам удалось зафиксировать короткоживущую компоненту кинетики затухания для всех исследованных материалов (Рис. 7.5). Кинетика затухания описывается двумя экспонентами с временами жизни около 0,2 и 3 мкс, такие значения согласуются с данными [215] (Таблица 7.3).

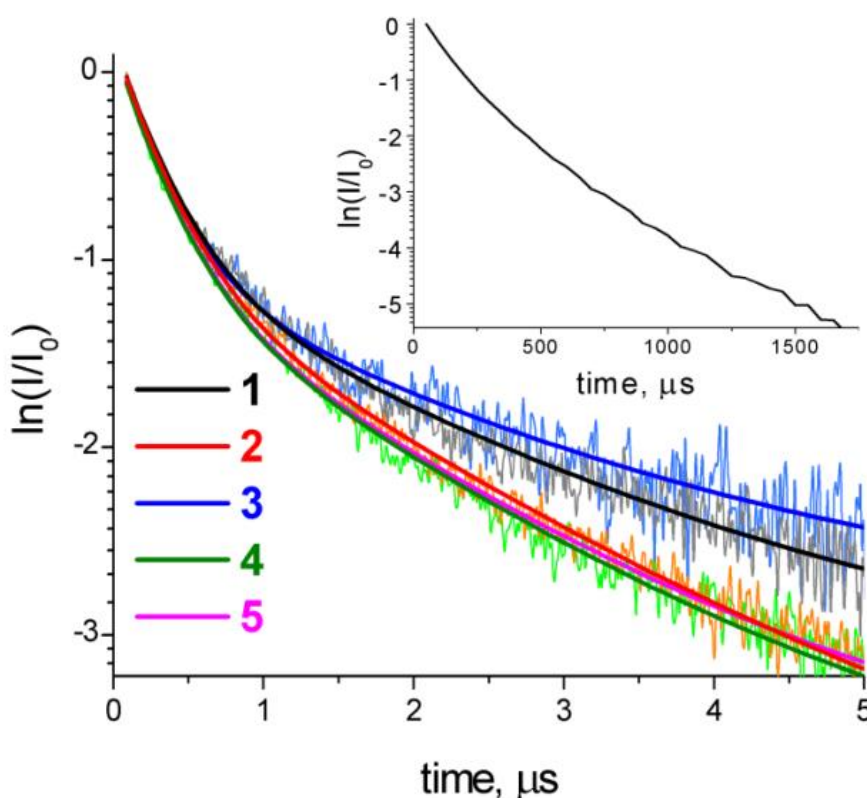


Рис. 7.5. Кинетика затухания люминесценции образцов люминофоров – номера соответствуют таблице 7.3 ($\lambda = 611 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{exc}} = 377 \text{ нм}$, $\Delta\tau = 1,5 \text{ нс}$, возбуждение диодным лазером. На врезке - кинетика затухания люминесценции $\text{Eu(NTA)}_3(\text{Phen})$ ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ нм}$).

В случае ГМ на основе фтор-замещенных люминофоров (Рис. 7.6) появляется широкая полоса в коротковолновой области, а для люминофоров с нафтильной группой интенсивность «зеленой» полосы значительно превосходит интенсивности линии Eu^{3+} (Таблица 7.4).

Таблица 7.3 – Времена жизни ГМ на основе боратных матриц и $\text{Eu(NTA)}_3(\text{Phen})$.

№	Состав	$\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$, нм	FWHM $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}=611$ нм, нм	Координаты цветности (МКО)	Время жизни, мкс	
					τ_1	τ_2
1	$\text{Eu(NTA)}_3(\text{Phen})$	611	3	X=0,6613 Y=0,3385	0,324	2,150
2	Стекло $79\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{EuF}_3$	611	11	X=0,5644 Y=0,3436	0,318	1,946
3	Проплавленный $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Eu(NTA)}_3(\text{Phen})$	611	10	X=0,5498 Y=0,3427	0,305	1,801
4	Непроплавленный $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Eu(NTA)}_3(\text{Phen})$	611	7	X=0,3483 Y=0,3427	0,307	2,227
5	Стекло $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Eu(NTA)}_3(\text{Phen})$	480	10	X=0,2054 Y=0,2769	0,304	1,792

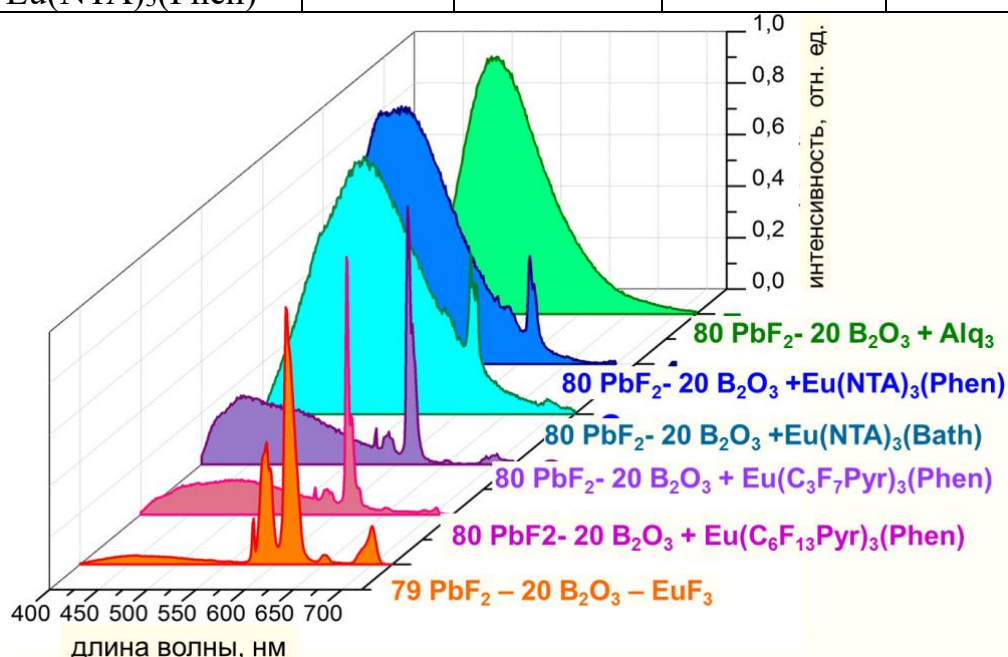


Рис. 7.6. Спектры люминесценции ГМ на основе различных люминофоров со стеклянной матрицей при возбуждении 377 нм.

Это можно объяснить большей термоустойчивостью фтор-замещенных комплексов. Для ГМ на основе Alq_3 , спектр ФЛ соответствует $\alpha\text{-Alq}_3$ [217], то есть реакция обмена не происходит, видимо, из-за уменьшенного времени высокотемпературного воздействия.

Таблица 7.4 – Характеристики люминесцентных материалов.

№	Соединение	$\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$, нм	Координаты цветности (МКО)	Время жизни, мкс	
				$\lambda = 440$ нм	$\lambda = 550$ нм
0	$79\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{EuF}_3$	612	X=0,5498 Y=0,3427	-	0,9 58,9
1	$80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Eu}(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Pyr})_3(\text{Phen})$	611	X=0,3476 Y=0,3272	0,12 16,3	0,88 58,2
2	$80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Eu}(\text{C}_3\text{F}_7\text{Pyr})_3(\text{Phen})$	611	X=0,2938 Y=0,2630	-	-
3	$80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Bath})$	504	X=0,2592 Y=0,3749	0,8 14,8	0,84 57,4
4	$80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$	480	X=0,2054 Y=0,2769	1,0 13,3	0,89 58,6
5	$80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Alq}_3$	516	X=0,2708 Y=0,4997	-	-

Координаты цветности полученных гибридных материалов с различными люминофорами, тоже показали широкий набор цветов свечения (Рис. 7.7).

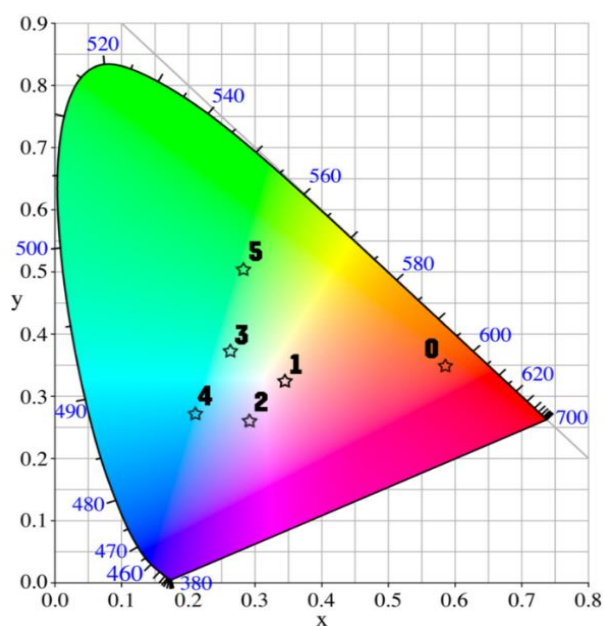


Рис. 7.7. Координаты цветности свечения ГМ на основе различных люминофоров со свинцовой стеклянной матрицей. Цифры соответствуют номерам образцов в таблице 7.4.

Существенная разница во временах жизни люминесценции ГМ (Рис. 7.8) в разных областях спектра (440 и 550 нм) подтверждает вывод о том, что наблюдается свечение различных центров, один из которых связан с ионами Eu^{3+} , а другой

с новым, образовавшимся при гетерофазной реакции, центром на основе металло-комплекса свинца.

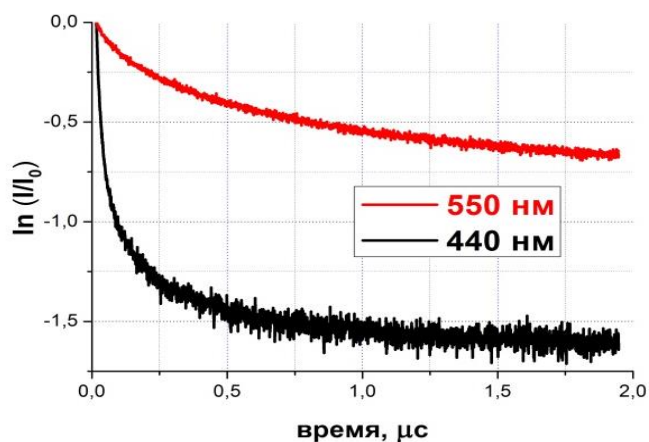


Рис. 7.8. Кинетика затухания люминесценции ГМ – $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Eu}(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Pyr})_3(\text{Phen})$ ($\lambda_{\text{exc}} = 377 \text{ нм}$, $\Delta\tau = 1,5 \text{ нс}$, возбуждение диодным лазером).

Исследование пластин объемных ГМ с помощью сканирующего электронного микроскопа (Рис. 7.9) методом РФС с картированием по нескольким элементам показало, что люминофор распределяется по матрице однородно.

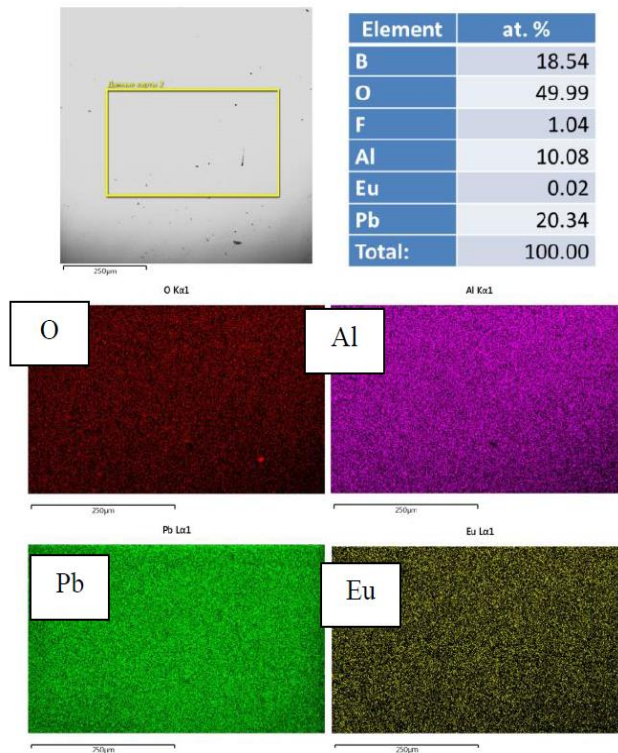


Рис. 7.9. а) СЭМ-изображение скола ГМ состава «стекло $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$ », б) элементный состав, в) карты распределения элементов: O, Al, Pb, Eu.

7.2 Пленочные органо-неорганические гибридные материалы

Методом капиллярного нанесения получены тонкие пленки на основе ГМ ($\text{CaF}_2 + \text{Liq}$) с разным содержанием органического люминофора на подложках из стекла, корундовой керамики, алюминиевой фольги и бумаги (Рис. 7.10а). Все пленки показали эффективную люминесценцию при УФ-возбуждении (Рис. 7.10б). УЗ-обработка суспензии способствует протеканию обменной реакции и увеличивает степень превращения.

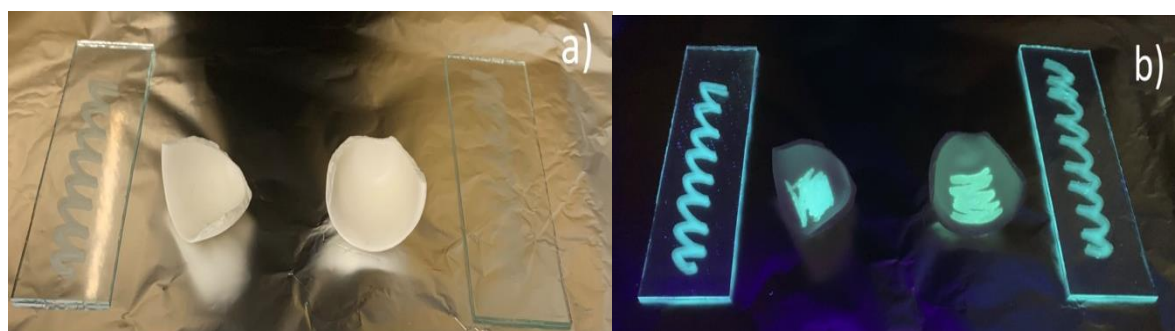


Рис. 7.10. Фотографии пленок ГМ ($\text{CaF}_2 + \text{Liq}$) 4% (слева) и 5% (справа), нанесенных на стеклянные пластины и корундовую керамику при естественном (а) и УФ ($\lambda^{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$) освещении (б)

В системах ($\text{Hq} + \text{H}_3\text{BO}_3$), ($\text{Liq} + \text{H}_3\text{BO}_3$) и ($\text{Alq}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$) получены гибридные пленки путем проведения обменной реакции непосредственно в тонкой пленке, полученной капиллярным нанесением. Активация обменной реакции в пленках проводилась термической и микроволновой (СВЧ) обработкой на воздухе. Полученные оптические центры по своим люминесцентным свойствам близки к комплексам бора с 8-оксихинолином. Обработка исходных пленок СВЧ-излучением привела к получению пленок с заметно меньшей интенсивностью ФЛ, чем для термообработанных пленок. При этом для пленок ($\text{Alq}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$) смещение $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$ незначительно, а для ($\text{Hq} + \text{H}_3\text{BO}_3$) и ($\text{Liq} + \text{H}_3\text{BO}_3$) получена более коротковолновая ФЛ, чем при термообработке.

Таблица 7.5 – Люминесцентные свойства пленочных ГМ.

Наименование образца	$\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$, нм	FWHM, нм	Координаты цветности (МКО)		Время жизни ФЛ, нс	
			X	Y	τ_1	τ_2
(Li _q +H ₃ BO ₃)	493	101	0,2195	0,3704	1,3	11,6
(Li _q +H ₃ BO ₃) ТО*	502	117	0,2603	0,4194	2,5	14,1
(Li _q +H ₃ BO ₃) СВЧ**	480	135	0,2254	0,3045	1,1	37,9
(Alq ₃ +H ₃ BO ₃)	521	111	0,3099	0,5142	3,2	14,7
(Alq ₃ +H ₃ BO ₃) ТО*	506	115	0,2663	0,4370	2,5	14,3
(Alq ₃ +H ₃ BO ₃) СВЧ**	518	110	0,2949	0,4988	1,4	34,0
(Hq+H ₃ BO ₃)	—	—	—	—	—	—
(Hq+H ₃ BO ₃) ТО*	509	119	0,2845	0,4586	2,3	13,3
(Hq+H ₃ BO ₃) СВЧ**	481	110	0,2127	0,3126	1,3	19,8

*ТО – термообработка (400 °С, 10 с)

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

Анализ СЭМ-изображений показал, что при капиллярном нанесении формировались пленки, образованные небольшими каплями диаметром 0,5–1,0 мкм (Рис. 7.11 а). При УФ облучении пленки люминесцировали зеленым цветом, характерным для металлокомплекса Alq₃ (Рис. 7.11 б, в).

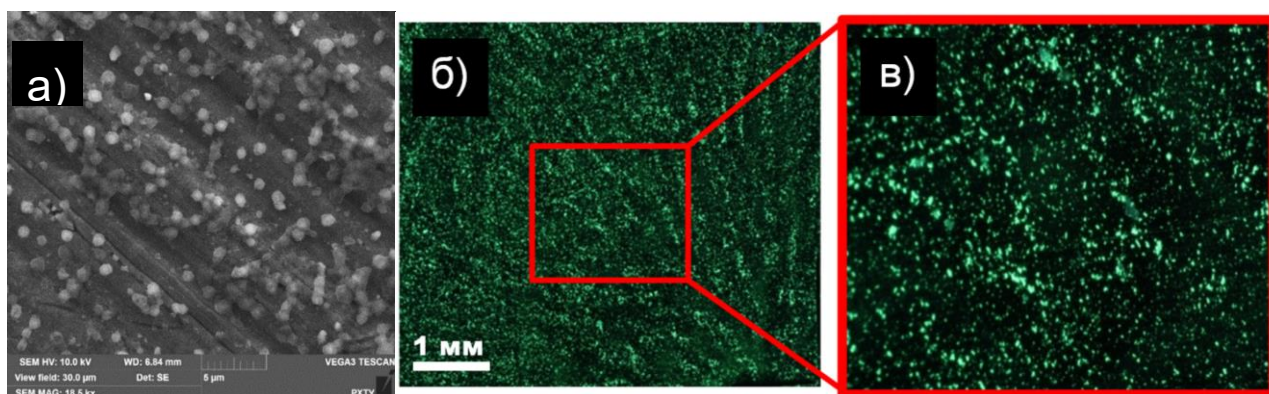


Рис. 7.11. СЭМ-изображение (а) и фотографии пленки в оптическом микроскопе в УФ-свете (б, в), полученной капиллярным нанесением, на основе системы (H₃BO₃ + Alq₃) до активации.

Термическая активация пленок приводила к росту капель до диаметра 2,0–2,5 мкм. Цвет свечения пленок с исходными Alq₃ и Li_q после термообработки стано-

вился более голубым. Пленки с Hq до термообработки не люминесцировали, а после – люминесцировали голубым цветом. В двух случаях (с исходными Liq и Hq) интенсивность ФЛ возрастала (Рис. 7.12).

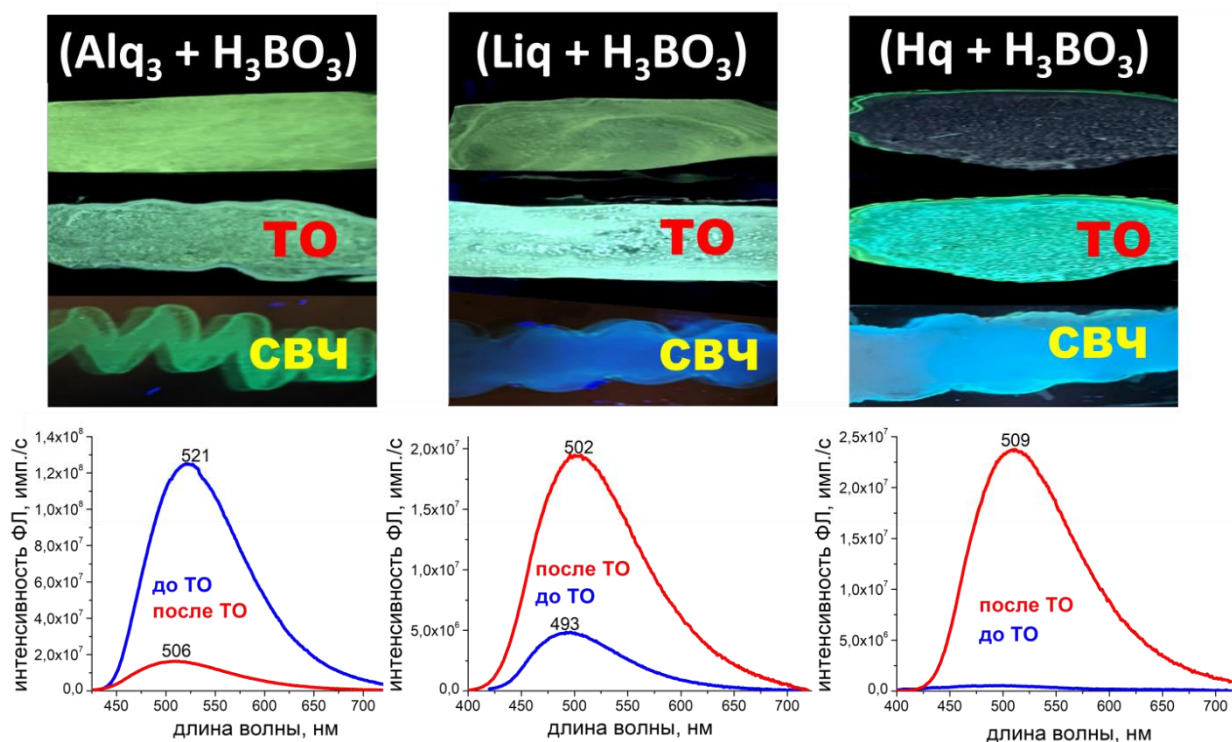


Рис. 7.12. Фотографии ГМ-пленок до и после активации при УФ-возбуждении ($\lambda^{\text{возб}}=365$ нм) и спектры ФЛ ГМ-пленок ($\lambda^{\text{возб}}=370$ нм).

Кинетика затухания люминесценции как исходных пленок, так и пленок после термической и СВЧ обработки не является моноэкспоненциальной (Рис. 7.13). После термической обработки во всех трех случаях кинетика затухания ФЛ была близка к характерным временам жизни $\tau_1 = 2,3\text{--}2,5$ нс и $\tau_2 = 13,3\text{--}14,5$ нс.

Такое совпадение максимумов ФЛ и времен жизни может быть признаком образования идентичных оптических центров, связанных с комплексом бора с 8-оксихинолином с различной степенью координации – от 1 до 3, или близких к нему частично замещенных или димерных центров, многие из которых проявляют эффективную фото- и электролюминесценцию в области 494–520 нм.

Одним из возможных применений люминесцентных пленок ГМ является маркировка товаров и ценностей (например, культурных ценностей) для обеспе-

чения защиты от несанкционированного перемещения и подделки, к которой применяются требования по устойчивости в различных условиях. Общие требования к такой маркировке на основе химических веществ следующие.

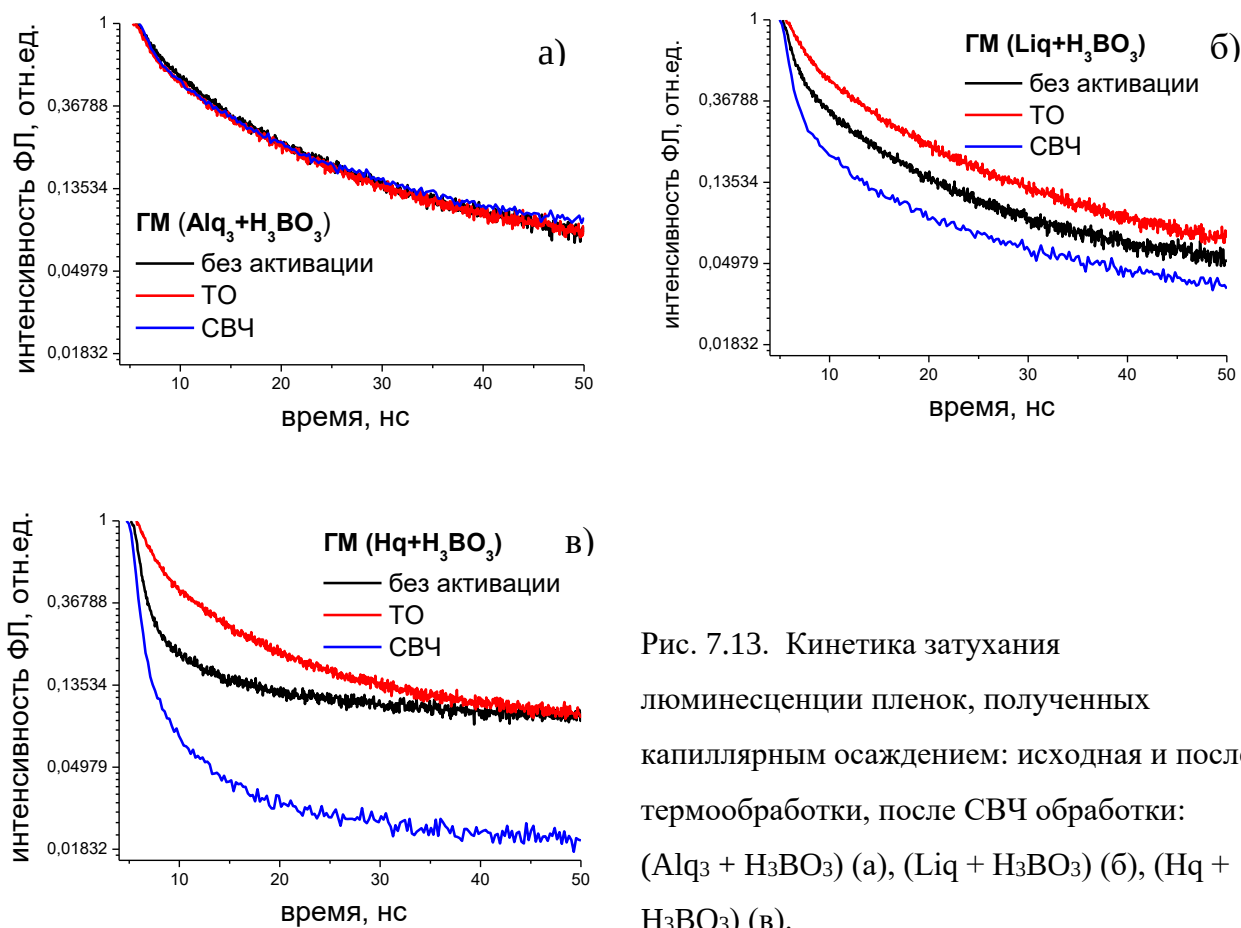


Рис. 7.13. Кинетика затухания люминесценции пленок, полученных капиллярным осаждением: исходная и после термообработки, после СВЧ обработки: ($\text{Alq}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$) (а), ($\text{Liq} + \text{H}_3\text{BO}_3$) (б), ($\text{Hq} + \text{H}_3\text{BO}_3$) (в).

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

Совместно с Федеральным государственным унитарным предприятием «18 Центральный научно-исследовательский институт» Министерства обороны Рос-

сийской Федерации были разработаны маркировочные составы, технологии маркировки и проведена маркировка музейных предметов, хранящихся в фондах Государственного Эрмитажа, Государственного центрального театрального музея им. А.А. Бахрушина, Краснодарского государственного историко-археологического музея-заповедника для обеспечения их сохранности, учета и идентификации (ПРИЛОЖЕНИЕ А).

С целью проверки люминесцентных пленок ГМ в качестве потенциальных маркировочных материалов для условий тропического климата пленки были экспонированы во Вьетнамско-Российском тропическом центре на травяной и микологической площадках, в жалюзийном складе и лаборатории (Рис. 7.14).

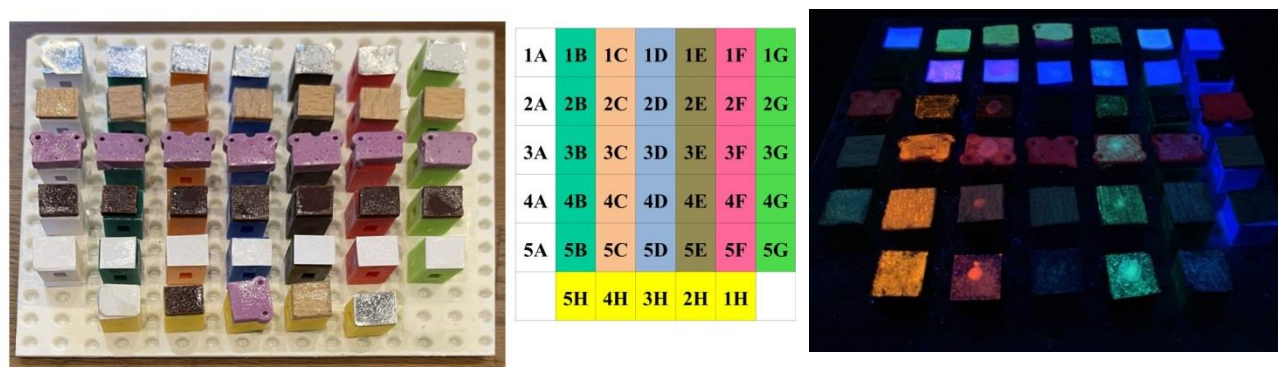


Рис. 7.14. Фотографии пленок, полученных методом капиллярного нанесения, покрытых цианоакрилатным клеем на различных подложках. После нанесения (слева) и после экспозиции в тропическом центре 150 суток (справа). (о материалах см. таблицу 7.6).

Таблица 7.6 – Материалы пленок и подложек ГМ для экспериментов по хранению.

Материал подложки		Пленки	
1	Алюминиевая фольга	A	ГМ (CaF ₂ +1 %Liq) TO
2	Дерево	B	ГМ (CaF ₂ +4 %Liq) TO
3	Корундовая керамика	C	ГМ (Alq ₃ + H ₃ BO ₃) TO
4	Стеклотекстолит	D	ГМ (Liq+ H ₃ BO ₃) TO
5	Бумага	E	ГМ (Hq+ H ₃ BO ₃) TO
		F	YAG:Ce*
		G	ZnS:Cu*
		H	ZnS:Sn:Sc*
* Коммерческие порошковые люминофоры (НПФ «Люминофор», Россия).			

Установлено, что органические люминофоры нестабильны во влажной атмосфере. Для решения проблемы деградации пленки ГМ были покрыты тонким слоем цианоакрилатного (ЦА) клея. Показано, что защита с помощью ЦА клея позволяет получать пленки на основе термообработанных ГМ в системах ($\text{Hq} + \text{H}_3\text{BO}_3$), ($\text{Liq} + \text{H}_3\text{BO}_3$) и ($\text{Alq}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$) со стабильными люминесцентными характеристиками в условиях стандартной атмосферы окружающей среды более 150 суток. Использование цианоакрилата позволило получить пленки с большей интенсивностью ФЛ и большей стабильностью профиля спектра. Интенсивность ФЛ ГМ на основе ($\text{Hq} + \text{H}_3\text{BO}_3$) оказалась выше по сравнению с пленками ($\text{Liq} + \text{H}_3\text{BO}_3$) и ($\text{Alq}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$) (Рис. 7.15 а). После нанесения ЦА клея на все пленки интенсивность ФЛ на некоторое время увеличивалась, а затем стабилизировалась (Рис. 7.15 б). Такое поведение можно объяснить окончательной полимеризацией ЦА клея, что привело к улучшению передачи света через поверхность раздела.

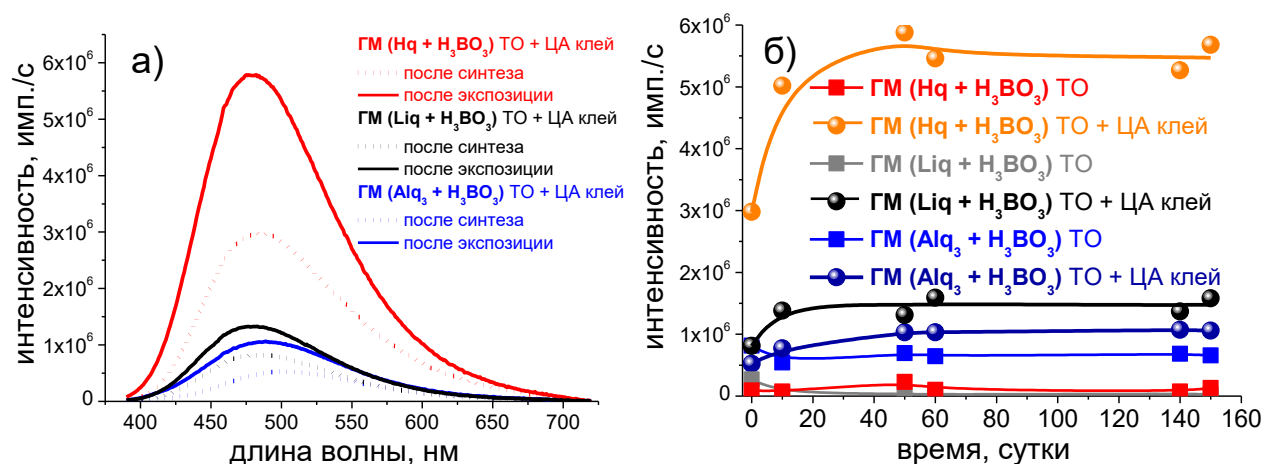


Рис. 7.15. Изменение спектров ФЛ (а) и интенсивности (б) пленок ГМ, экспонированных на воздухе во Вьетнамско-Российском тропическом центре (микологическая площадка).

7.3 Органо-неорганические гибридные материалы на основе аэрогелей

В рамках создания новых люминесцентных гибридных материалов были выполнены исследования по синтезу люминесцентного материала на основе SiO_2 -аэрогеля и комплексов 8-оксихинолина с алюминием и бором.

Люминесцентный гибридный материал на основе SiO_2 -аэрогеля и трис-(8-ок-

сихинолята) алюминия получил название *LightSil*¹⁴. Синтез *LightSil* проводили путем пропитки силикагелей раствором 0,5 мас.% Alq₃ в ацетоне с последующей сверхкритической сушкой гелей в среде диоксида углерода при 120 атм и 40 °С. Полученные аэрогели проявляли интенсивную люминесценцию при УФ облучении (Рис. 7.16).

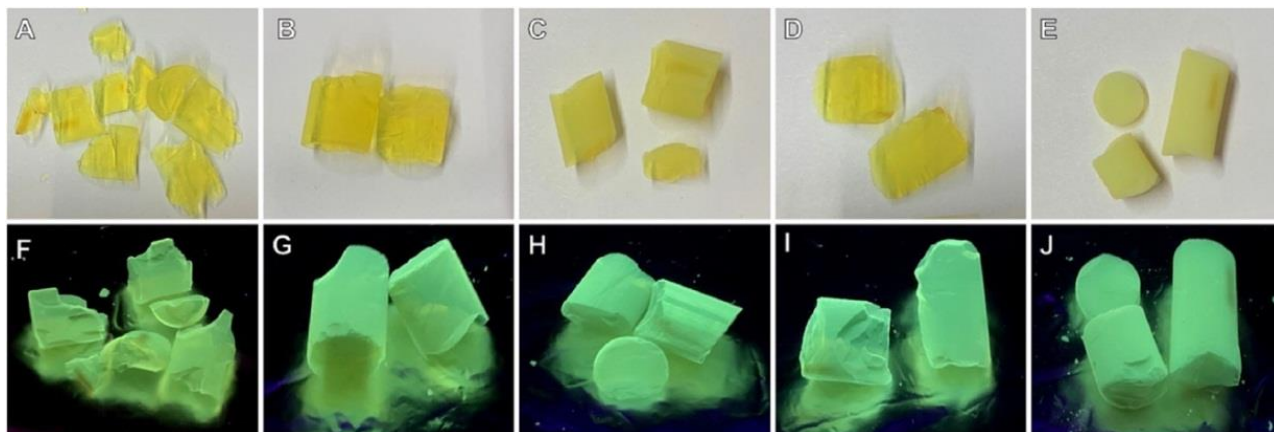


Рис. 7.16. Фотографии образцов *LightSil* при дневном свете (верхний ряд) и при возбуждении УФ (365 нм) (нижний ряд).

SiO₂-аэрогели и *LightSil* продемонстрировали низкую плотность от 0,078 до 0,162 г/см³ и высокую пористость до 97%. Они имели развитую глобулярную пористую структуру. Интеркаляция Alq₃ в структуру аэрогеля не оказывала сильного влияния на морфологические характеристики *LightSil* по сравнению с чистым аэрогелем, что свидетельствует о том, что интеркаляция происходила на молекулярном уровне. ПЭМ анализ образцов *LightSil* позволил обнаружить локальные области (кластеры) с определенной кристаллической структурой (Рис. 7.17) с межплоскостным расстоянием около 6 Å и углами 65°. С учетом максимума ФЛ $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}} = 521$ нм (Рис. 7.18) было установлено, что кластеры образованы полиморфом α -Alq₃.

¹⁴ Lebedev A., Suslova E., Runina K., Khomyakov A., Zykova M., Petrova O., Avetisov R., Shepel D., Astafiev A., Menshutina N., Avetisov I. New efficient lighting device. Part 1. hybrid materials based on inorganic aerogel and metal-organic phosphor // J. Solid State Chem. 2021. T. 302. С. 122358. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122358>

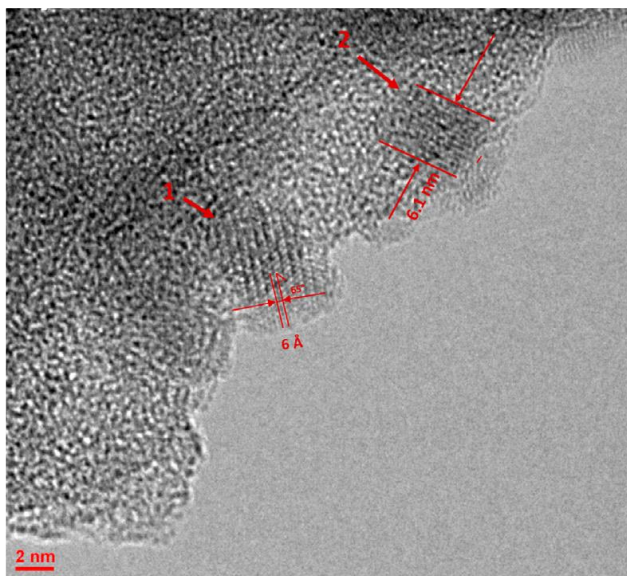


Рис. 7.17. ПЭМ-изображение образца *LightSil*.

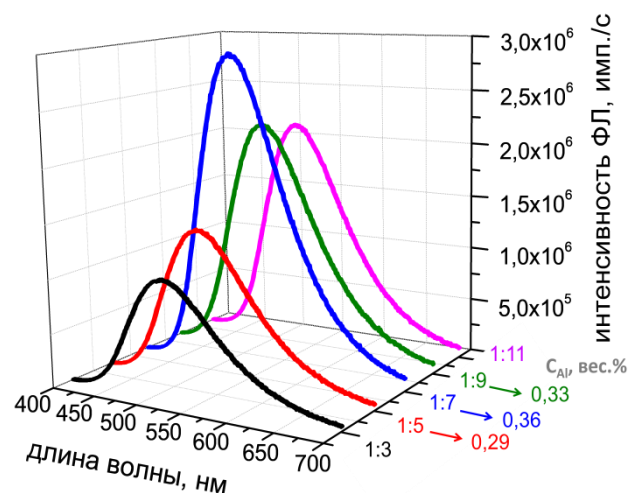


Рис. 7.18. Спектры ФЛ образцов *LightSil* ($\lambda_{\text{возб}}=370$ нм) и концентрация C_{Al} в *LightSil*, определенная методом МС-ИСП.

Анализ спектров ФЛ показал, что $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$ *LightSil* сместился в длинноволновую область, и полоса люминесценции уширилась на 64% по сравнению со спектром ФЛ порошкового Alq₃. Последнее указывало на изменение электронной структуры Alq₃ в гибридном материале *LightSil*, которое могло быть результатом сжатия молекул Alq₃ внутри мезопор аэрогеля.

На основе SiO₂-аэрогеля и бор-содержащего координационного соединения с 8-оксихинолином создан новый люминесцентный гибридный материал, получивший название *BoronLightSil*¹⁵. Реализована простая схема синтеза, сочетающая в себе процесс изготовления гидрофобного SiO₂-аэрогеля путем сверхкритической сушки в токе CO₂ при давлении 120 атм и температуре 40 °С и одновременный синтез люминофора на основе комплекса бора с 8-оксихинолином *in situ* по химической реакции борной кислоты с 8-гидроксихинолином в среде изопропанола.

¹⁵ Avetisov R., Lebedev A., Suslova E., Kazmina K., Runina K., Kovaleva V., Khomyakov A., Barkanov A., Zykova M., Petrova O., Mukhsinova A., Shepel D., Astafiev A., Menshutina N., Avetissov I. Luminescent Hybrid Material Based on Boron Organic Phosphor and Silica Aerogel Matrix // *Molecules*. 2022. Т. 27. № 16. С. 5226. <https://doi.org/10.3390/molecules27165226>

Комплексы бора и алюминия с 8-оксихинолином неустойчивы во влажной атмосфере. Поэтому для получения стабильного гибридного материала была проведена гидрофобизация аэрогелей путем замены гидроксильных групп на поверхности неполярными группами (алкильными группами), которые блокировали адсорбцию воды и придавали материалу гидрофобные свойства. В качестве гидрофобизирующего агента в работе использовали триметилхлорсилан, предварительно заменив изопропанол на н-гексан. Гидрофобизация позволила существенно увеличить стойкость люминесцентных характеристик *BoronLightSil* к деградации. Гидрофильный аэрогель с бор-содержащим люминесцентным агентом в течение 6 месяцев практически на 100% терял интенсивность ФЛ (Рис. 7.19а), в то время как у гидрофобизированного *BoronLightSil* интенсивность ФЛ за те же 6 месяцев снизилась всего на ~15% (Рис. 7.19б).

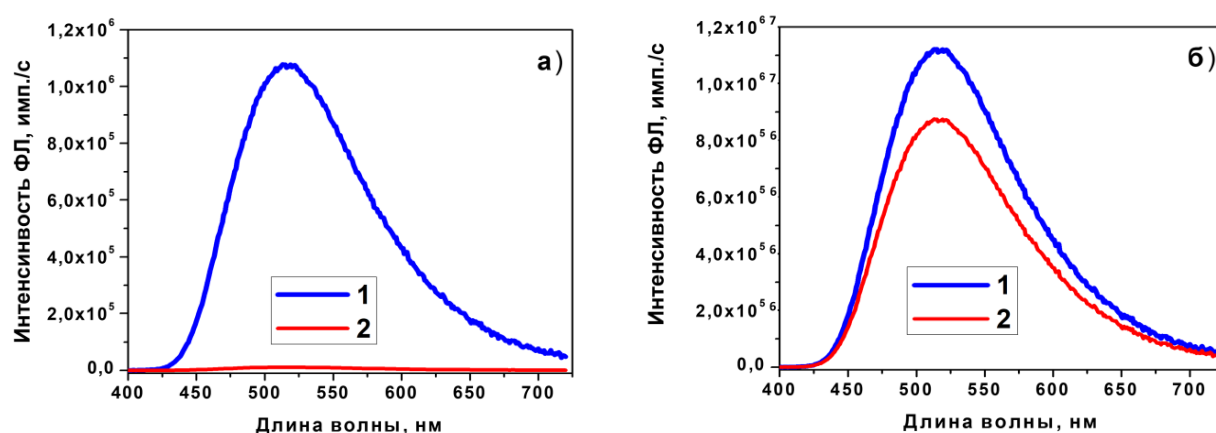


Рис. 7.19. Спектры ФЛ образцов *BoronLightSil*, синтезированных с использованием гидрофильных (а) и гидрофобных (б) аэрогелей: 1 – образцы непосредственно после синтеза; 2 – после выдержки на воздухе в течение 6 месяцев.

Анализ термостабильности *BoronLightSil* показал, что интенсивность ФЛ уменьшилась в 4 раза по мере увеличения температуры с 30°C до 90°C (Рис. 7.20), что, вероятно, связано с деградацией БЛК в комнатной атмосфере при УФ возбуждении.

Увеличение температуры до 120°C при выдержке того же образца в вакуумируемом термощкафу привело к росту интенсивности ФЛ в 2 раза, что указывает

на восстановление структуры БЛК при отжиге в вакууме.

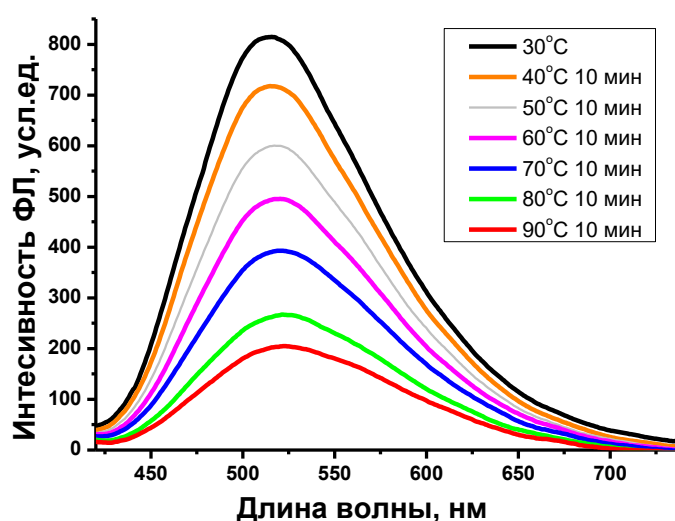


Рис. 7.20. Спектры ФЛ гидрофобного *BoronLightSil*, измеренные при ступенчатом нагреве с выдержкой 10 минут при каждой температуре ($\lambda^{\text{возб}}=365$ нм).

При этом вплоть до температуры 120°C структура аэрогеля сохранялась. Иными словами, можно говорить о том, что наноразмерный слой БЛК не приводит к разрушению структуры аэрогеля вплоть до температуры 120°C.

7.4 Ультра-низкофоновый Gd-содержащий гибридный материал

Нейтронный фон - один из самых нежелательных эффектов в экспериментах по прямому поиску темной материи. Поэтому требуется максимально блокировать нейтронный фон и не допускать проникновения нейтронов в зону мишеней детектора темной материи, так как взаимодействие тепловых нейтронов с мишенью детектора темной материи (ТМ) имитирует событие с участием гипотетических частиц темной материи. С целью снижения фона от тепловых нейтронов детекторы размещают в подземных лабораториях за толщей скальных пород и при создании комплекса детекторов используют материалы со сверхнизким фоном. Эти мероприятия должны позволить достичь ультранизких уровней фона, необходимых для прямого обнаружения частиц темной материи. Тем не менее даже в подземных лабораториях необходимо принимать дополнительные меры по защите от нейтронов космического происхождения [171] и нейтронов, источником

которых являются реакции (α , n) распада [172]. Эффективным методом защиты от нейтронного фона является использование в конструкции детектора специального гибридного ультра-низкофонового материала, эффективно поглощающего нейтроны. Такой материал должен эффективно замедлять и поглощать нейтроны. Это может быть достигнуто с помощью гибридного материала, состоящего из полимерного материала, эффективно замедляющего нейтроны благодаря высокой концентрации атомов водорода, и растворенных или диспергированных в полимерной матрице соединений гадолиния с естественным соотношением изотопов ^{155}Gd , ^{157}Gd , обладающих уникальной эффективностью захвата тепловых нейтронов [173, 174].

Материалы для детекторов ТМ должны соответствовать требованиям ультра-низких фоновых свойств. Это значит, что они должны иметь как можно более низкий собственный радиоактивный фон, в особенности, по концентрациям альфа-активных изотопов, которые являются источниками вторичных нейтронов за счет (α , n) реакций. Наиболее нежелательными в связи с этим являются изотопы U и Th, то есть материалы, из которых изготавливаются детали детектора, должны иметь остаточную концентрацию изотопов U и Th менее 10 и 25 ppt (1×10^{-9} и $2,5 \times 10^{-9}$ мас.%), соответственно, или обладать активностью менее 100 мкБк/кг.

В конструкции установки по поиску темной материи с помощью детектора на основе жидких благородных газов в качестве защиты от нейтронного фона используется нейтронный субдетектор *VEТО*. Он выполняет функции замедления, поглощения и сопутствующего обнаружения фоновых нейтронов. Он защищает основную мишень обнаружения ТМ от фоновых нейтронов [175].

В промышленных масштабах требуется гибридный материал с ультранизким фоном для защиты электролюминесцентного детектора частиц (ЭД) от фоновых тепловых нейтронов. Такой гибридный материал состоит из органического полимера с гадолинием. По данным проекта, реализуемой корпорацией DarkSide-20k для защиты ЭД требуется свыше 18 тонн гибридного материала, в котором содержится не менее 600 кг Gd-содержащего компонента в пересчете на элементарный

гадолиний. В связи с этим вполне естественно, что разработка технологии сверхнизкофоновой гибридной Gd-содержащего материала должна осуществляться параллельно с разработкой технологии очистки препарата Gd от радиоактивных примесей и выбором материала органической матрицы. Выбор материала органической матрицы особых затруднений не составил – это был полиметилметакрилат (ПММА). С учетом размеров блоков, которые нужно было изготовить (200×1600×3000 мм) очевидным способом получения такого материала была термическая полимеризация метилметакрилата (ММА) без использования стабилизатора.

В рамках проекта DarkSide-20k параллельно разрабатывалось две технологии внедрения соединений гадолиния в матрицу ПММА. Итальянская группа исследователей из Миланского университета сосредоточилась на создании гибридного материала на основе ПММА с внедрением высокочистого оксида гадолиния (Gd_2O_3). Как показали наши исследования на рынке есть коммерческий наноразмерный порошковый препарат Gd_2O_3 с требуемым низким содержанием U и Th. Однако первые попытки простого введения наноразмерного порошка в ММА с последующей медленной термической полимеризацией приводила к осаждению высокоплотного Gd_2O_3 с формированием неоднородной структуры. Для решения проблемы итальянские коллеги разработали процедуру стабилизации зерен нанопорошкового Gd_2O_3 сульфактантом [235]. Был получен гибридный материал с требуемыми характеристиками, однако его оптическая прозрачность и себестоимость производства, с учетом процедуры сшивки Gd_2O_3 сульфактантом, оказалась достаточно высокой.

Второе направление, которое выбрала команда РХТУ им. Д.И. Менделеева, заключалось в растворении координационного соединения гадолиния – ацетилацетоната гадолиния ($Gd(acac)_3$), в мономере метилметакрилате (ММА) с последующей термической полимеризацией.

При этом задача заключалась в выборе исходного соединения гадолиния, которое можно было бы эффективно очищать от U и Th, и впоследствии проводить

синтез ацетилацетоната гадолиния. Наилучшим кандидатом на эту роль был хлорид гадолиния. Исследования по снижению концентрации U и Th в препаратах $GdCl_3$ заключались в переводе примесей урана и тория в высшие хлориды, имеющие высокую летучесть, с последующим их удалением путем отгонки в динамическом вакууме.

Взяв за основу возможность снижения концентрации урана и тория при хлорировании и последующем вакуумном отжиге, были предложены следующие этапы очистки хлорида гадолиния:

1. Процесс хлорирования исходного хлорида гадолиния;
2. Термический отжиг в вакууме.

С целью повышения степени образования летучих хлоридов урана и тория было предложено дополнительно провести хлорирование двумя способами: хлорирование в потоке сухого хлороводорода марки ВЧ (ТУ 2114-016-56856807-2002) и отжиг в парах хлорида аммония NH_4Cl (ос.ч, СТП ТУ КОМП 2-688-14).

Процесс хлорирования проводили с использованием стандартного лабораторного оборудования, которое включало в себя: лабораторный кварцевый реактор, печь с резистивным нагревом, терморегулятор (Термодат-13К6), стеклоуглеродные контейнеры, сосуд Дрекселя (Рис. 7.21).

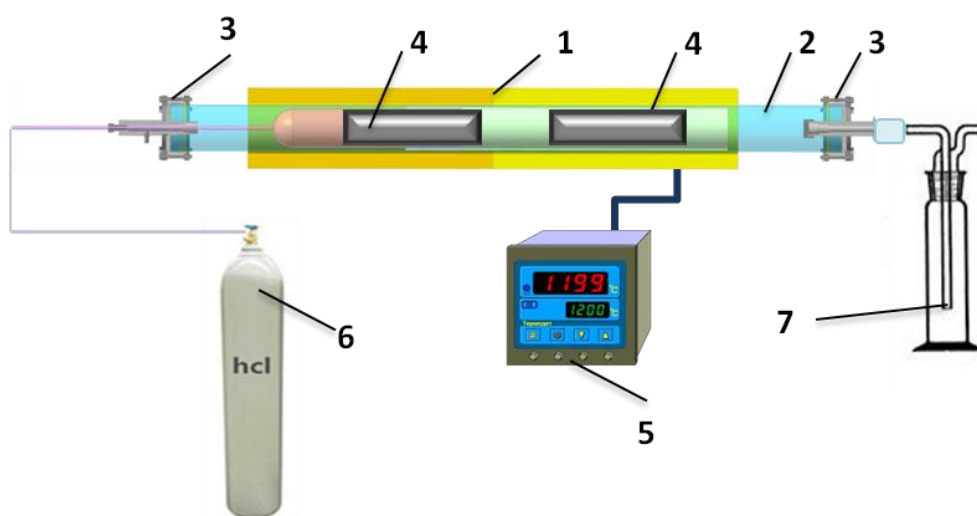


Рис. 7.21. Схема лабораторной установки для хлорирования порошковых препаратов: 1 – печь резистивного нагрева; 2 – кварцевый реактор; 3 – фланцы; 4 – стеклоуглеродные контейнеры; 5 – терморегулятор; 6 – баллон с хлороводородом; 7 – сосуд Дрекселя.

Исходный GdCl_3 загружали в контейнер из стеклоуглерода и помещали в реактор. При хлорировании с использованием NH_4Cl в реактор помещали дополнительный стеклоуглеродный тигель для загрузки хлорирующего агента. В случае с использованием баллона хлороводорода, скорость подачи газа составляла 1 л/час. Для нейтрализации $\text{HCl}_{\text{газ}}$ использовали сосуд Дрекселя с 10 % раствором гидроксида калия с добавлением фенолфталеина в качестве индикатора.

Таблица 7.7 – Наилучшие условия проведения экспериментов по снижению концентрации примесей тория и урана в препаратах хлорида гадолиния.

№ образц а	Стади я	Условия	Т, °С	Время , ч	Атмосфера	Полученная концентрация, нг/г	
						Th	U
ХГ-05	1	HCl (99,999 %) сухой	500	6	HCl	$0,08 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$
	2	вакуумнотермический отжиг	630	12	вакуум $1,3 \times 10^{-2}$ Па		
ХГ-06	1	HCl (99,999 %) сухой	500	9	HCl	$0,07 \pm 0,01$	$0,061 \pm 0,008$
	2	вакуумнотермический отжиг	650	20	вакуум $1,3 \times 10^{-2}$ Па		

Экспериментально было установлено, что хлорирование в атмосфере сухого HCl при температуре 500 °С в течение 9 ч с последующим отжигом в вакууме (10^{-3} Па) при температуре 650 °С в течение 20 ч позволило снизить концентрации U и Th до 6×10^{-11} и 7×10^{-11} г/г, соответственно¹⁶.

Ацетилацетонат гадолиния $\text{Gd}(\text{acac})_3$ синтезировали по стандартной методике [236]. В результате синтеза получали увлажненный препарат. Далее препарат подвергали двухступенчатой сушке в динамическом вакууме, которая позволила не только снизить остаточное содержание воды, но и понизить концентрации U/Th до

¹⁶ Гришечкин М.Б., Зыкова М.П., Хомяков А.В., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х. Способ получения хлорида гадолиния (III) с пониженным содержанием урана и тория. Патент на изобретение RU 2753711 C1, № 2753711 Заявка № 2020123519, от 15.07.2020, Приоритет 15.07.2020, Дата госрегистрации 20.08.2021, Опубликовано 20.08.2021 бюл. № 23, Срок действия 15.07.2030.

уровней пределов определения (ПО).

Остаточное содержание воды в препаратах $\text{Gd}(\text{асас})_3$ оценивали с помощью анализа ИК-спектров пропускания в области волновых чисел $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ (Рис. 7.22). Было установлено значительное увеличение пропускания в этой области с увеличением продолжительности отжига в динамическом вакууме при 10^{-3} Па и 150 °C (Рис. 7.22, образец 1-ГАО2). Повышение температуры приводило к частичному разложению $\text{Gd}(\text{асас})_3$ (Рис. 7.22, образец 1-ГАО3).

Гибридный материал на основе ПММА и $\text{Gd}(\text{асас})_3$ получали в два этапа. На первом этапе готовили преполимер. В мономер ММА вводили добавку пероксида бензоила. Далее при перемешивании при 45 °C был добавлен порошковый препарат обезвоженного $\text{Gd}(\text{асас})_3$ и полимерной крошки ПММА.

На втором этапе преполимер помещали в форму, удаляли воздух и герметично закрывали. Термическую полимеризацию проводили при ступенчатом нагреве. На каждом температурном шаге образец выдерживали 10 ч. После процесса полимеризации гибридный материал (ГМ), легированный Gd, был дополнительно отожжен при 120 °C в течение 10 ч. Таким способом были приготовлены образцы ГМ с номинальной концентрацией 1,0 мас. % Gd (ПМ-02) и 1,5 мас. % Gd (ПМ-03).

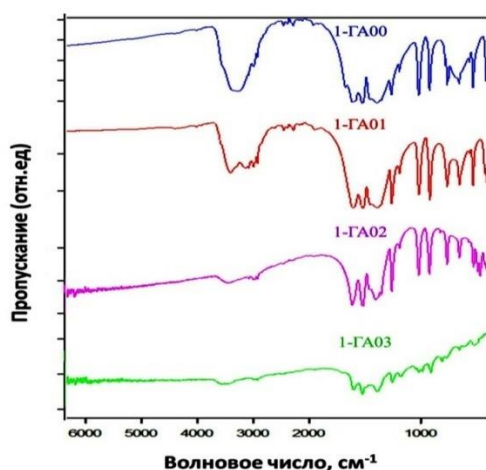


Рис. 7.22. ИК-спектры пропускания препаратов $\text{Gd}(\text{асас})_3$ после отжига.

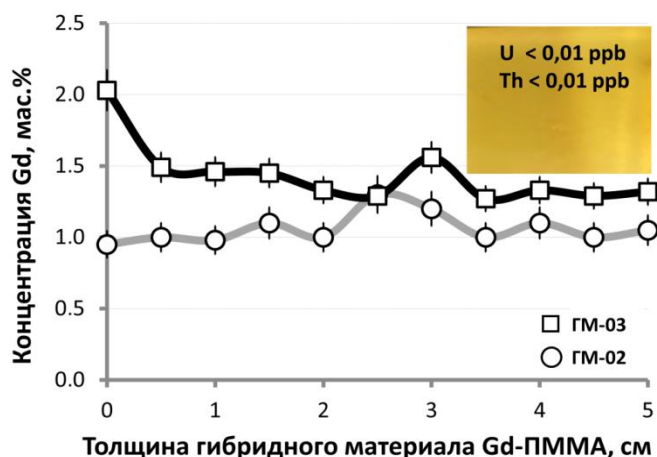


Рис. 7.23. Распределение Gd по толщине ГМ, определенное методом рентгено-флуоресцентного анализа. На врезке фото образца Gd-ПММА.

По данным рентгено-флюоресцентного анализа отклонение концентрации Gd от номинального значения не превышало 20% по толщине образца. Анализ содержания урана и тория в образцах ГМ показал, что концентрации U и Th были меньше предела определения ($U < 1 \times 10^{-11}$, $Th < 1 \times 10^{-11}$ г/г). (Рис. 7.23).

Механические испытания образцов на разрыв показали (Рис. 7.24), что при комнатной температуре (298 К) характеристики образцов ГМ и чистого ПММА практически совпадают. При 77 К ГМ, легированный Gd, уступал чистому ПММА в пределах допустимых требований 20 отн. %.

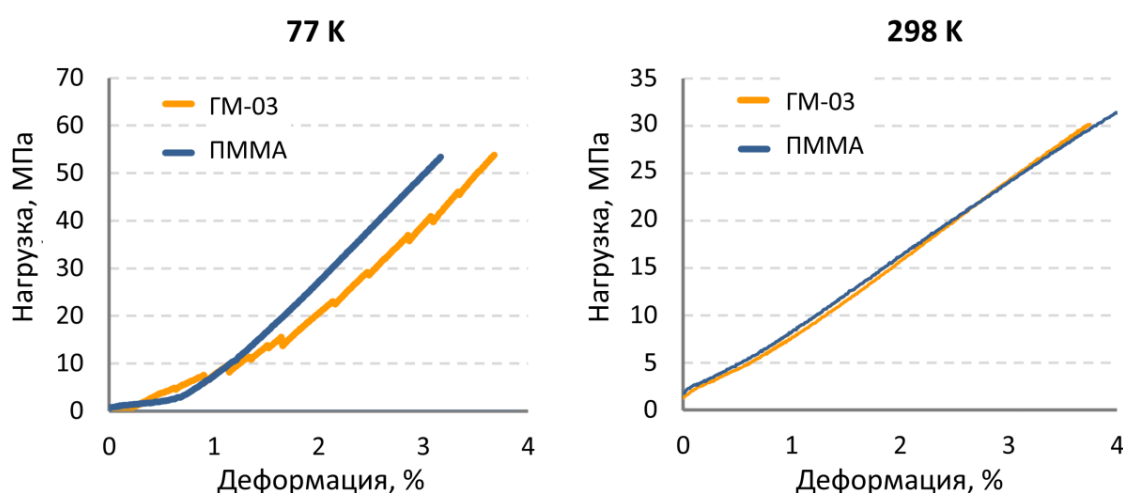


Рис. 7.24. Результаты механических испытаний номинально чистого ПММА и ПММА, легированного Gd (ГМ-03), при комнатной температуре (298 К) и 77 К.

По результатам проведенных исследований разработан лабораторный технологический регламент¹⁷, который обеспечивает получение ГМ, легированного Gd, отвечающего требованиям, предъявляемым к материалам для криогенных низкофоновых детекторов.

Коллаборация DarkSide-20K приняла данную технологию и в настоящее время ее реализует компания Donchamp Acrylic Co., Ltd (Китай) в объеме 18 тонн. В июле 2024 года был произведен первый образец панели размером

¹⁷ Лабораторный технологический регламент на получение высокочистого ультра-низкофоновое соединения гадолиния ЛТР 26.41.01-2020 от 17 июня 2020 г. Срок действия регламента до «20» июля 2025 г.

200×1600×3000 мм (Рис. 7.25), разработана процедура упаковки и транспортировки, предотвращающая загрязнение изделия.



Рис. 7.25. Панель из ультранизкофонового Gd-ПММА материала, изготовленная компанией Donchamp Acrylic Co., Ltd (Китай) по базовой технологии, разработанной в рамках выполнения диссертационной работы (слева) и готовое изделие в упаковке, готовое к отправке (слева).

7.5 Выводы по разделу 7

Разработаны люминесцентные органо-неорганические гибридные материалы на основе неорганических матриц и металлорганических люминофоров в виде порошков и тонкопленочных покрытий.

На их основе разработаны люминесцентные маркировочные композиции, устойчивые к различным условиям воздействия внешних факторов, включая условия тропического климата. Часть из разработанных маркировочных композиций использованы совместно с Федеральным государственным унитарным предприятием «18 Центральный научно-исследовательский институт» Министерства обороны Российской Федерации были использованы для маркировки музейных предметов, хранящихся в фондах Государственного Эрмитажа, Государственного центрального театрального музея им. А.А. Бахрушина, Краснодарского государственного историко-археологического музея-заповедника для обеспечения их сохранности, учета и идентификации.

Созданы новые люминесцентные гибридные материалы LightSil и

BoronLightSil на основе SiO_2 -аэрогеля и люминесцентных координационных соединений 8-оксихинолина с алюминием и бором, соответственно, которые, сохраняя все физико-химические и структурные характеристики SiO_2 -аэрогеля, обладают широкополосной люминесценцией и временами затухания, характерными для органических люминофоров. Гидрофобизация SiO_2 -аэрогеля позволила получить BoronLightSil со стабильными спектрально-люминесцентными характеристиками при длительной экспозиции материала при нормальных атмосферных условиях.

Разработана технология ультра-низкофоновой гибридной матрицы на основе полиметилметакрилата и безводного ацетилацетоната гадолиния (III) с содержанием урана и тория не выше 1×10^{-11} г/г и 1×10^{-11} г/г, соответственно. Коллаборация DarkSide-20K приняла данную технологию и в настоящее время ее реализует компания Donchamp Acrylic Co.,Ltd (Китай) в объеме 18 т.

8 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

1. Разработана методология анализа фазовых равновесий трехкомпонентных систем на основе метода графической термодинамики при неоднородном масштабировании областей бивариантных и тривариантных равновесий, включая области гомогенности фаз химических соединений. Методология использована для анализа трехкомпонентных систем Zn-Se-Fe, Zn-Se-Cr, Zn-S-Fe, Pb-Eu-F, Pb-Er-F, Bi-Ge-O, в которых уточнены условия получения фаз химических соединений с контролируемым отклонением от стехиометрии. Данная методология внедрена в учебный процесс по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология».
2. Разработаны лабораторные методики получения органических низкомолекулярных люминесцентных металлокомплексов с химической чистотой вплоть до 99,9998 мас.%. Синтезировано и очищено до химической чистоты не хуже 99,997 мас.% 10 симметричных комплексов на основе s-, p- и d- элементов с 8-оксихинолином и его производными, демонстрирующими фото- и электролюминесценцию в видимой области спектра. Синтезировано и очищено до химической чистоты не хуже 99,995 мас.% 19 асимметричных комплексов РЗМ с нафтильными и пиразольными лигандами, демонстрирующими фото- и электролюминесценцию в видимой и ИК областях

спектра. Впервые получена электролюминесценция бис-(8-оксихинолята) Pt(II) и бис-(2-метил-8-оксихинолята) Pt(II). Установлено, что химическая и фазовая чистота кристаллических координационных соединений металлов с органическими лигандами, начиная с уровня 99,998 мас.% позволяет получать тонкопленочные светодиодные ОСИД структуры, излучающие в видимой и ИК областях спектра, со стабильными характеристиками.

3. Разработана концепция одностадийного синтеза люминесцентных координационных соединений с примесной чистотой не хуже 99,998 мас.% на основе элементов III группы Периодической системы и 8-оксихинолина. Применение методик, разработанных на основе данной концепции, позволило получить тонкопленочные люминесцентные гибридные материалы, пленочные сцинтилляционные гибридные материалы, люминесцентные гибридные кремнеземистые аэрогели.
4. Разработана методика исследования фазовых диаграмм «парциальное давление пара лигандообразующего компонента – температура» для высокочистых монолигандных люминесцентных координационных соединений металлов с органическими лигандами в интервале температур от 300 К до максимальной температуры плавления координационного соединения. С помощью разработанной методики на диаграммах определяется положение линий равновесия «жидкость – твердое – пар» и «твердое 1– твердое 2– пар» для соответствующих полиморфных модификаций.
5. Экспериментально исследованы фазовые диаграммы «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для высокочистых трис-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия, индия. На диаграммах определены положения линий равновесия «жидкость – твердое – пар» и «твердое 1– твердое 2– пар» для соответствующих полиморфных модификаций. Предложена модель дефектообразования в кристаллическом Mq_3 , согласно которой дефицит металла связан с наличием вакансий в узлах координационного металла.

6. Установлено, что варьирование условий синтеза в пределах одной полиморфной модификации трис-(8-оксихинолятов) алюминия и галлия приводит к существенному изменению фото- и электролюминесцентных характеристик ОСИД структур: синтез при повышенном давлении 8-Hq приводит к повышению стабильности препаратов Mq_3 к УФ-облучению, повышению химической инертности, улучшению энергоэффективности ОСИД структур.
7. Установлено, что увеличение размера молекул, их разветвленности и введение фторсодержащих фрагментов в молекулы приводит к увеличению энергоэффективности электролюминесценции, улучшению сублимационных свойств и улучшению однородности объемного распределения яркости ОСИД структур на основе асимметричных комплексов европия.
8. Созданы новые люминесцентные гибридные материалы *LightSil* и *BoronLightSil* на основе SiO_2 -аэрогеля и люминесцентных координационных соединений 8-оксихинолина с алюминием и бором, соответственно, которые, сохраняя все физико-химические и структурные характеристики SiO_2 -аэрогеля, обладают широкополосной люминесценцией и временами затухания, характерными для органических люминофоров. Гидрофобизация SiO_2 -аэрогеля позволила получить *BoronLightSil* со стабильными спектрально-люминесцентными характеристиками при длительной экспозиции материала при нормальных атмосферных условиях.
9. Разработана технология ультра-низкофоновой гибридной матрицы на основе полиметилметакрилата и безводного ацетилацетоната гадолиния (III) с содержанием урана и тория не выше 1×10^{-11} г/г и 1×10^{-11} г/г, соответственно. Коллаборация DarkSide-20K приняла данную технологию и в настоящее время ее реализует компания Donchamp Acrylic Co., Ltd (Китай) в объеме 18 тонн.

9 ОСНОВНАЯ ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. So, F. Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications / F. So; ed. by F. So. – CRC Press, Francis and Taylor, 2010. – 581 p.
2. Electronic Grade Gallium Arsenide. Available online: <https://chem.libre-texts.org/@go/page/212888> (accessed on 20 November 2021).
3. Maurits, J.E.A. Silicon Production / J.E.A. Maurits // Treatise on Process Metallurgy. – Elsevier, 2014. – P. 919–948 – doi:10.1016/B978-0-08-096988-6.00022-5.
4. [Luminescence technology corp. https://lumtec.com.tw/](https://lumtec.com.tw/) (accessed on 20 November 2021)
5. Крегер, Ф. Химия несовершенных кристаллов / Крегер Ф. – Москва: Мир, 1969. – 654 с.
6. Ковтуненко, П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. / Ковтуненко П. В. – Москва: Высшая школа, 1993. – 352 с.
7. Третьяков, Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов / Третьяков Ю. Д. – Москва: Изд-во МГУ, 1974. – 364 с.
8. Кофстад, П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах / П. Кофстад. – Москва: Мир, 1975. – 396 с.
9. Ремпель, А. А.. Нестехиометрия в твердом теле: / А. А. Ремпель; А. И. Гусев. – Москва: Физматлит, 2018. – 636 с.
10. Я. Л. Хариф, П. В. Ковтуненко, А.А. Майер. Термодинамика нестехиометрических халькогенидов свинца и кадмия / Я. Л. Хариф, П. В. Ковтуненко, А. А. Майер // Термодинамика и материаловедение полупроводников / Под ред. В.М. Глазова. – Москва: Металлургия, 1982. – Р. 392.
11. Аветисов, И.Х. Фазовые равновесия в системах $A^{II}B^{VI}$ / И.Х. Аветисов // Высокочистые вещества. / Под ред. М. Ф. Чурбанов, В. П. Зломанов. Ю. А. Карпов. – Москва: Научный мир, 2018. – Р. 994. ISBN 978-5-91522-463-51
12. Tretyakov, Y.D. New problems and solutions in the research and processing of superconducting ceramic cuprate materials / Y. D. Tretyakov, P. E. Kazin // Inorganic Materials. — 1993. — Vol. 29, no. 12. — P. 1405–1415.
13. Pelton, A.D. A general “geometric” thermodynamic model for multicomponent solutions / A.D. Pelton // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2001. – Vol. 25 – № 2 – P. 319–328 – doi:10.1016/S0364-

5916(01)00052-9.

14. Andreev, S.N. Generation of an electrical signal upon the interaction of laser radiation with water surface / S.N. Andreev, N.N. Il'ichev, K.N. Firsov, S.Y. Kazantsev, I.G. Kononov, L.A. Kulevskii, P.P. Pashinin // *Laser Physics*. – 2007. – Vol. 17 – № 8 – P. 1041–1052 – doi:10.1134/S1054660X0708004X.
15. Gavrishchuk, E. Investigations of Nanoscale Defects in Crystalline and Powder ZnSe Doped With Fe for Laser Application / E. Gavrishchuk, M. Zykhova, E. Mozhevitina, R. Avetisov, V. Ikonnikov, D. Savin, S. Rodin, K. Firsov, S. Kazantsev, I. Kononov, I. Avetisov // *physica status solidi (a)*. – 2018. – Vol. 215 – № 4 – doi:10.1002/pssa.201700457.
16. Nakano, J. A crystallographically consistent optimization of the Zn–Fe system / J. Nakano, D. V. Malakhov, G.R. Purdy // *Calphad*. – 2005. – Vol. 29 – № 4 – P. 276–288 – doi:10.1016/j.calphad.2005.08.005.
17. McQueen, T.M. Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in Fe 1+ δ Se / T.M. McQueen, Q. Huang, V. Ksenofontov, C. Felser, Q. Xu, H. Zandbergen, Y.S. Hor, J. Allred, A.J. Williams, D. Qu, J. Checkelsky, N.P. Ong, R.J. Cava // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79 – № 1 – P. 014522 – doi:10.1103/PhysRevB.79.014522.
18. Han, Y. Preparation and superconductivity of iron selenide thin films / Y. Han, W.Y. Li, L.X. Cao, S. Zhang, B. Xu, B.R. Zhao // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – Vol. 21 – № 23 – P. 235702 – doi:10.1088/0953-8984/21/23/235702.
19. Сперанская, Е. И. Система окись висмута–двуокись германия/ Сперанская Е.И., Аршакуни А. А. // *Журн. неорган. химии*. 1964. – Т. 9 – № 2 – С. 414–421.
20. Aurivillius, B. The crystal structure of Bi₂GeO₅/ B. Aurivillius, C-I. Lindblom, P. Stenson // *Acta.Chem.Scand*. –1964. – N18 – P.1555-1557
21. Grabmaier, B.C. Crystal growth, structure, and physical properties of Bi₂Ge₃O₉ / B.C. Grabmaier, S. Haussühl, P. Klüfers // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 1979. – Vol. 149 – № 1–4 – P. 261–268 – doi:10.1524/zkri.1979.149.14.261.
22. Kaplun, A.B. Stable and metastable phase equilibrium in system Bi₂O₃–GeO₂ / A.B. Kaplun, A.B. Meshalkin // *Journal of Crystal Growth*. – 1996. – Vol. 167 – № 1–2 – P. 171–175 – doi:10.1016/0022-0248(96)00090-5.
23. Zhereb, V. P. Metastable States in Bismuth-Containing Oxide Systems / V. P.

- Zhereb, V. M. Skorikov // *Inorganic Materials*. – 2003 – Vol. 39 – Suppl. 2. – S121–S145.
24. Efremidis, A.T. Dispersion of electro-optic coefficients in sillenite crystals / A.T. Efremidis, N.C. Deliolanis, C. Manolikas, E.D. Vanidhis // *Applied Physics B*. – 2009. – Vol. 95 – № 3 – P. 467–473 – doi:10.1007/s00340-009-3498-8.
 25. Macedo, Z.S. Laser-Sintered Bismuth Germanate Ceramics as Scintillator Devices / Z.S. Macedo, R.S. Silva, M.E.G. Valerio, A.L. Martinez, A.C. Hernandez // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2004. – Vol. 87 – № 6 – P. 1076–1081 – doi:10.1111/j.1551-2916.2004.01076.x.
 26. Pengpat, K. Glass-ceramics containing ferroelectric bismuth germanate (Bi_2GeO_5) / K. Pengpat, D. Holland // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2003. – Vol. 23 – № 10 – P. 1599–1607 – doi:10.1016/S0955-2219(02)00410-7.
 27. Kantha, P. Effect of Heat Treatment Conditions on Properties of Lead-Free Bi_2GeO_5 Ferroelectric Glass Ceramics / P. Kantha, K. Pengpat, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, S. Eitssayeam, U. Intatha, S. Sirisoonthorn. – 2009. – P. 166–168 – doi:10.1063/1.3203228.
 28. Stepanova, I. V. Yb^{3+} -doped glasses and glass ceramics based on Bi_2O_3 and GeO_2 in different proportions / I. V. Stepanova, A. V. Khomyakov // 2016 International Conference Laser Optics (LO). – IEEE, 2016. – P. R9-18-R9-18 – doi:10.1109/LO.2016.7549918.
 29. Li, Z.-Q. Fast preparation of Bi_2GeO_5 nanoflakes via a microwave-hydrothermal process and enhanced photocatalytic activity after loading with Ag nanoparticles / Z.-Q. Li, X.-S. Lin, L. Zhang, X.-T. Chen, Z.-L. Xue // *Materials Research Bulletin*. – 2012. – Vol. 47 – № 9 – P. 2422–2427 – doi:10.1016/j.materresbull.2012.05.032.
 30. Ma, X. Microstructural and Microwave Dielectric Properties of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ and Bi_2O_3 -Deficient $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ Ceramics / X. Ma, S. Kweon, S. Nahm, C. Kang, S. Yoon, Y. Kim, W. Yoon // *Journal of the American Ceramic Society* / ed. by C. Randall. – 2016. – Vol. 99 – № 7 – P. 2361–2367 – doi:10.1111/jace.14240.
 31. Irina V. Stepanova. Synthesis of the Bi_2GeO_5 ferroelectric crystalline phase from a non-stoichiometric batch. Supporting Information. Irina V. Stepanova, Olga B. Petrova, Georgy M. Korolev, Michail I. Guslistov, Marina P. Zykova, Roman I. Avetisov, Igor Ch. Avetissov <https://onlinelibrary.wiley.com/action/download-Supplement?doi=10.1002%2Fpssa.202100666&file=pssa202100666-sup-0001->

[SuppData-S1.pdf](#) (дата обращения 01.12.2024).

32. Li, Z.-Q. Fast preparation of flower-like $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ microstructures via a microwave-assisted hydrothermal process / Z.-Q. Li, L. Zhang, X.-T. Chen // *Materials Characterization*. – 2012. – Vol. 71 – P. 24–30 – doi:10.1016/j.matchar.2012.06.003.
33. Andrade de Jesus, F.A. Effect of pH on the production of dispersed $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ nanoparticles by combustion synthesis / F.A. Andrade de Jesus, R.S. Silva, A.C. Hernandez, Z.S. Macedo // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 29 – № 1 – P. 125–130 – doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.048.
34. Kantha, P. The Effect of Processing Parameters on Properties of Bi_2GeO_5 Glass Ceramics / P. Kantha, S. Sirisoonthorn, K. Pengpat // *Advanced Materials Research*. – 2008. – Vol. 55–57 – P. 437–440 – doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.55-57.437.
35. Alimov, O.K. Investigation of Nd^{3+} ions spectroscopic and laser properties in SrF_2 fluoride single crystal / O.K. Alimov, T.T. Basiev, M.E. Doroshenko, P.P. Fedorov, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, V.V. Osiko // *Optical Materials*. – 2012. – Vol. 34 – № 5 – P. 799–802 – doi:10.1016/j.optmat.2011.11.010.
36. Shinozaki, K. Fluorine deficient layer at the surface of transparent glass-ceramics with CaF_2 nanocrystals / K. Shinozaki, T. Honma, K. Ohishi, T. Komatsu // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2012. – Vol. 73 – № 5 – P. 683–687 – doi:10.1016/j.jpcs.2012.01.010.
37. Petrova, O. Luminescent Glass-Ceramics Based on Nanoparticles of $\text{Ba}_x\text{RE}_{1-x}\text{F}_{2+x}$ and $\text{Pb}_x\text{RE}_{1-x}\text{F}_{2+x}$ Solid Solutions into Fluoroborate / O. Petrova, T. Sevostjanova, A. Khomyakov, I. Avetissov // *Physica status solidi (a)*. – 2018. – Vol. 215 – № 3 – doi:10.1002/pssa.201700446.
38. Chen, D. Fluorescence and Judd–Ofelt analysis of Nd^{3+} ions in oxyfluoride glass ceramics containing CaF_2 nanocrystals / D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, E. Ma, F. Liu // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2007. – Vol. 68 – № 2 – P. 193–200 – doi:10.1016/j.jpcs.2006.10.009.
39. Aubry, P. Synthesis and optical characterizations of Yb-doped CaF_2 ceramics / P. Aubry, A. Bensalah, P. Gredin, G. Patriarche, D. Vivien, M. Mortier // *Optical Materials*. – 2009. – Vol. 31 – № 5 – P. 750–753 – doi:10.1016/j.optmat.2008.03.022.
40. Rodnyĭ, P.A. Spectral-kinetic characteristics of crystals and nanoceramics based on

- BaF₂ and BaF₂: Ce / P.A. Rodnyĭ, S.D. Gain, I.A. Mironov, E.A. Garibin, A.A. Demidenko, D.M. Seliverstov, Y.I. Gusev, P.P. Fedorov, S. V. Kuznetsov // *Physics of the Solid State*. – 2010. – Vol. 52 – № 9 – P. 1910–1914 – doi:10.1134/S1063783410090209.
41. Fedorov, P.P. Nanofluorides / P.P. Fedorov, A.A. Luginina, S. V. Kuznetsov, V. V. Osiko // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2011. – Vol. 132 – № 12 – P. 1012–1039 – doi:10.1016/j.jfluchem.2011.06.025.
 42. Fedorov, P.P. Coprecipitation from aqueous solutions to prepare binary fluorides / P.P. Fedorov, S. V. Kuznetsov, M.N. Mayakova, V. V. Voronov, R.P. Ermakov, A.E. Baranchikov, V. V. Osiko // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 56 – № 10 – P. 1525–1531 – doi:10.1134/S003602361110007X.
 43. Fedorov, P.P. Co-precipitation of yttrium and barium fluorides from aqueous solutions / P.P. Fedorov, M.N. Mayakova, S. V. Kuznetsov, V. V. Voronov, R.P. Ermakov, K.S. Samarina, A.I. Popov, V. V. Osiko // *Materials Research Bulletin*. – 2012. – Vol. 47 – № 7 – P. 1794–1799 – doi:10.1016/j.materresbull.2012.03.027.
 44. Mayakova, M.N. Low-temperature phase formation in the BaF₂-CeF₃ system / M.N. Mayakova, V.V. Voronov, L.D. Iskhakova, S.V. Kuznetsov, P.P. Fedorov // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2016. – Vol. 187 – P. 33–39 – doi:10.1016/j.jfluchem.2016.05.008.
 45. Mayakova, M.N. Soft chemistry synthesis of powders in the BaF₂-ScF₃ system / M.N. Mayakova, S. V. Kuznetsov, V. V. Voronov, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov, P.P. Fedorov // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2014. – Vol. 59 – № 7 – P. 773–777 – doi:10.1134/S003602361407016X.
 46. Zhang, F. Shape, Size, and Phase-Controlled Rare-Earth Fluoride Nanocrystals with Optical Up-Conversion Properties / F. Zhang, J. Li, J. Shan, L. Xu, D. Zhao // *Chemistry – A European Journal*. – 2009. – Vol. 15 – № 41 – P. 11010–11019 – doi:10.1002/chem.200900861.
 47. Sevostjanova, T.S. Luminescent properties of solid solutions in the PbF₂-EuF₃ system and lead fluoroborate glass ceramics doped with Eu³⁺ ions / T.S. Sevostjanova, A. V. Khomyakov, M.N. Mayakova, V. V. Voronov, O.B. Petrova // *Optics and Spectroscopy*. – 2017. – Vol. 123 – № 5 – P. 733–742 – doi:10.1134/S0030400X17110182.

48. Buchinskaya, I.I. Lead difluoride and related systems / I.I. Buchinskaya, P.P. Fedorov // Russian Chemical Reviews. – 2004. – Vol. 73 – № 4 – P. 371–400 – doi:10.1070/RC2004v073n04ABEH000811.
49. Tyagi, A.K. Phase relation studies in $\text{Pb}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$ systems ($0.0 \leq x \leq 1.0$; $\text{M}' = \text{Nd}^{3+}$, Eu^{3+} and Er^{3+}) / A.K. Tyagi, S.J. Patwe, S.N. Achary, M.B. Mallia // Journal of Solid State Chemistry. – 2004. – Vol. 177 – № 4–5 – P. 1746–1757 – doi:10.1016/j.jssc.2003.12.036.
50. Zeng, F. The effect of PbF_2 content on the microstructure and upconversion luminescence of Er^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{--PbF}_2\text{--PbO}$ glass ceramics / F. Zeng, G. Ren, X. Qiu, Q. Yang, J. Chen // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2008. – Vol. 354 – № 29 – P. 3428–3432 – doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.03.008.
51. Pomelova, T.A. On the abnormal efficiency of the luminescence of submicron-sized phosphor $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ / T.A. Pomelova, V. V. Bakovets, I. V. Korol'kov, O. V. Antonova, I.P. Dolgovesova // Physics of the Solid State. – 2014. – Vol. 56 – № 12 – P. 2496–2506 – doi:10.1134/S1063783414120269.
52. Imanaga, S. Luminescence Saturation Effects in $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ Phosphor / S. Imanaga, S. Yokono, T. Hoshina // Japanese Journal of Applied Physics. – 1980. – Vol. 19 – № 1 – P. 41–49 – doi:10.1143/JJAP.19.41.
53. Nadort, A. Lanthanide upconversion luminescence at the nanoscale: fundamentals and optical properties / A. Nadort, J. Zhao, E.M. Goldys // Nanoscale. – 2016. – Vol. 8 – № 27 – P. 13099–13130 – doi:10.1039/C5NR08477F.
54. Orlovskii, Y.V. Multiphonon Relaxation of Mid- IR Transitions of RE Ions in Fluorite Type Crystals / Y.V. Orlovskii, T.T. Basiev, K.K. Pukhov, N.A. Glushkov, O.K. Alimov, S.B. Mirov // Advanced Solid-State Photonics (TOPS). – Washington, D.C.: OSA, 2004. – P. 440 – doi:10.1364/ASSP.2004.440.
55. Richman, I. Longitudinal Optical Phonons in CaF_2 , SrF_2 , and BaF_2 / I. Richman // The Journal of Chemical Physics. – 1964. – Vol. 41 – № 9 – P. 2836–2837 – doi:10.1063/1.1726360.
56. Sobolev, B.P. The rare earth trifluorides / Boris P. Sobolev. — Barcelona : Institute d'Estudis Catalans, 2000-2001.
57. A.D. Pelton, Thermodynamics and Phase Diagrams, Center de Recherche en Calcul Thermodynamique, Ecole Polytechnique de Montreal, C.P. 6079, succursale Center-ville Montreal QC Canada H3C 3A7, 2011. <http://www.crct.polymtl.ca/courses/42->

[Physical%20Metallurgy%20chapter.pdf](#) (дата обращения 01.12.2024).

58. Rudolph, P. Defect formation during crystal growth from the melt/ Crystal Growth Technology / P. Rudolph; ed. by H.J. Scheel, P. Capper. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. – doi:10.1002/9783527623440.
59. Karimov, D.N. Growth of MgF_2 optical crystals and their ionic conductivity in the as-grown state and after partial pyrohydrolysis / D.N. Karimov, N.I. Sorokin, S.P. Chernov, B.P. Sobolev // Crystallography Reports. – 2014. – Vol. 59 – № 6 – P. 928–932 – doi:10.1134/S1063774514060133.
60. Sobolev, B.P. Preparation of Single Crystals of the Nonstoichiometric Fluorite Phases $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{R} = \text{Rare Earth Elements}$) by the Bridgman-Stockbarger Method / B.P. Sobolev, Z.I. Zhmurova, V. V. Karelin, E.A. Krivandina, P.P. Fedorov, T.M. Turkina // Growth of Crystals. – Boston, MA: Springer US, 1991. – P. 65–79 – doi:10.1007/978-1-4615-3662-8_5.
61. Воронько, Ю. К. Оптические свойства кристаллов $\text{CaF}_2 - \text{Dy}^{3+}$ / Воронько Ю. К., Осико В. В., Удовенчик В. Т. // Физика твердого тела. – 1965. – Т.7(1). – С. 267-273
62. Pastor, R.C. Crystal growth of alkaline earth fluorides in a reactive atmosphere: Part III / R.C. Pastor, M. Robinson // Materials Research Bulletin. – 1976. – Vol. 11 – № 10 – P. 1327–1334 – doi:10.1016/0025-5408(76)90039-8.
63. Maguer, J.-J. “Chimie Douce” Synthesis and ab Initio Structure Determination of $(\text{H}_3\text{O})\text{Yb}_3\text{F}_{10}\text{xH}_2\text{O}$: Diamond Type Stacking of UOA[8] / J.-J. Maguer, M.P. Crosnier-Lopez, G. Courbion // Journal of Solid State Chemistry. – 1997. – Vol. 128 – № 1 – P. 42–51 – doi:10.1006/jssc.1996.7145.
64. Caron, C. Luminescent properties of europium-doped $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10}\text{xH}_2\text{O}$ nanocrystals / C. Caron, D. Boudreau, A.M. Ritcey // Journal of Materials Chemistry C. – 2015. – Vol. 3 – № 38 – P. 9955–9963 – doi:10.1039/C5TC02527C.
65. И.Х.Аветисов, А.В.Хомяков, Р.И.Аветисов, А.Г.Чередниченко. Способ определения микровключений примесей в порошковых органических люминофорах. Патент на изобретение RU 2544047. Приоритет 07.10.2013 г. Дата госрегистрации: 10.03.2015 г.
66. И.Х.Аветисов, А.В.Хомяков, А.Ю. Зиновьев, А.Г.Чередниченко, Р.И.Аветисов. Кювета. Пат. РФ № 154433. Подан: 28.10.2014 г. Опубликовано 30.07.2015

г.

67. Sheldrick, G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination / G.M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances*. – 2015. – Vol. 71 – № 1 – P. 3–8 – doi:10.1107/S2053273314026370.
68. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL / G.M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*. – 2015. – Vol. 71 – № 1 – P. 3–8 – doi:10.1107/S2053229614024218.
69. Dolomanov, O. V. OLEX2 : a complete structure solution, refinement and analysis program / O. V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann // *Journal of Applied Crystallography*. – 2009. – Vol. 42 – № 2 – P. 339–341 – doi:10.1107/S0021889808042726.
70. Li, A.-H. A highly effective one-pot synthesis of quinolines from o-nitroarylcarbaldehydes / A.-H. Li, E. Ahmed, X. Chen, M. Cox, A.P. Crew, H.-Q. Dong, M. Jin, L. Ma, B. Panicker, K.W. Siu, A.G. Steinig, K.M. Stolz, P.A.R. Tavares, B. Volk, Q. Weng, D. Werner, M.J. Mulvihill // *Org. Biomol. Chem*. – 2007. – Vol. 5 – № 1 – P. 61–64 – doi:10.1039/B613775J.
71. Pavlik, J.W. Phototransposition chemistry of 1-phenylpyrazole. Experimental and computational studies / J.W. Pavlik, R.E. Connors, D.S. Burns, E.M. Kurzweil // *Journal of the American Chemical Society*. – 1993. – Vol. 115 – № 17 – P. 7645–7652 – doi:10.1021/ja00070a008.
72. Sen, S. 2-(3-Methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)-3-phenylthiazolidin-4-ones as Potent Antioxidant and Antidiabetic Agent / S. Sen, B. De, T.S. Easwari // *Asian Journal of Chemistry*. – 2014. – Vol. 26 – № 19 – P. 6616–6622 – doi:10.14233/ajchem.2014.17003.
73. Samuel, S.P. Carbanionic rearrangements of halomethylenecycloalkanes / S.P. Samuel, T.Q. Niu, K.L. Erickson // *Journal of the American Chemical Society*. – 1989. – Vol. 111 – № 4 – P. 1429–1436 – doi:10.1021/ja00186a043.
74. Shan, G. A Facile Synthesis of Substituted 2-Alkylquinolines through [3 + 3] Annulation between 3-Ethoxycyclobutanones and Aromatic Amines at Room Temperature / G. Shan, X. Sun, Q. Xia, Y. Rao // *Organic Letters*. – 2011. – Vol. 13 – № 21 – P. 5770–5773 – doi:10.1021/ol202334s.
75. Kolobielski, M. The synthesis of substituted 8-quinolinols / M. Kolobielski // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 1966. – Vol. 3 – № 3 – P. 275–277 –

doi:10.1002/jhet.5570030308.

76. Delapierre, G. Design of a new class of chiral quinoline–phosphine ligands. Synthesis and application in asymmetric catalysis / G. Delapierre, J.M. Brunel, T. Constantieux, G. Buono // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2001. – Vol. 12 – № 9 – P. 1345–1352 – doi:10.1016/S0957-4166(01)00220-8.
77. Zhai, Y. A luminescent inorganic–organic hybrid material containing the europium(III) complex with high thermal stability / Y. Zhai, H. Xie, P. Cai, H.J. Seo // *Journal of Luminescence*. – 2015. – Vol. 157 – P. 201–206 – doi:10.1016/j.jlumin.2014.08.059.
78. Machado, K. Polymer encapsulated scorpionate Eu^{3+} complexes as novel hybrid materials for high performance luminescence applications / K. Machado, S. Mukhopadhyay, R.A. Videira, J. Mishra, S.M. Mobin, G.S. Mishra // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5 – № 45 – P. 35675–35682 – doi:10.1039/C5RA02866C.
79. Li, Q.-F. Hybrid luminescence materials assembled by $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$ and mesoporous host through ion-pairing interactions with high quantum efficiencies and long lifetimes / Q.-F. Li, D. Yue, W. Lu, X. Zhang, C. Li, Z. Wang // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 5 – № 1 – P. 8385 – doi:10.1038/srep08385.
80. Li, Y. Simple Synthesis and Characterization of Highly Luminescent Mesoporous Hybrids: Lanthanide Schiff-Base Complex Encapsulated in MCM-41 / Y. Li, S. Liu, K. Sheng, T. Wei, X. Wang // *Science of Advanced Materials*. – 2015. – Vol. 7 – № 11 – P. 2278–2284 – doi:10.1166/sam.2015.2285.
81. Bünzli, J.-C.G. Review: Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers / J.-C.G. Bünzli // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2014. – Vol. 67 – № 23–24 – P. 3706–3733 – doi:10.1080/00958972.2014.957201.
82. Z. Bian, Ch.-H. Huang in *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*. Ch.-H. Huang Ed., John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd., 2010, 435
83. Nonoyama, M. Chelating C-metallation of N-phenylpyrazole with rhodium(III) and iridium(III) / M. Nonoyama // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1975. – Vol. 86 – № 2 – P. 263–267 – doi:10.1016/S0022-328X(00)89620-5.
84. Wu, W. Long-Lived Room Temperature Deep-Red/Near-IR Emissive Intraligand Triplet Excited State (^3IL) of Naphthalimide in Cyclometalated Platinum(II) Complexes and Its Application in Upconversion / W. Wu, H. Guo, W. Wu, S. Ji, J. Zhao // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50 – № 22 – P. 11446–11460 –

doi:10.1021/ic201254w.

85. Franceschi, F. Reduction of Dioxygen by a Dimanganese Unit Bonded Inside a Cavity Provided by a Pyrrole-Based Dinucleating Ligand / F. Franceschi, G. Guillemot, E. Solari, C. Floriani, N. Re, H. Birkedal, P. Pattison // *Chemistry*. – 2001. – Vol. 7 – № 7 – P. 1468–1478 – doi:10.1002/1521-3765(20010401)7:7<1468::AID-CHEM1468>3.0.CO;2-A.
86. Xiang, H.-F. High-efficiency red electrophosphorescence based on neutral bis(pyrrole)-diimine platinum(ii) complex / H.-F. Xiang, S.-C. Chan, K.K.-Y. Wu, C.-M. Che, P.T. Lai // *Chemical Communications*. – 2005. – № 11 – P. 1408 – doi:10.1039/b415711g.
87. Irimia-Vladu, M. *Green Materials for Electronics* / M. Irimia-Vladu; ed. by S.B. Mihai Irimia-Vladu), Eric D. Glowacki, Niyazi S. Sariciftci. Wiley-VCH: Weinheim, Germany – 2018. – 352 p.
88. Wu, X. Thermally Stable, Biocompatible, and Flexible Organic Field-Effect Transistors and Their Application in Temperature Sensing Arrays for Artificial Skin / X. Wu, Y. Ma, G. Zhang, Y. Chu, J. Du, Y. Zhang, Z. Li, Y. Duan, Z. Fan, J. Huang // *Advanced Functional Materials*. – 2015. – Vol. 25 – № 14 – P. 2138–2146 – doi:10.1002/adfm.201404535.
89. Stadlober, B. Route towards sustainable smart sensors: ferroelectric polyvinylidene fluoride-based materials and their integration in flexible electronics / B. Stadlober, M. Zirkl, M. Irimia-Vladu // *Chemical Society Reviews*. – 2019. – Vol. 48 – № 6 – P. 1787–1825 – doi:10.1039/C8CS00928G.
90. B.P. Sobolev, *The Rare Earth Trifluorides*, Institute of Crystallography, Moscow, Russia, Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, Spain, 20
91. So, F. *Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications* / F. So; ed. by F. So. – CRC Press, Francis and Taylor, 2010
92. Avetissov, I.K. Polymorphous transition wurtzite-sphalerite for nonstoichiometric cadmium and zinc chalcogenides / I.K. Avetissov, E.N. Mozhevitina, A. V. Khomyakov, R.I. Avetissov, B.N. Levonovich // *Doklady Chemistry*. – 2011. – Vol. 440 – № 1 – P. 244–247 – doi:10.1134/S0012500811090011.
93. Hernández, I. Influence of High Hydrostatic Pressure on Alq₃, Gaq₃, and Inq₃ (q = 8-Hydroxyquinoline) / I. Hernández, W.P. Gillin // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2009. – Vol. 113 – № 43 – P. 14079–14086 – doi:10.1021/jp905108x.

94. Avetisov, R.I. New hybrid materials for organic light-emitting diode devices / R.I. Avetisov, O.B. Petrova, A.A. Akkuzina, A. V. Khomyakov, R.R. Saifutyarov, A.G. Cherednichenko, T.B. Sagalova, N.A. Makarov, I.K. Avetisov // *Russian Microelectronics*. – 2014. – Vol. 43 – № 8 – P. 526–530 – doi:10.1134/S1063739714080022.
95. Lamansky, S. Highly Phosphorescent Bis-Cyclometalated Iridium Complexes: Synthesis, Photophysical Characterization, and Use in Organic Light Emitting Diodes / S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H.-E. Lee, C. Adachi, P.E. Burrows, S.R. Forrest, M.E. Thompson // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – Vol. 123 – № 18 – P. 4304–4312 – doi:10.1021/ja003693s.
96. Ho, C. Phosphorescence Color Tuning by Ligand, and Substituent Effects of Multifunctional Iridium(III) Cyclometalates with 9-Arylcarbazole Moieties / C. Ho, Q. Wang, C. Lam, W. Wong, D. Ma, L. Wang, Z. Gao, C. Chen, K. Cheah, Z. Lin // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2009. – Vol. 4 – № 1 – P. 89–103 – doi:10.1002/asia.200800226.
97. Imai, Y. Synthesis of aromatic polymers containing anthrazoline and isoanthrazoline units / Y. Imai, E.F. Johnson, T. Katto, M. Kurihara, J.K. Stille // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1975. – Vol. 13 – № 10 – P. 2233–2249 – doi:10.1002/pol.1975.170131006.
98. Nonoyama, M. Benzo[h]quinolin-10-yl- N Iridium(III) Complexes / M. Nonoyama // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1974. – Vol. 47 – № 3 – P. 767–768 – doi:10.1246/bcsj.47.767.
99. Ma, Y. Electroluminescence from triplet metal—ligand charge-transfer excited state of transition metal complexes / Y. Ma, H. Zhang, J. Shen, C. Che // *Synthetic Metals*. – 1998. – Vol. 94 – № 3 – P. 245–248 – doi:10.1016/S0379-6779(97)04166-0.
100. Cheng, Y.M. Rational Design of Chelating Phosphine Functionalized Os (II) Emitters and Fabrication of Orange Polymer Light-Emitting Diodes Using Solution Process / Y.M. Cheng, G.H. Lee, P.T. Chou, L.S. Chen, Y. Chi, C.H. Yang, Y.H. Song, S.Y. Chang, P.I. Shih, C.F. Shu // *Advanced Functional Materials*. – 2008. – Vol. 18 – № 2 – P. 183–194 – doi:10.1002/adfm.200700831.
101. Jiang, X. Red electrophosphorescence from osmium complexes / X. Jiang, A.K.-

- Y. Jen, B. Carlson, L.R. Dalton // *Applied Physics Letters*. – 2002. – Vol. 80 – № 5 – P. 713–715 – doi:10.1063/1.1445272.
102. Chi, Y. Metal complexes with pyridyl azolates: Design, preparation and applications / Y. Chi, B. Tong, P.-T. Chou // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2014. – Vol. 281 – P. 1–25 – doi:10.1016/j.ccr.2014.08.012.
 103. Bryant, G. Charge-transfer and intraligand electronic spectra of bipyridyl complexes of iron, ruthenium, and osmium. I. Bivalent complexes / G. Bryant, J. Fergusson, H. Powell // *Australian Journal of Chemistry*. – 1971. – Vol. 24 – № 2 – P. 257 – doi:10.1071/CH9710257.
 104. Jørgensen, C.K. Absorption spectrum of manganese (II) diethylenetriamine complexes / C.K. Jørgensen // *Inorganica Chimica Acta*. – 1969. – Vol. 3 – P. 313–314 – doi:10.1016/S0020-1693(00)92501-5.
 105. Richter, M.M. Synthesis and characterization of osmium(II) complexes incorporating polypyridyl bridging ligands / M.M. Richter, K.J. Brewer // *Inorganica Chimica Acta*. – 1991. – Vol. 180 – № 1 – P. 125–131 – doi:10.1016/S0020-1693(00)83076-5.
 106. Katkova, M.A. New trends in design of electroluminescent rare earth metallo-complexes for OLEDs / M.A. Katkova, M.N. Bochkarev // *Dalton Transactions*. – 2010. – Vol. 39 – № 29 – P. 6599 – doi:10.1039/c001152e.
 107. Eliseeva, S. V. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences / S. V. Eliseeva, J.-C.G. Bünzli // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – Vol. 39 – № 1 – P. 189–227 – doi:10.1039/B905604C.
 108. Shavaleev, N.M. N -Aryl Chromophore Ligands for Bright Europium Luminescence / N.M. Shavaleev, S. V. Eliseeva, R. Scopelliti, J.-C.G. Bünzli // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 49 – № 8 – P. 3927–3936 – doi:10.1021/ic100129r.
 109. Binnemans, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials / K. Binnemans // *Chemical Reviews*. – 2009. – Vol. 109 – № 9 – P. 4283–4374 – doi:10.1021/cr8003983.
 110. Biju, S. A Eu III Tetrakis(β -diketonate) Dimeric Complex: Photophysical Properties, Structural Elucidation by Sparkle/AM1 Calculations, and Doping into PMMA Films and Nanowires / S. Biju, R.O. Freire, Y.K. Eom, R. Scopelliti, J.-C.G. Bünzli, H.K. Kim // *Inorganic Chemistry*. – 2014. – Vol. 53 – № 16 – P. 8407–8417 – doi:10.1021/ic500966z.

111. Bünzli, J.-C.G. Review: Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers / J.-C.G. Bünzli // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2014. – Vol. 67 – № 23–24 – P. 3706–3733 – doi:10.1080/00958972.2014.957201.
112. Bian, Z. Progress in Electroluminescence Based on Lanthanide Complexes / Z. Bian, C. Huang // *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*. – Wiley, 2007. – P. 391–420 – doi:10.1002/9783527621309.ch12.
113. Li, Y. High performance Europium(III) based emitters for electroluminescence: Synthesis, crystal structures, photophysical and electroluminescent properties / Y. Li // *Journal of Luminescence*. – 2012. – Vol. 132 – № 8 – P. 2102–2108 – doi:10.1016/j.jlumin.2012.03.047.
114. Petrov, A.I. Aqueous Complexation of Y III , La III , Nd III , Sm III , Eu III , and Yb III with Some Heterocyclic Substituted β -Diketones / A.I. Petrov, M.A. Lutoshkin, I. V. Taydakov // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2015. – Vol. 2015 – № 6 – P. 1074–1082 – doi:10.1002/ejic.201403052.
115. Geffroy, B. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies / B. Geffroy, P. le Roy, C. Prat // *Polymer International*. – 2006. – Vol. 55 – № 6 – P. 572–582 – doi:10.1002/pi.1974.
116. Sasabe, H. Development of high performance OLEDs for general lighting / H. Sasabe, J. Kido // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2013. – Vol. 1 – № 9 – P. 1699 – doi:10.1039/c2tc00584k.
117. Yu, J. Efficient Electroluminescence from New Lanthanide (Eu^{3+} , Sm^{3+}) Complexes / J. Yu, L. Zhou, H. Zhang, Y. Zheng, H. Li, R. Deng, Z. Peng, Z. Li // *Inorganic Chemistry*. – 2005. – Vol. 44 – № 5 – P. 1611–1618 – doi:10.1021/ic0485561.
118. Canzler, T.W. Exciton quenching in highly efficient europium-complex based organic light-emitting diodes / T.W. Canzler, J. Kido // *Organic Electronics*. – 2006. – Vol. 7 – № 1 – P. 29–37 – doi:10.1016/j.orgel.2005.10.004.
119. Liang, C. Organic electroluminescent devices using europium complex as an electron-transport emitting layer / C. Liang, Z. Hong, X. Liu, D. Zhao, D. Zhao, W. Li, J. Peng, J. Yu, C. Lee, S. Lee // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 359 – № 1 – P. 14–16 – doi:10.1016/S0040-6090(99)00713-0.
120. K.M. John A. Joule, *Heterocyclic Chemistry*, 5th Edition, Wiley-Blackwell, 2010

121. Pretsch, E. Structure Determination of Organic Compounds / E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000. – doi:10.1007/978-3-662-04201-4.
122. Fernandes, J.A. Investigation of europium(III) and gadolinium(III) complexes with naphthoyltrifluoroacetone and bidentate heterocyclic amines / J.A. Fernandes, R.A. Sá Ferreira, M. Pillinger, L.D. Carlos, J. Jepsen, A. Hazell, P. Ribeiro-Claro, I.S. Gonçalves // *Journal of Luminescence*. – 2005. – Vol. 113 – № 1–2 – P. 50–63 – doi:10.1016/j.jlumin.2004.08.052.
123. Fomina, I.G. Synthesis, Structure, Thermal Stability, and Magnetic and Luminescence Properties of Dinuclear Lanthanide(III) Pivalates with Chelating N-Donor Ligands / I.G. Fomina, Z. V. Dobrokhotova, V.O. Kazak, G.G. Aleksandrov, K.A. Lysenko, L.N. Puntus, V.I. Gerasimova, A.S. Bogomyakov, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2012. – Vol. 2012 – № 22 – P. 3595–3610 – doi:10.1002/ejic.201200235.
124. Ambili Raj, D.B. Highly luminescent europium(iii) complexes containing organosilyl 4,4,5,5,5-pentafluoro-1-(naphthalen-2-yl)pentane-1,3-dionate ligands grafted on silica nanoparticles / D.B. Ambili Raj, S. Biju, M.L.P. Reddy // *Journal of Materials Chemistry*. – 2009. – Vol. 19 – № 42 – P. 7976 – doi:10.1039/b913786f.
125. ISO 20473:2007, Optics and photonics — Spectral bands
126. Minotto, A. Visible light communication with efficient far-red/near-infrared polymer light-emitting diodes / A. Minotto, P.A. Haigh, Ł.G. Łukasiewicz, E. Lunedei, D.T. Gryko, I. Darwazeh, F. Cacialli // *Light: Science & Applications*. – 2020. – Vol. 9 – № 1 – P. 70 – doi:10.1038/s41377-020-0314-z.
127. Lochner, C. M. (2018). Printed Organic Light Emitting Diodes for Biomedical Applications. Doctoral dissertation, UC Berkeley
128. Smith, A.M. Second window for in vivo imaging / A.M. Smith, M.C. Mancini, S. Nie // *Nature Nanotechnology*. – 2009. – Vol. 4 – № 11 – P. 710–711 – doi:10.1038/nnano.2009.326.
129. Cao, M. Electromagnetic Response and Energy Conversion for Functions and Devices in Low-Dimensional Materials / M. Cao, X. Wang, M. Zhang, J. Shu, W. Cao, H. Yang, X. Fang, J. Yuan // *Advanced Functional Materials*. – 2019. – Vol. 29 – № 25 – doi:10.1002/adfm.201807398.

130. Yao, L.-H. Tailoring adsorption for tunable lithium ion storage and devices / L.-H. Yao, W.-Q. Cao, J.-C. Shu, M.-S. Cao, X.-D. Sun // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 413 – P. 127428 – doi:10.1016/j.cej.2020.127428.
131. Zhang, Y. Near-infrared emitting iridium complexes: Molecular design, photo-physical properties, and related applications / Y. Zhang, J. Qiao // *iScience*. – 2021. – Vol. 24 – № 8 – P. 102858 – doi:10.1016/j.isci.2021.102858.
132. Zysman-Colman, E. (Ed.). (2017). Iridium (III) in optoelectronic and photonics applications. John Wiley & Sons.
133. Tuong Ly, K. Near-infrared organic light-emitting diodes with very high external quantum efficiency and radiance / K. Tuong Ly, R.-W. Chen-Cheng, H.-W. Lin, Y.-J. Shiau, S.-H. Liu, P.-T. Chou, C.-S. Tsao, Y.-C. Huang, Y. Chi // *Nature Photonics*. – 2017. – Vol. 11 – № 1 – P. 63–68 – doi:10.1038/nphoton.2016.230.
134. Pushkarev, A.P. Organic electroluminescent materials and devices emitting in UV and NIR regions / A.P. Pushkarev, M.N. Bochkarev // *Russian Chemical Reviews*. – 2016. – Vol. 85 – № 12 – P. 1338–1368 – doi:10.1070/RCR4665.
135. Fu, G. An efficient and weak efficiency-roll-off near-infrared (NIR) polymer light-emitting diode (PLED) based on a PVK-supported Zn²⁺–Yb³⁺-containing metallopolymer / G. Fu, J. Guan, B. Li, L. Liu, Y. He, C. Yu, Z. Zhang, X. Lü // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. – Vol. 6 – № 15 – P. 4114–4121 – doi:10.1039/C7TC05400A.
136. Bünzli, J.-C.G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes / J.-C.G. Bünzli // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2015. – Vol. 293–294 – P. 19–47 – doi:10.1016/j.ccr.2014.10.013.
137. Santos, H.P. Synthesis, structures and spectroscopy of three new lanthanide β -diketonate complexes with 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine. Near-infrared electroluminescence of ytterbium(III) complex in OLED / H.P. Santos, E.S. Gomes, M. V. dos Santos, K.A. D'Oliveira, A. Cuin, J.S. Martins, W.G. Quirino, L.F. Marques // *Inorganica Chimica Acta*. – 2019. – Vol. 484 – P. 60–68 – doi:10.1016/j.ica.2018.09.030.
138. Taydakov, I. V. Synthesis, X-ray structure and luminescent properties of Sm³⁺ ternary complex with novel heterocyclic β -diketone and 1,10-phenanthroline (Phen) / I. V. Taydakov, B.E. Zaitsev, S.S. Krasnoselskiy, Z.A. Starikova // *Journal of Rare Earths*. – 2011. – Vol. 29 – № 8 – P. 719–722 – doi:10.1016/S1002-

0721(10)60529-7.

139. Metlin, M.T. Luminescence of pyrazolic 1,3-diketone Pr^{3+} complex with 1,10-phenanthroline / M.T. Metlin, S.A. Ambrozevich, D.A. Metlina, A.G. Vitukhnovsky, I.V. Taydakov // *Journal of Luminescence*. – 2017. – Vol. 188 – P. 365–370 – doi:10.1016/j.jlumin.2017.04.058.
140. Taidakov, I. V. Synthesis and luminescent properties of neutral Eu(III) and Gd(III) complexes with 1-(1,5-dimethyl-1h-pyrazol-4-yl)-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedione and 4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-1-(1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)-1,3-hexanedione / I. V. Taidakov, B.E. Zaitsev, A.N. Lobanov, A.G. Vitukhnovskii, N.P. Datskevich, A.S. Selyukov // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2013. – Vol. 58 – № 4 – P. 411–415 – doi:10.1134/S0036023613040190.
141. Metlina, D.A. Luminescence and electronic structure of Nd^{3+} complex with pyrazole-substituted 1,3-diketone and 1,10-phenanthroline / D.A. Metlina, M.T. Metlin, S.A. Ambrozevich, I.V. Taydakov, K.A. Lyssenko, A.G. Vitukhnovsky, A.S. Selyukov, V.S. Krivobok, D.F. Aminev, A.S. Tobokhova // *Journal of Luminescence*. – 2018. – Vol. 203 – P. 546–553 – doi:10.1016/j.jlumin.2018.07.005.
142. Gontcharenko, V.E. Mono- and Mixed Metal Complexes of Eu^{3+} , Gd^{3+} , and Tb^{3+} with a Diketone, Bearing Pyrazole Moiety and CHF_2 -Group: Structure, Color Tuning, and Kinetics of Energy Transfer between Lanthanide Ions / V.E. Gontcharenko, M.A. Kiskin, V.D. Dolzhenko, V.M. Korshunov, I. V. Taydakov, Y.A. Belousov // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26 – № 9 – P. 2655 – doi:10.3390/molecules26092655.
143. Taydakov, I. V. Synthesis, phosphorescence and luminescence properties of novel europium and gadolinium tris-acylpyrazolonate complexes / I. V. Taydakov, Y.A. Belousov, K.A. Lyssenko, E. Varaksina, A.A. Drozdov, F. Marchetti, R. Pettinari, C. Pettinari // *Inorganica Chimica Acta*. – 2020. – Vol. 502 – P. 119279 – doi:10.1016/j.ica.2019.119279.
144. George, T.M. Near-infrared luminescence of Nd^{3+} and Yb^{3+} complexes using a polyfluorinated pyrene-based β -diketonate ligand / T.M. George, S. Varughese, M.L.P. Reddy // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6 – № 73 – P. 69509–69520 – doi:10.1039/C6RA12220E.
145. Reid, B.L. Lanthanoid β -triketonates: a new class of highly efficient NIR emitters for bright NIR-OLEDs / B.L. Reid, S. Stagni, J.M. Malicka, M. Cocchi, G.S.

- Hanan, M.I. Ogden, M. Massi // *Chem. Commun.* – 2014. – Vol. 50 – № 78 – P. 11580–11582 – doi:10.1039/C4CC04961F.
146. Zhang, Z. Efficient near-infrared (NIR) luminescent PMMA-supported hybrid materials doped with tris- β -diketonate Ln^{3+} complex ($\text{Ln} = \text{Nd}$ or Yb) / Z. Zhang, C. Yu, L. Liu, H. Li, Y. He, X. Lü, W.-K. Wong, R.A. Jones // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* – 2016. – Vol. 314 – P. 104–113 – doi:10.1016/j.jphotochem.2015.08.022.
 147. Marchetti, F. A new family of ionic dinuclear strontium $(\text{imH}_2)_2[\text{Sr}_2(\text{Q})_6]$ compounds (imH = imidazole; QH = 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-one) / F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, A. Drozdov, S. Troyanov // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions.* – 2002. – № 13 – P. 2616–2623 – doi:10.1039/b200189f.
 148. Zhang, X. Highly efficient near-infrared (NIR) luminescent tris- β -diketonate Yb^{3+} complex in solution and in PMMA / X. Zhang, L. Liu, C. Yu, H. Li, G. Fu, X. Lü, W.-K. Wong, R.A. Jones // *Inorganic Chemistry Communications.* – 2016. – Vol. 70 – P. 153–156 – doi:10.1016/j.inoche.2016.06.006.
 149. Cecchini, M.M. Mild catalytic oxidations of unsaturated fatty acid methyl esters (FAMES) by oxovanadium complexes / M.M. Cecchini, F. De Angelis, C. Iacobucci, S. Reale, M. Crucianelli // *Applied Catalysis A: General.* – 2016. – Vol. 517 – P. 120–128 – doi:10.1016/j.apcata.2016.01.045.
 150. Marchetti*, F. Influence of sterically demanding groups on the structure and stability in the solid and solution state of (acylpyrazolonate)bis(phosphine)copper(I) derivatives / F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, M. Camalli, R. Spagna* // *Inorganica Chimica Acta.* – 2000. – Vol. 299 – № 1 – P. 65–79 – doi:10.1016/S0020-1693(99)00463-6.
 151. Golubev, A.S. Reactions of highly electrophilic polyfluoro unsaturated compounds with pyrazole derivatives / A.S. Golubev, V.Y. Tyutin, N.D. Chkanikov, A.F. Kolomiets, A. V. Fokin // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences Division of Chemical Science.* – 1992. – Vol. 41 – № 11 – P. 2068–2073 – doi:10.1007/BF00863375.
 152. Marchetti, F. Tin(IV) and organotin(IV) derivatives of novel β -diketones / F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, L. Brocanelli, M. Rossi, F. Caruso // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 1999. – Vol. 580 – № 2 – P. 344–353 –

- doi:10.1016/S0022-328X(98)01173-5.
153. Bovio, B. Tin(IV) and organotin(IV) complexes containing the anion of some substituted-3-methyl-4-acyl-5-pyrazolones. Crystal structure of dimethylbis(1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl pyrazolon-5-ato)tin(IV) / B. Bovio, A. Cingolani, F. Marchetti, C. Pettinari // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1993. – Vol. 458 – № 1–2 – P. 39–48 – doi:10.1016/0022-328X(93)80455-K.
 154. Marchetti, F. A new family of ionic dinuclear strontium (imH₂)₂[Sr₂(Q)₆] compounds (imH = imidazole; QH = 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-one) / F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, A. Drozdov, S. Troyanov // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 2002. – № 13 – P. 2616–2623 – doi:10.1039/b200189f.
 155. Okafor, E.C. The Metal Complexes of Heterocyclic β-Diketones and their Derivatives, Part VIII Synthesis, Structure, Proton NMR and Infrared Spectral Studies of the Complexes of Al(III), Fe(III), Co(III), Rh(III), In(III), and Zr(IV) with 1-Phenyl-3-methyl-4-trifluoroa / E.C. Okafor // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1981. – Vol. 36 – № 2 – P. 213–217 – doi:10.1515/znb-1981-0217.
 156. Marchetti, F. Areneruthenium(II) 4-Acyl-5-pyrazolonate Derivatives: Coordination Chemistry, Redox Properties, and Reactivity / F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cerquetella, A. Cingolani, E.J. Chan, K. Kozawa, B.W. Skelton, A.H. White, R. Wanke, M.L. Kuznetsov, L.M.D.R.S. Martins, A.J.L. Pombeiro // *Inorganic Chemistry*. – 2007. – Vol. 46 – № 20 – P. 8245–8257 – doi:10.1021/ic700394r.
 157. Nagar, M.S. Complexes of tetravalent plutonium, uranium and thorium with acylpyrazolones / M.S. Nagar, P.B. Ruikar, M.S. Subramanian // *Inorganica Chimica Acta*. – 1988. – Vol. 141 – № 2 – P. 309–312 – doi:10.1016/S0020-1693(00)83925-0.
 158. Deruiter, J. Synthesis and reactions of 4-isopropylidene-1-aryl-3-methyl-2-pyrazolin-5-ones / J. Deruiter, D.A. Carter, W.S. Arledge, P.J. Sullivan // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 1987. – Vol. 24 – № 1 – P. 149–153 – doi:10.1002/jhet.5570240128.
 159. Jensen, B.S. The Synthesis of 1-Phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazolones-5. / B.S. Jensen, H. Meier, K. Lundquist, S. Refn // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1959. – Vol. 13 – P. 1668–1670 – doi:10.3891/acta.chem.scand.13-1668.

160. Buckley A (2013) Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Materials, Devices and Applications, 1st Edition. Woodhead Publishing;
161. Organic Electronics / ed. by F. So. – CRC Press, 2009. – doi:10.1201/9781420072914.
162. Carnall, W.T. Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. II. Gd^{3+} / W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak // The Journal of Chemical Physics. – 1968. – Vol. 49 – № 10 – P. 4443–4446 – doi:10.1063/1.1669894.
163. Faustino, W.M. Photoluminescence of Europium(III) Dithiocarbamate Complexes: Electronic Structure, Charge Transfer and Energy Transfer / W.M. Faustino, O.L. Malta, E.E.S. Teotonio, H.F. Brito, A.M. Simas, G.F. de Sá // The Journal of Physical Chemistry A. – 2006. – Vol. 110 – № 7 – P. 2510–2516 – doi:10.1021/jp056180m.
164. Korshunov, V.M. Novel β -diketonate complexes of Eu^{3+} bearing pyrazole moiety for bright photo- and electroluminescence / V.M. Korshunov, S.A. Ambrozevich, I.V. Taydakov, A.A. Vashchenko, D.O. Goriachiy, A.S. Selyukov, A.O. Dmitrienko // Dyes and Pigments. – 2019. – Vol. 163 – P. 291–299 – doi:10.1016/j.dyepig.2018.12.006.
165. Metlin, M.T. Bright Yb^{3+} complexes for efficient pure near-infrared OLEDs / M.T. Metlin, D.O. Goryachii, D.F. Aminev, N.P. Datskevich, V.M. Korshunov, D.A. Metlina, A.A. Pavlov, L. V. Mikhalchenko, M.A. Kiskin, V. V. Garaeva, I. V. Taydakov // Dyes and Pigments. – 2021. – Vol. 195 – P. 109701 – doi:10.1016/j.dyepig.2021.109701.
166. Rogozhin, A.F. Near infrared luminescence of Nd, Er and Yb complexes with perfluorinated 2-mercaptobenzothiazolate and phosphine oxide ligands / A.F. Rogozhin, L.I. Silantyeva, A.N. Yablonskiy, B.A. Andreev, I.D. Grishin, V.A. Ilichev // Optical Materials. – 2021. – Vol. 118 – P. 111241 – doi:10.1016/j.optmat.2021.111241.
167. Taydakov, I. V. Effective electroluminescent materials for OLED applications based on lanthanide 1,3-diketonates bearing pyrazole moiety / I. V. Taydakov, A.A. Akkuzina, R.I. Avetisov, A. V. Khomyakov, R.R. Saifutyarov, I.C. Avetissov // Journal of Luminescence. – 2016. – Vol. 177 – P. 31–39 – doi:10.1016/j.jlumin.2016.04.017.
168. Bünzli, J.-C.G. Basics of Lanthanide Photophysics / J.-C.G. Bünzli, S. V. Eliseeva.

- 2010. – P. 1–45 – doi:10.1007/4243_2010_3.
169. Li, Z. Near-infrared electroluminescence from double-emission-layers devices based on Ytterbium (III) complexes / Z. Li, H. Zhang, J. Yu // *Thin Solid Films*. – 2012. – Vol. 520 – № 9 – P. 3663–3667 – doi:10.1016/j.tsf.2011.12.052.
 170. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials* / ed. by H. Yersin. – Wiley, 2007. – doi:10.1002/9783527621309.
 171. Empl, A. Study of Cosmogenic Neutron Backgrounds at LNGS / A. Empl, R. Jasim, E. Hungerford, P. Mosteiro. – 2012.
 172. Westerdale, S. Radiogenic neutron yield calculations for low-background experiments / S. Westerdale, P.D. Meyers // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2017. – Vol. 875 – P. 57–64 – doi:10.1016/j.nima.2017.09.007..
 173. Agnes, P. The veto system of the DarkSide-50 experiment / P. Agnes, L. Agostino, I.F.M. Albuquerque, G. Zuzel // *Journal of Instrumentation*. – 2016. – Vol. 11 – № 03 – P. P03016–P03016 – doi:10.1088/1748-0221/11/03/P03016.
 174. Poehlmann, D. M. Characterization of Gadolinium-loaded Plastic Scintillator for Use as a Neutron Veto [Электронный ресурс] / Poehlmann D.M., Barker D., Chagani H., Cushman P., Heuermann G., Medved A., Rogers H. E., Schmitz R. // 2018. – Режим доступа: <https://arxiv.org/abs/1812.11267v1>.
 175. Aalseth, C.E. DarkSide-20k: A 20 tonne two-phase LAr TPC for direct dark matter detection at LNGS / C.E. Aalseth, F. Acerbi, P. Agnes, G. Zuzel // *The European Physical Journal Plus*. – 2018. – Vol. 133 – № 3 – P. 131 – doi:10.1140/epjp/i2018-11973-4.
 176. Zhai, Y. A luminescent inorganic–organic hybrid material containing the europium(III) complex with high thermal stability / Y. Zhai, H. Xie, P. Cai, H.J. Seo // *Journal of Luminescence*. – 2015. – Vol. 157 – P. 201–206 – doi:10.1016/j.jlumin.2014.08.059.
 177. Sommer, R.D. Supramolecular Chemistry: Molecular Recognition and Self-Assembly Using Rigid Spacer-Chelators Bearing Cofacial Terpyridyl Palladium(II) Complexes Separated by 7 Å / R.D. Sommer, A.L. Rheingold, A.J. Goshe, B. Bosnich // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – Vol. 123 – № 17 – P. 3940–3952 – doi:10.1021/ja004279v.

178. Ballardina, R. Bis(8-quinolinolato)platinum(II): a novel complex exhibiting efficient, long-lived luminescence in fluid solution / R. Ballardina, M.T. Indelli, G. Varani, C.A. Bignozzi, F. Scandola // *Inorganica Chimica Acta*. – 1978. – Vol. 31 – P. L423–L424 – doi:10.1016/S0020-1693(00)94946-6.
179. Ballardini, R. Phosphorescent 8-quinolinol metal chelates. Excited-state properties and redox behavior / R. Ballardini, G. Varani, M.T. Indelli, F. Scandola // *Inorganic Chemistry*. – 1986. – Vol. 25 – № 22 – P. 3858–3865 – doi:10.1021/ic00242a006.
180. Pavlik, J.W. Phototransposition chemistry of 1-phenylpyrazole. Experimental and computational studies / J.W. Pavlik, R.E. Connors, D.S. Burns, E.M. Kurzweil // *Journal of the American Chemical Society*. – 1993. – Vol. 115 – № 17 – P. 7645–7652 – doi:10.1021/ja00070a008.
181. M. Nonoyama. // *J. Organomet. Chem.*, 1975, 86, p. 263.
182. Wu, W. Long-Lived Room Temperature Deep-Red/Near-IR Emissive Intraligand Triplet Excited State (3 IL) of Naphthalimide in Cyclometalated Platinum(II) Complexes and Its Application in Upconversion / W. Wu, H. Guo, W. Wu, S. Ji, J. Zhao // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50 – № 22 – P. 11446–11460 – doi:10.1021/ic201254w.
183. Franceschi, F. Reduction of Dioxygen by a Dimanganese Unit Bonded Inside a Cavity Provided by a Pyrrole-Based Dinucleating Ligand / F. Franceschi, G. Guillemot, E. Solari, C. Floriani, N. Re, H. Birkedal, P. Pattison // *Chemistry*. – 2001. – Vol. 7 – № 7 – P. 1468–1478 – doi:10.1002/1521-3765(20010401)7:7<1468::AID-CHEM1468>3.0.CO;2-A
184. Xiang, H.-F. High-efficiency red electrophosphorescence based on neutral bis(pyrrole)-diimine platinum(ii) complex / H.-F. Xiang, S.-C. Chan, K.K.-Y. Wu, C.-M. Che, P.T. Lai // *Chemical Communications*. – 2005. – № 11 – P. 1408 – doi:10.1039/b415711g.
185. Avetisov, R.I. New hybrid materials for organic light-emitting diode devices / R.I. Avetisov, O.B. Petrova, a. a. Akkuzina, a. V. Khomyakov, R.R. Saifutyarov, a. G. Cherednichenko, T.B. Sagalova, N. a. Makarov, I.K. Avetisov // *Russian Microelectronics*. – 2014. – Vol. 43 – № 8 – P. 526–530 – doi:10.1134/S1063739714080022.
186. Fan, Q. Two Novel C₃N₄ Phases: Structural, Mechanical and Electronic Properties / Q. Fan, C. Chai, Q. Wei, Y. Yang // *Materials*. – 2016. – Vol. 9 – № 6 – P. 427 –

- doi:10.3390/ma9060427.
187. Karki, B. Comparative study of boron oxides crystal with different sources X-ray production sources (Cu, Ag, Mo, and Fe) / B. Karki, S.H. Dhobi, K. Yadav, S.P. Gupta, J.J. Nakarmi, A. Pal // *Materials Letters: X.* – 2022. – Vol. 13 – P. 100110 – doi:10.1016/j.mlblux.2021.100110.
 188. High Purity Alumina Market Size, Share, and Growth Forecast from 2025-2032. Available online: <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/high-purity-alumina-market/toc> (accessed on 25 November 2021)
 189. Zhang, F. Solution-processed organic light-emitting diodes based on yellow-emitting cationic iridium(III) complexes bearing cyclometalated carbene ligands / F. Zhang, C. Si, D. Wei, S. Wang, D. Zhang, S. Li, Z. Li, F. Zhang, B. Wei, G. Cao, B. Zhai // *Dyes and Pigments.* – 2016. – Vol. 134 – P. 465–471 – doi:10.1016/j.dyepig.2016.08.005.
 190. Zhang, F. Iridium(III) complexes bearing oxadiazol-substituted amide ligands: color tuning and application in highly efficient phosphorescent organic light-emitting diodes / F. Zhang, C. Si, X. Dong, D. Wei, X. Yang, K. Guo, B. Wei, Z. Li, C. Zhang, S. Li, B. Zhai, G. Cao // *Journal of Materials Chemistry C.* – 2017. – Vol. 5 – № 35 – P. 9146–9156 – doi:10.1039/C7TC02420G.
 191. Schwoerer, M. *Organic Molecular Solids* / M. Schwoerer, H.C. Wolf. – Wiley, 2006. – doi:10.1002/9783527618651.
 192. Silinsh, E.A. *Organic Molecular Crystals: Springer Series in Solid-State Sciences* / E.A. Silinsh. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1980. – Vol. 16 – doi:10.1007/978-3-642-81464-8.
 193. Brédas, J.-L. Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in π -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture / J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil // *Chemical Reviews.* – 2004. – Vol. 104 – № 11 – P. 4971–5004 – doi:10.1021/cr040084k.
 194. West A. *Solid state chemistry Student Edition second ed.* Wiley; 2014. (ISBN: 978-1-119-94294-8)],
 195. Schmalzried, H. F. A. Kröger: *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland Publishing Company-Amsterdam 1964. 1039 Seiten. Preis: hfl. 110,-. / H. Schmalzried // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* – 1964. – Vol. 68 – № 6 – P. 608–608 – doi:10.1002/bbpc.19640680615.

196. Zlomanov V. P. Nonstoichiometry and reactivity of inorganic compounds. *Russ J Inorg Chem* 2000;45(Suppl.3): S292–311
197. Silinsh EA. Organic molecular crystals: their electronic states. Springer Science & Business Media; 2012
198. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=Tris-%288-hydroxyquinoline%29aluminum&interface=Product%20Name&N=0+&mode=mode%20matchpartialmax&lang=en®ion=RU&focus=productN=0%20220003048%20219853286%20219853229> (access date 19.12.2015).
199. Brinkmann, M. Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of mer -Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III) / M. Brinkmann, G. Gadret, M. Muccini, C. Taliani, N. Masciocchi, A. Sironi // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – Vol. 122 – № 21 – P. 5147–5157 – doi:10.1021/ja993608k.
200. Cölle, M. Preparation and Characterization of Blue-Luminescent Tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum (Alq 3) / M. Cölle, J. Gmeiner, W. Milius, H. Hillebrecht, W. Brütting // *Advanced Functional Materials*. – 2003. – Vol. 13 – № 2 – P. 108–112 – doi:10.1002/adfm.200390015.
201. Avetisov, R.I. Polymorphism of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum, gallium, and indium / R.I. Avetisov, A.A. Akkuzina, A.G. Cherednichenko, A. V. Khomyakov, I.C. Avetisov // *Doklady Chemistry*. – 2014. – Vol. 454 – № 1 – P. 6–8 – doi:10.1134/S0012500814010029.
202. Brinkmann, M. Structure and Spectroscopic Properties of the Crystalline Structures Containing Meridional and Facial Isomers of Tris(8-hydroxyquinoline) Gallium(III) / M. Brinkmann, B. Fite, S. Pratontep, C. Chaumont // *Chemistry of Materials*. – 2004. – Vol. 16 – № 23 – P. 4627–4633 – doi:10.1021/cm049533n.
203. Виноградов А. В., Елинсон С. В. Оксихинолин, М.: Наука, 1979. 328 с.
204. Budavari, S. The Merck index : an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals / Susan Budavari, editor ; Maryadele J. O'Neil, senior associate editor, Ann Smith, associate editor ; Patricia E. Heckelman, assistant editor, Joanne F. Kinney, assistant editor. / S. Budavari. – 12th ed. – Whitehouse Station, NJ : Merck Research Laboratories Division of Merck & Co., 1996., 1996. – 832 p.
205. Xu, B. Preparation and performance of a new type of blue light-emitting material

- δ -Alq3 / B. Xu, H. Wang, Y. Hao, Z. Gao, H. Zhou // *Journal of Luminescence*. – 2007. – Vol. 122–123 – P. 663–666 – doi:10.1016/j.jlumin.2006.01.254.
206. Fukushima, T. Green- and blue-emitting tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq3) crystalline polymorphs: Preparation and application to organic light-emitting diodes / T. Fukushima, H. Kaji // *Organic Electronics*. – 2012. – Vol. 13 – № 12 – P. 2985–2990 – doi:10.1016/j.orgel.2012.08.036.
207. Ribeiro da Silva, M.A.V. Enthalpies of combustion, vapour pressures, and enthalpies of sublimation of 8-hydroxyquinoline, 5-nitro-8-hydroxyquinoline, and 2-methyl-8-hydroxyquinoline / M.A.V. Ribeiro da Silva, M.J.S. Monte, M.A.R. Matos // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1989. – Vol. 21 – № 2 – P. 159–166 – doi:10.1016/0021-9614(89)90127-4.
208. Nanjing Odyssey Chemical Industry Co., Ltd. 8-Hydroxyquinoline. <http://www.odysseychem.net/products/148-24-3.htm> (дата обращения 01.12.2024).
209. Wang Sh.-X., Tan Zh.-Ch., Li Y.-Sh., Tong B., Li Y., Shi Q., Zhang J.- N. // *Chinese J. Chem.* 2008. V. 26. P. 2016
210. Avetissov, I. Universal approach for nonstoichiometry determination in binary chemical compounds / I. Avetissov, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, T. Khanh // *Crystal Research and Technology*. – 2015. – Vol. 50 – № 1 – P. 93–100 – doi:10.1002/crat.201400201.
211. Collin, G. Quinoline and Isoquinoline / G. Collin, H. Höke // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. – Wiley, 2000. – doi:10.1002/14356007.a22_465.
212. Fedorov, P.P. Transparent oxyfluoride glass ceramics / P.P. Fedorov, A.A. Luginina, A.I. Popov // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2015. – Vol. 172 – P. 22–50 – doi:10.1016/j.jfluchem.2015.01.009.
213. M.J. Weber, Optical properties of ions in crystals; Crosswhite, H. M., Moose, H. W., Eds.; Interscience: New York, 1967, p 467
214. Kirby, A.F. Detailed analysis of the optical absorption and emission spectra of europium(3+) in the trigonal (C3) Eu(DBM)₃xH₂O system / A.F. Kirby, F.S. Richardson // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1983. – Vol. 87 – № 14 – P. 2544–2556 – doi:10.1021/j100237a018.
215. S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bunzli in *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. P. Hänninen and H. Härmä Ed., Springer, 2010, 3.

216. Eremina, N.S. Photo- and electroluminescence of Eu(III) and Tb(III) coordination compounds in thin polyvinylcarbazole films / N.S. Eremina, K.M. Degtyarenko, R.M. Gadirov, T.N. Kopylova, G. V. Mayer, L.G. Samsonova, S.B. Meshkova, Z.M. Topilova // *Russian Physics Journal*. – 2011. – Vol. 53 – № 12 – P. 1223–1228 – doi:10.1007/s11182-011-9553-z.
217. Avetisov R., Petrova O., Khomyakov A., Mushkalo O., Akkuzina A., Cherednichenko A., Avetissov I. // *J. Cryst. Grow.* (2014) Vol. 401, pp. 449-452.
218. Petrova O.B., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Saifutyarov R.R., Akkuzina A.A., Mozhevitina E.N., Zhukov A.V., Avetissov I.Ch. P // *Eur. J. Inorg. Chem.* (2015) Vol. 2015, №7, pp. 1269–1274.
219. Fernandes, J.A. Investigation of europium(III) and gadolinium(III) complexes with naphthoyltrifluoroacetone and bidentate heterocyclic amines / J.A. Fernandes, R.A. Sá Ferreira, M. Pillinger, L.D. Carlos, J. Jepsen, A. Hazell, P. Ribeiro-Claro, I.S. Gonçalves // *Journal of Luminescence*. – 2005. – Vol. 113 – № 1–2 – P. 50–63 – doi:10.1016/j.jlumin.2004.08.052.
220. D. V. Lapaev, V. G. Nikiforov, A. A. Knyazev, V. I. Dzhabarov, V. S. Lobkov, K. M. Salikhov, Yu. G. Galyametdinov. // *Opt. and Spectr.*, 2008, 104, № 6, 851- 857.
221. Dorenbos, P. Energy of the first $^4F_7 \rightarrow ^4F_6^5D$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds / P. Dorenbos // *Journal of Luminescence*. – 2003. – Vol. 104 – № 4 – P. 239–260 – doi:10.1016/S0022-2313(03)00078-4.
222. *Organic Light Emitting Diodes* / ed. by L.F.R. Pereira. – Jenny Stanford Publishing, 2012. – doi:10.1201/b12309.
223. Shavaleev, N.M. N -Aryl Chromophore Ligands for Bright Europium Luminescence / N.M. Shavaleev, S. V. Eliseeva, R. Scopelliti, J.-C.G. Bünzli // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 49 – № 8 – P. 3927–3936 – doi:10.1021/ic100129r.
224. Shagisultanova, G.A. Electrically conducting polymers based on trans-[Pt(qol)₂] complex / G.A. Shagisultanova, M.S. Masalovich, L.P. Ardasheva // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2007. – Vol. 80 – № 6 – P. 971–978 – doi:10.1134/S1070427207060237.
225. Kato, M. Bis(8-quinolinolato- N , O)platinum(II) and its synthetic intermediate, 8-hydroxyquinolinium dichloro(8-quinolinolato- N , O)platinate(II) tetrahydrate / M. Kato, Y. Ogawa, M. Kozakai, Y. Sugimoto // *Acta Crystallographica Section C*

- Crystal Structure Communications. – 2002. – Vol. 58 – № 3 – P. m147–m149 – doi:10.1107/S0108270102000045.
226. Qin, Q.-P. Studies on antitumor mechanism of two planar platinum(II) complexes with 8-hydroxyquinoline: Synthesis, characterization, cytotoxicity, cell cycle and apoptosis / Q.-P. Qin, Z.-F. Chen, J.-L. Qin, X.-J. He, Y.-L. Li, Y.-C. Liu, K.-B. Huang, H. Liang // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2015. – Vol. 92 – P. 302–313 – doi:10.1016/j.ejmech.2014.12.052.
 227. Katkova, M.A. New trends in design of electroluminescent rare earth metallo-complexes for OLEDs / M.A. Katkova, M.N. Bochkarev // *Dalton Transactions*. – 2010. – Vol. 39 – № 29 – P. 6599 – doi:10.1039/c001152e.
 228. Rajeswara Rao, D. Influence of sesquioxides on fluorescence emission of Yb³⁺ ions in PbO–PbF₂–B₂O₃ glass system / D. Rajeswara Rao, G. Sahaya Baskaran, V. Ravi Kumar, N. Veeraiah // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2013. – Vol. 378 – P. 265–272 – doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.07.001.
 229. Ribeiro da Silva, M.A.V. Enthalpies of combustion, vapour pressures, and enthalpies of sublimation of 8-hydroxyquinoline, 5-nitro-8-hydroxyquinoline, and 2-methyl-8-hydroxyquinoline / M.A.V. Ribeiro da Silva, M.J.S. Monte, M.A.R. Matos // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1989. – Vol. 21 – № 2 – P. 159–166 – doi:10.1016/0021-9614(89)90127-4.
 230. Гибридный материал. Материал из Википедии — свободной энциклопедии https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B8%D0%B1%D1%80%D0%B8%D0%B4%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%B5%D1%80%D0%B8%D0%B0%D0%BB (дата обращения 01.12.2024)
 231. Judeinstein, P. Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinary / P. Judeinstein, C. Sanchez // *J. Mater. Chem.* – 1996. – Vol. 6 – № 4 – P. 511–525 – doi:10.1039/JM9960600511.
 232. Kickelbick, G. Introduction to Hybrid Materials / G. Kickelbick // *Hybrid Materials*. – Wiley, 2006. – P. 1–48 – doi:10.1002/9783527610495.ch1.
 233. Хомяков А.В. Технология высокочистого оксида молибдена (VI) для фотоники и электроники: дис. канд. хим. наук: 05.17.01: защищена 25.01.2021. утв. 04.06.2021/ Хомяков Андрей Владимирович. – М., 2021. – 189 с.- Библиогр.: с.129-140.

234. Shavaleev, N.M. N -Aryl Chromophore Ligands for Bright Europium Luminescence / N.M. Shavaleev, S. V. Eliseeva, R. Scopelliti, J.-C.G. Bünzli // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 49 – № 8 – P. 3927–3936 – doi:10.1021/ic100129r.
235. Acerbi, F. A new hybrid gadolinium nanoparticles-loaded polymeric material for neutron detection in rare event searches / F. Acerbi, P. Adhikari, P. Agnes, M.P. Zykova // *Journal of Instrumentation*. – 2024. – Vol. 19 – № 09 – P. P09021 – doi:10.1088/1748-0221/19/09/P09021.
236. Binnemans K. Chapter 225 - Rare-earth beta-diketonates / ed. Gschneidner K.A., Bünzli J.-C.G., Pecharsky V.K. Elsevier, 2005. Vol. 35. P. 107–272.
237. Avetissov, I.K. Polymorphous transition wurtzite-sphalerite for nonstoichiometric cadmium and zinc chalcogenides / I.K. Avetissov, E.N. Mozhevitina, A. V. Khomyakov, R.I. Avetissov, B.N. Levonovich // *Doklady Chemistry*. – 2011. – Vol. 440 – № 1 – P. 244–247 – doi:10.1134/S0012500811090011.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

- [1] Metlina D. A., Mikhail T. Metlin V. T., M. Korshunov V. M., Gontcharenko V. E., **Avetisov R. I.**, Kiskin M. A., Belousov Y. A., Taydakov Y. V. Exploring the Luminescent and Thermometric Potentials of Samarium (III) Diketonate Complexes with Extended Fluoroalkyl Chains // Dalton Transactions. 2025. T. 59. № 9, С. 3812-3826. <https://doi.org/10.1039/D4DT03262D> (WoS, Scopus, У1 Белого списка)
- [2] Khokhlov N., Grishchenko I., Shevelkina E., Bindyug D., Barkanova E., Denisov D., Demushkin D., Telegin I., Yezhikova E., Avetissov I., **Avetisov R.**, Konyashkin A., Ryabushkin Oleg Crystal Growth of $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ Crystals of High Optical Quality // Crystals. 2024. T. 14. № 9. С. 792 <https://doi.org/10.3390/cryst14090792> (Q2 WoS, Scopus, У2 Белого списка)
- [3] Butenkov D. A., Berdieva D. E., Bakaeva A. V., Runina K. I., **Avetisov R. I.**, Petrova O. B., Do D. T., Ta T. T. Investigation of Chemical Resistance of Ox-ychloride Lead Borate Glasses Doped with Neodymium and the Stability of Their Luminescent Properties in the Climatic Conditions of South-East Asia // Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika). 2024. T. 81. № 1-2. С. 49-53. <https://doi.org/10.1007/s10717-024-00657-2> (Q3 WoS, Scopus, У3 Белого списка)
- [4] Runina K. I., **Avetisov R. I.**, Petrova O. B., Avetisov I. Kh, Do D. T., Ta T. T. Investigation of the Stability of the Luminescent Characteristics of Phosphors of Different Nature Under the Climatic Conditions of South-East Asia // Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika). 2023. T. 80. № 1-2. С. 25-30. <https://doi.org/10.1007/s10717-023-00550-4> (Q3 WoS, Scopus, У3 Белого списка)
- [5] O, Serkina K., Stepanova I., Pynenkov A., Uslamina M., Nishchev K., Boldyrev K., **Avetisov R.**, Avetissov I. Bismuth-Germanate Glasses: Synthesis, Structure, Luminescence, and Crystallization // Ceramics. 2023. T. 6. № 3. С. 1559-1572. <https://doi.org/10.3390/ceramics6030097> (Q2 WoS, Scopus, У2 Белого списка)
- [6] Ahmad I., Alexander T., Avetisov I. Ch, **Avetisov R. I.**, Berzin E., Bondar A., et al. Sensitivity projections for a dual-phase argon TPC optimized for light dark matter searches through the ionization channel // Physical Review D. 2023. T.

107. № 11. С. 112006 <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.107.112006> (Q1 WoS, Scopus, У1 Белого списка)
- [7] **Avetisov R.**, Lebedev A., Suslova E., Kazmina K., Runina K., Kovaleva V., Khomyakov A., Barkanov A., Zyкова M., Petrova O., Mukhsinova A., Shepel D., Astafiev A., Menshutina N., Avetissov I. Luminescent Hybrid Material Based on Boron Organic Phosphor and Silica Aerogel Matrix // *Molecules*. 2022. Т. 27. № 16. С. 5226. <https://doi.org/10.3390/molecules27165226> (Q1 WoS, Scopus, У1 Белого списка)
- [8] **Avetisov R.**, Kazmina K., Barkanov A., Zyкова M., Khomyakov A., Pytchenko A., Avetissov I. One-Step Synthesis of High Pure Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum for Optics and Photonics // *Materials (Basel)*. 2022. Т. 15. № 3. С. 734. <https://doi.org/10.3390/ma15030734>. (Q2 WoS, Scopus, У1 Белого списка)
- [9] Potapova K. A., Zyкова M. P., **Avetisov R. I.**, Avetissov I. Ch. Fundamentals of Cr and Fe Atomic Defects Formation in Nonstoichiometric ZnS Crystals for Infrared Lasers // *Cryst. Res. Technol.* 2022. Т. 57. № 7. С. 2100218. <https://doi.org/10.1002/crat.202100218> (Q2 WoS, Scopus, У2 Белого списка)
- [10] Krol I., **Avetisov R.**, Zyкова M., Kazmina K., Barinova O. Zinc borosilicate glasses doped with Co^{2+} ions: Synthesis and optical properties // *Opt. Mater. (Amst)*. 2022. Т. 132. С. 112768. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112768> (Q1 WoS, Scopus, У1 Белого списка)
- [11] Zyкова M., Runina K., Popkova L., Petrova O., Barkanov A., Dinh Trung Do, Thu Trang Ta, Van Luong Nguyen, Khomyakov A., Avetissov I., **Avetisov R.** Luminescent properties of organic–inorganic hybrid films fabricated by capillary coating technique // *Appl. Phys. A*. 2022. Т. 128. № 3. С. 240. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05349-8> (Q2 WoS, Scopus, У2 Белого списка)
- [12] Barkanov A., Zakharova A., Vlasova T., Barkanova E., Khomyakov A., Avetissov I., Taydakov I., Datskevich N., Goncharenko V., **Avetisov R.** NIR-OLED structures based on lanthanide coordination compounds: synthesis and luminescent properties // *J. Mater. Sci.* 2022. Т. 57. № 18. С. 8393–8405. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06721-4>. (Q1 WoS, Scopus, У1 Белого списка)

- [13] Stepanova I. V., Petrova O. B., Korolev G. M., Guslistov M. I., Zykova M. P., **Avetisov R. I.**, Avetissov I. Ch. Synthesis of the Bi_2GeO_5 Ferroelectric Crystal-line Phase from a Nonstoichiometric Batch // *Phys. status solidi A*. 2022. С. 2100666. <https://doi.org/10.1002/pssa.202100666> (Q2 WoS, Scopus, У2 Белого списка)
- [14] Artyushenko M., Khokhlov N., Sadovskiy A., Zykova M., Bindug D., **Avetisov R.**, Avetissov I. Growth of BPO_4 Crystals in Low Temperature Gradients // *Cryst. Res. Technol.* 2022. Т. 57. № 5. С. 2100209. <https://doi.org/10.1002/crat.202100209> (Q2 WoS, Scopus, У2 Белого списка)
- [15] Khomyakov A., Sukhanova E., Mozhevitina E., Zykova M., Barkanov A., **Avetisov R.**, Yurkin A., Subbotin K., Lis O., Avetissov I. Effect of high purity molybdenum oxide (VI) on crystal growth and OLED technology // *CrystEngComm*. 2021. Т. 23. № 47. С. 8276–8290. <https://doi.org/10.1039/D1CE01322J> (Q1 WoS, Scopus, У1 Белого списка)
- [16] Zykova M., Grishechkin M., Khomyakov A., Mozhevitina E., **Avetisov R.**, Surikova N., Gromov M., Chepurnov A., Nikulin I., Avetissov I. Hybrid Ultra-Low-Radioactive Material for Protecting Dark Matter Detector from Background Neutrons // *Materials (Basel)*. 2021. Т. 14. № 13. С. 3757. <https://doi.org/10.3390/ma14133757>. (Q2 WoS, Scopus, У1 Белого списка)
- [17] Lebedev A., Suslova E., Runina K., Khomyakov A., Zykova M., Petrova O., **Avetisov R.**, Shepel D., Astafiev A., Menshutina N., Avetissov I. New efficient lighting device. Part 1. hybrid materials based on inorganic aerogel and metal-organic phosphor // *J. Solid State Chem.* 2021. Т. 302. С. 122358. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122358>. (Q2 WoS, Scopus, У2 Белого списка)
- [18] Petrova O. B., Mayakova M.N., Smirnov V.A., Runina K.I., **Avetisov R.I.**, Avetissov I.C. Luminescent properties of solid solutions in the $\text{PbF}_2\text{-EuF}_3$ and $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$ systems // *J. Lumin.* 2021. Т. 238. С. 118262. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118262>. (Q2 WoS, Scopus, У1 Белого списка)
- [19] Agnes P., Albergo S., Albuquerque I.F.M., Alexander T., Alici A., Alton A.K., Amaudruz P., Arcelli S., Ave M., Avetissov I.C., **Avetisov R.I.**, Azzolini O., et al. Separating ^{39}Ar from ^{40}Ar by cryogenic distillation with Aria for dark-matter

- searches // Eur. Phys. J. C. 2021. T. 81. № 4. C. 359. <https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-021-09121-9> (Q1 WoS, Scopus, У1 Белого списка)
- [20] Sukhanova E., Grishechkin M., Dovnarovich A., Zykova M., Khomyakov A., **Avetisov R.**, Avetissov I. Synthesis of high pure crystalline paratellurite by chemical combustion reaction // J. Alloys Compd. 2021. T. 855. C. 157510. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157510> (Q1 WoS, Scopus, У1 Белого списка)
- [21] Agnes P., Albergo S., Albuquerque I.F.M., Alexander T., Alici A., Alton A.K., Amaudruz P., Arcelli S., Ave M., Avetissov I.C., **Avetisov R.I.**, Azzolini O., et al. Sensitivity of future liquid argon dark matter search experiments to core-collapse supernova neutrinos // J. Cosmol. Astropart. Phys. 2021. T. 2021. № 03. C. 043. <https://doi.org/10.1088/1475-7516/2021/03/043> (Q2 WoS, Scopus, У1 Белого списка)
- [22] Petrova O. B., Velichkina D.A., Zykova M.P., Khomyakov A.V., Uslamina M.A., Nischev K.N., Pynenkov A.A., **Avetisov R.I.**, Avetissov I. Ch. Nd/La, Nd/Lu-codoped transparent lead fluoroborate glass-ceramics // J. Non. Cryst. Solids. 2020. T. 531. C. 119858. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119858> (Q1 WoS, Scopus, У1 Белого списка)
- [23] Saifutiyarov R., Petrova O., Taydakov I., Akkuzina A., Barkanov A., Zykova M., Lipatiev A., Sigaev V., **Avetisov R.**, Korshunov V., Avetissov I. Optical Properties Transformation under Laser Treatment of Hybrid Organic-Inorganic Thin Films // Phys. status solidi (A). 2019. T. 216. № 4. C. 1800647. <https://doi.org/10.1002/pssa.201800647>. (Q2 WoS, Scopus, У2 Белого списка)
- [24] Petrova O. B., Runina K.I., Mayakova M.N., Taydakov I. V., Khomyakov A. V., **Avetisov R.I.**, Avetissov I.C. Luminescent hybrid materials based on metal-organic phosphors in PbF₂ powder and PbF₂-containing glass matrix // Opt. Mater. (Amst). 2019. T. 88. C. 378–384. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.055>. (Q1 WoS, Scopus, У1 Белого списка)
- [25] **Avetisov R.**, Akkuzina A., Kozlova N., Mozhevitina E., Saifutiyarov R., Avetissov I. Fundamentals of organometallic electrophosphors synthesis under controlled temperature and ligand partial pressure // Dye. Pigment. 2019. T. 161.

- C. 482–488. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.09.081> (Q1 WoS, Scopus, Y1 Белого списка)
- [26] Avetissov I.C., Akkuzina A.A., Kozlova N.N., **Avetisov R.I.** To the homogeneity range of tris(8-hydroxyquinoline)gallium // CrystEngComm. 2018. Т. 20. № 7. С. 930–936. <https://doi.org/10.1039/C7CE02092A> (Q1 WoS, Scopus, Y1 Белого списка)
- [27] Taidakov I., Ambrozevich S., Saifutiyarov R., Lyssenko K., **Avetisov R.**, Mozhevitina E., Khomyakov A., Khrizanforov M., Budnikova Y., Avetissov I. New Pt(II) complex with extra pure green emission for OLED application: synthesis, crystal structure and spectral properties // J. Organomet. Chem. 2018. Т. 867. С. 253–260. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.01.037>. Q2 (Q2 WoS, Scopus, Y1 Белого списка)
- [28] K.I. Runina, V.A. Shmelyova, O.B. Petrova, A. V. Khomyakov, A.A. Akkuzina, I. V. Taidakov, **R.I. Avetisov**, I.C. Avetissov, Effect of inorganic matrix composition on luminescent properties of hybrid materials // IEEE Proceedings - 2018 International Conference Laser Optics 2018 (ICLO 2018). 2018. St. Petersburg. Russia. 4-8 June. С. 402. <https://doi.org/10.1109/LO.2018.8435285> (Scopus)
- [29] A.A. Akkuzina, N.N. Kozlova, R.I. Avetisov, R.R. Saifutiyarov, A.V. Khomyakov, E.N. Mozhevitina, I.C. Avetissov, Application of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium (III) with controlled defect structure in OLED // IEEE Proceedings - 2018 International Conference Laser Optics 2018 (ICLO 2018). 2018. St. Petersburg. Russia. 4-8 June. P. 419–419. <https://doi.org/10.1109/LO.2018.8435270> (Scopus)
- [30] Gavrishchuk E., Zykova M., Mozhevitina E., **Avetisov R.**, Ikonnikov V., Savin D., Rodin S., Firsov K., Kazantsev S., Kononov I., Avetissov I. Investigations of Nanoscale Defects in Crystalline and Powder ZnSe Doped With Fe for Laser Application // Phys. status solidi (A). 2018. Т. 215. № 4. С. 1700457. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700457> (Q2 WoS, Scopus, Y2 Белого списка)
- [31] **Avetisov R. I.**, Balabanov S.S., Firsov K.N., Gavrishchuk E.M., Gladilin A.A., Ikonnikov V.B., Kalinushkin V.P., Kazantsev S.Y., Kononov I.G., Zykova M.P., Mozhevitina E.N., Khomyakov A.V., Savin D.V., Timofeeva N.A., Uvarov O.V., Avetissov I.C. Hot-pressed production and laser properties of ZnSe:Fe²⁺ // J. Cryst. Growth. 2018. Т. 491. С. 36–41.

- <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.03.025>. (Q2 WoS, Scopus, Y2 Белого списка)
- [32] Khanh T., Mozhevitina E., Khomyakov A., **Avetisov R.**, Davydov A., Chegnov V., Antonov V., Kobeleva S., Zhavoronkov N., Avetissov I. Nonstoichiometry and luminescent properties of ZnSe crystals grown from the melt at high pressures // J. Cryst. Growth. 2017. T. 457. C. 331–336. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.04.026>. (Q2 WoS, Scopus, Y2 Белого списка)
- [33] Petrova O. B., Anurova M.O., Akkuzina A.A., Saifutiyarov R.R., Ermolaeva E. V., **Avetisov R.I.**, Khomyakov A. V., Taydakov I. V., Avetissov I.C. Luminescent hybrid materials based on (8-hydroxyquinoline)-substituted metal-organic complexes and lead-borate glasses // Optical Materials. 2017. T. 69. C. 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.04.014>. (Q1 WoS, Scopus, Y1 Белого списка)
- [34] A.A. Akkuzina, A. V. Khomyakov, **R.I. Avetisov**, I.C. Avetissov, The influence of synthesis conditions on the stability of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum organometallic luminophore // Opt. Spectrosc. 2017. T. 122. C. 588–590. <https://doi.org/10.1134/S0030400X17040026> (Q4 WoS, Scopus, Y2 Белого списка)
- [35] Gavrishuk E., Ikonnikov V., Kotereva T., Savin D., Rodin S., Mozhevitina E., **Avetisov R.**, Zykova M., Avetissov I., Firsov K., Kazantsev S., Kononov I., Yunin P. Growth of high optical quality zinc chalcogenides single crystals doped by Fe and Cr by the solid phase recrystallization technique at barothermal treatment // J. Cryst. Growth. 2017. T. 468. C. 655–661. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.11.009>. (Q2 WoS, Scopus, Y2 Белого списка)
- [36] Gavrishuk E., Ikonnikov V., Kotereva T., Pimenov V., Savin D., Yunin P., Mozhevitina E., **Avetisov R.** Growth of high optical quality zinc chalcogenides single crystals by solid phase recrystallization technique at barothermal treatment // J. Cryst. Growth. 2017. T. 457. C. 275–281. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.05.026>. (Q2 WoS, Scopus, Y2 Белого списка)

- [37] Avetissov I. C., Akkuzina A.A., **Avetisov R.I.**, Khomyakov A. V., Saifutyarov R.R. Non-stoichiometry of tris(8-hydroxyquinoline) aluminium: is it possible? // CrystEngComm. 2016. T. 18. № 12. С. 2182–2188. <https://doi.org/10.1039/C6CE00011H> (Q1 WoS, Scopus, У1 Белого списка)
- [38] Taydakov I., Lyssenko K., Saifutyarov R., Akkuzina A., **Avetisov R.**, Mozhevitina A., Avetissov I. Efficient red organic light-emitting diode based on simple Pt(II) O⁻N- complex // Dye. Pigment. 2016. T. 135. С. 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.06.018> (Q1 WoS, Scopus, У1 Белого списка)
- [39] Taydakov I. V., Akkuzina A.A., **Avetisov R.I.**, Khomyakov A. V., Saifutyarov R.R., Avetissov I.C. Effective electroluminescent materials for OLED applications based on lanthanide 1,3-diketonates bearing pyrazole moiety // J. Lumin. 2016. T. 177. С. 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.017> (Q2 WoS, Scopus, У1 Белого списка)
- [40] I. Avetissov, T. Khanh, R. Saifutyarov, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, **R. Avetisov**, A. Davydov, S. Neustroev, N. Zhavoronkov, Nonstoichiometry problems of ZnSe: From single crystals to nanofilms // Thin Solid Films. 2016. T. 613. С. 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.10.067> (Q2 WoS, Scopus, У1 Белого списка)
- [41] M.O. Anurova, C. V. Ermolaeva, O.B. Petrova, A. V. Khomyakov, A.A. Akkuzina, **R.I. Avetisov**, I.C. Avetissov, Novel hybrid materials based on various oxyquinoline organic phosphour complexes and oxyfluoride glass // IEEE Proceedings - 2016 International Conference Laser Optics (LO 2016). 2016. St. Petersburg. Russia. 27 June–1 July. P. R9-8. <https://doi.org/10.1109/LO.2016.7549908> (Scopus)
- [42] Petrova O. B., **Avetisov R.I.**, Khomyakov A. V., Saifutyarov R.R., Akkuzina A.A., Mozhevitina E.N., Zhukov A. V., Avetissov I.C. Prospective Electroluminescent Hybrid Materials // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. T. 2015. № 7. С. 1269–1274. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402538>. (Q1 WoS, Scopus, У2 Белого списка)
- [43] Avetissov I. Mozhevitina E., Khomyakov A., **Avetisov R.** Nonstoichiometry of A^{II}B^{VI} semiconductors // Cryst. Res. Technol. 2015. T. 50. № 1. С. 115–123. <https://doi.org/10.1002/crat.201400215> (Q2 WoS, Scopus, У2 Белого списка)

- [44] Petrova O., Taydakov I., Anurova M., Akkuzina A., **Avetisov R.**, Khomyakov A., Mozhevitina E., Avetissov I. Luminescent hybrid materials based on an europium organic complex and borate glasses // J. Non. Cryst. Solids. 2015. T. 429. C. 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.09.012> (Q1 WoS, Scopus, У1 Белого списка)
- [45] R.R. Saifutyarov, A. V. Khomyakov, A.A. Akkuzina, **R.I. Avetisov**, O.B. Petrova, I.K. Avetisov, S. V. Kravchenko, Laser-induced luminescence in hybrid nanofilms // Opt. Spectrosc. 2015. T. 119. C. 84–88. <https://doi.org/10.1134/S0030400X15070255> (Q4 WoS, Scopus, У2 Белого списка)
- [46] Avetissov I. C., Mozhevitina E.N., Khomyakov A. V., **Avetisov R.I.**, Davydov A.A., Chegnov V.P., Chegnova O.I., Zhavoronkov N. V. Homogeneity limits and nonstoichiometry of vapor grown ZnTe and CdTe crystals // CrystEngComm. 2015. T. 17. № 3. C. 561–568. <https://doi.org/10.1039/C4CE00623B> (Q1 WoS, Scopus, У1 Белого списка)
- [47] **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 // J. Cryst. Growth. 2014. T. 401. C. 449–452. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2014.02.018> (Q1 WoS, Scopus, У2 Белого списка)
- [48] R. Saifutyarov, A. Khomyakov, A. Akkuzina, **R. Avetisov**, O. Petrova, I. Avetissov, Hybrid nanofilms with laser-control luminescence // IEEE Proceedings - 2014 International Conference Laser Optics (LO 2014). 2014. St. Petersburg. Russia. 30 June–4 July 2014. P.1–1. <https://doi.org/10.1109/LO.2014.6886374> (Scopus)

Патенты

- [1] Хомяков А.В., Гришечкин М.Б., Зыкова М.П., **Аветисов Р.И.**, Аветисов И.Х. Реактор для очистки веществ методом вакуумной сублимации. Патент на полезную модель RU 201951 U1, № 201951 Заявка № 2020130521, от 16.09.2020, Приоритет 16.09.2020, Дата госрегистрации 22.01.2021, Опубликовано 22.01.2021 бюл. № 3, Срок действия 16.10.2030.

- [2] Гришечкин М.Б., Зыкова М.П., Хомяков А.В., **Аветисов Р.И.**, Аветисов И.Х., Способ получения хлорида гадолиния (III) с пониженным содержанием урана и тория. Патент на изобретение RU 2753711 C1, № 2753711 Заявка № 2020123519, от 15.07.2020, Приоритет 15.07.2020, Дата госрегистрации 20.08.2021, Опубликовано 20.08.2021 бюл. № 23, Срок действия 15.07.2030.
- [3] Сайфутяров Р.Р., Зиновьев А.Ю., Хомяков А.В., Зыкова М.П., **Аветисов Р.И.**, Аветисов И.Х., Способ получения высокочистых комплексов 8-гидроксихинолина с металлами Патент на изобретение RU 2764107 C1, № 2764107 Заявка № 2020143223, от 27.12.2020, Приоритет 27.12.2020, Дата госрегистрации 13.01.2022, Опубликовано 13.01.2022 бюл. № 2, Срок действия 27.12.2040
- [4] Лебедев А. Е., Меньшутина Н. В., Сулова Е. Н., Худеев И. И., Аветисов И. Х., Казьмина К. В., **Аветисов Р. И.**, Люминофорный материал на основе металлоорганических комплексов, однородно распределенных в объеме аэрогеля и способ его получения. Патент на изобретение RU 2757593 C1, № 2757593764107 Заявка № 2020140887, от 11.12.2020, Приоритет 11.12.2020, Дата госрегистрации 19.10.2021, Опубликовано 19.10.2021 бюл. № 29, Срок действия 11.12.2040
- [5] Казьмина К. В., Пытченко А. А., Соломатина В. А., Барканов А. Д., **Аветисов Р. И.** Оснастка для получения очищенного трис(8-оксихинолята) алюминия методом вакуумной сублимации. Патент RU 219 766 U1, Заявка № 2023115318/05(032656) от 12.06.2023, Приоритет от 12.06.2023, Дата госрегистрации в Госреестре изобретений РФ 04.08.2023, Опубликовано 04.08.2023. бюл. № 22 Срок действия 12.06.2033
- [6] Барканов А. Д., **Аветисов Р. И.**, Соломатина В. А., Аветисов И. Х. Металлическая оснастка для получения очищенных органических и металлоорганических полупроводниковых материалов методом вакуумной сублимации. Патент RU 226 532 U1, Заявка № 2023136113 от 29.12.2023, Приоритет от 29.12.2023, Дата госрегистрации в Госреестре изобретений РФ 06.06.2024, Опубликовано 06.06.2024. бюл. № 16. Срок действия 29.12.2033

ПРИЛОЖЕНИЕ А



УТВЕРЖДАЮ

Руководитель ФГУП «18 ЦНИИ» МО РФ

О.Швыдя

» апреля 2025 г.

AKT

о практическом использовании результатов
диссертационной работы Р.И.Аветисова на тему
«Научные основы технологии высокочистых нестехиометрических веществ
и материалов для фотоники и электроники»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы Р.И.Аветисова, связанные с разработкой люминесцентных неорганических и органических поликристаллических и тонкопленочных материалов, включая гибридные материалы, были использованы при выполнении СЧ НИР «Радуга-Р», а также в цикле работ по созданию технологий маркировки музейных предметов, выполненных из металлических сплавов, а также предметов нумизматики, хранящихся в фондах Государственного Эрмитажа, Государственного центрального театрального музея им. А.А.Бахрушина, Краснодарского государственного историко-археологического музея-заповедника для обеспечения их сохранности, учета и идентификации, выполненных совместно федеральным государственным унитарным предприятием «18 Центральный научно-исследовательский институт» Министерства обороны Российской Федерации и федеральным государственным образовательным бюджетным учреждением высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева».

Большое практическое значение имеют результаты работ, организованных и выполненных автором диссертационной работы Р.И.Аветисовым, связанных с долговременными испытаниями сохранности люминесцентных маркировочных составов, разработанных в РХТУ им. Д.И.Менделеева, на различных объектах, включая, металл, дерево, керамику, пластик, бумагу в условиях тропического климата, которые были проведены в Российско-Вьетнамском Тропическом Центре.

Акт выдан для представления в диссертационный совет.

Начальник лаборатории 37 отдела
д.х.н., профессор

« 30 » апреля 2025 г.

Handwritten signature

А.Ермолов

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель генерального директора по
научно-техническому развитию

АО «Центральный научно-исследовательский
институт «Циклон»
Тарасов В.В.



04 2025 г.

АКТ

о практическом использовании результатов диссертационной работы
Аветисова Р.И. на тему: «Научные основы технологии высокочистых
нестехиометрических веществ и материалов для фотоники и электроники»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук

Настоящий акт подтверждает факт практического использования
результатов, полученных Р. И. Аветисова в ходе проведения диссертационной
работы, в АО «ЦНИИ «Циклон» в период 2021- 2024 гг.

Автором работы были разработаны новые методы синтеза
высокочистых металлоорганических координационных соединений, а также
новые подходы для высокоэффективной сублимационной очистки,
используемых в качестве излучающих и транспортных слоев в технологии
органических светоизлучающих диодных структур.

Данные разработки были использованы при выполнении работ по НИР
«Органика-М» в части замещения высокочистых металлоорганических
координационных соединений иностранного производства, финансируемой в
рамках государственного контракта от 01.03.2023 г.
№ 2325020100062000000007520/23208.4420039.13.001, заключенного между
Министерством промышленности и торговли Российской Федерации и АО
«ЦНИИ «Циклон» на период до 2024 г.

Научный руководитель
НИР «Органика-М»

Стахарный С.А.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Тройная система Zn-Se-Fe

Методом графической термодинамики на основании данных о фазовых равновесиях в бинарных системах были построены изотермические сечения Т-х-у проекции Р-Т-х-у диаграммы системы Zn-Se-Fe (раздел 1.2.1).

Изотермические сечения Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe при фиксированных температурах, указанных на рисунках.

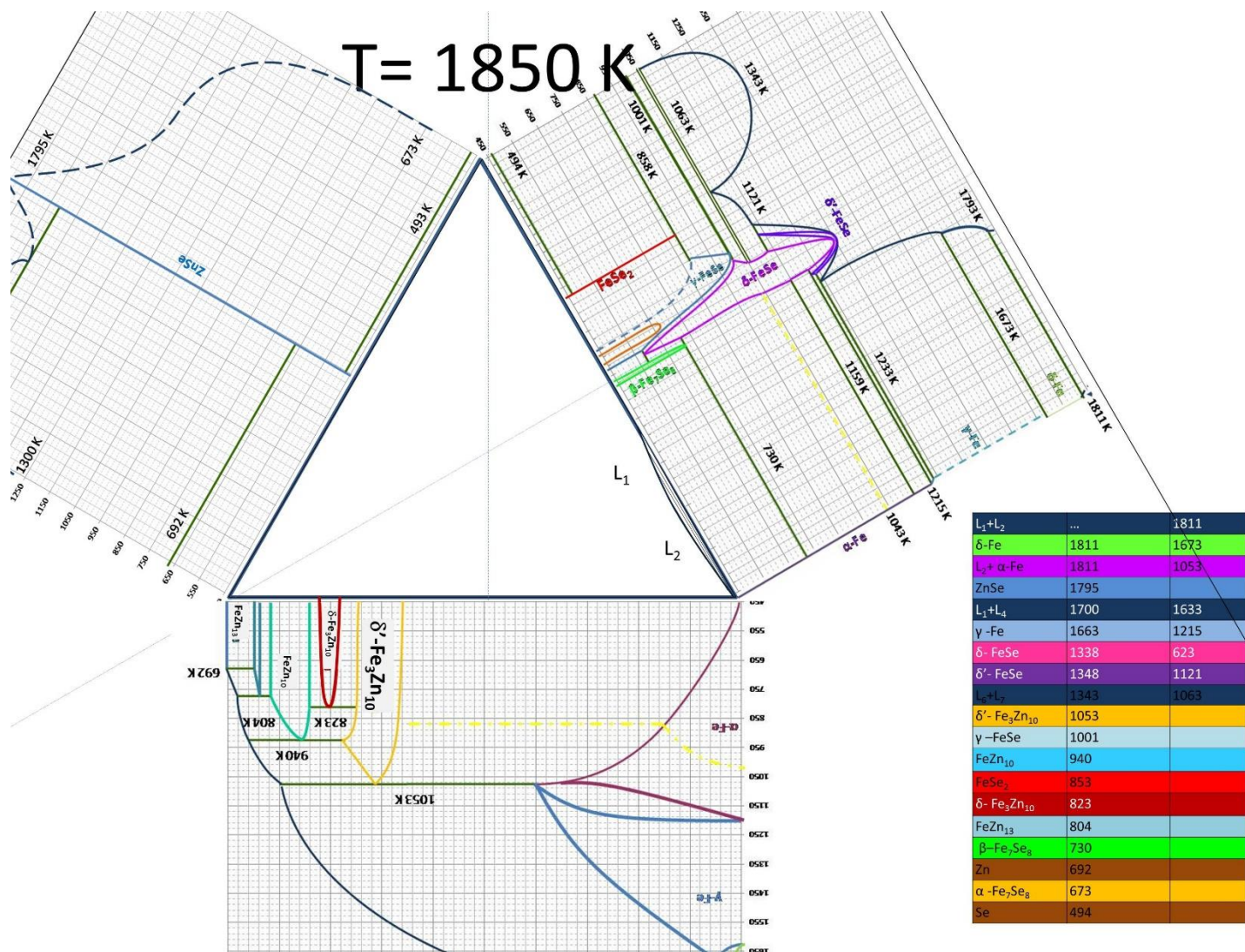


Рисунок 9.1 - Изотермическое сечение при 1850 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

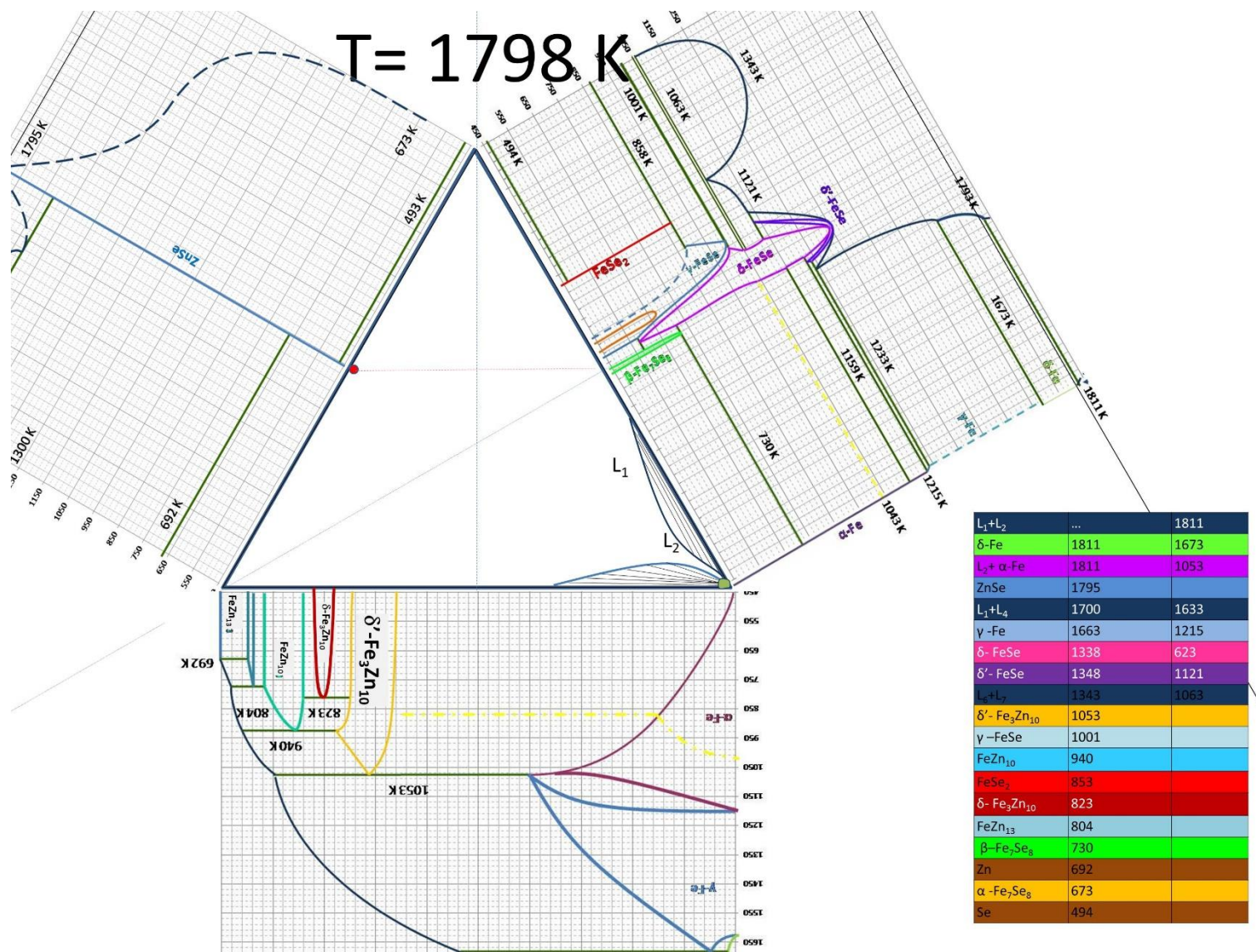


Рисунок 9.3- Изотермическое сечение при 1798 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

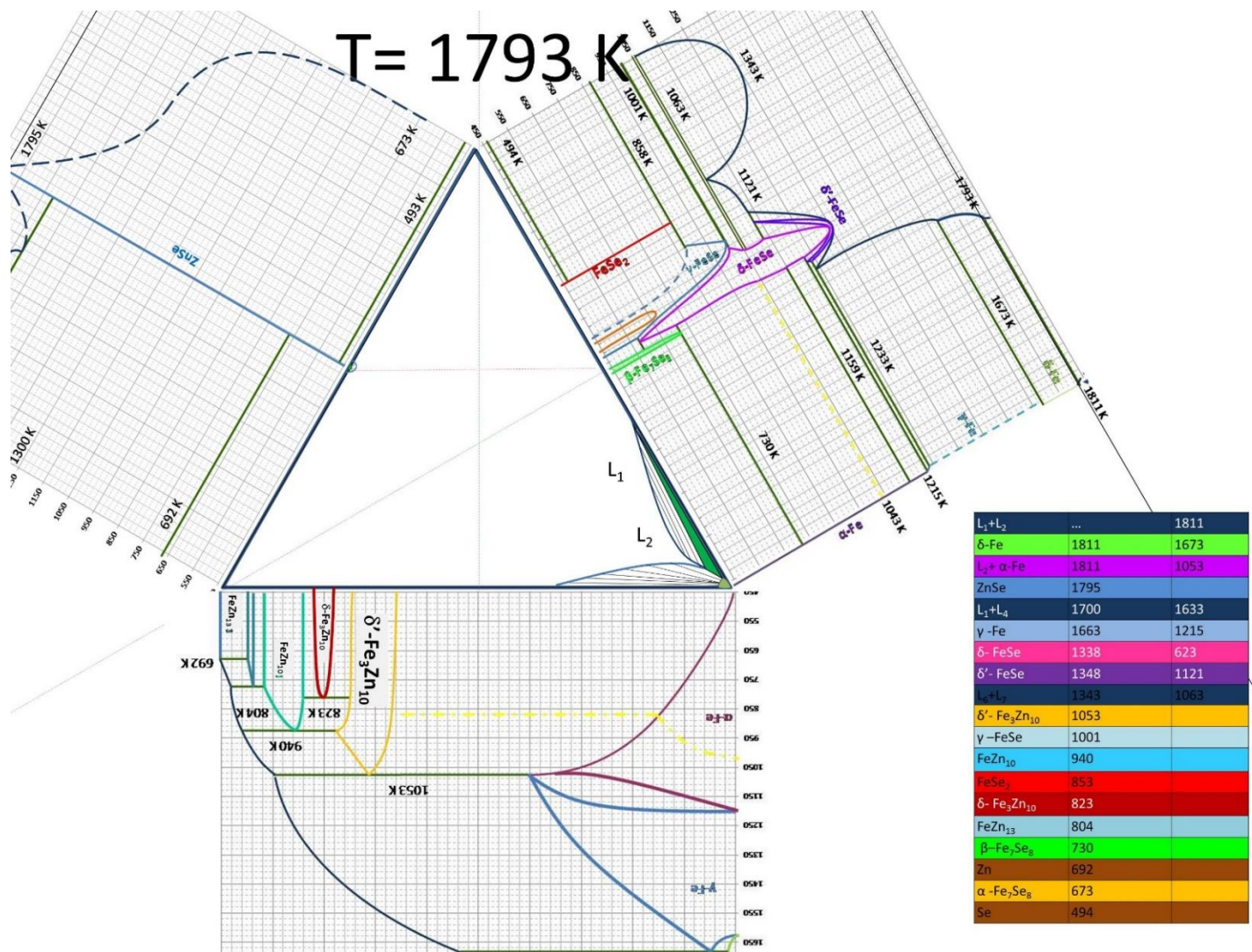


Рисунок 9.4- Изотермическое сечение при 1793 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

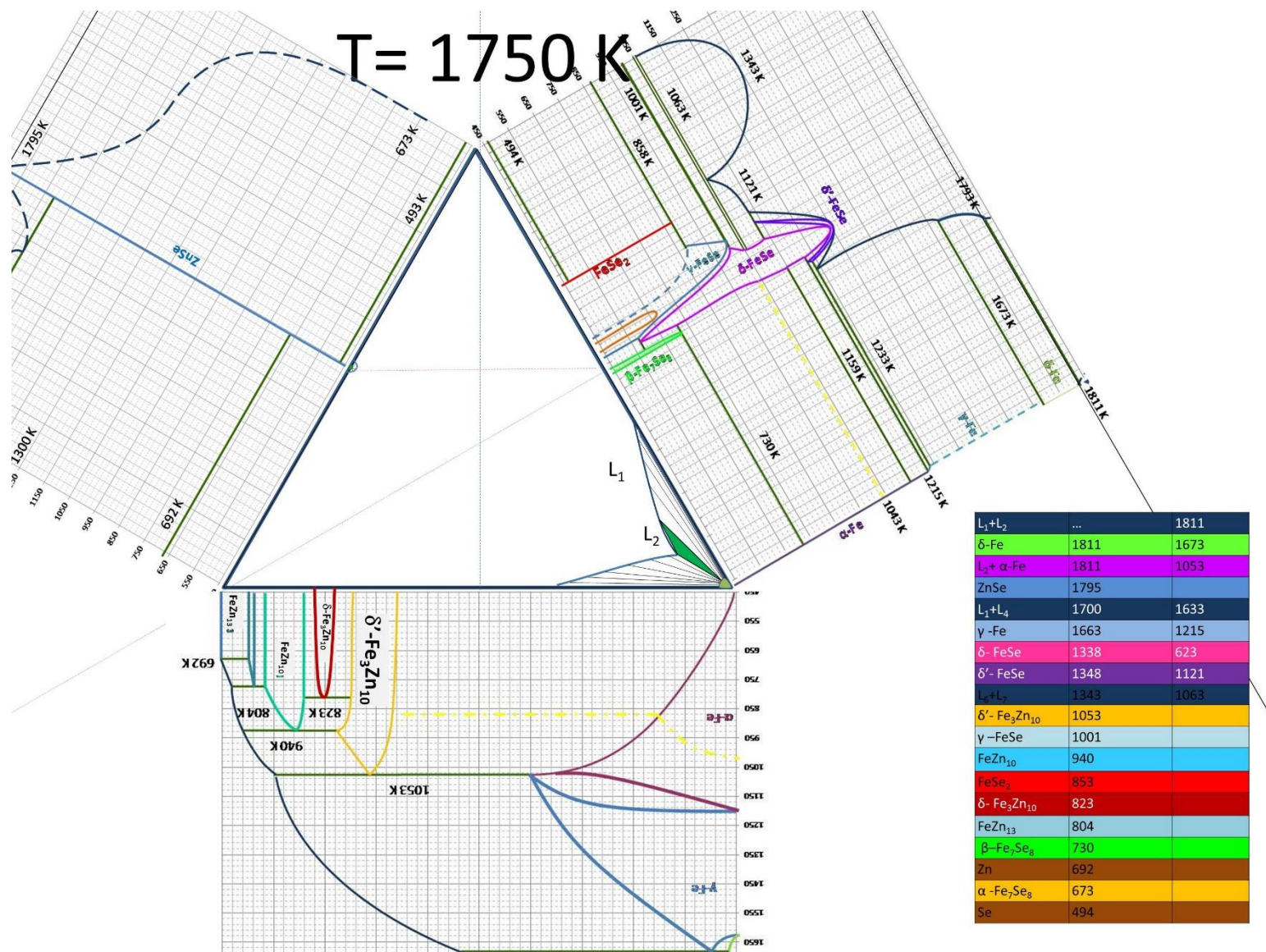


Рисунок 9.5- Изотермическое сечение при 1750 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

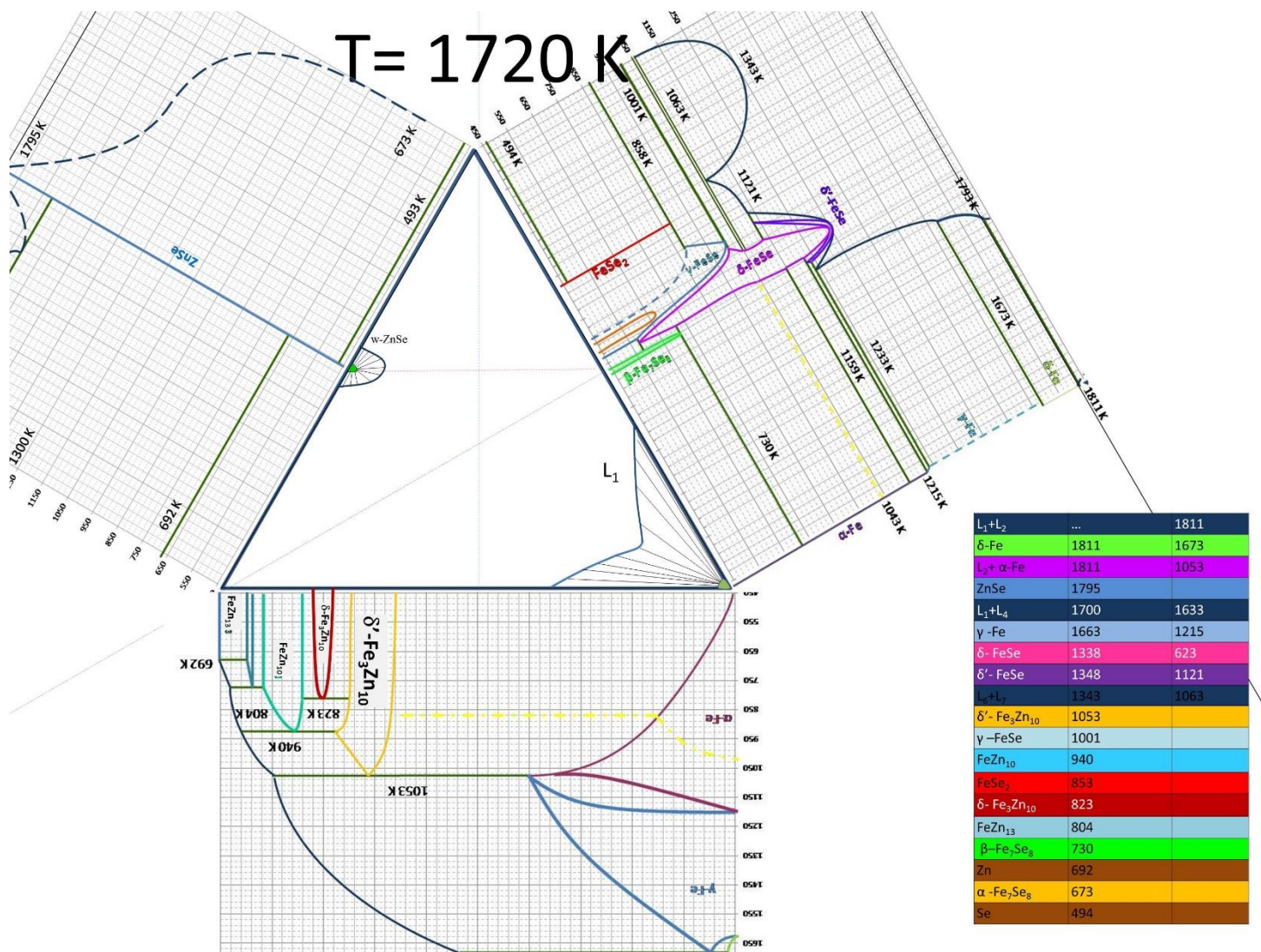


Рисунок 9.6- Изотермическое сечение при 1720 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

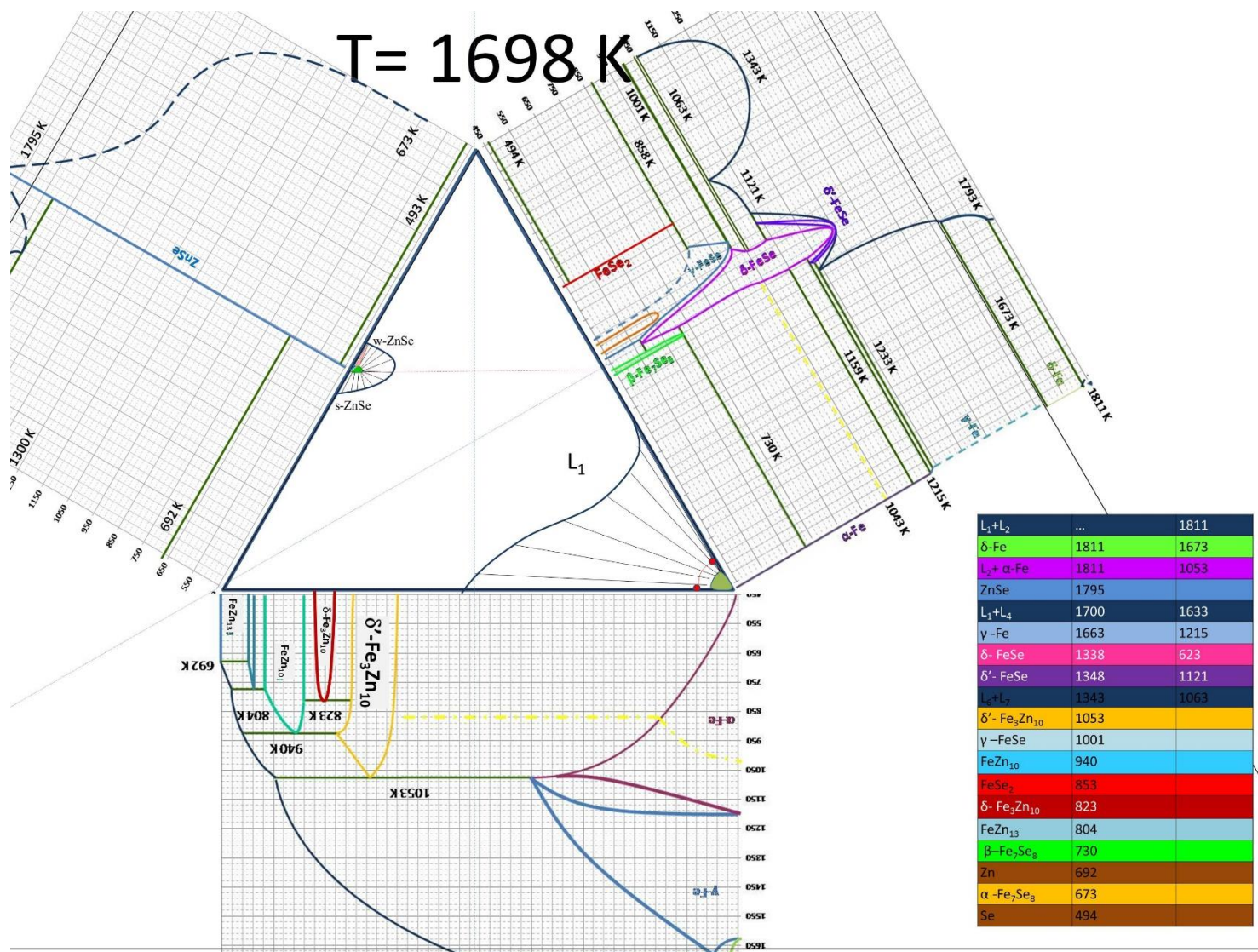


Рисунок 9.7- Изотермическое сечение при 1698 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

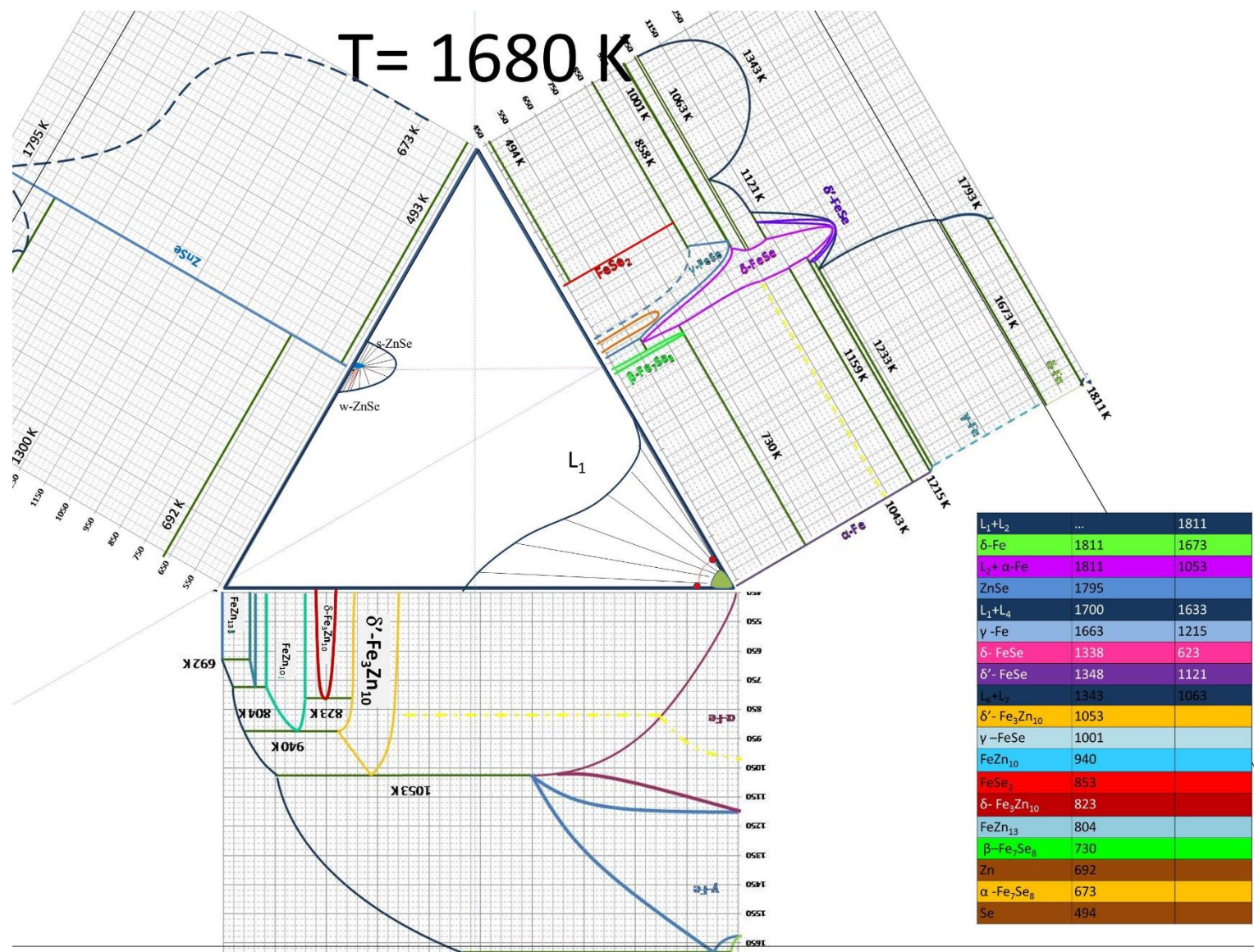


Рисунок 9.9- Изотермическое сечение при 1680 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

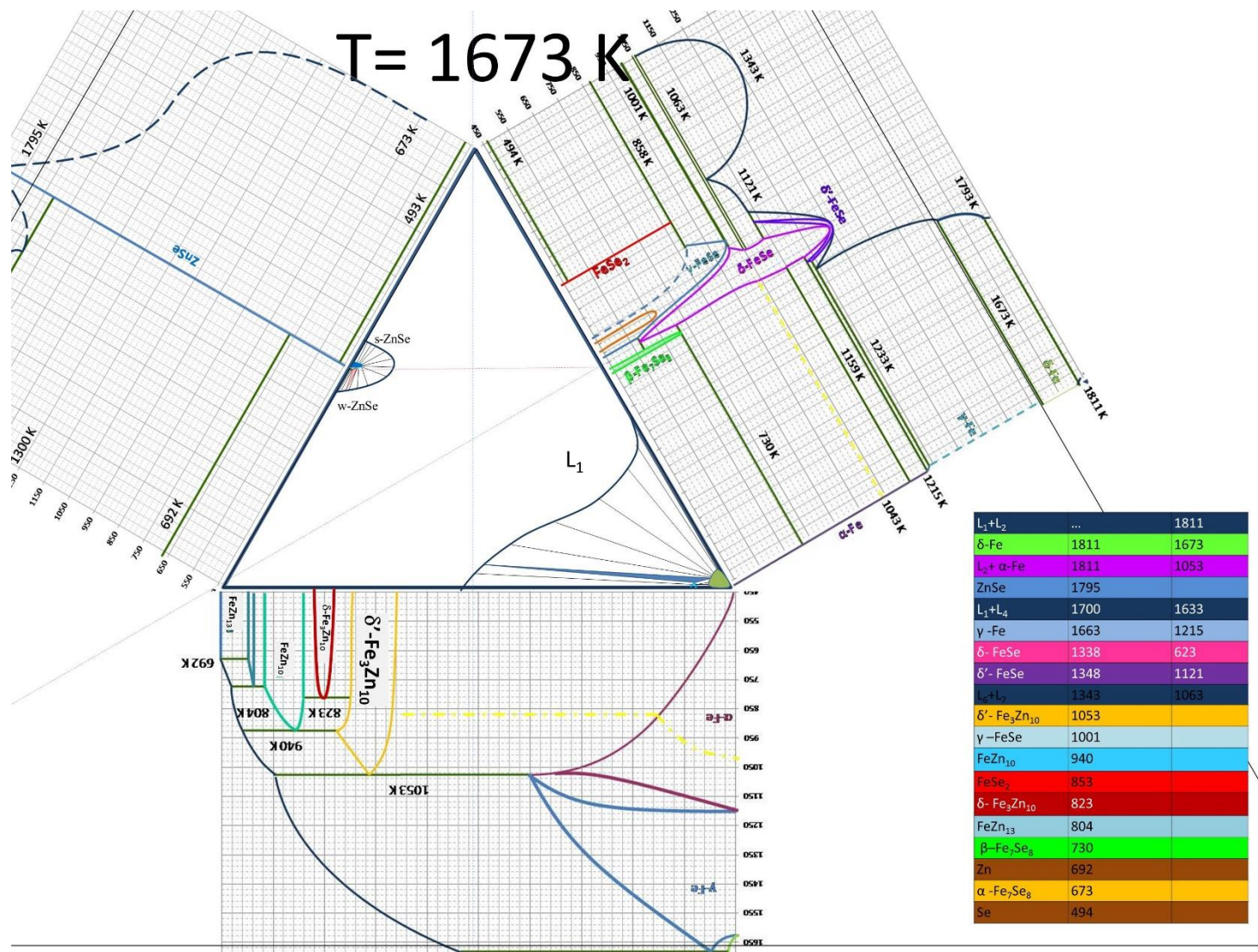


Рисунок 9.10- Изотермическое сечение при 1673 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

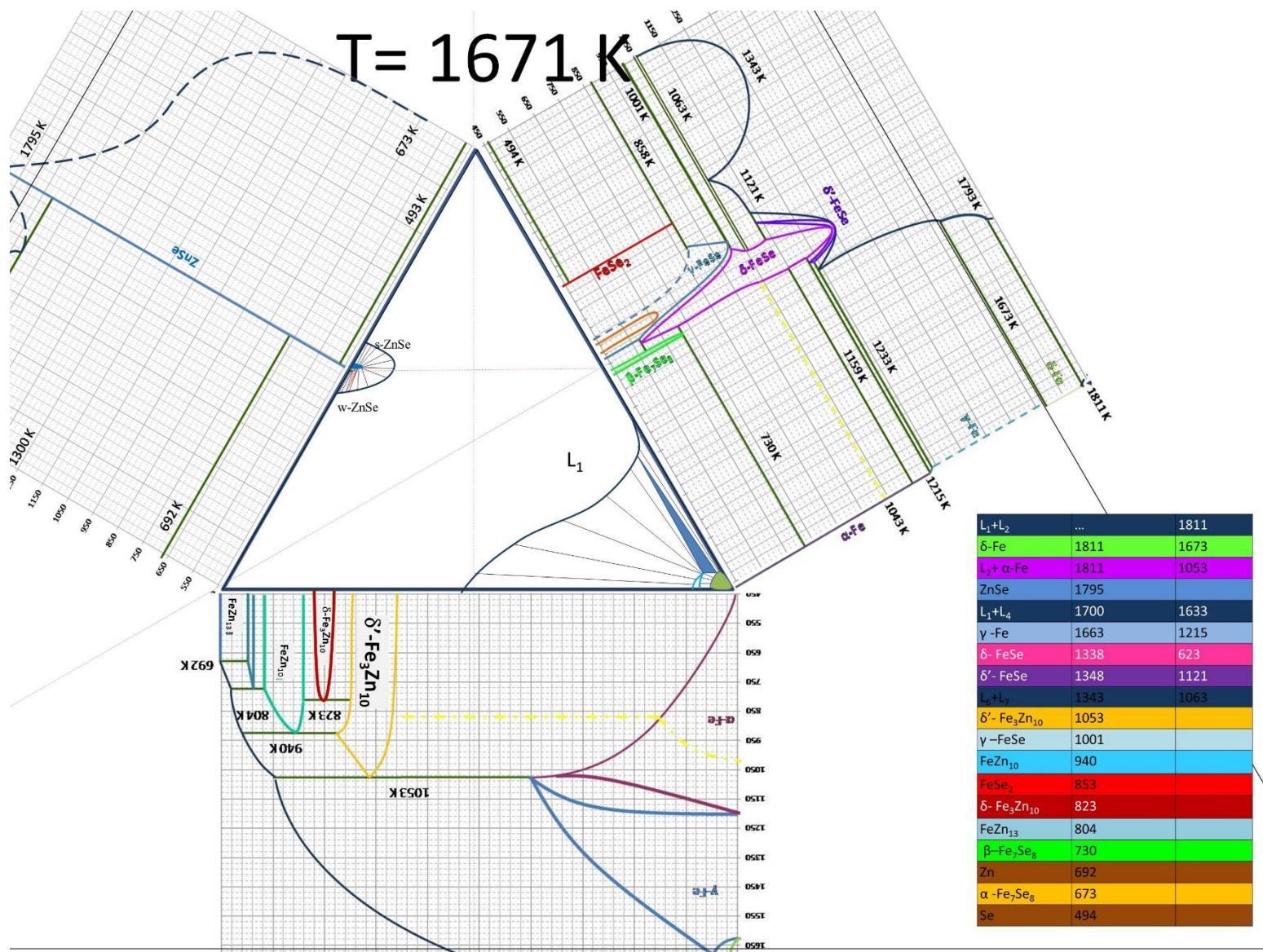


Рисунок 9.11- Изотермическое сечение при 1671 К T-X-Y проекции P-T-X-Y диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

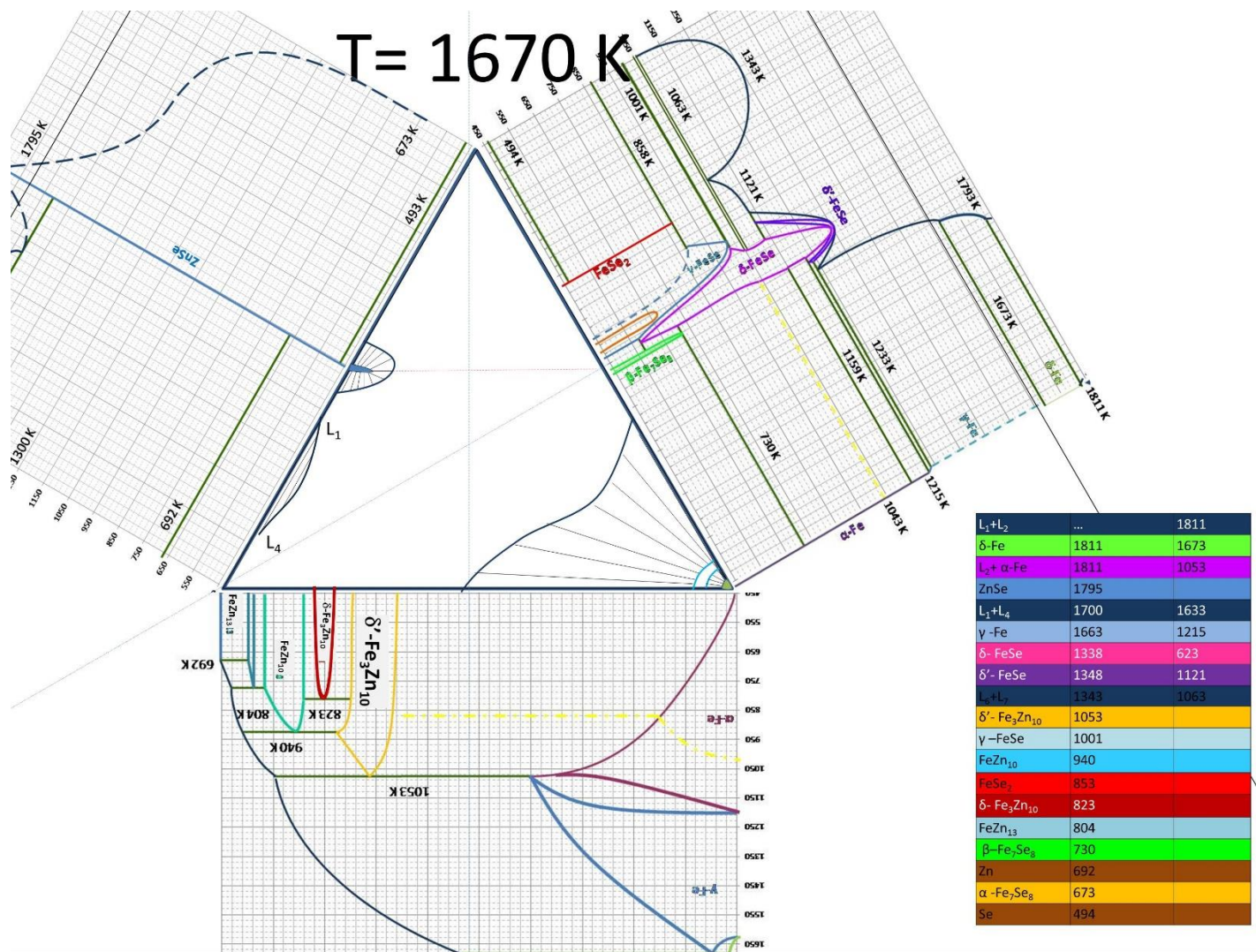


Рисунок 9.12- Изотермическое сечение при 1670 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

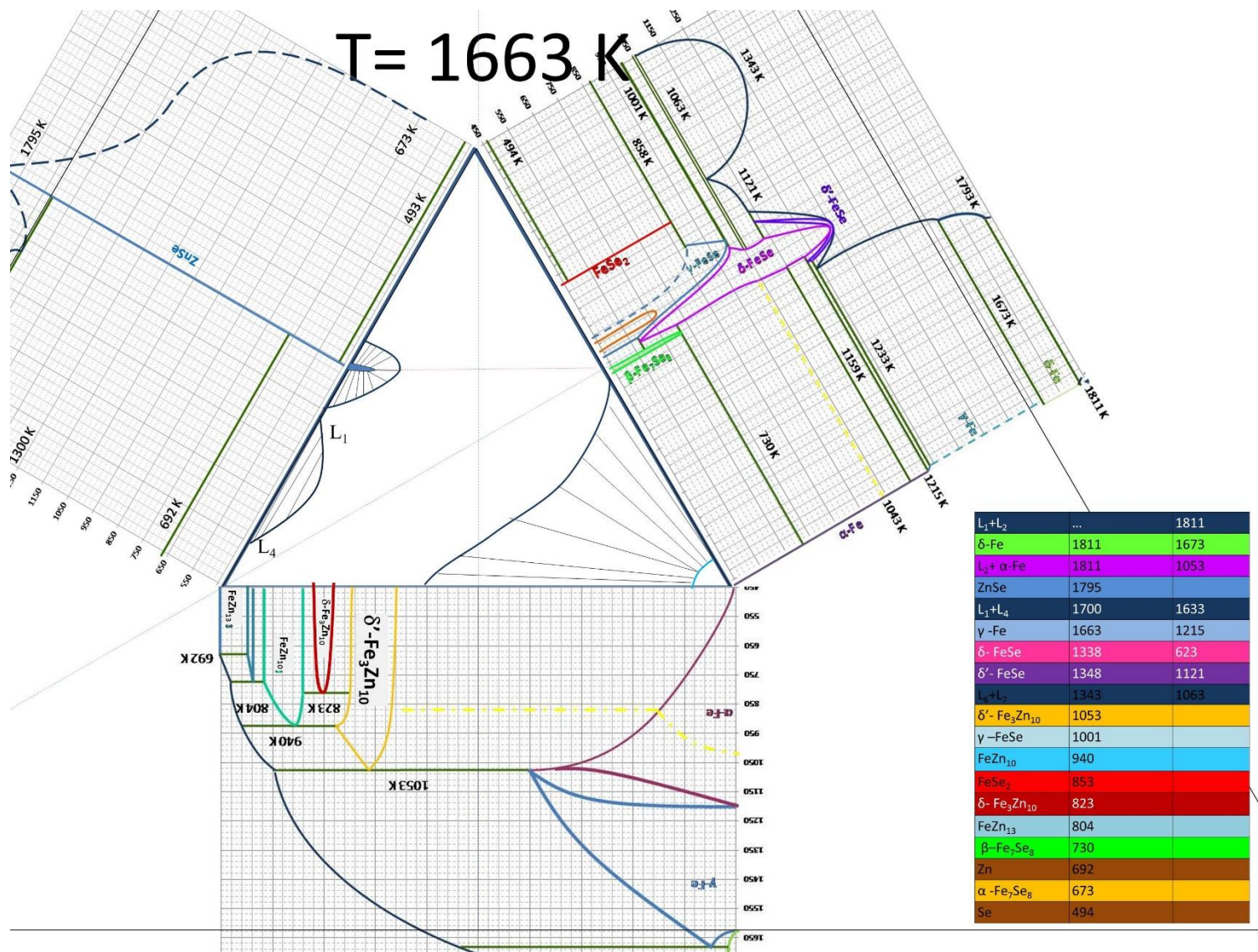


Рисунок 9.13- Изотермическое сечение при 1663 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

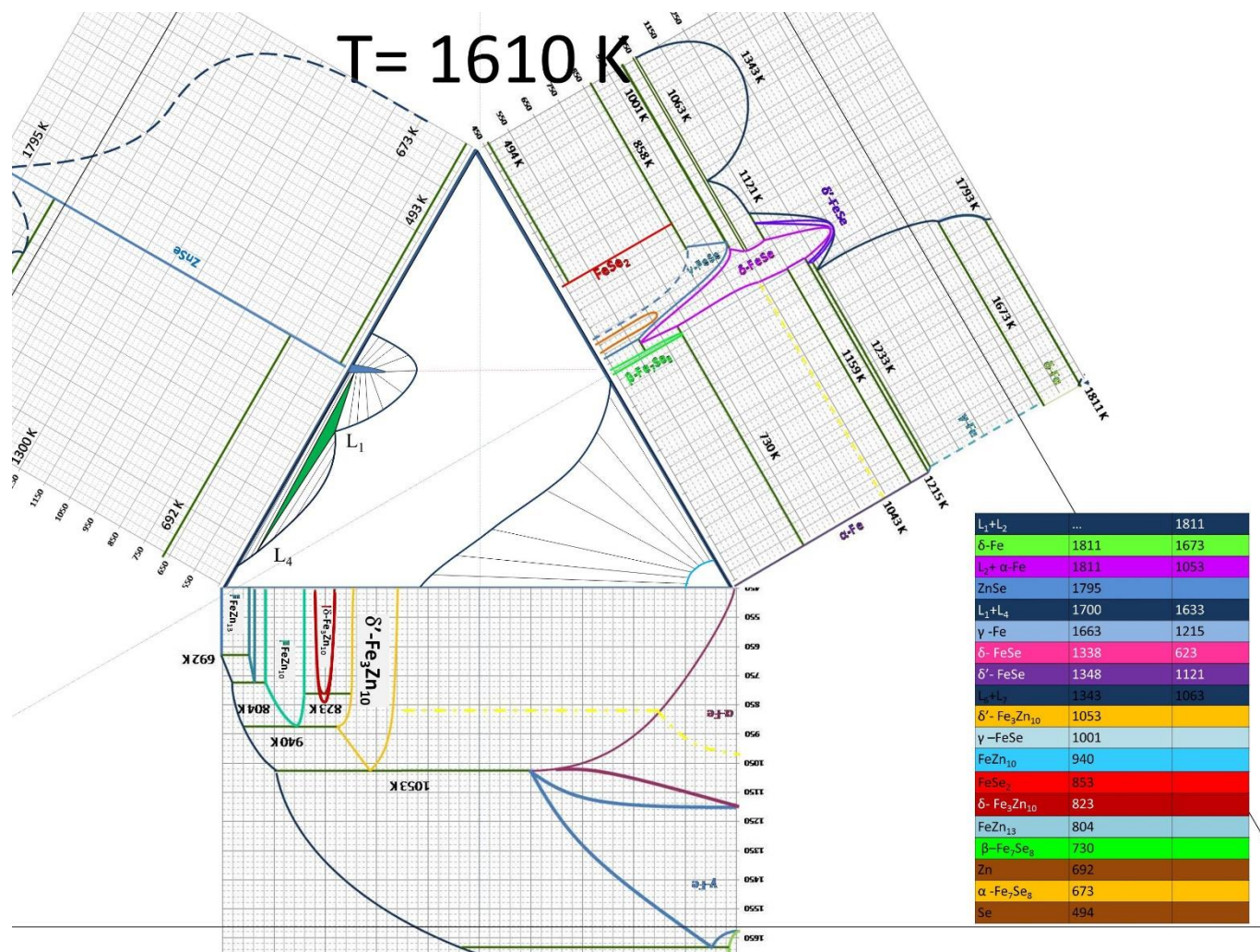


Рисунок 9.15- Изотермическое сечение при 1610 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

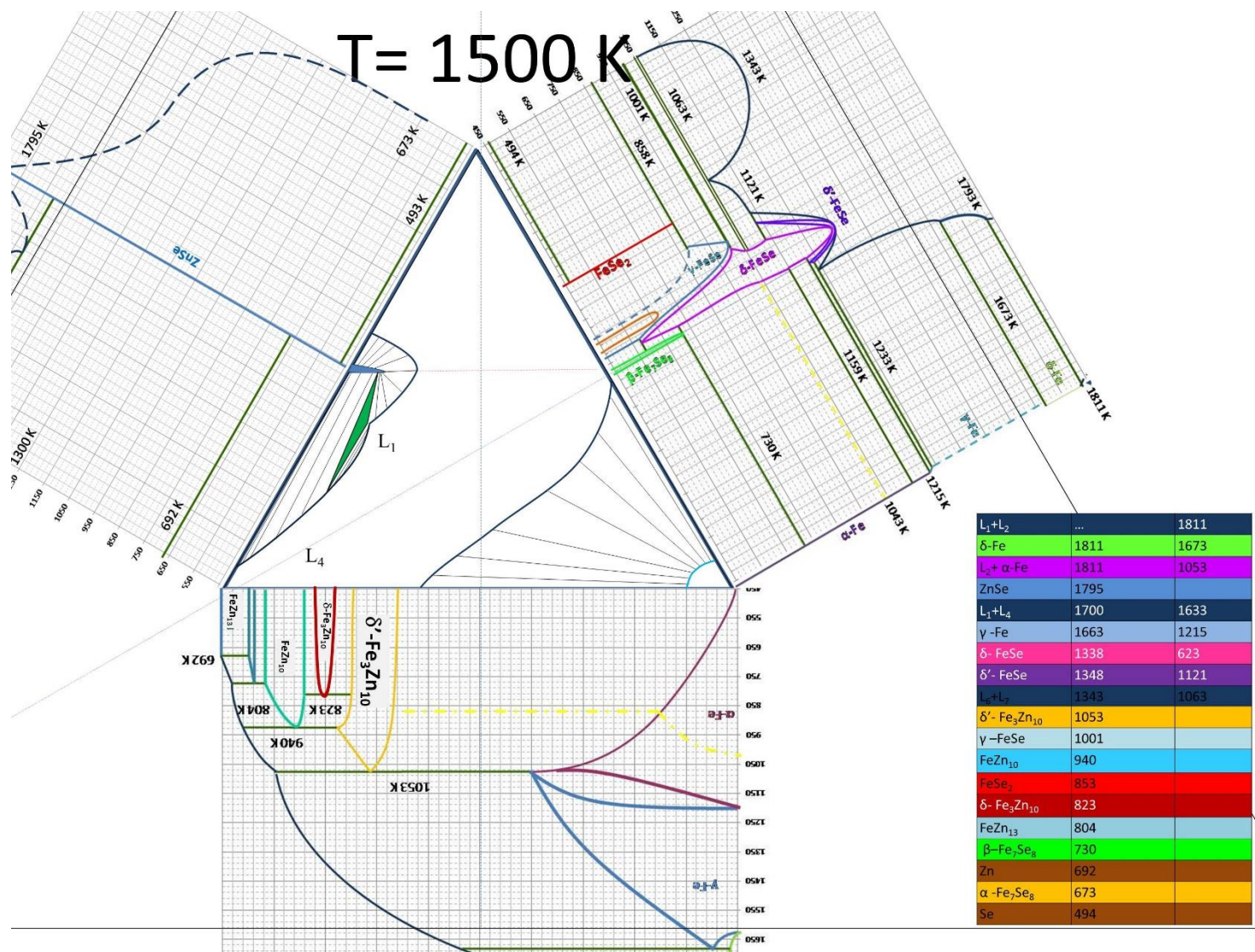


Рисунок 9.16- Изотермическое сечение при 1500 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

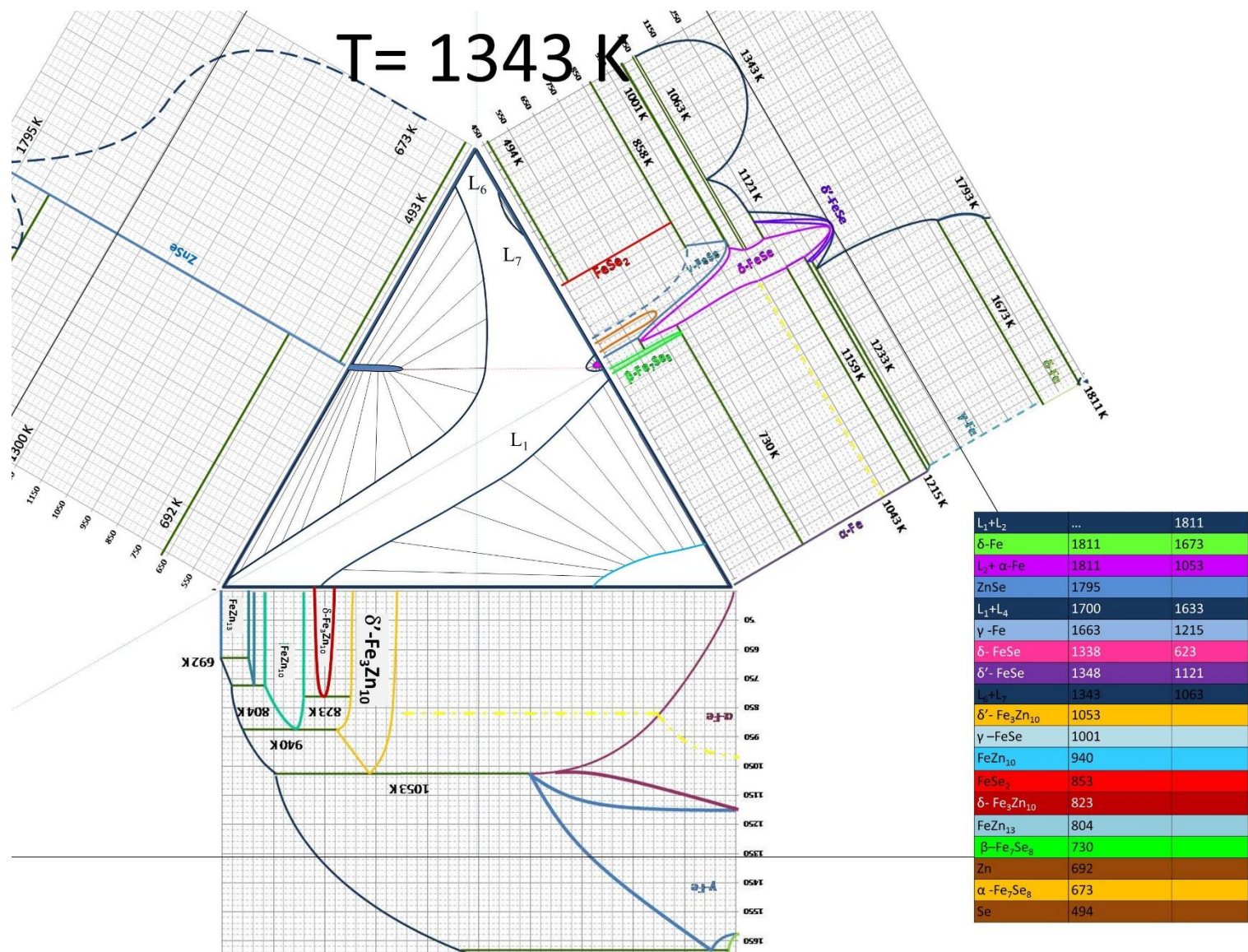


Рисунок 9.19- Изотермическое сечение при 1343 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

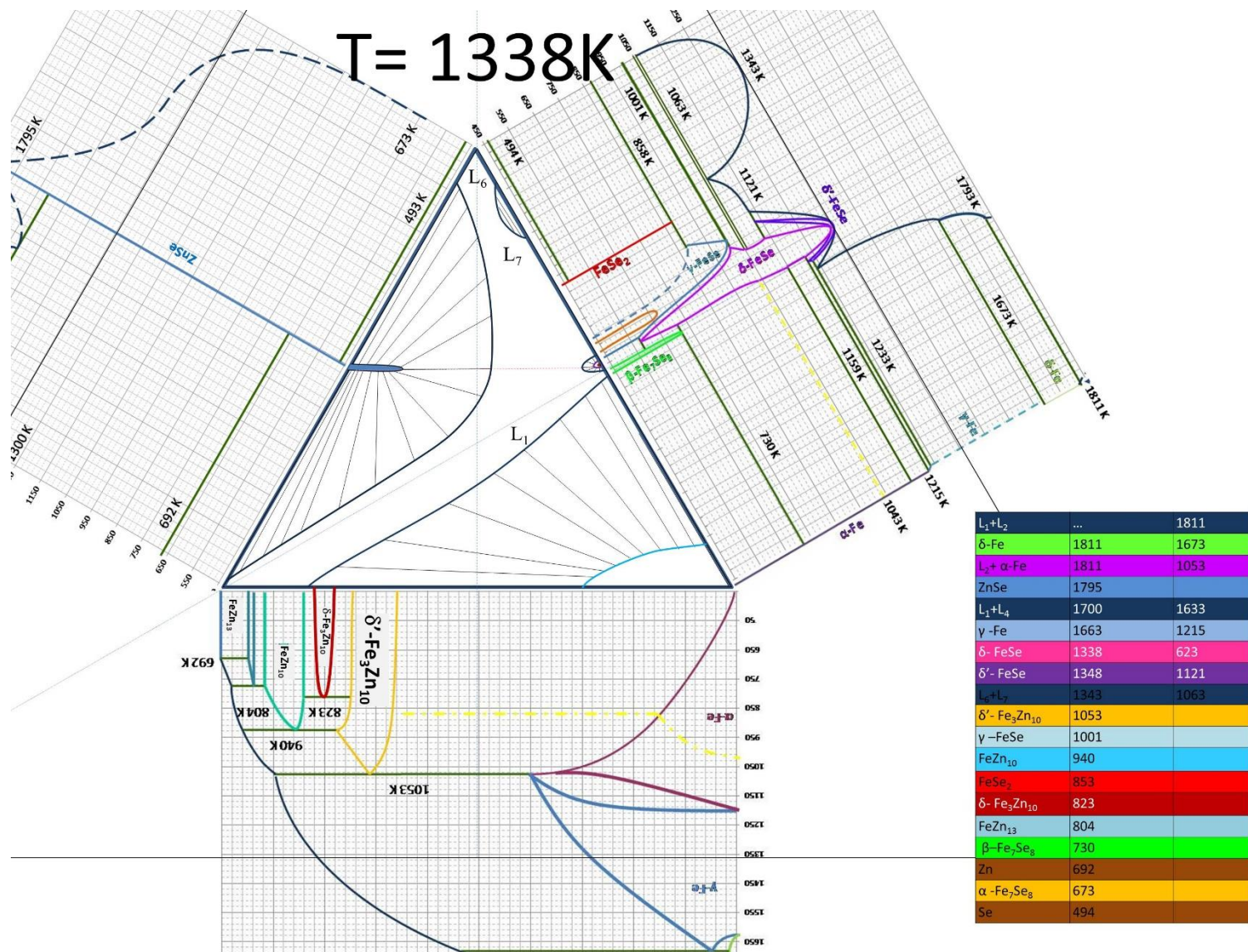


Рисунок 9.20- Изотермическое сечение при 1338 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

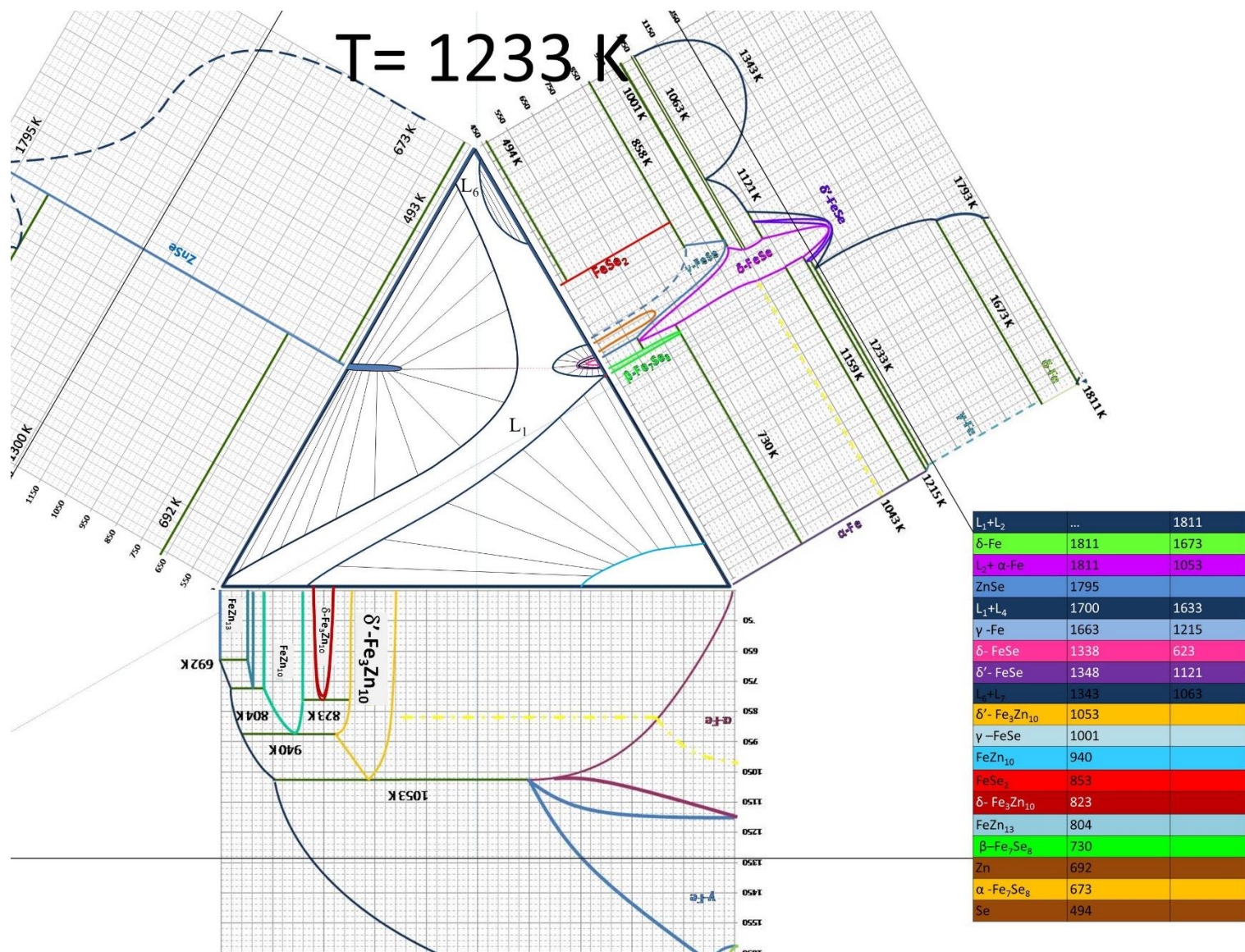


Рисунок 9.21- Изотермическое сечение при 1233 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

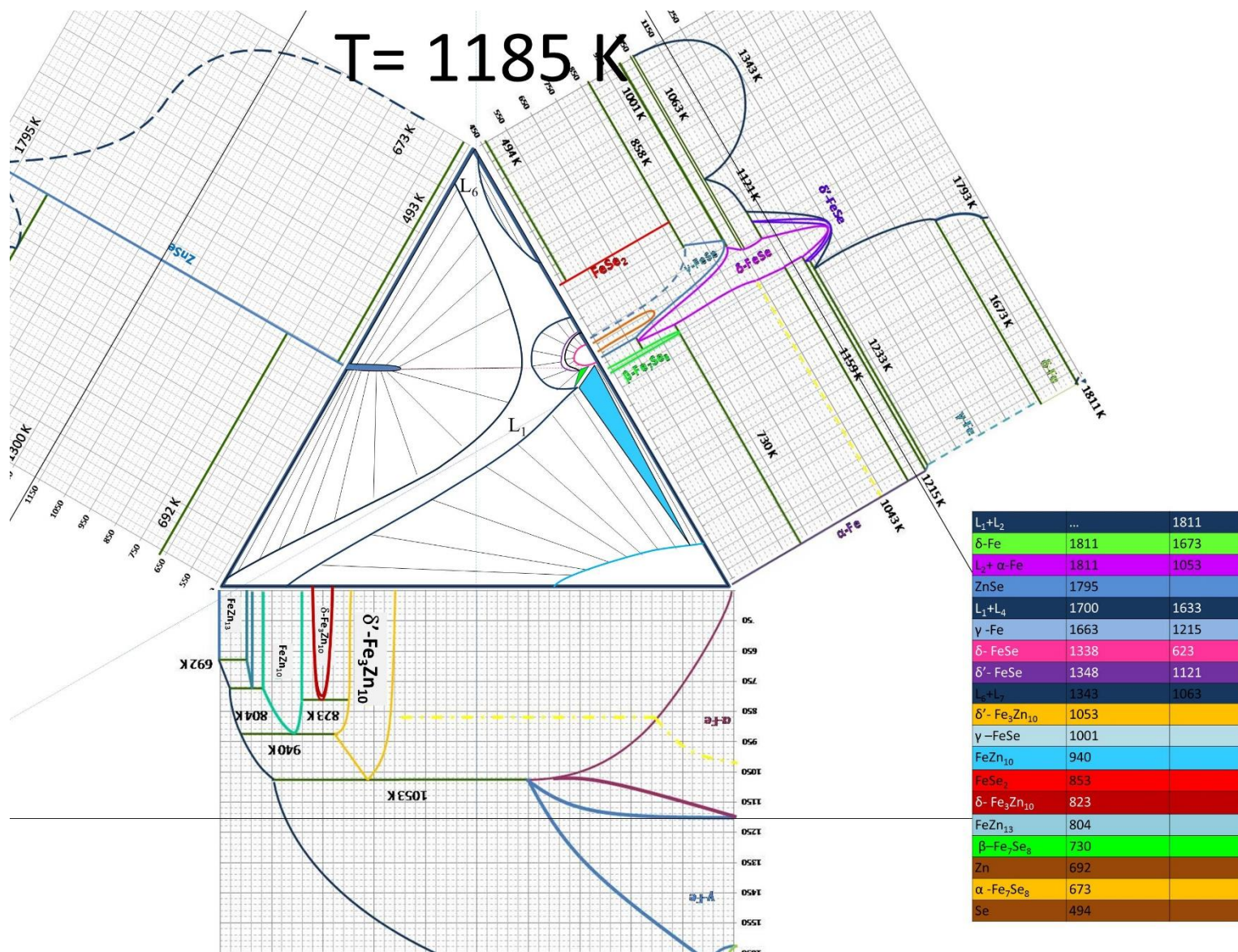


Рисунок 9.23- Изотермическое сечение при 1185 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

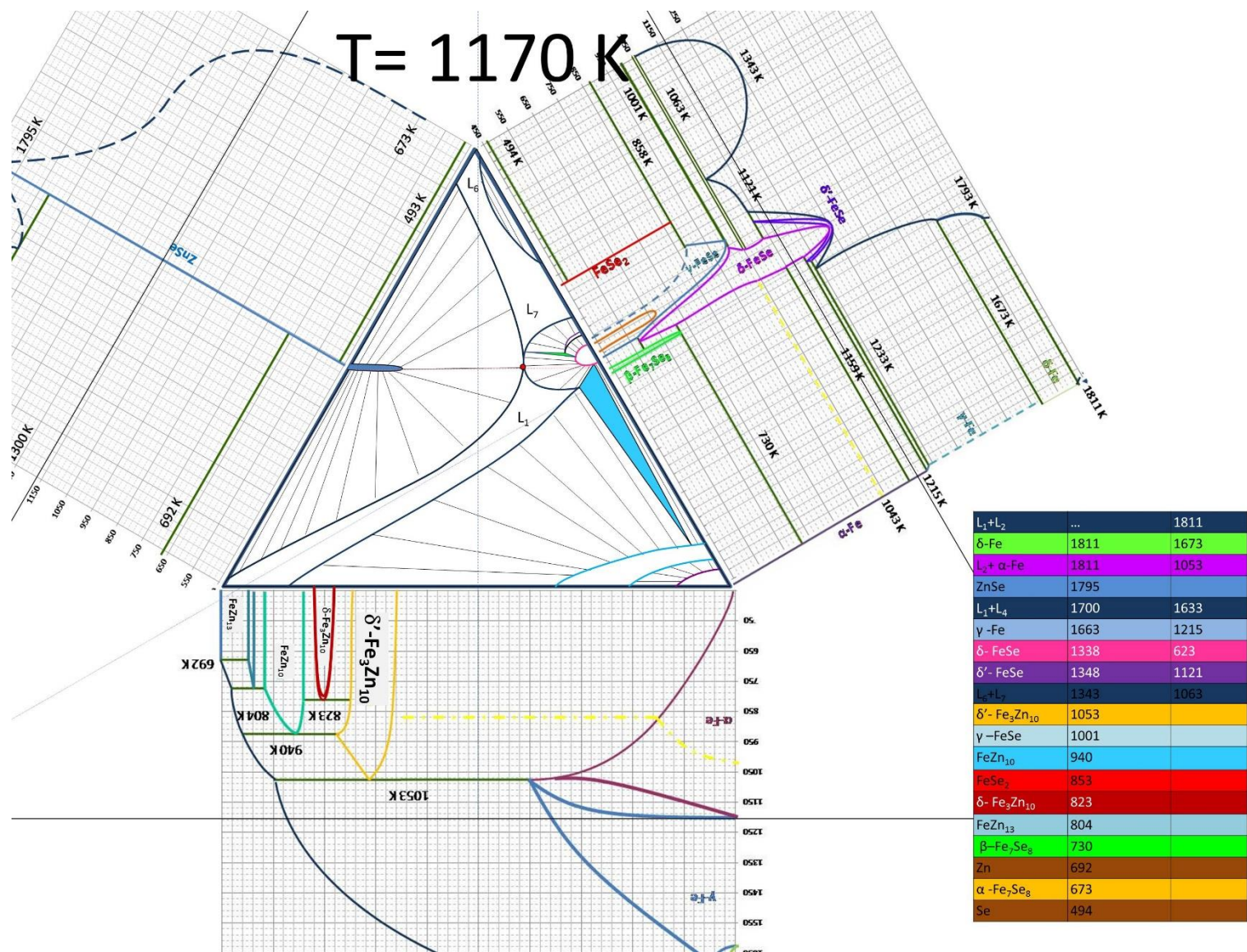


Рисунок 9.25- Изотермическое сечение при 1170 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

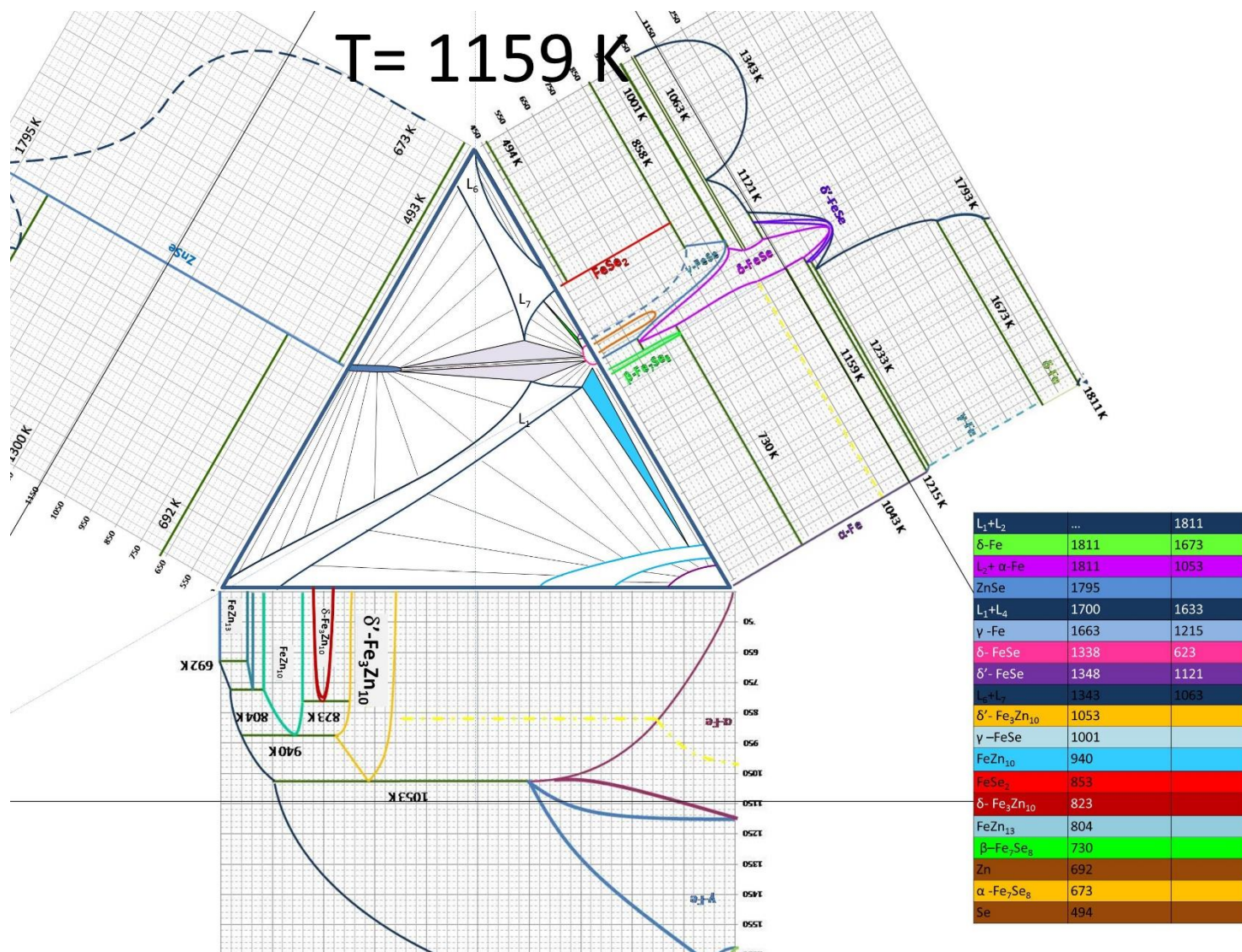


Рисунок 9.26- Изотермическое сечение при 1159 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

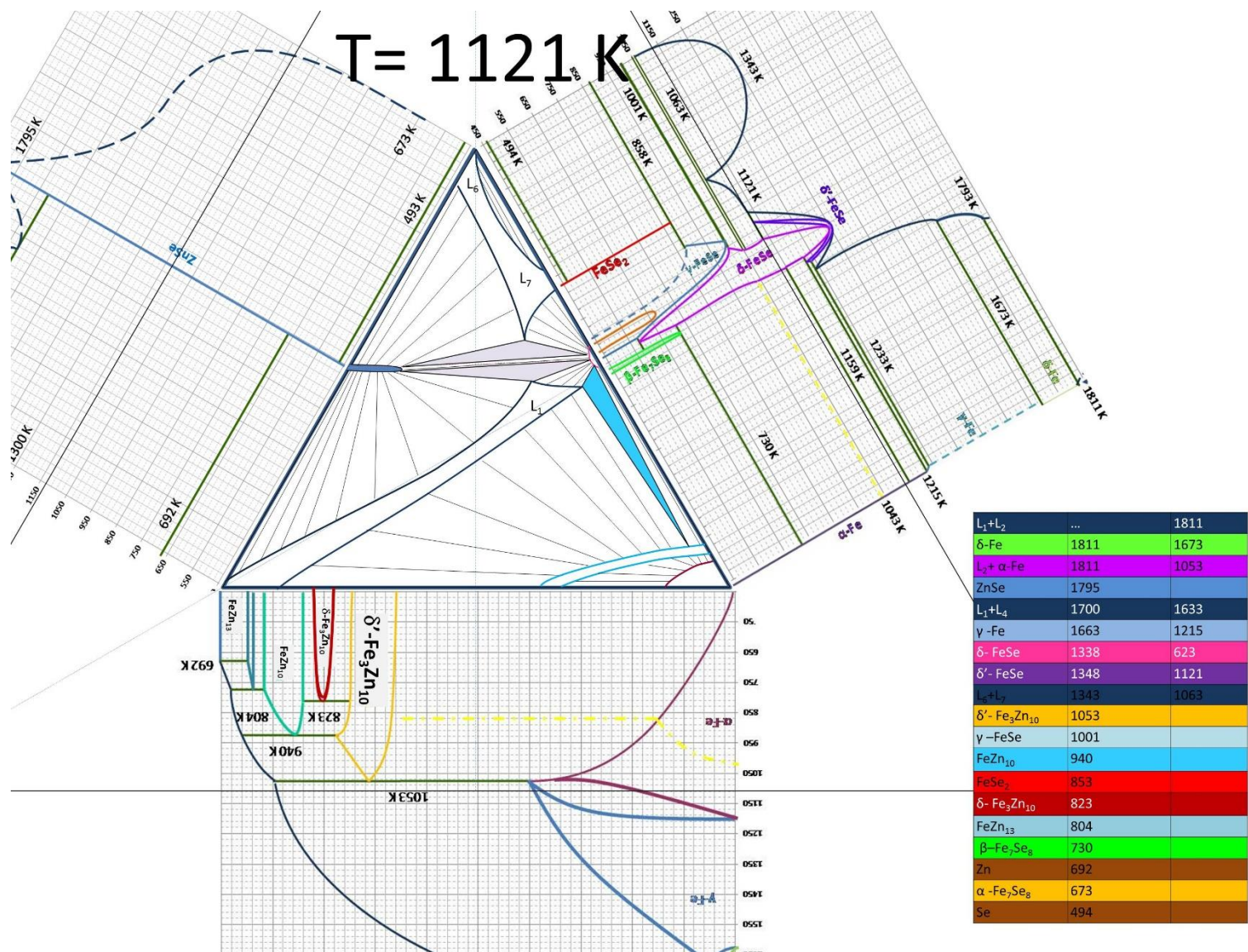


Рисунок 9.27- Изотермическое сечение при 1121 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

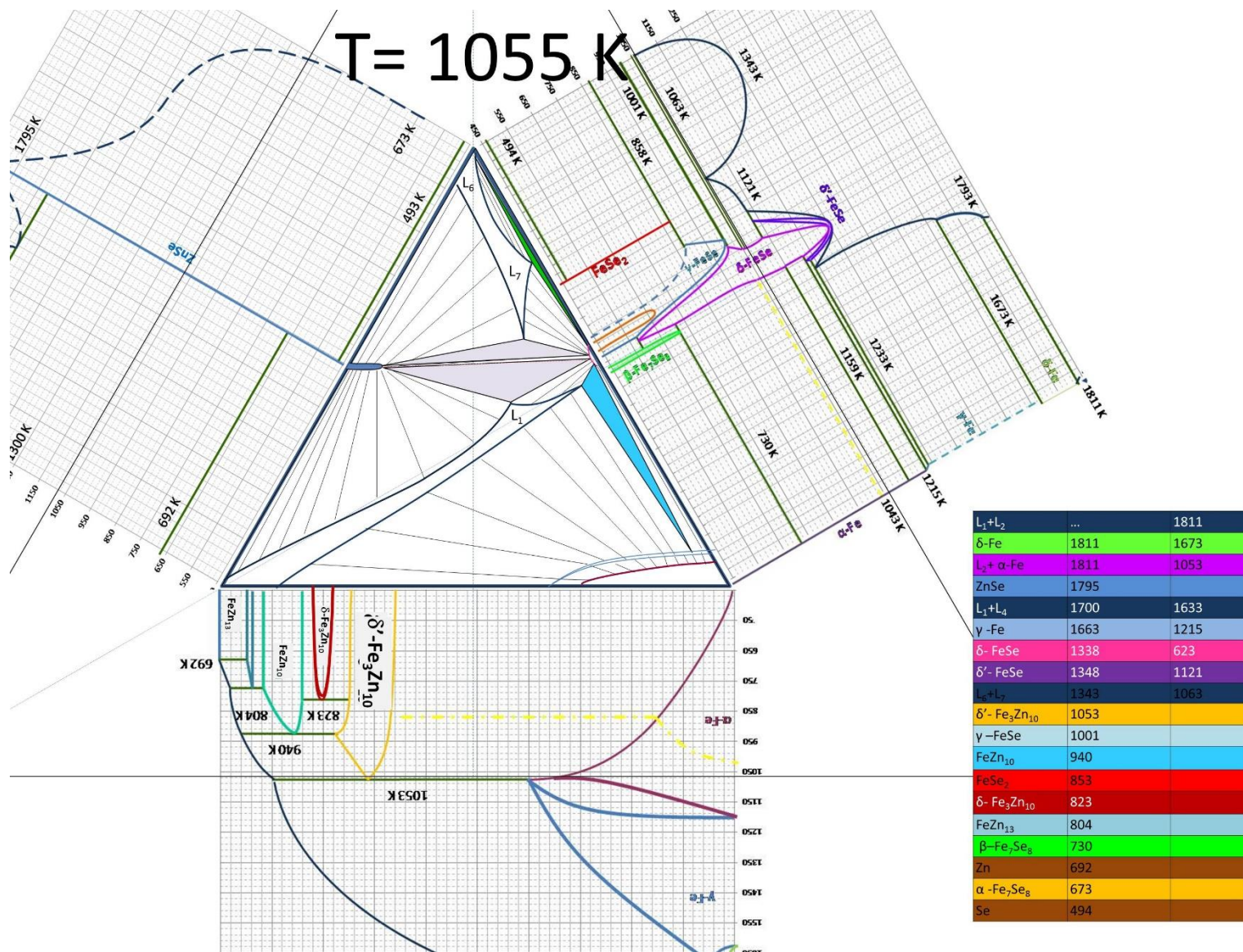


Рисунок 9.29- Изотермическое сечение при 1055 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

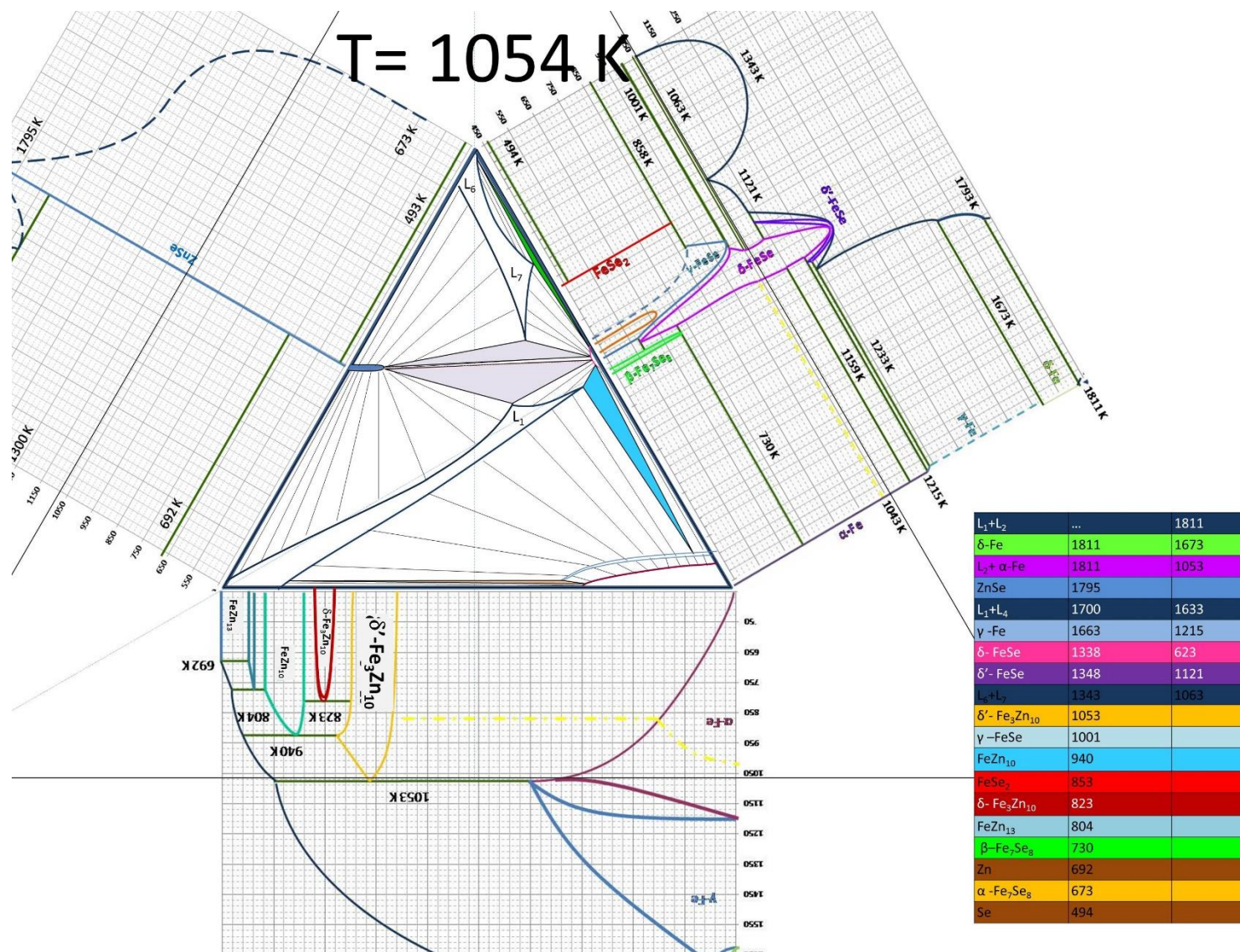


Рисунок 9.30- Изотермическое сечение при 1054 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

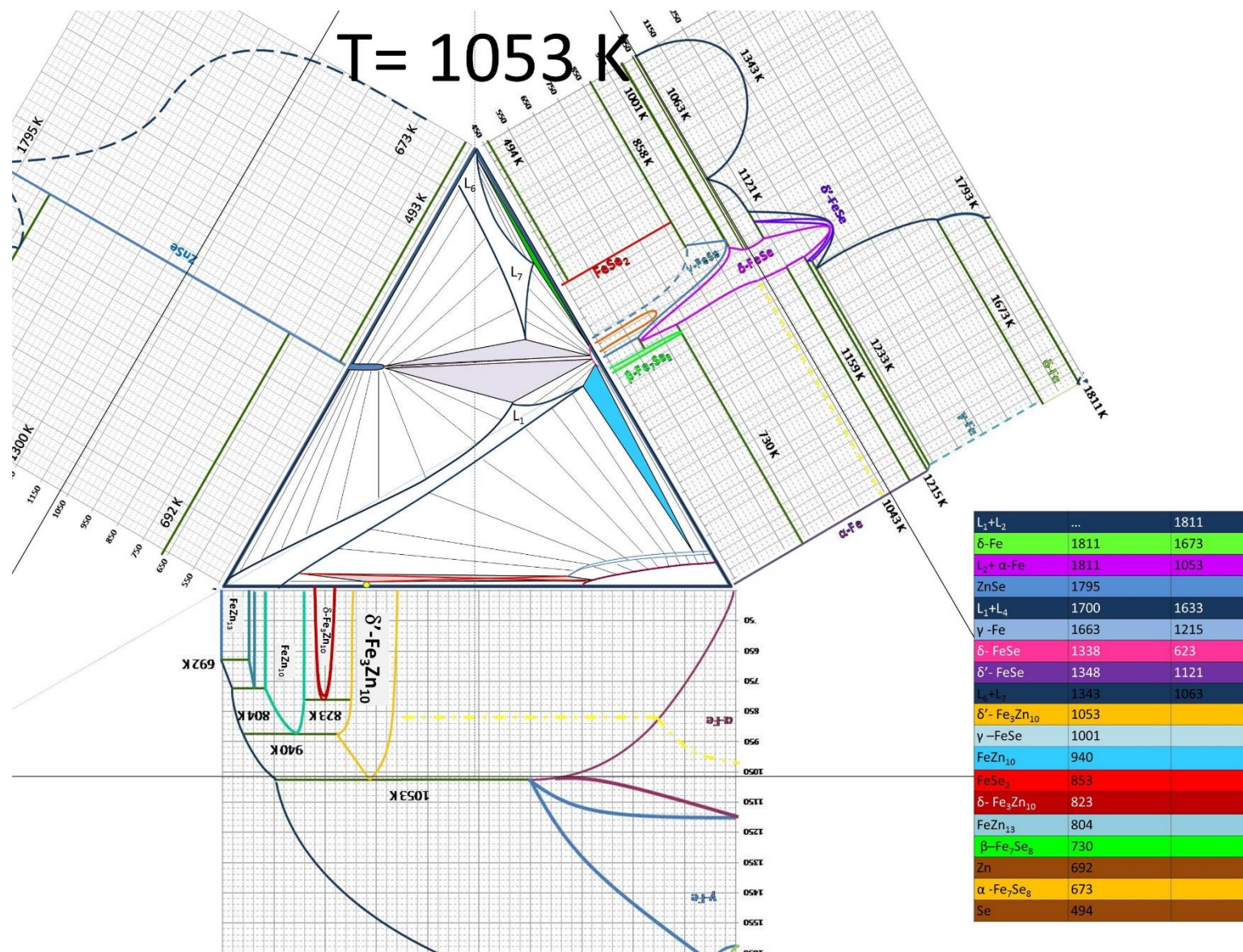


Рисунок 9.31- Изотермическое сечение при 1053 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

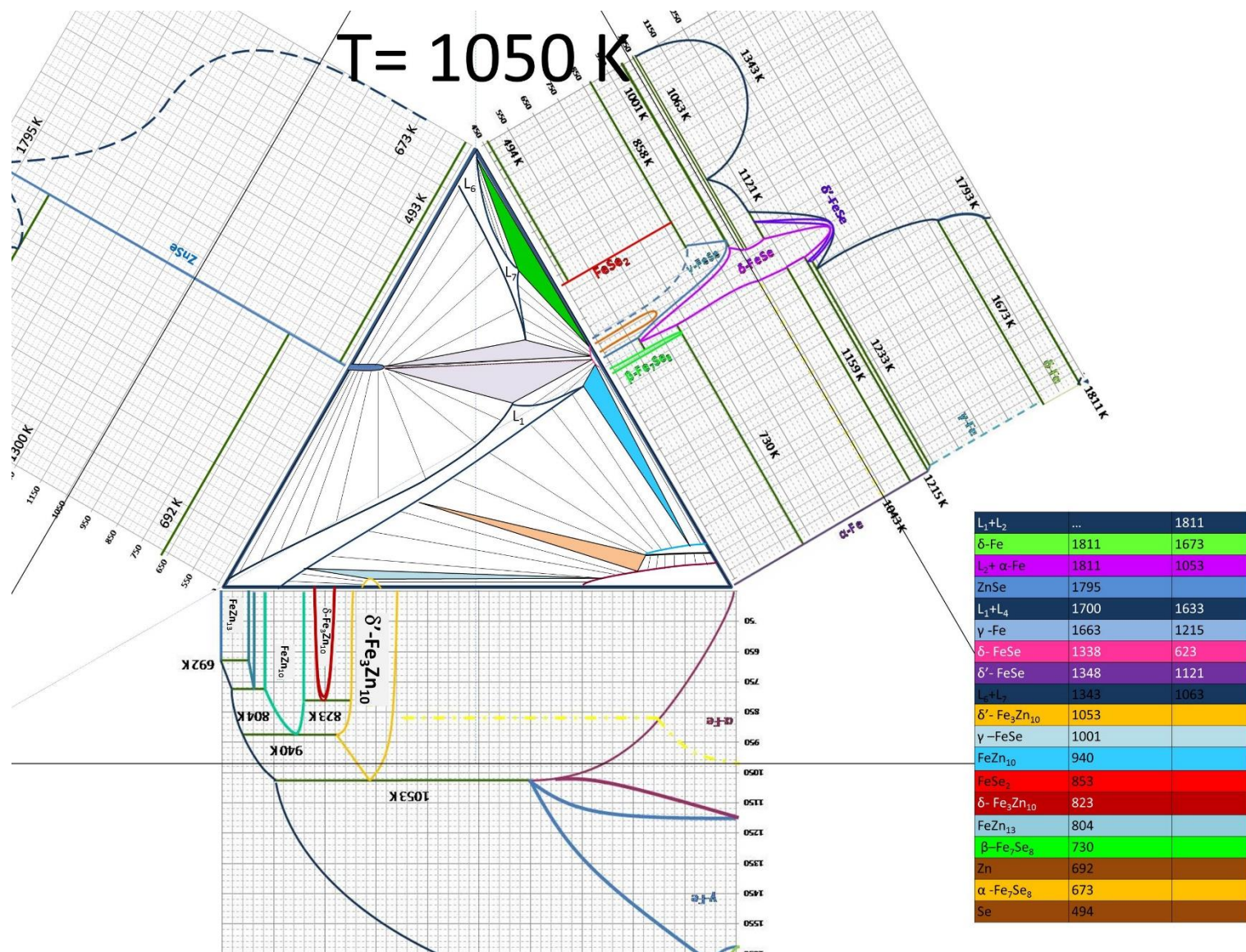


Рисунок 9.32- Изотермическое сечение при 1050 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

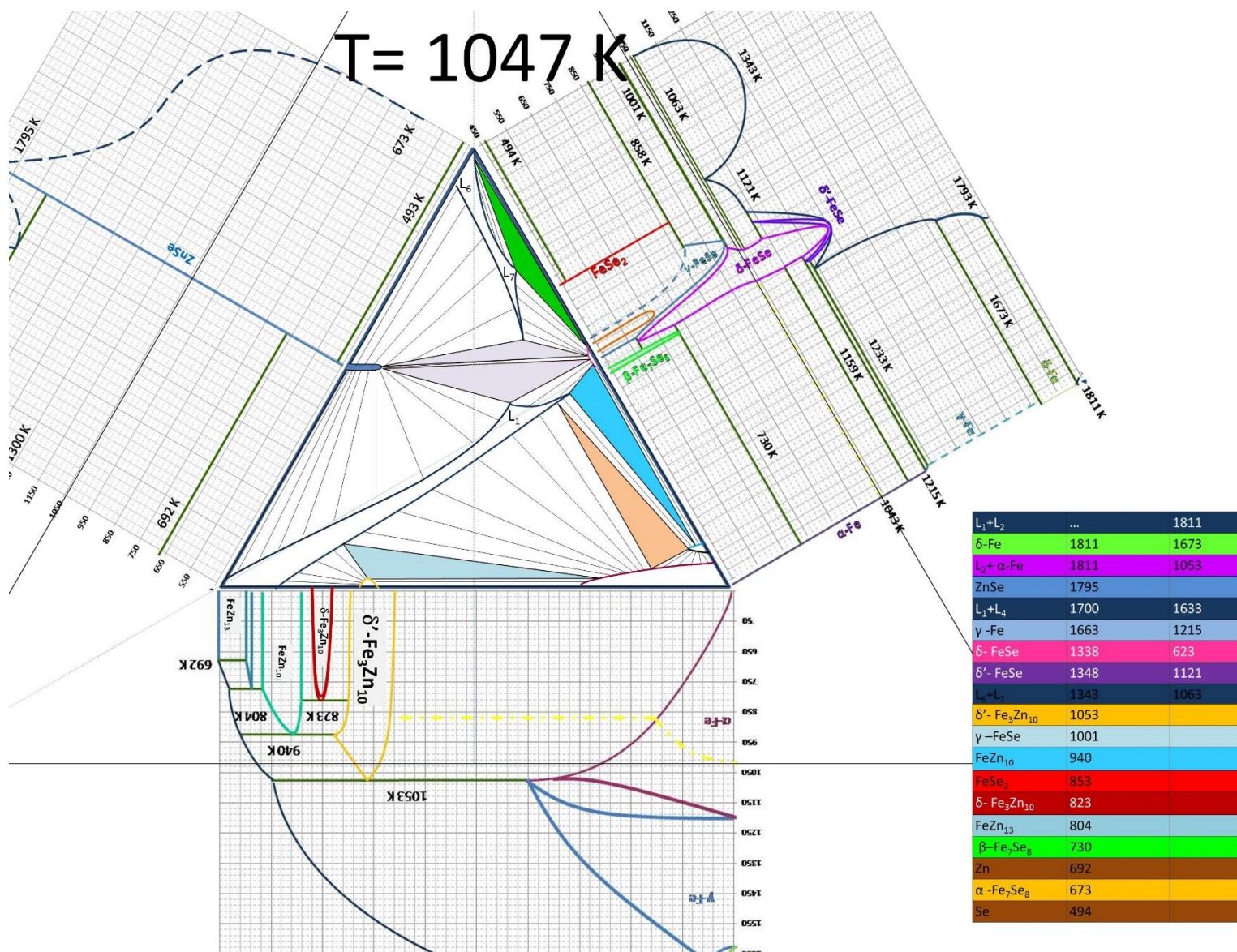


Рисунок 9.33- Изотермическое сечение при 1047 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

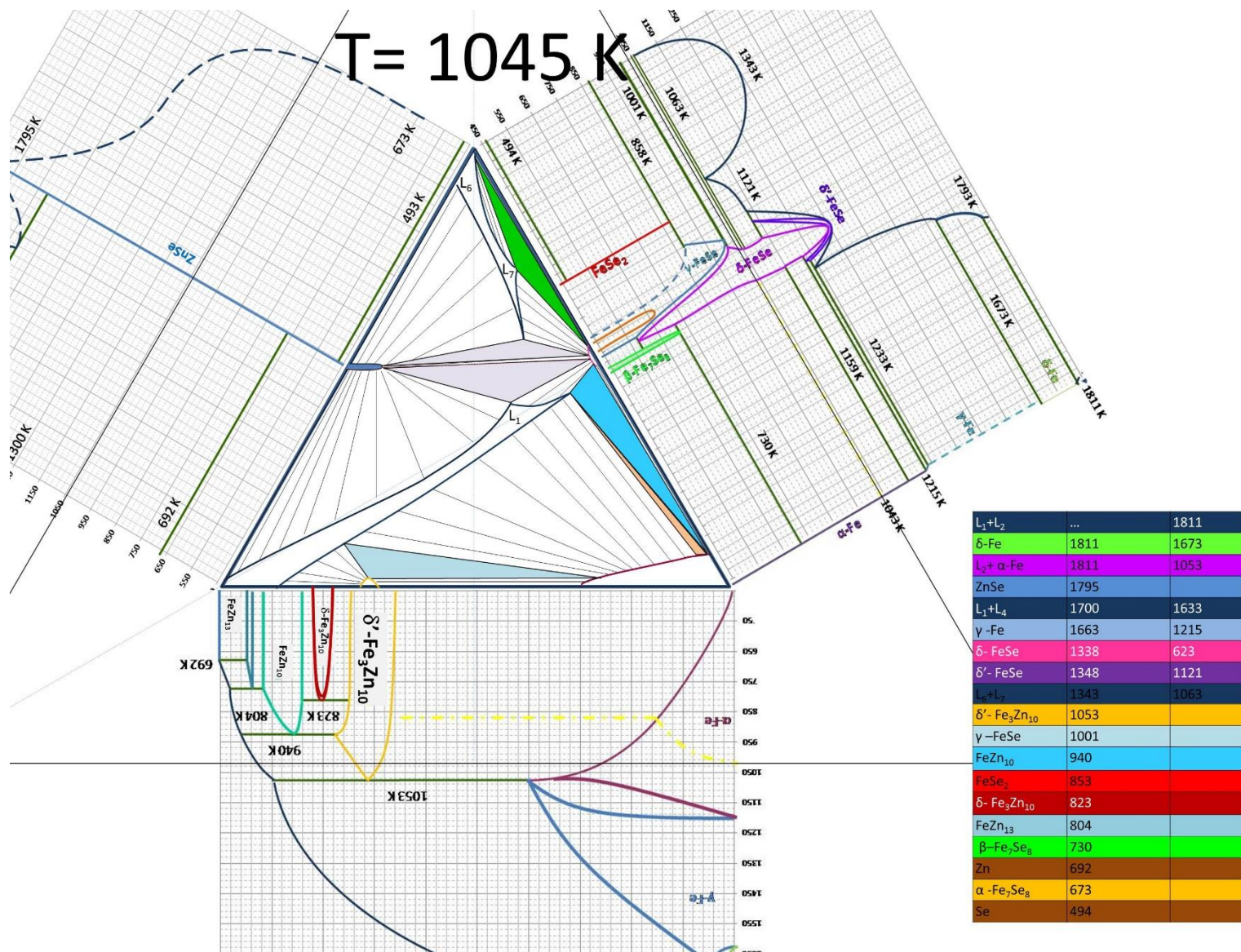


Рисунок 9.34- Изотермическое сечение при 1045 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

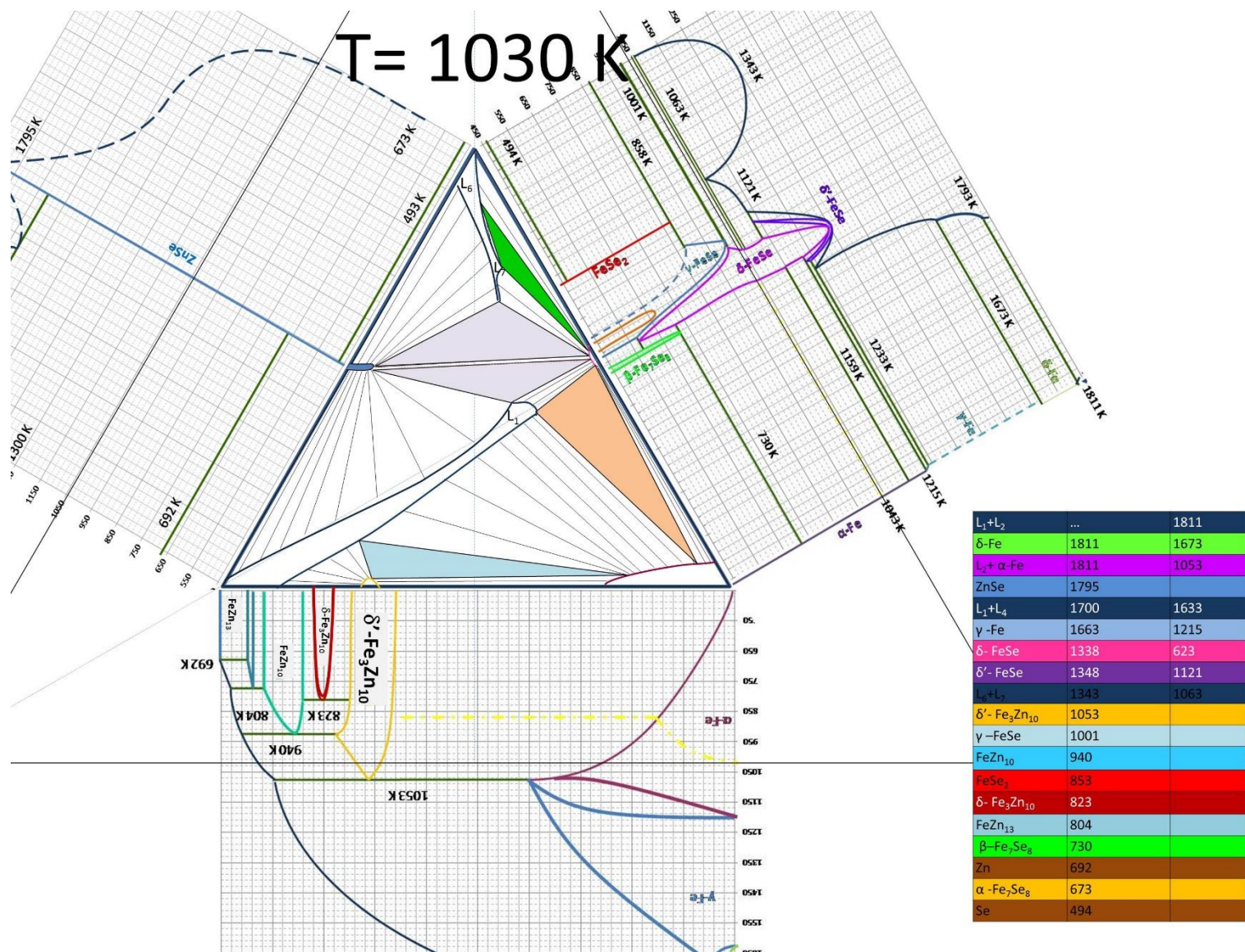


Рисунок 9.35- Изотермическое сечение при 1030 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

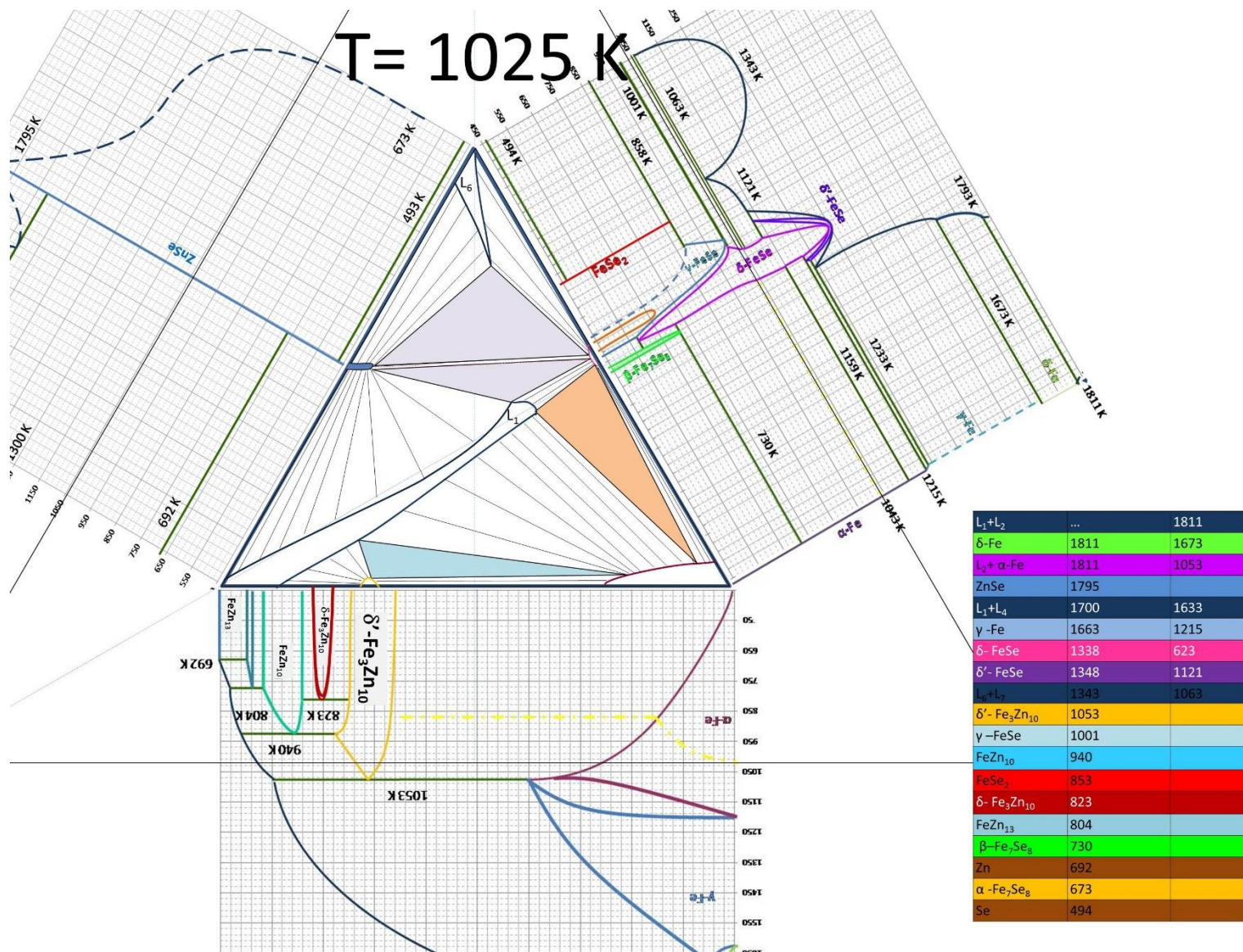


Рисунок 9.36- Изотермическое сечение при 1025 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

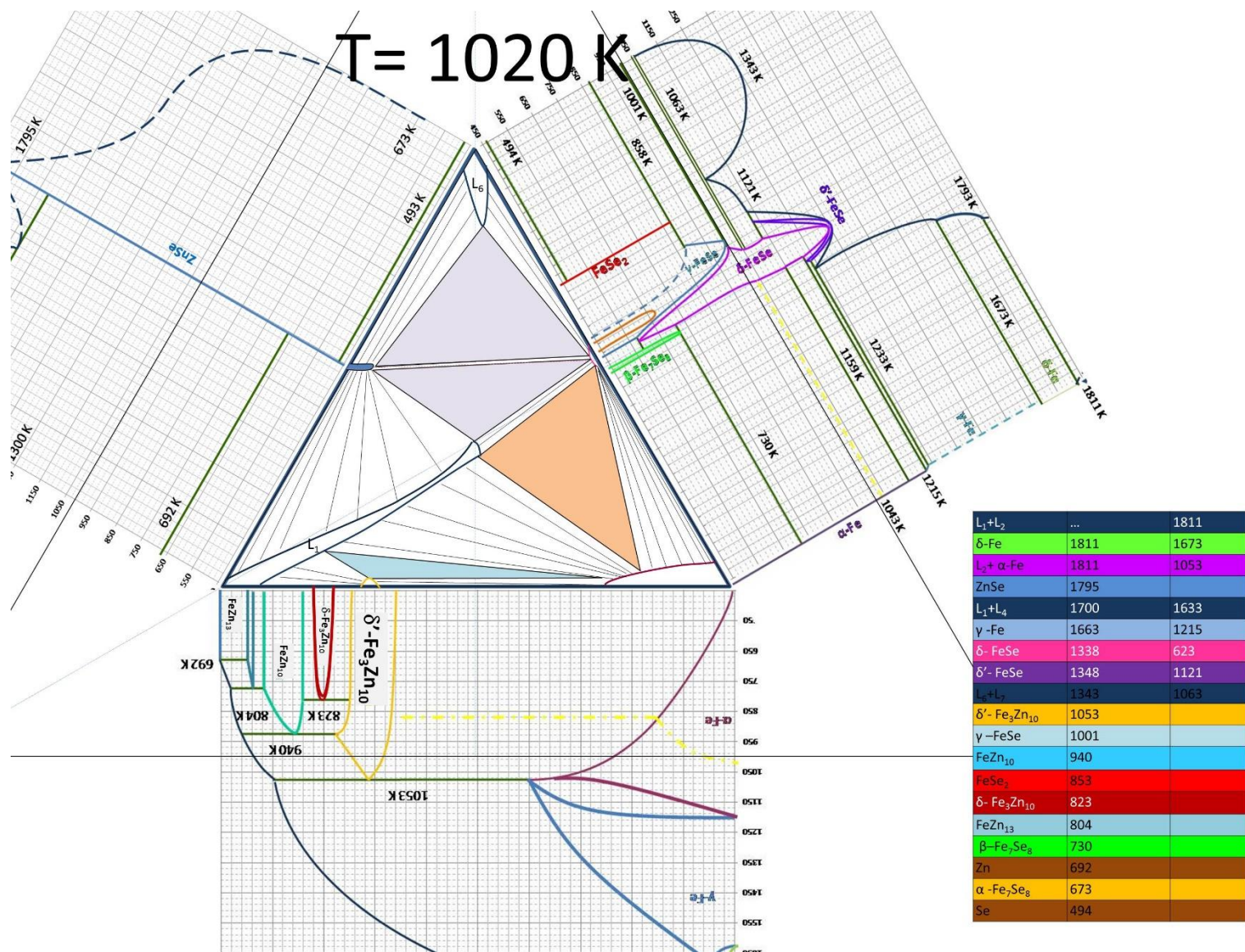


Рисунок 9.37- Изотермическое сечение при 1020 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

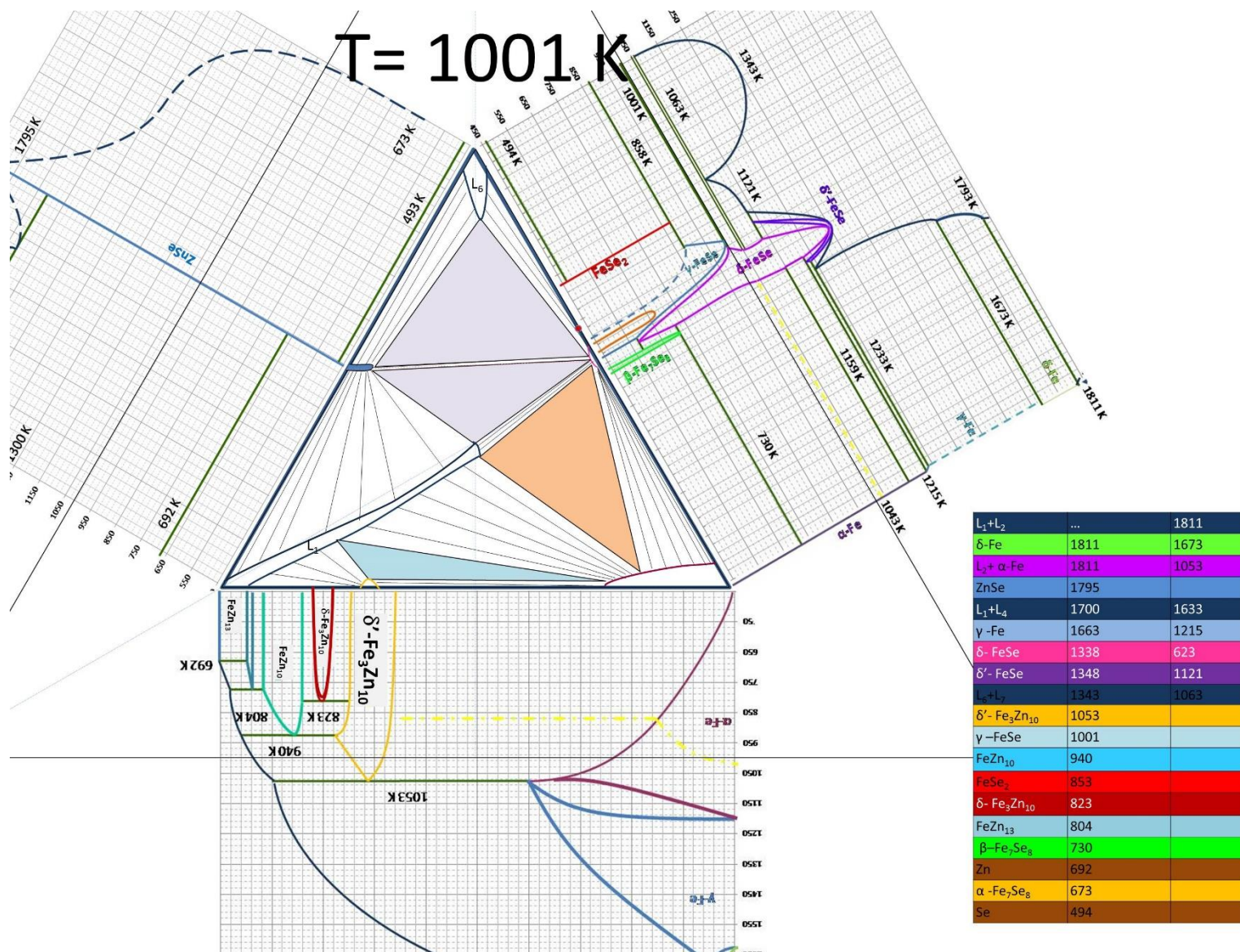


Рисунок 9.38- Изотермическое сечение при 1001 К T-X-Y проекции P-T-X-Y диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

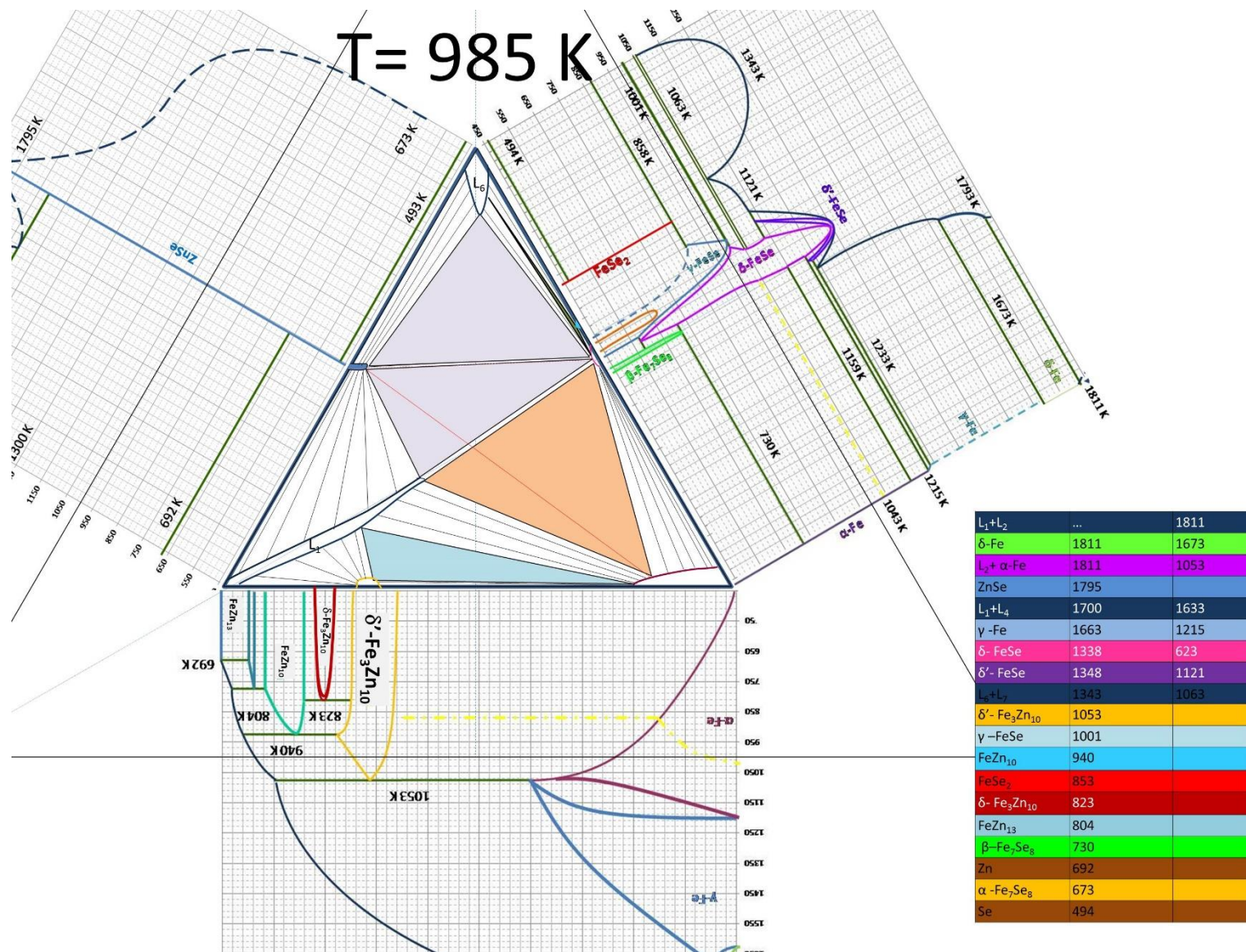


Рисунок 9.39- Изотермическое сечение при 985 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

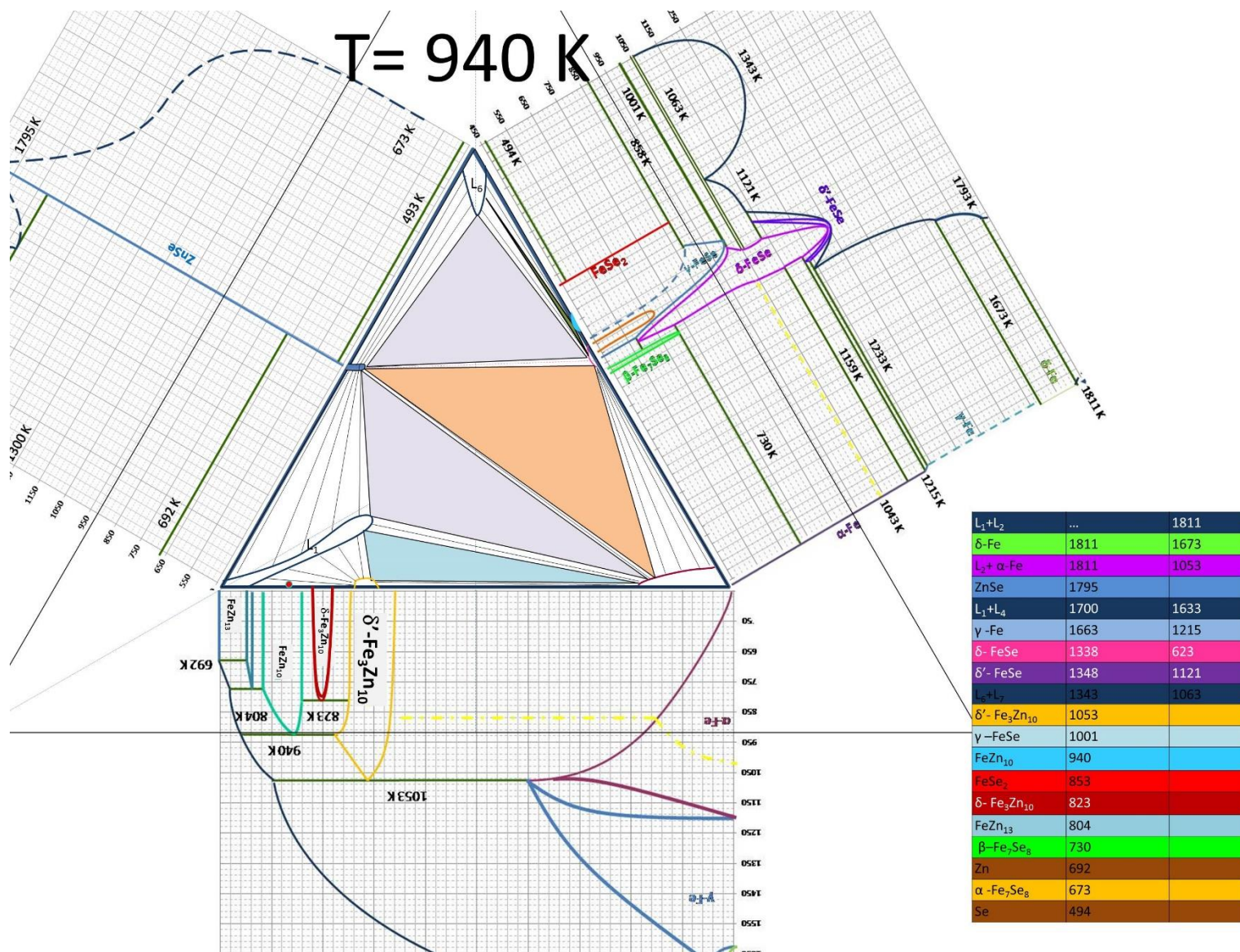


Рисунок 9.40- Изотермическое сечение при 940 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

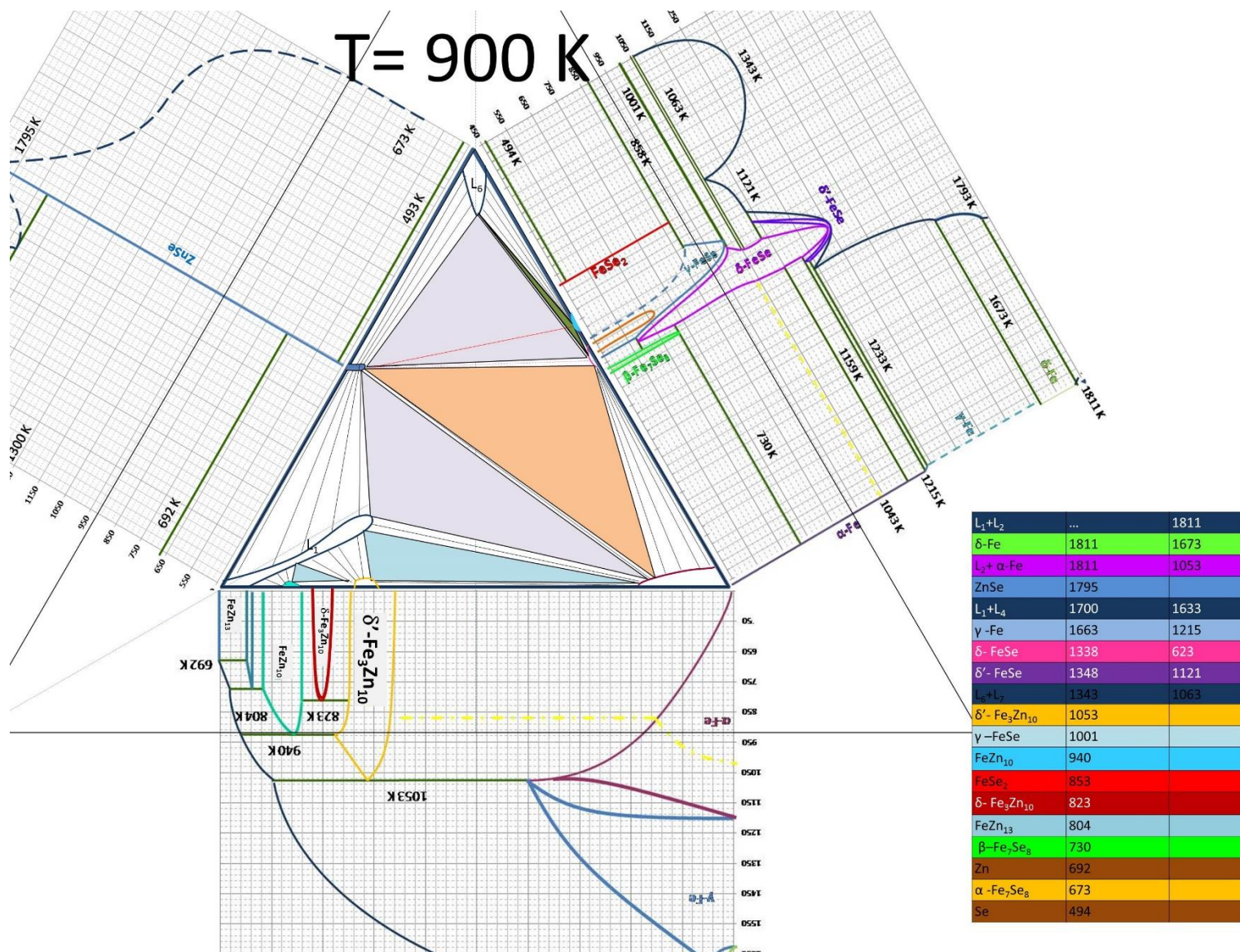


Рисунок 9.41- Изотермическое сечение при 900 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

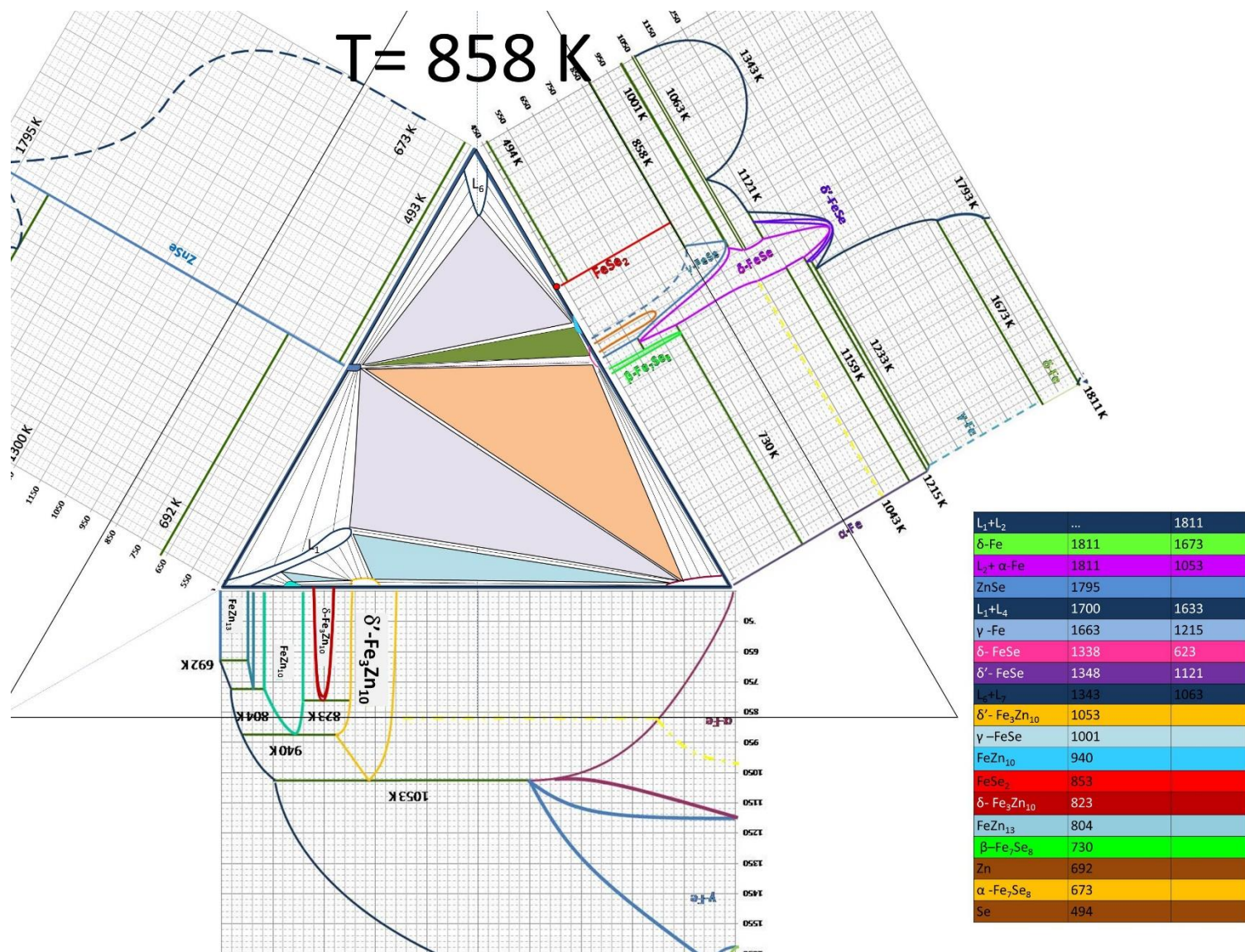


Рисунок 9.42- Изотермическое сечение при 858 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

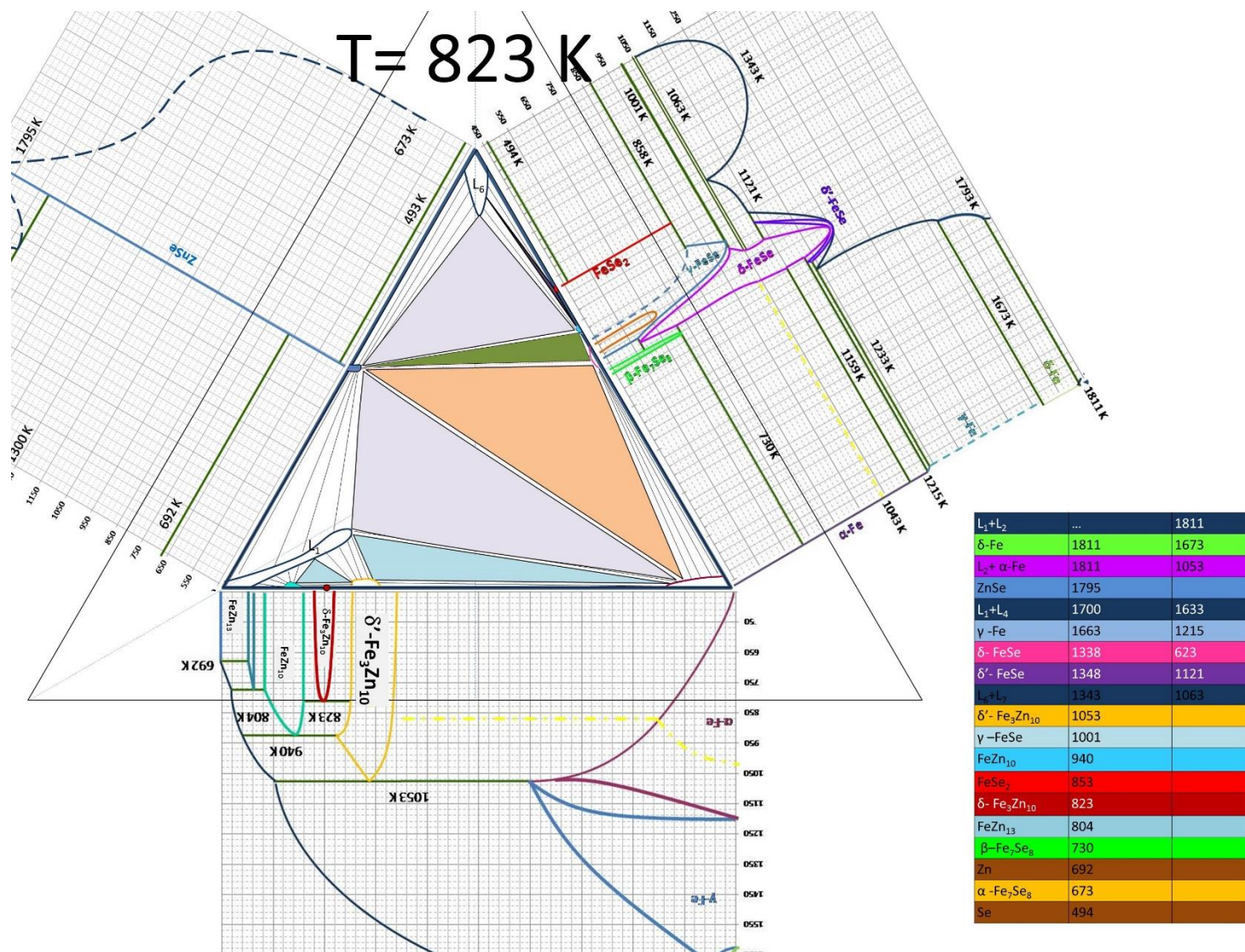


Рисунок 9.43- Изотермическое сечение при 823 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

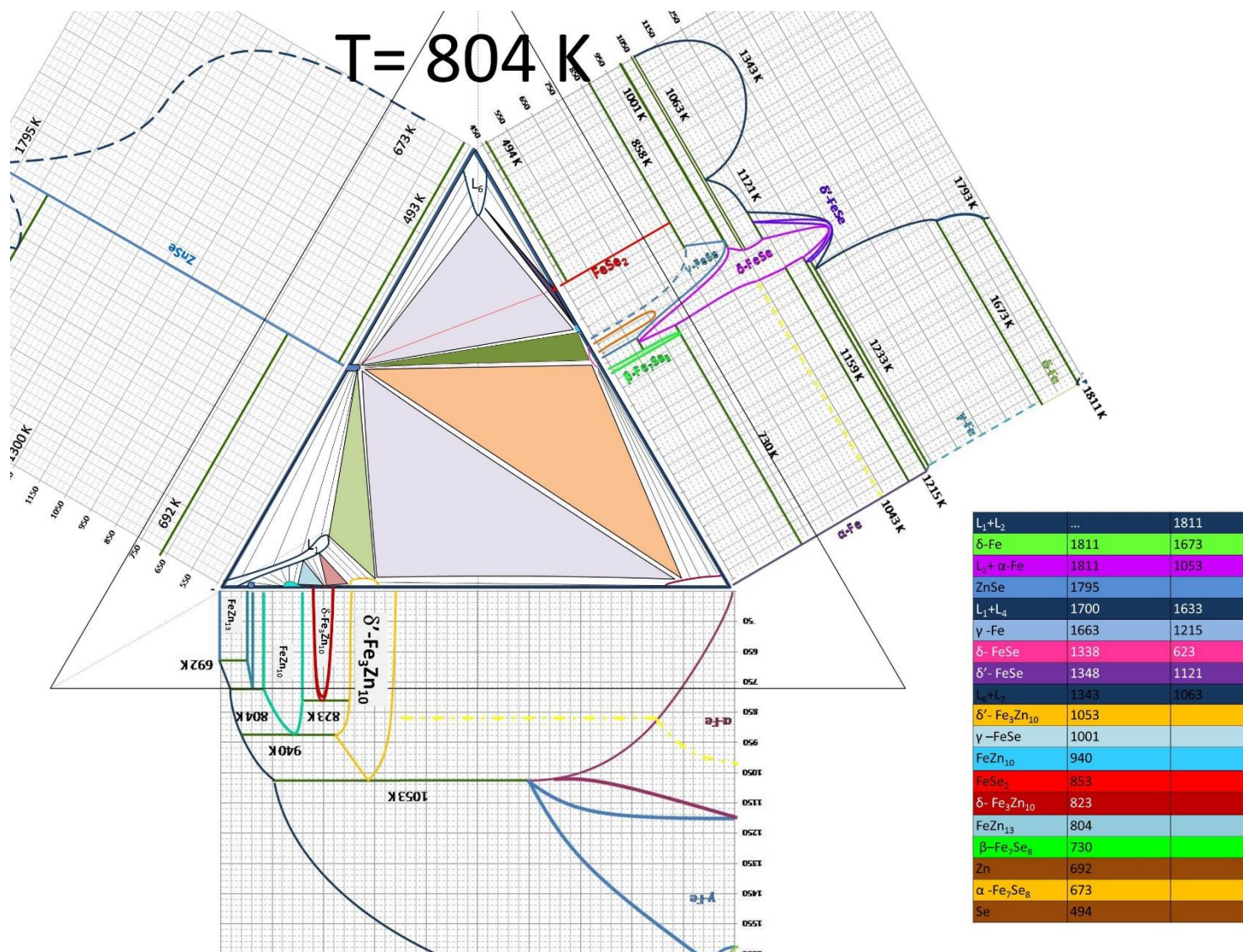


Рисунок 9.46- Изотермическое сечение при 804 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

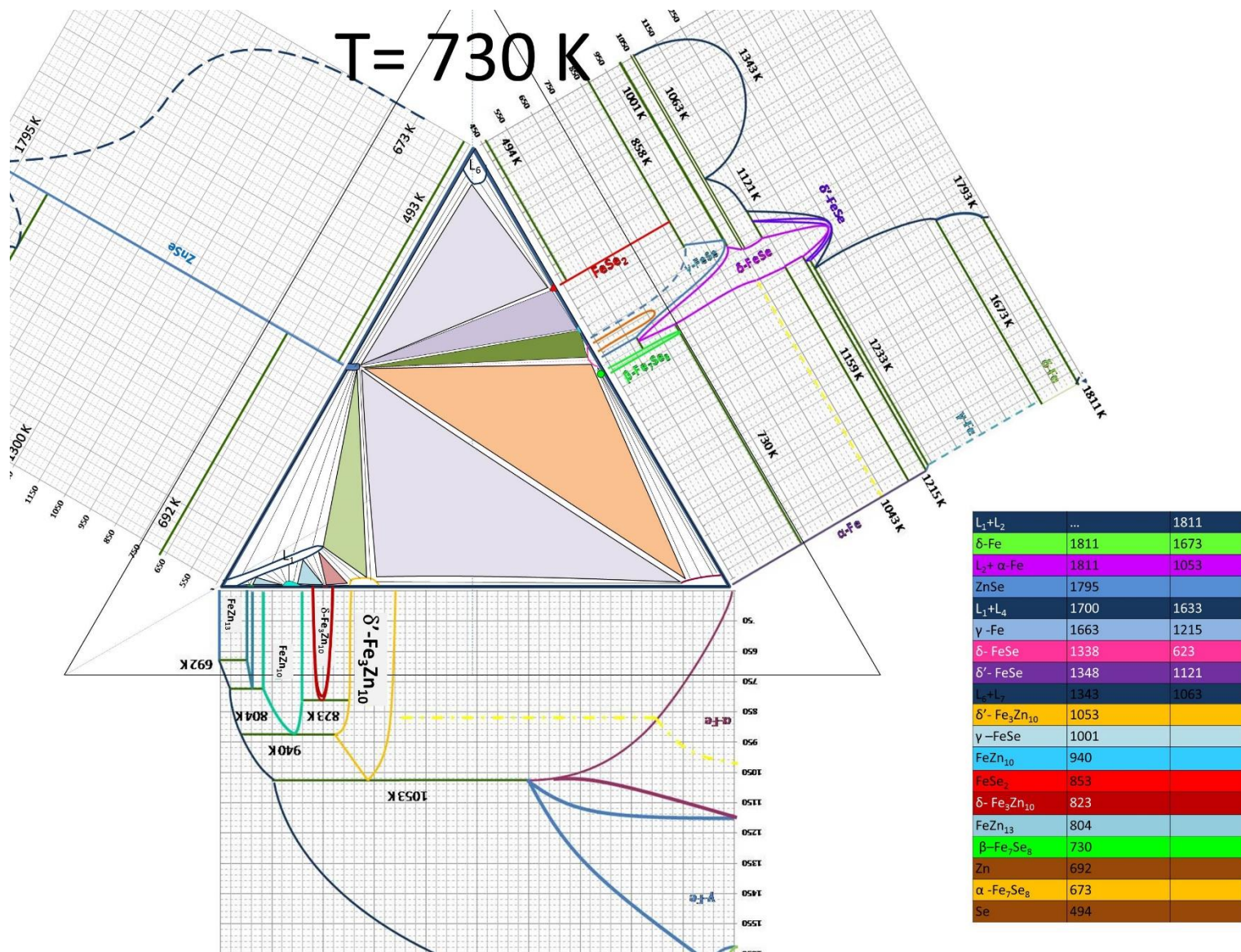


Рисунок 9.47- Изотермическое сечение при 730 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

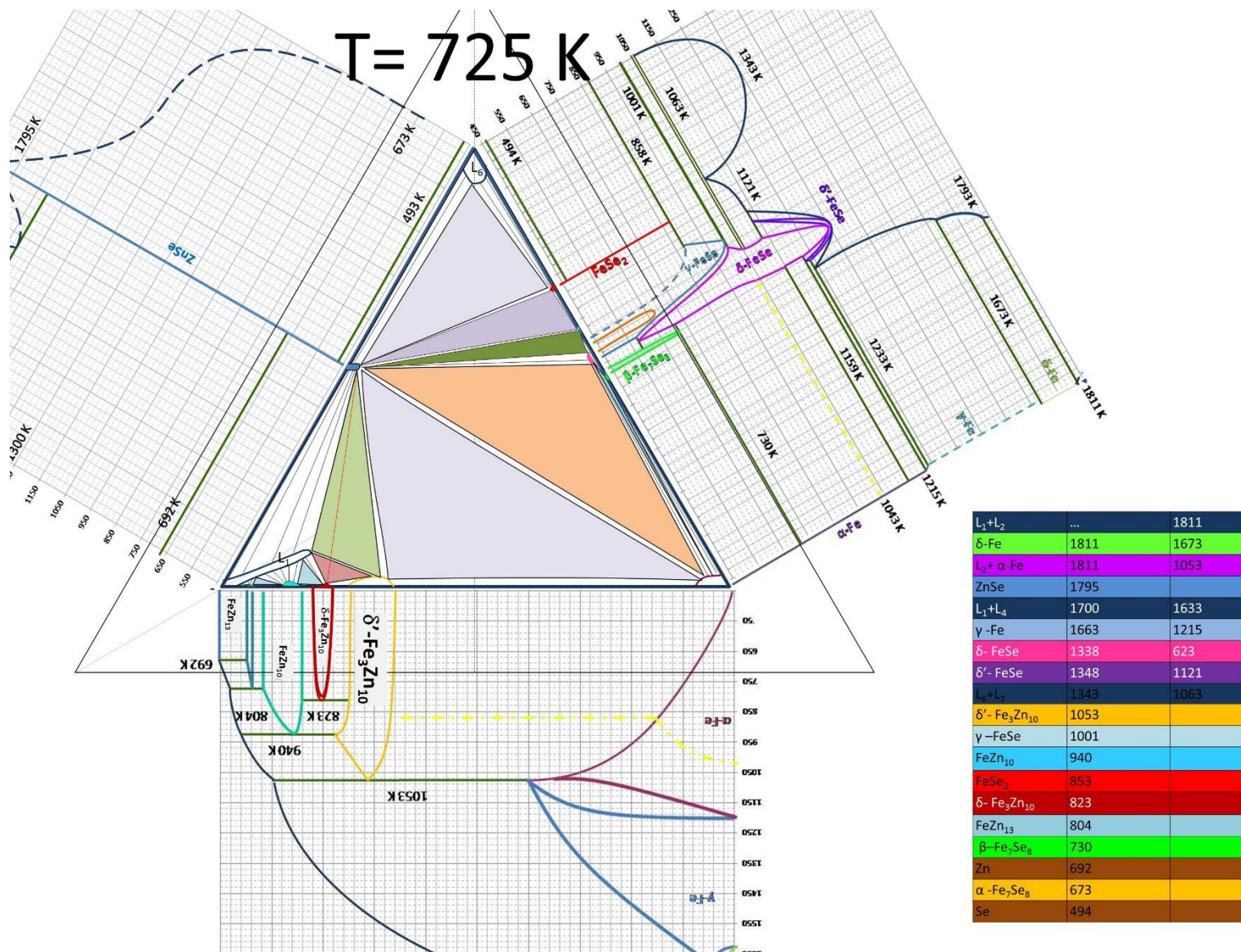


Рисунок 9.48- Изотермическое сечение при 725 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

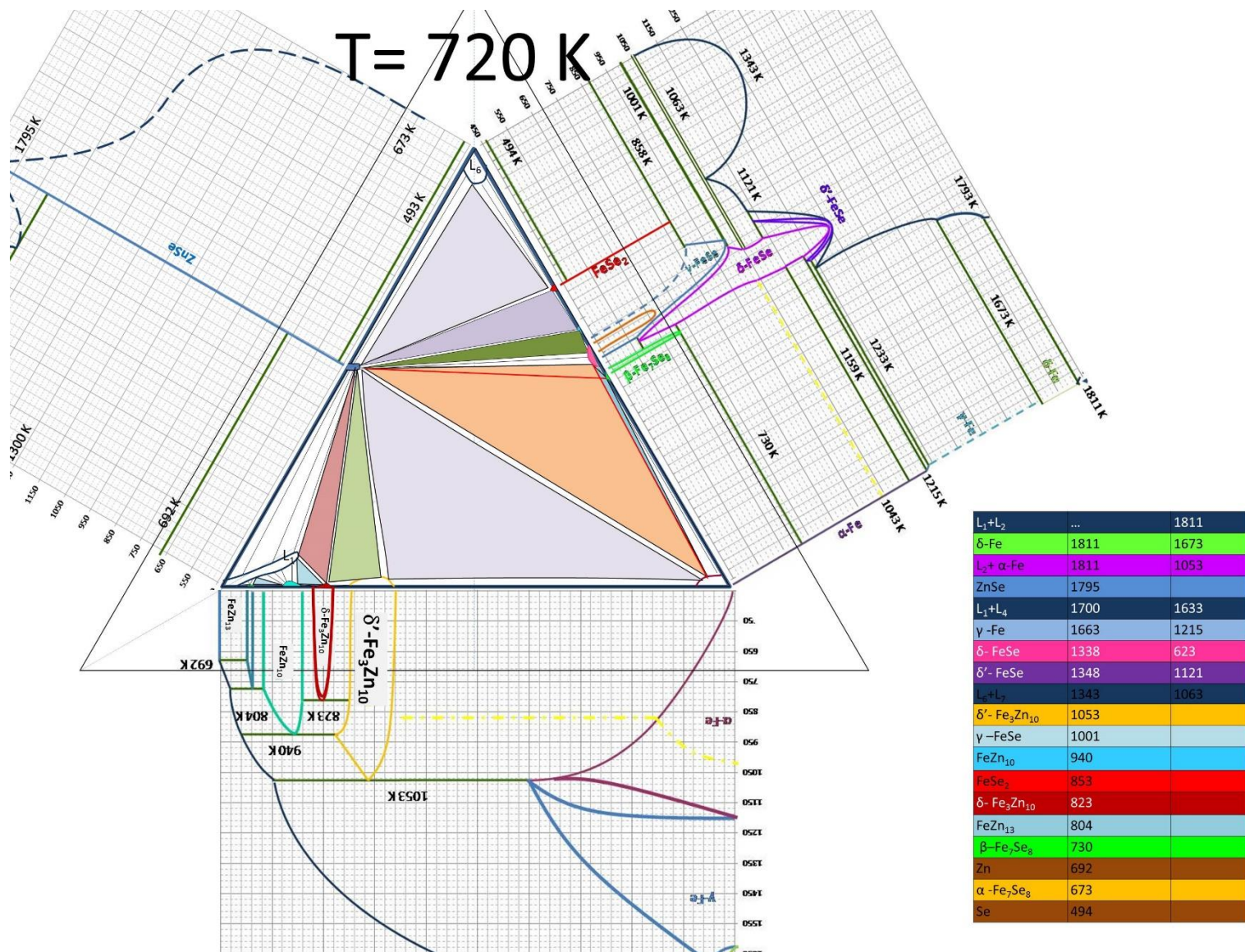


Рисунок 9.49- Изотермическое сечение при 720 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

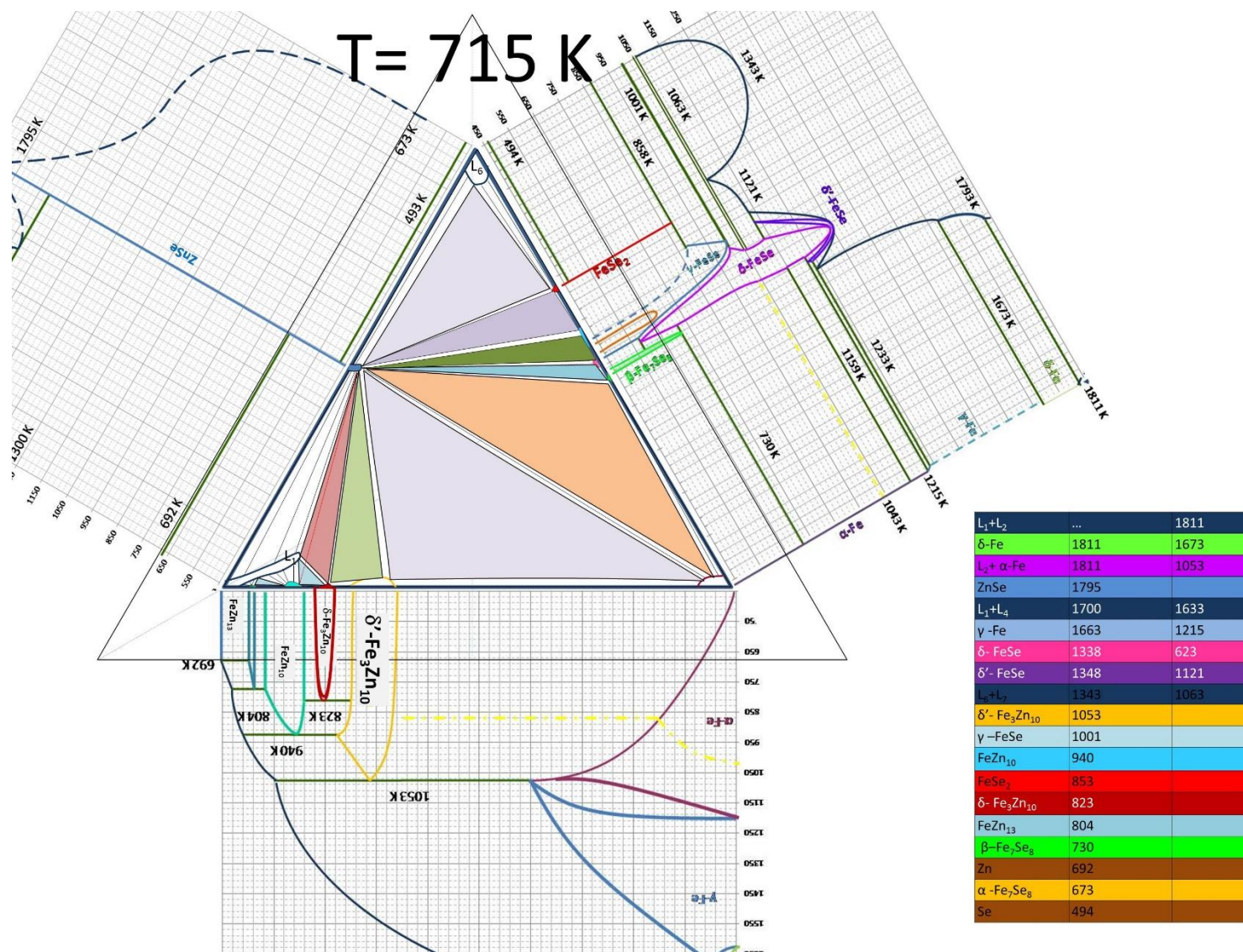


Рисунок 9.50- Изотермическое сечение при 715 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

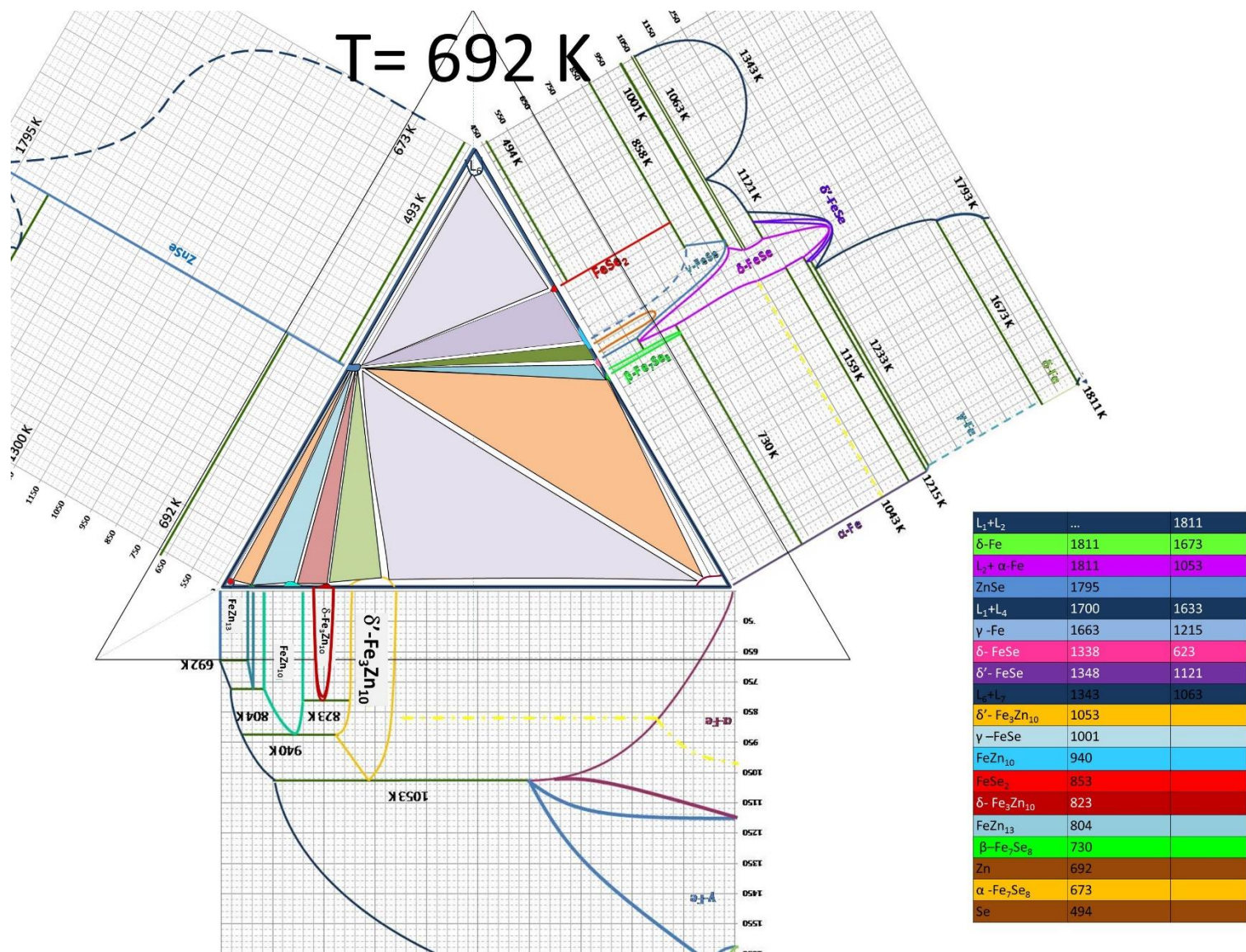


Рисунок 9.51- Изотермическое сечение при 692 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

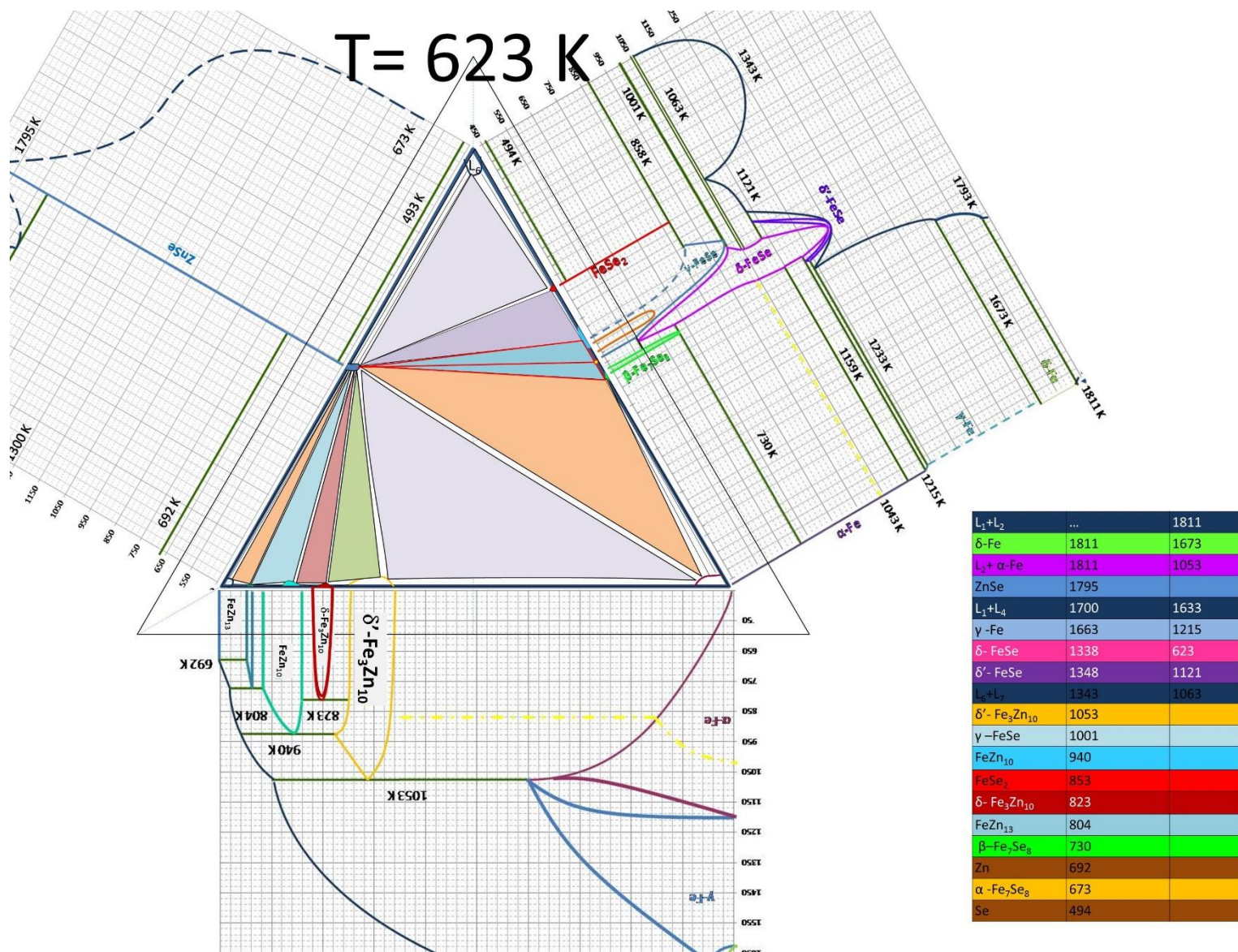


Рисунок 9.52- Изотермическое сечение при 623 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

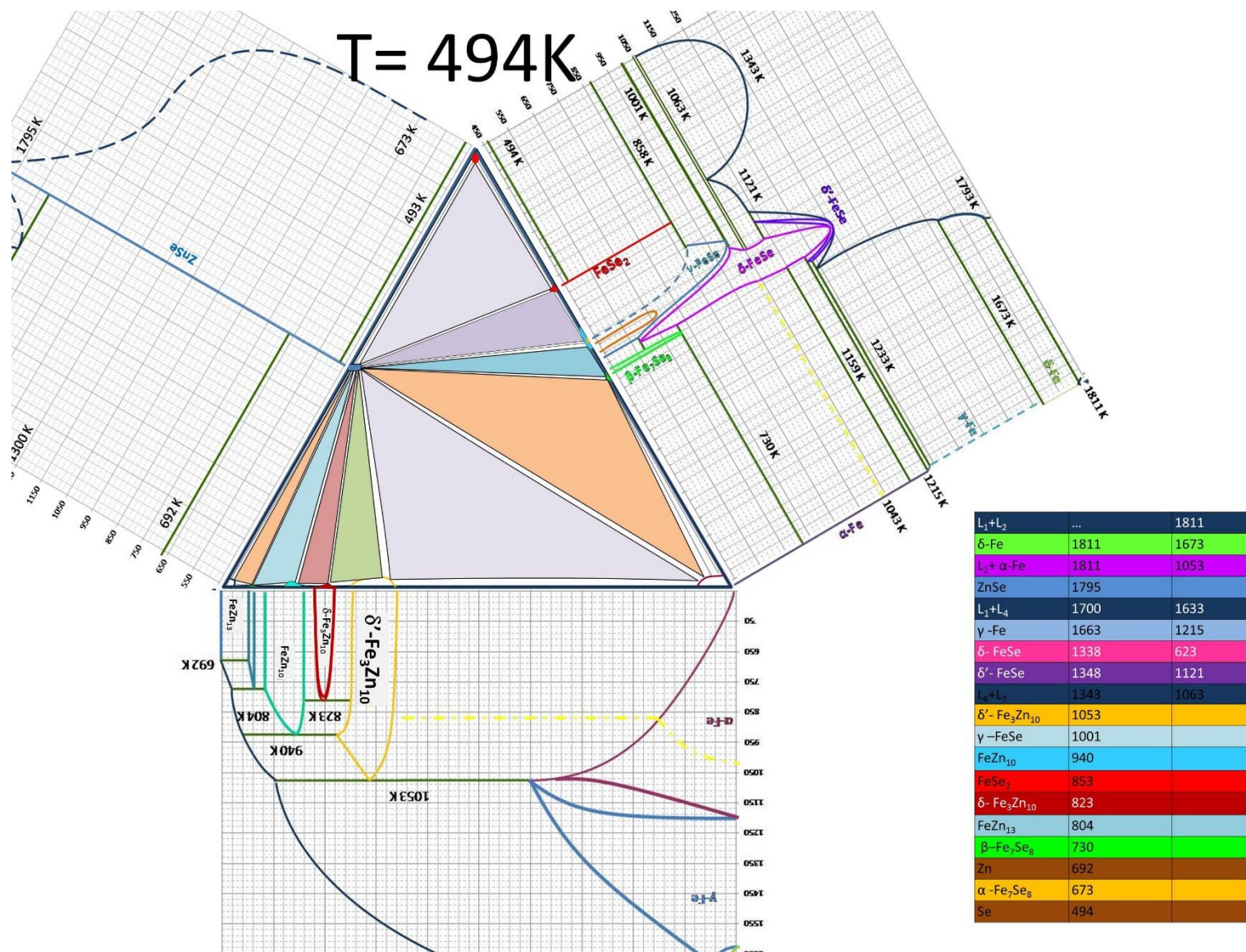


Рисунок 9.53- Изотермическое сечение при 494 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

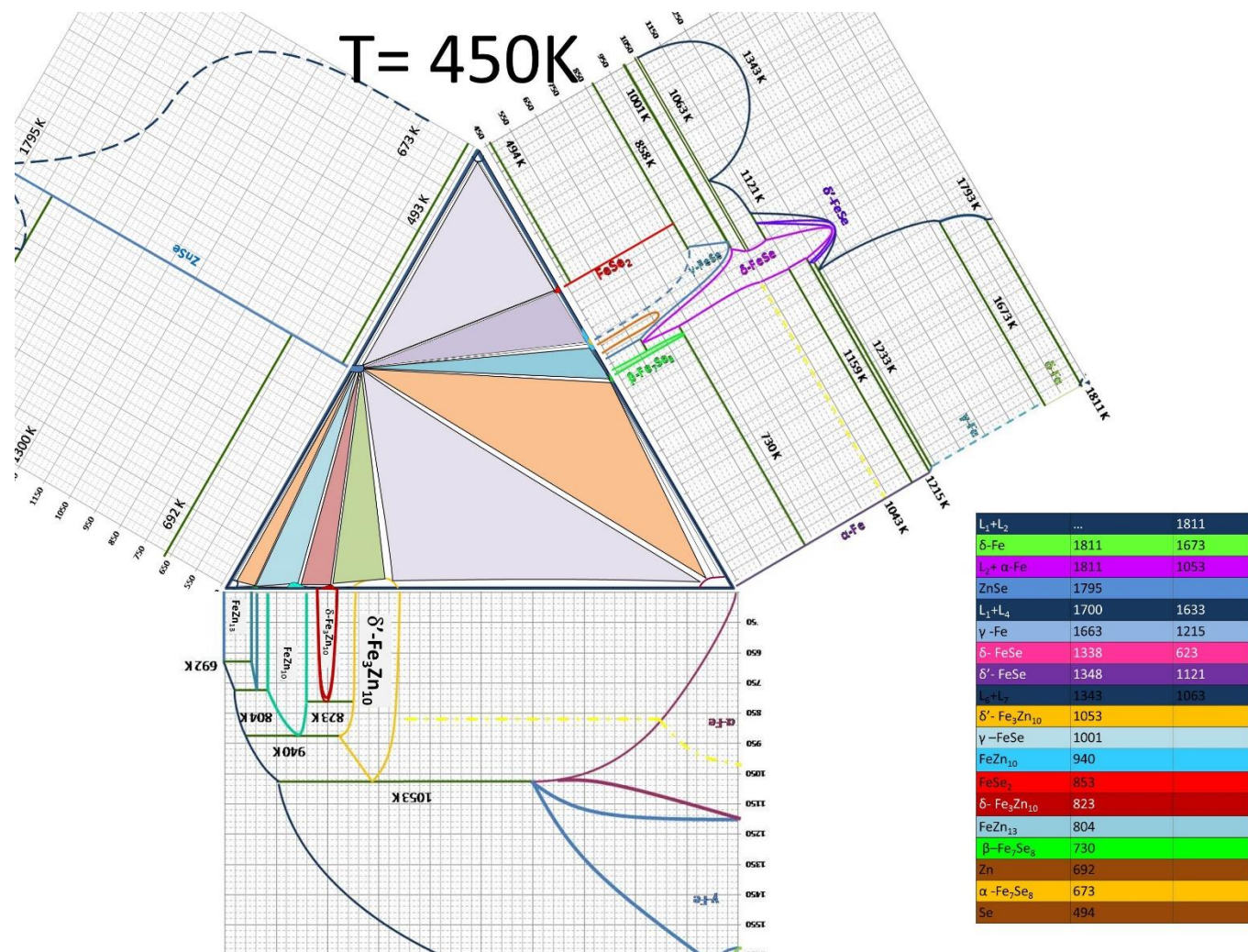


Рисунок 9.54- Изотермическое сечение при 450 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Fe.

Экспериментальное подтверждение правильности построенных изотермических сечений T-X-Y проекции при температурах 730, 814 и 1073 К осуществляли путем «замораживания» высокотемпературных равновесий с последующим анализом гетерофазных смесей методом РФА. В таблице Б.1 приведены соответствующие валовые составы исходных гетерофазных смесей и фаз, полученных в результате высокотемпературного отжига и закалки высокотемпературного равновесия. При температуре 730 К со стороны избытка цинка (I), помимо фаз, существующих в равновесии была зафиксирована кристаллическая структура $\Gamma_1\text{-Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$. Известно, что $\Gamma_1\text{-Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$ имеет общее структурное родство с фазой $\Gamma\text{-Fe}_3\text{Zn}_{10}$, но ее существование простирается в области с большим содержанием цинка, поэтому их нередко обнаруживают в смеси. Этим можно объяснить наличие $\Gamma_1\text{-Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$ в образце (I). Так же при рассмотрении изотермического среза при температуре 1073 К в области моновариантного равновесия $S_{\text{ZnSe}}\text{-}S_{\text{FeSe}}\text{-}L_{\text{Se}}\text{-}V$ были получены следующие фазы: ZnSe , $\delta\text{-FeSe}$, Fe_3Se_4 .

Таблица Б.1– Результаты РФА образцов, синтезированных и закаленных от температур 730, 814, 1073 К

№	T, K	Валовый состав, мол. доли			Фаза	Пространственная группа
		Zn	Se	Fe		
I	730	0,77	0,08	0,15	$\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$	$F4\bar{3}m$
					s-ZnSe	$F4\bar{3}m$
					$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	$I4\bar{3}m$
					Zn	P 63/mmc
II	730	0,15	0,52	0,33	FeSe_2	Pnnm
					$\gamma\text{-Fe}_7\text{Se}_8$	P3121
					ZnSe	$F4\bar{3}m$
III	814	0,66	0,17	0,17	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	$I4\bar{3}m$
					s-ZnSe	$F4\bar{3}m$
					Fe	Im3m

№	T, K	Валовый состав, мол. доли			Фаза	Пространственная группа
		Zn	Se	Fe		
IV	814	0,10	0,55	0,35	FeSe ₂	Pnnm
					Fe ₇ Se ₈	P3121
					Se (аморфный)	-
V	1073	0,25	0,50	0,25	δ-FeSe	P 6/mmc
					s-ZnSe	F4 $\bar{3}$ m
					Fe ₃ Se ₄	P112/n
VI	1073	0,35	0,30	0,25	δ-FeSe	P 6/mmc
					s-ZnSe	F4 $\bar{3}$ m

Наличие структуры Fe₃Se₄ объясняется тем, что в бинарной системе Fe-Se при увеличении содержания селена до 3,7 мол. % приводит к сильному искажению гексагональной ячейки фазы FeSe_{1+x} и превращению ее в моноклинную фазу Fe₃Se₄. Возможно, при попытке провести «закалку» высокотемпературного равновесия со стороны избытка селена, часть δ-FeSe претерпела структурные изменения с образованием структуры Fe₃Se₄, чего не наблюдается в моновариантном равновесии S_{ZnSe}-S_{δ-FeSe}-L_(Zn)-V со стороны избытка цинка.

Полученные рентгенограммы изотермических сечений исследуемых областей в тройной системе Zn-Se-Fe при температурах 730, 814, 1073 К, подтверждают наличие фаз, участвующих в данных равновесиях, и корректность построенных сечений.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Тройная система Zn-Se-Cr

Для проведения исследований по определению области гомогенности фазы ZnS:Cr:Fe в качестве физико-химической основы для выбора условий синтеза были отобраны 3 температуры 1273 К, 1173 К и 950 К.

Изотермические сечения Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr при фиксированных температурах, указанных на рисунках

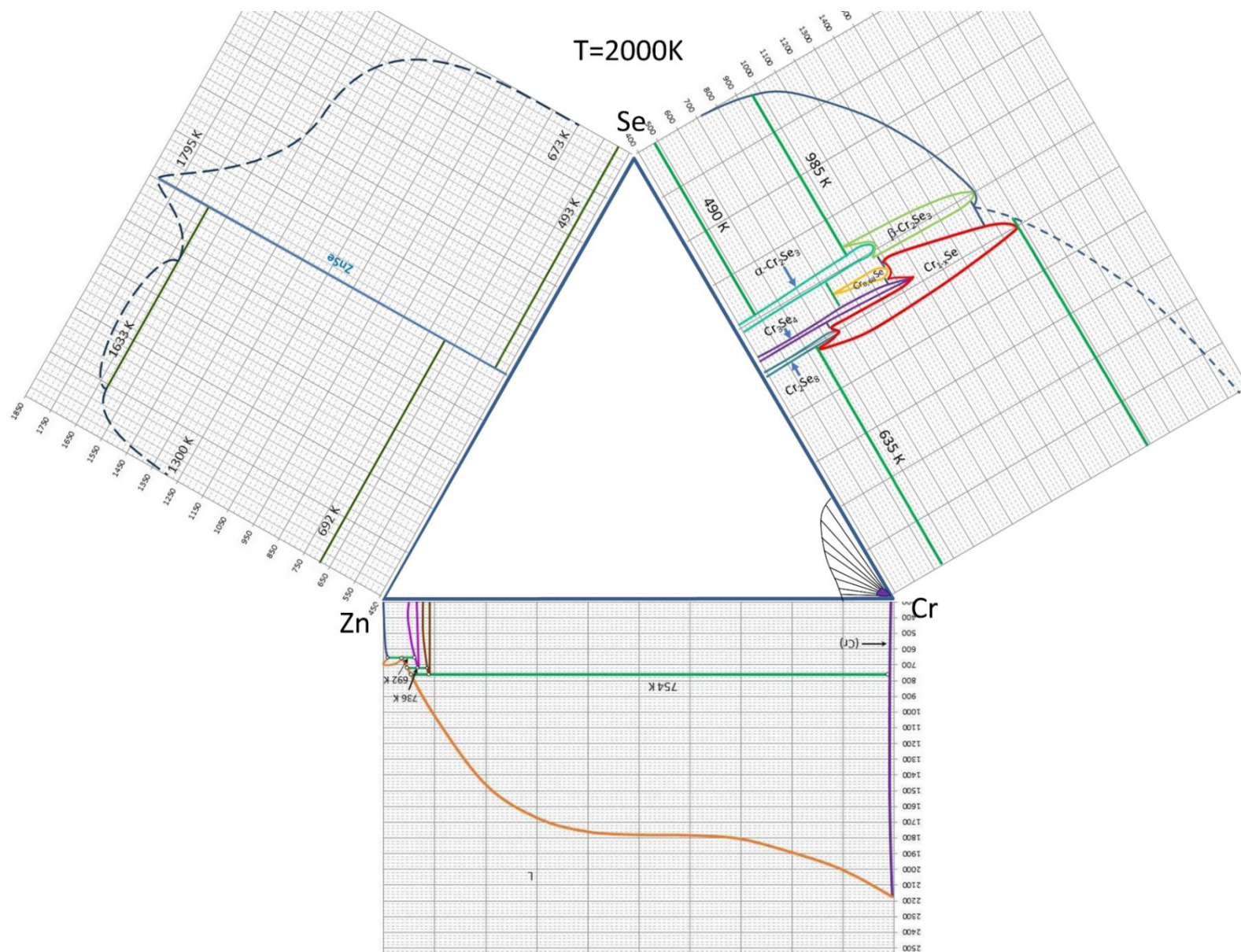


Рисунок 9.55- Изотермическое сечение при 2000 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

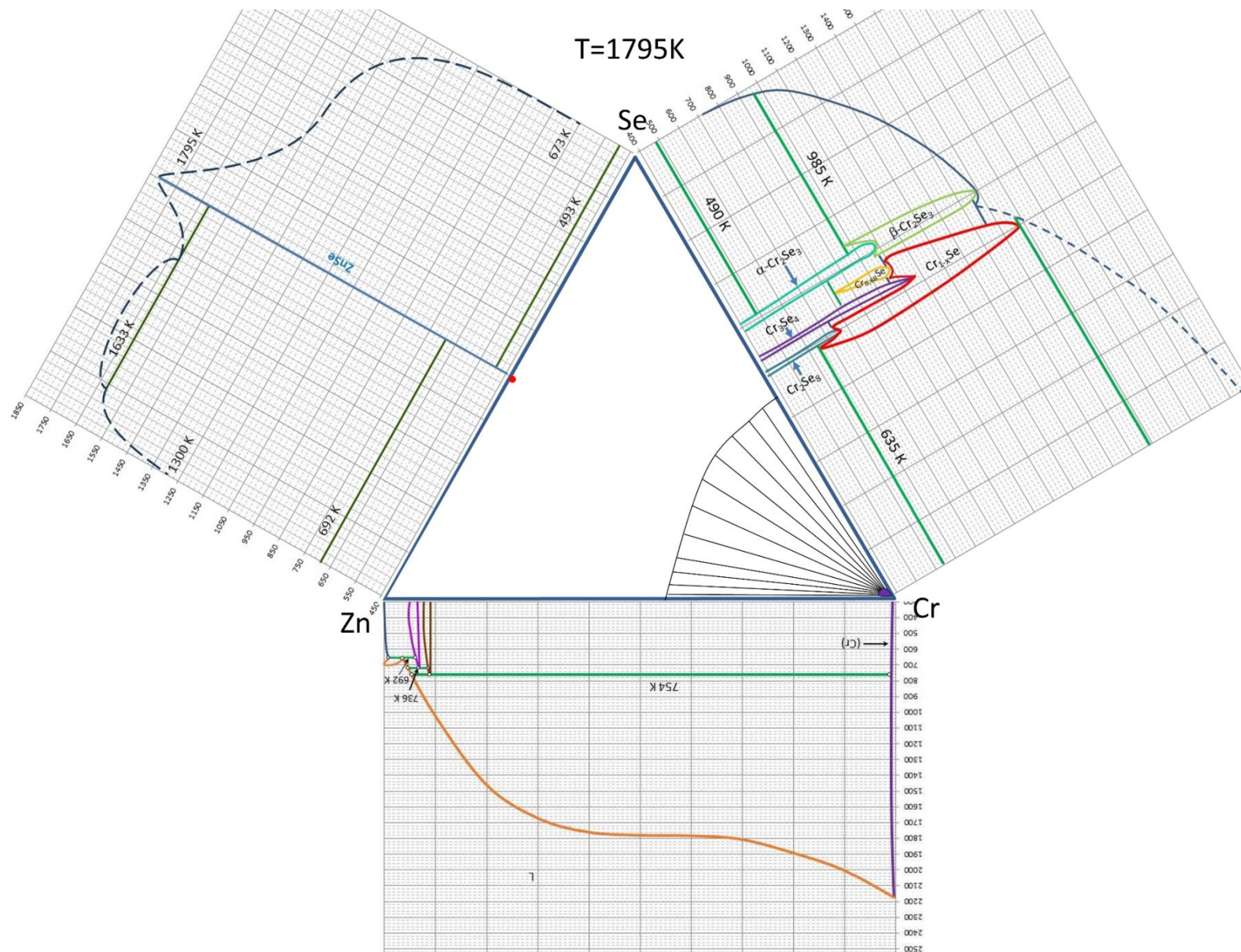


Рисунок 9.56- Изотермическое сечение при 1795 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

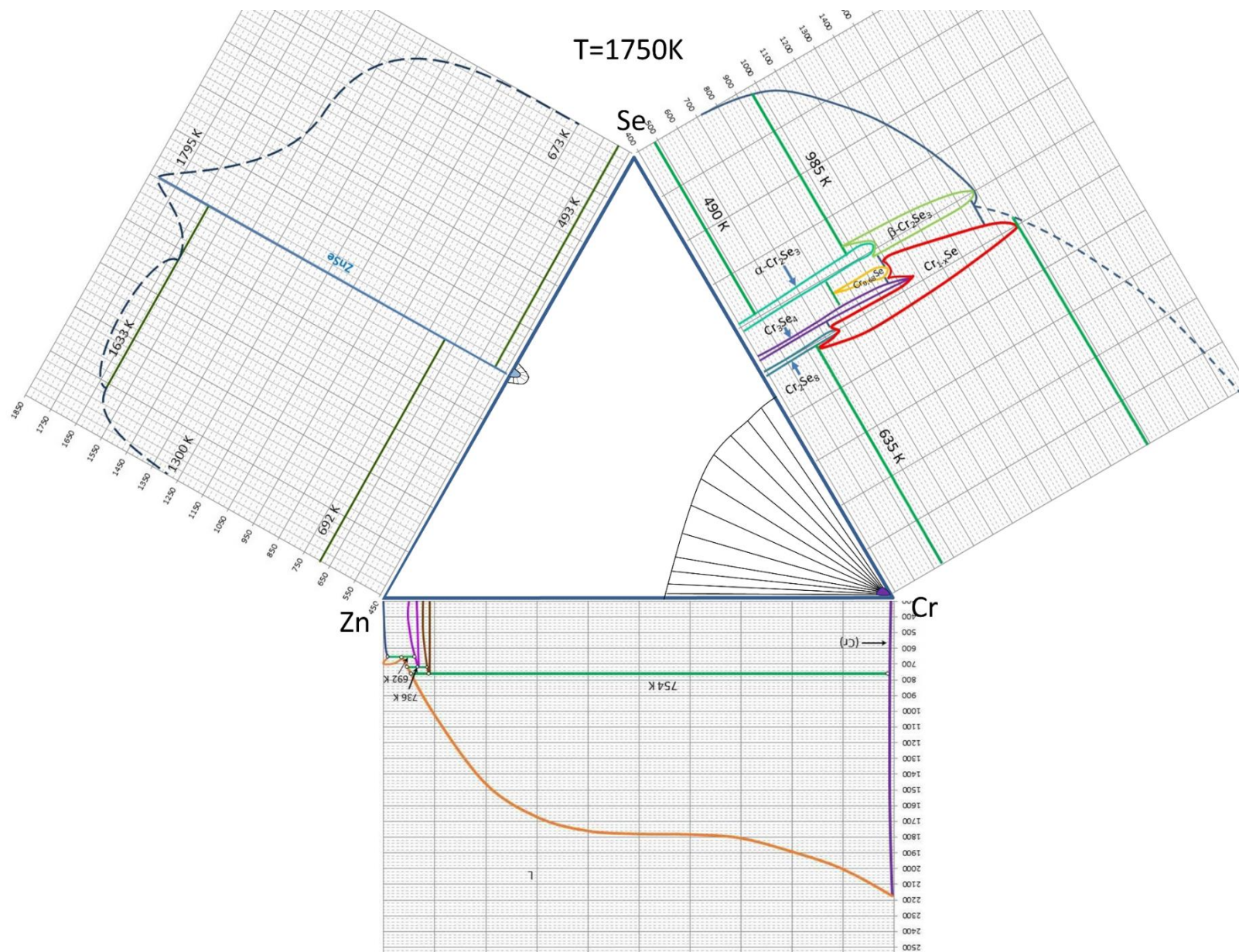


Рисунок 9.57- Изотермическое сечение при 1750 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

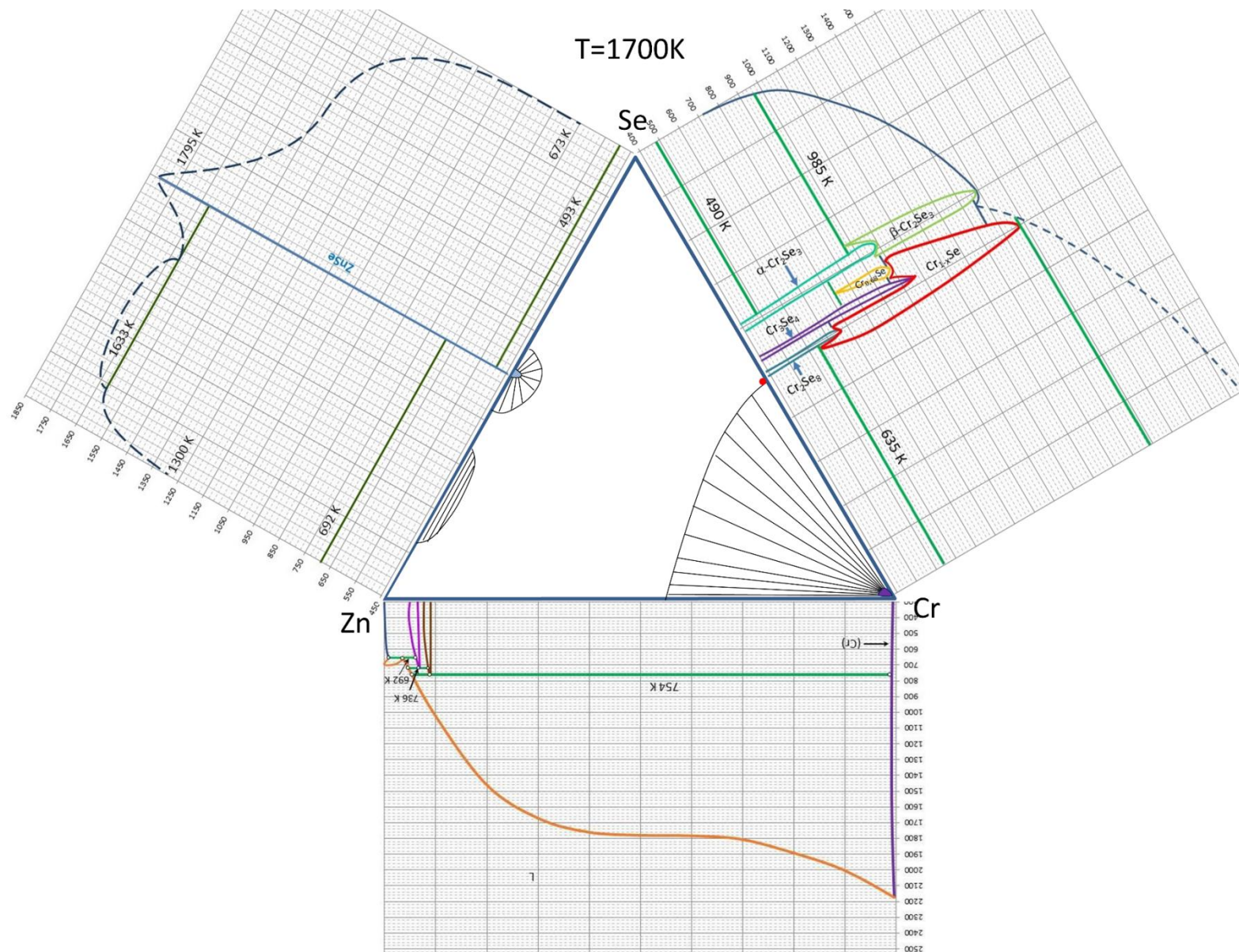


Рисунок 9.58- Изотермическое сечение при 1700 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

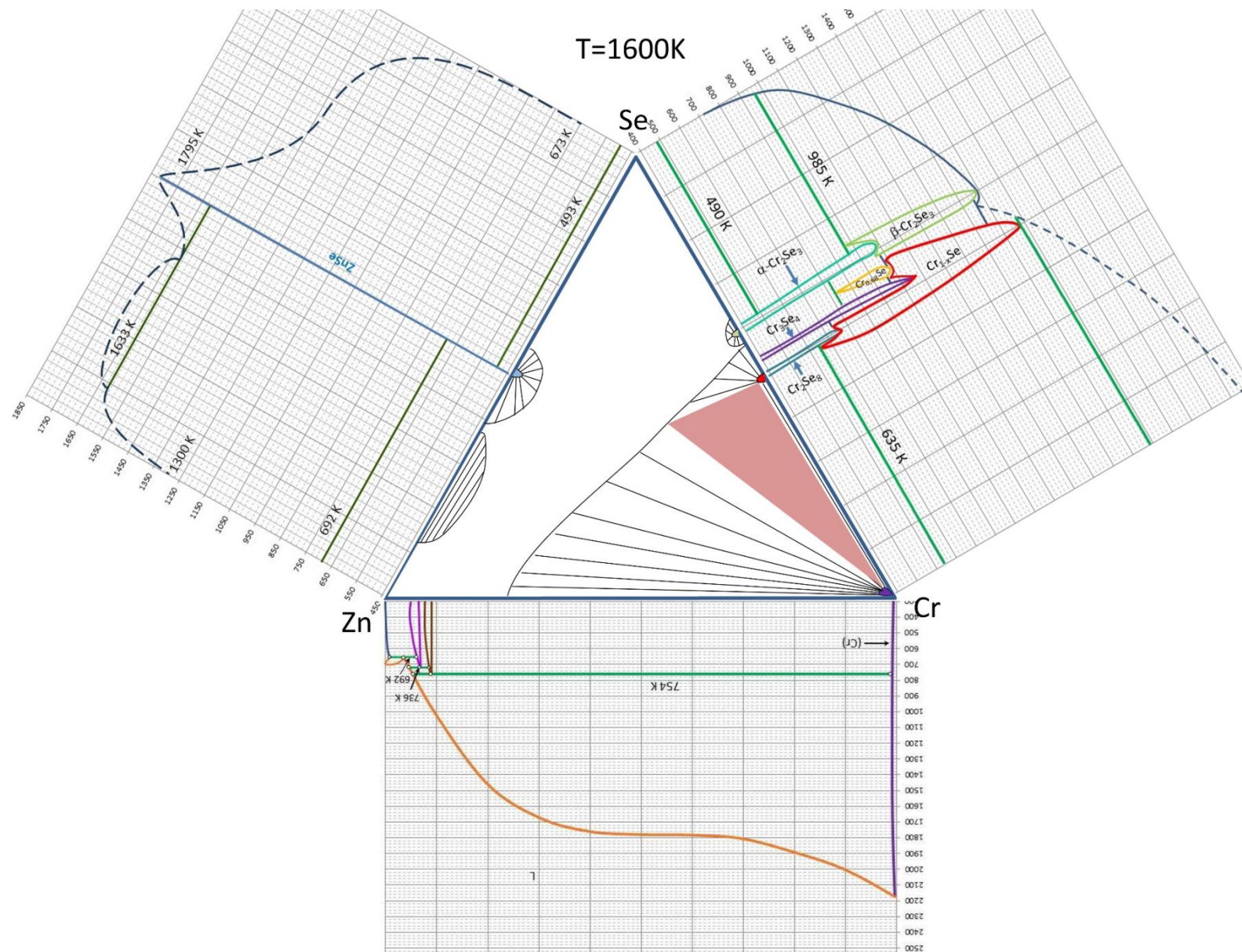


Рисунок 9.60- Изотермическое сечение при 1600 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

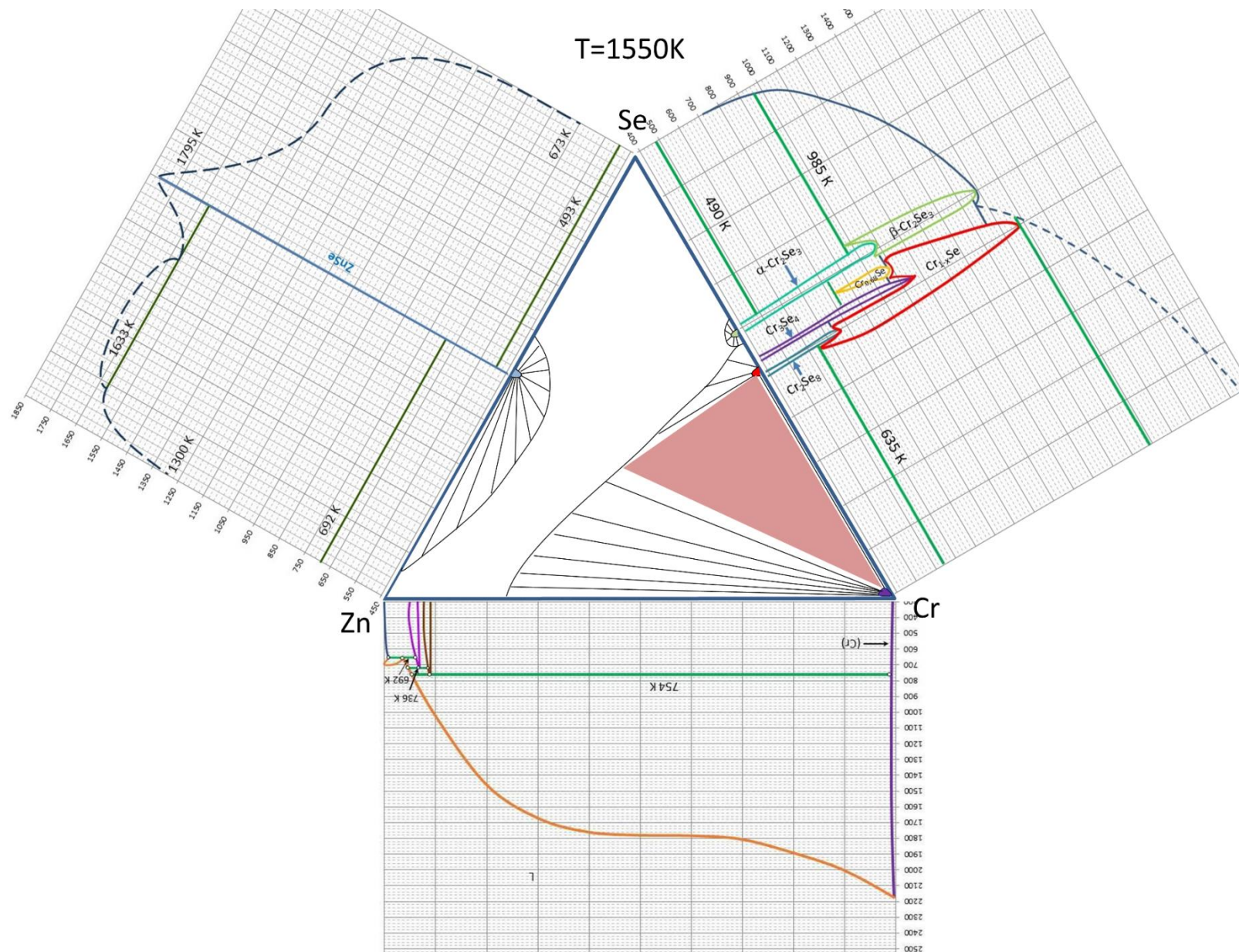


Рисунок 9.62- Изотермическое сечение при 1550 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

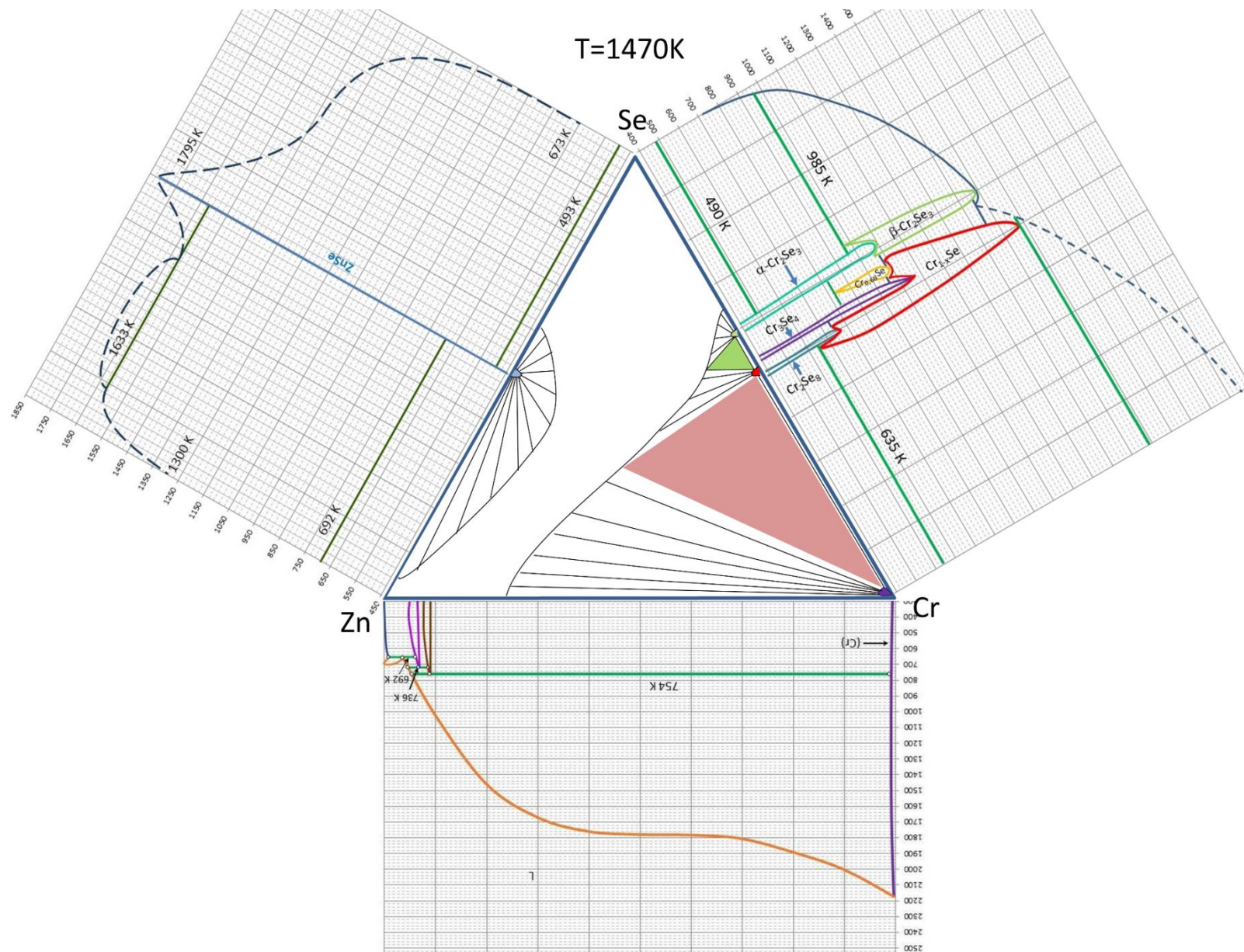


Рисунок 9.63- Изотермическое сечение при 1470 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

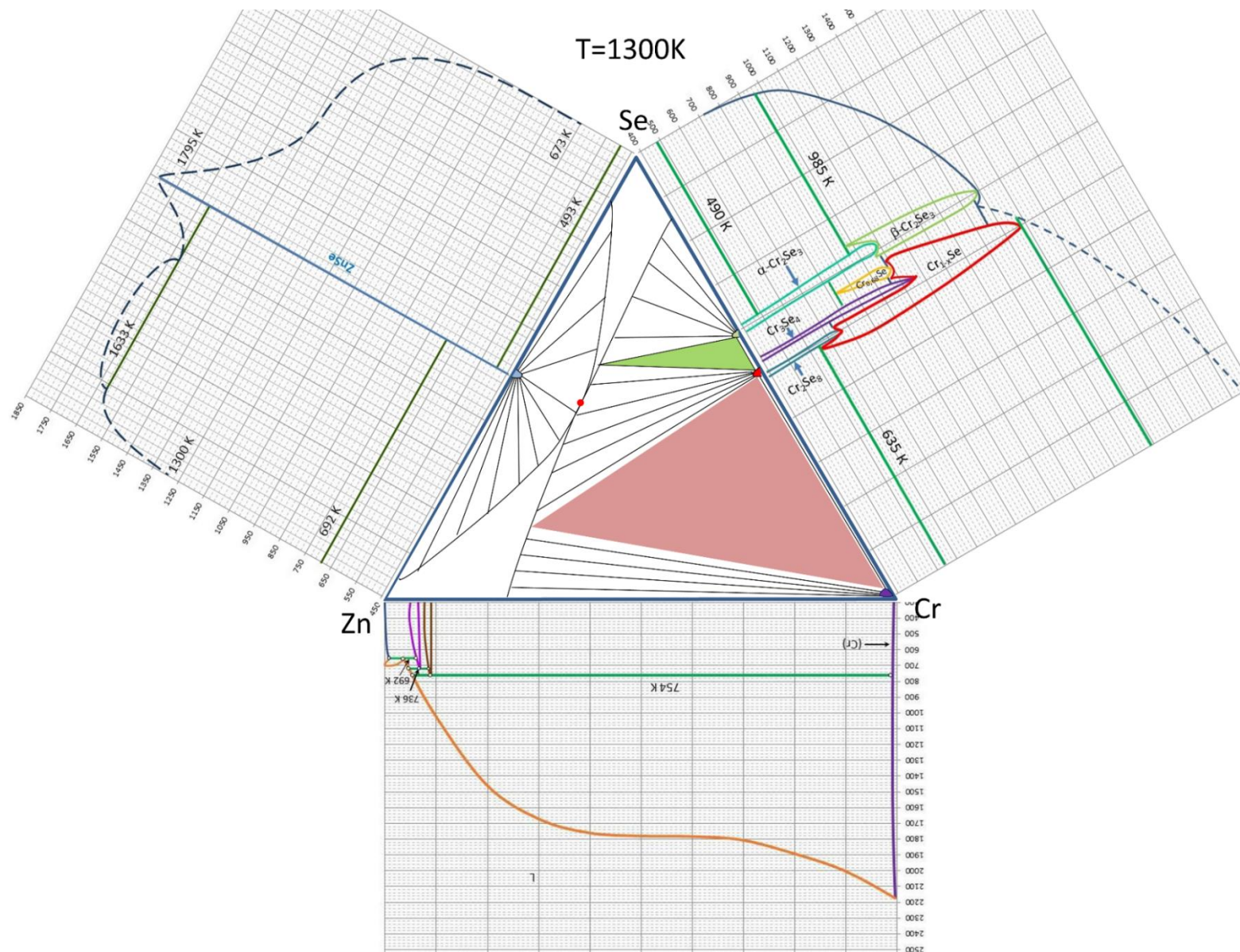


Рисунок 9.64- Изотермическое сечение при 1300 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

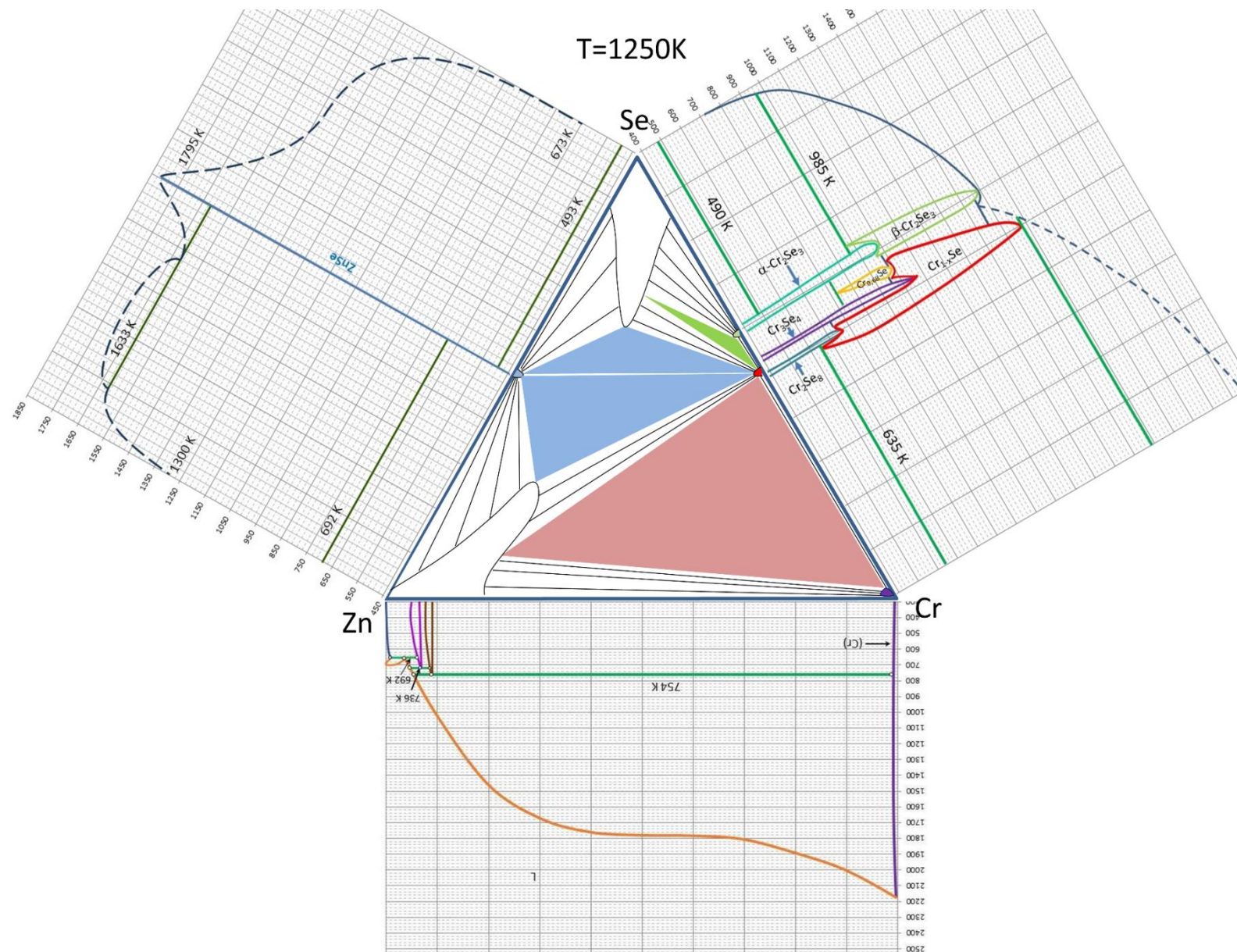


Рисунок 9.65- Изотермическое сечение при 1250 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

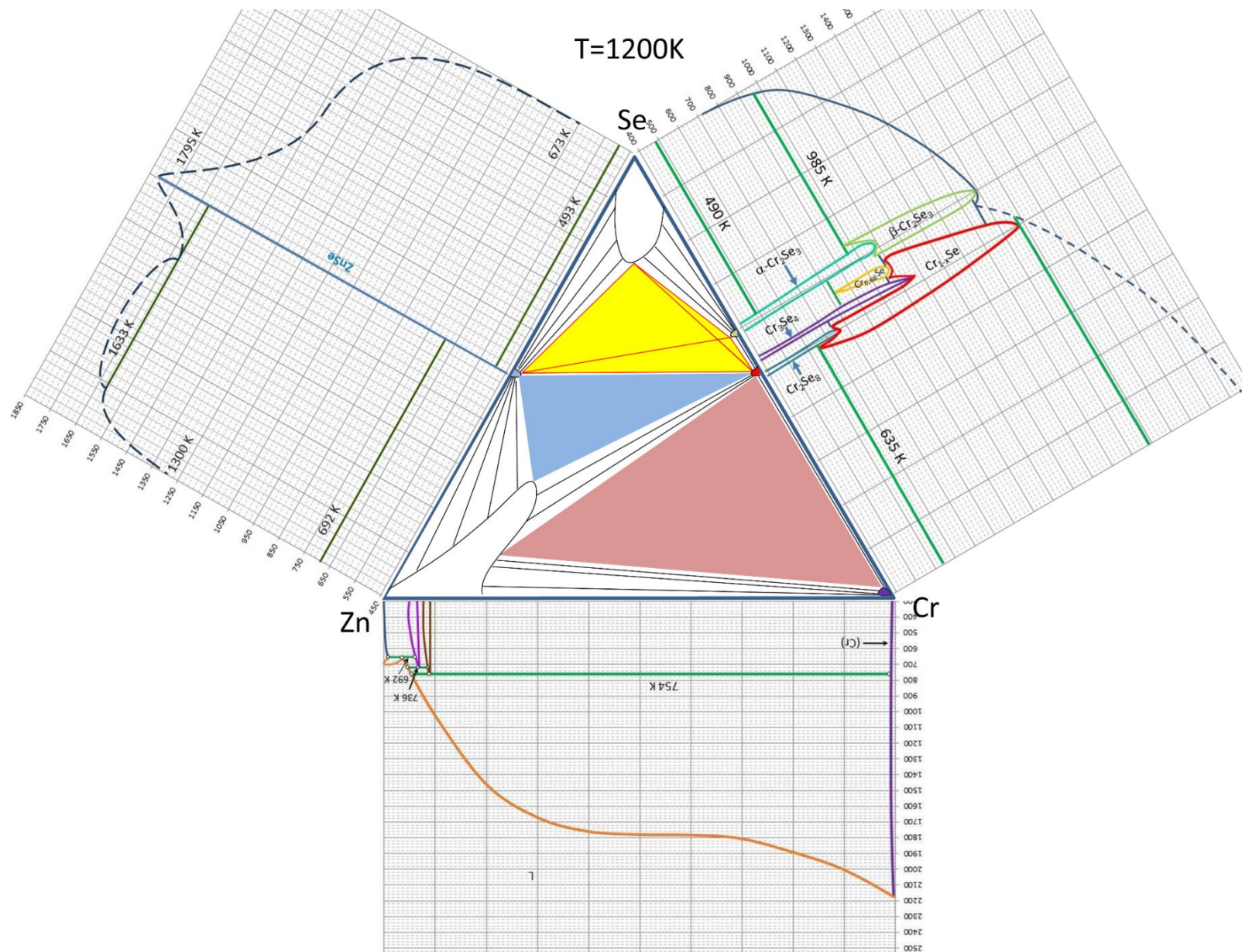


Рисунок 9.66- Изотермическое сечение при 1200 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

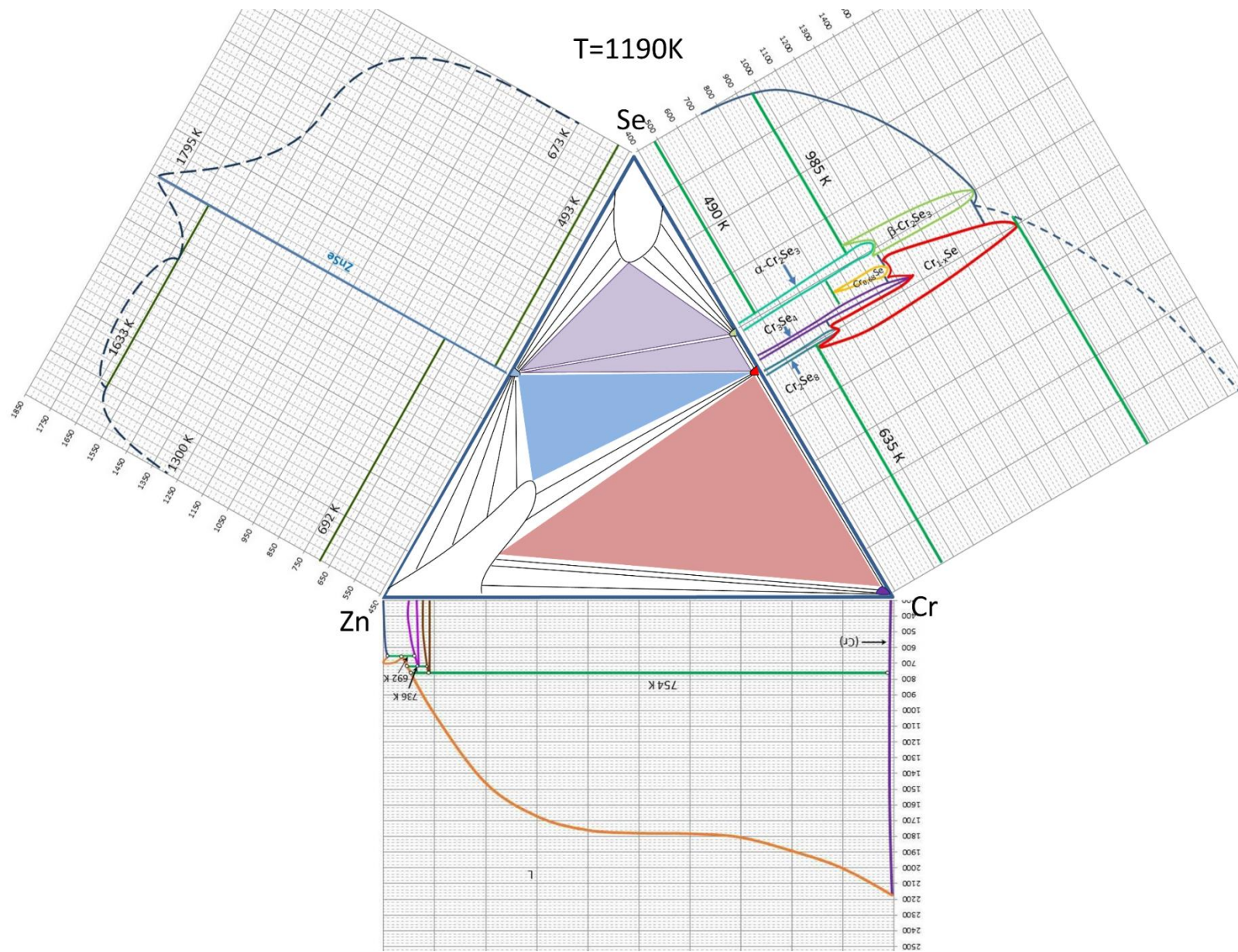


Рисунок 9.67- Изотермическое сечение при 1190 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

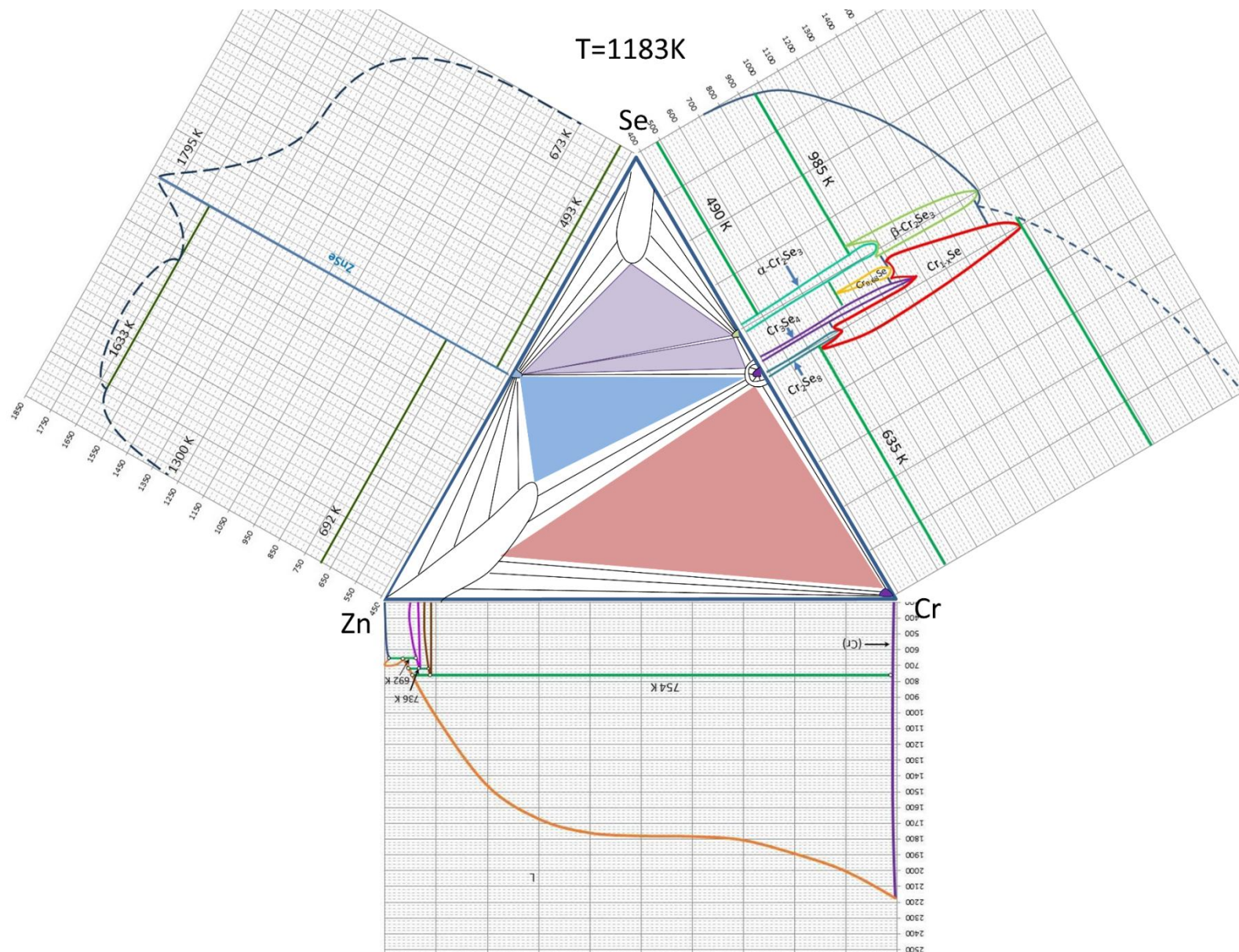


Рисунок 9.68- Изотермическое сечение при 1183 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

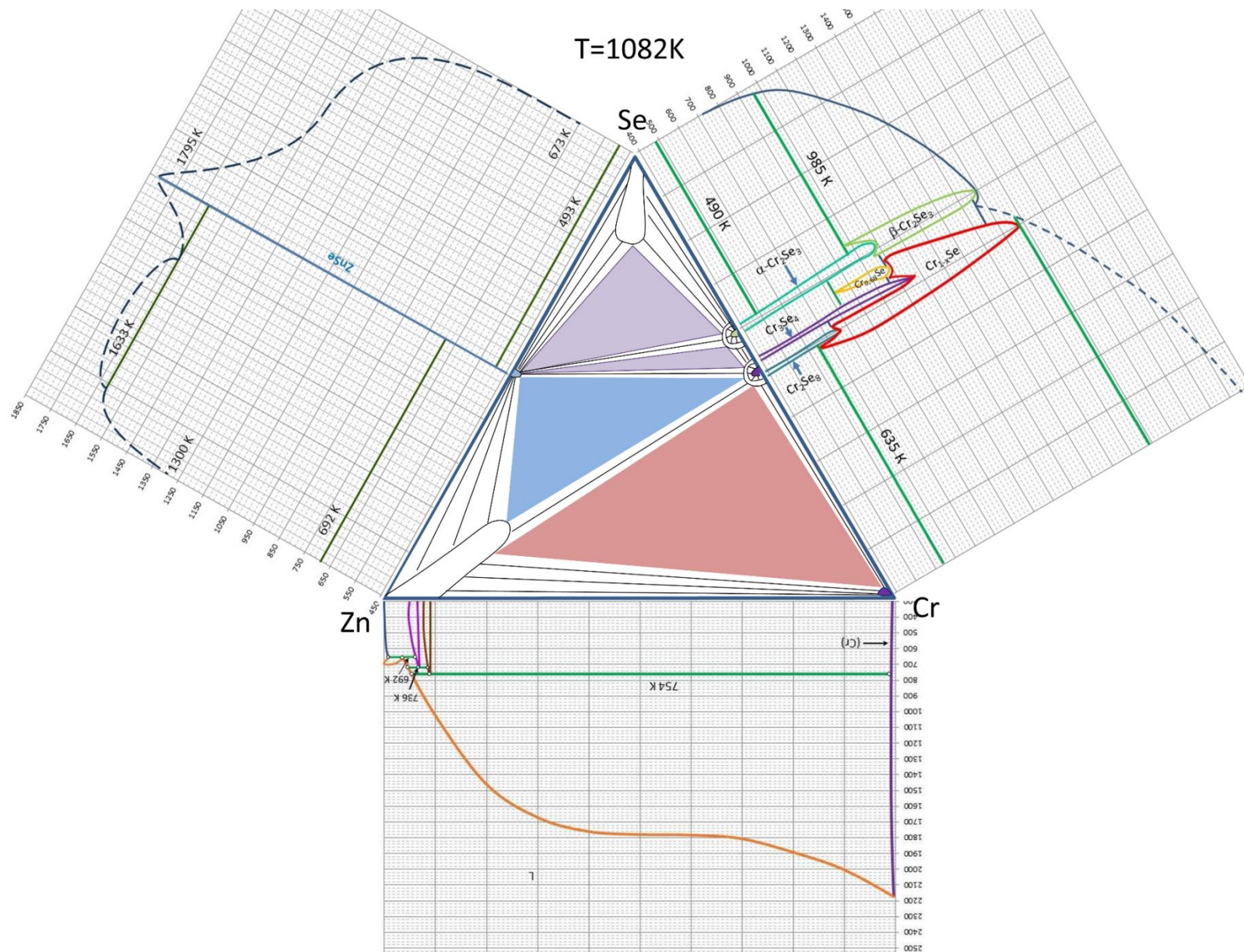


Рисунок 9.69 - Изотермическое сечение при 1082 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

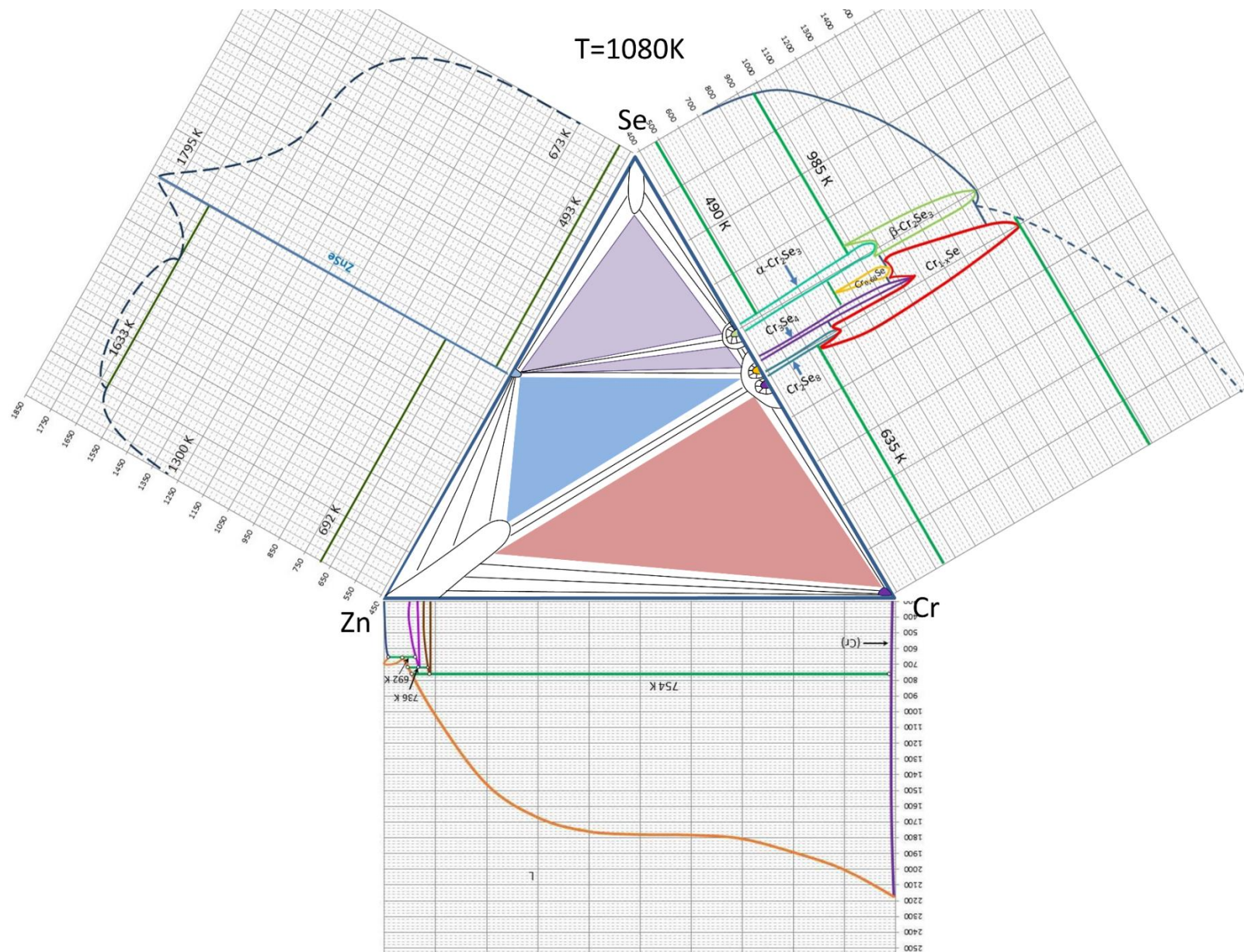


Рисунок 9.70- Изотермическое сечение при 1080 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

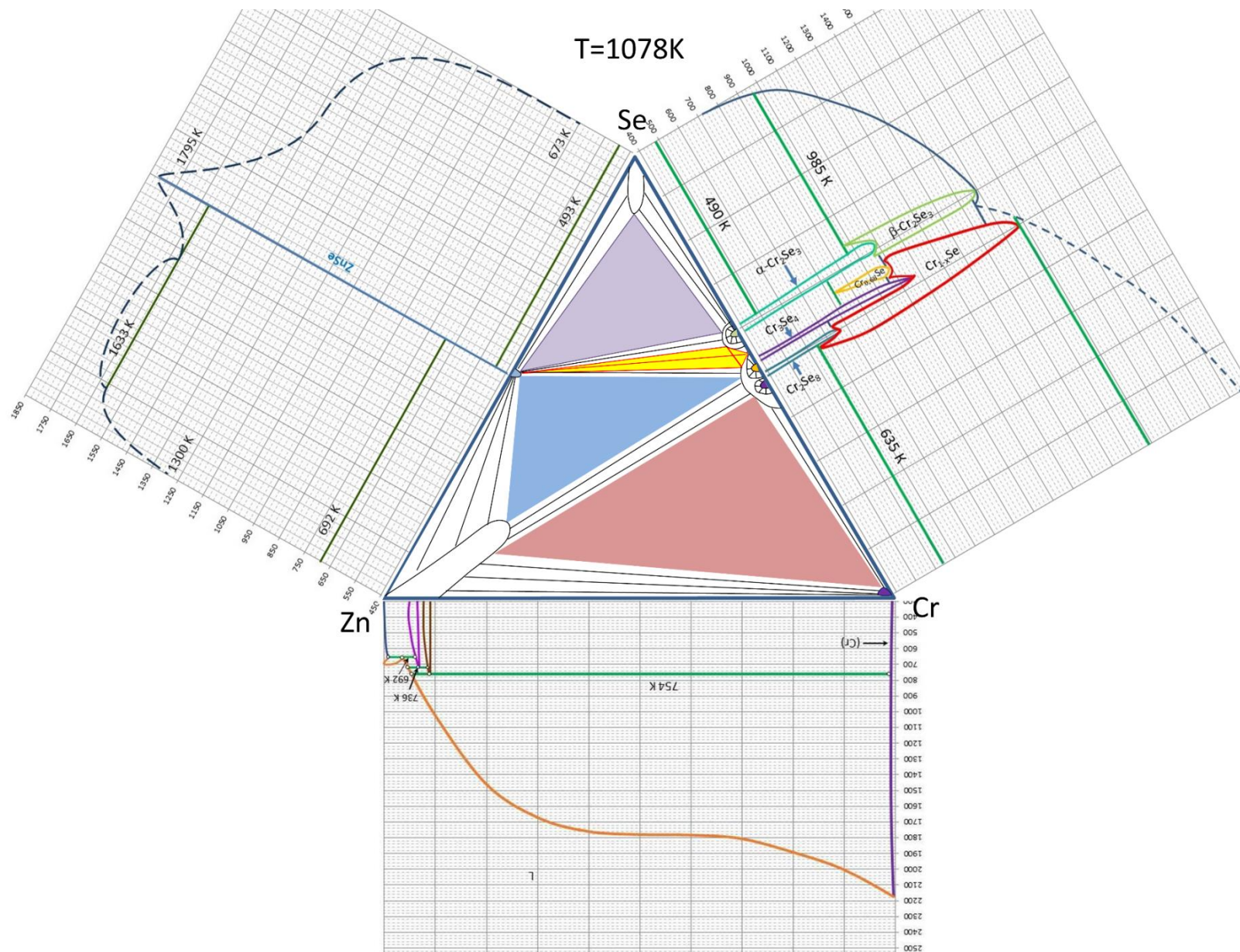
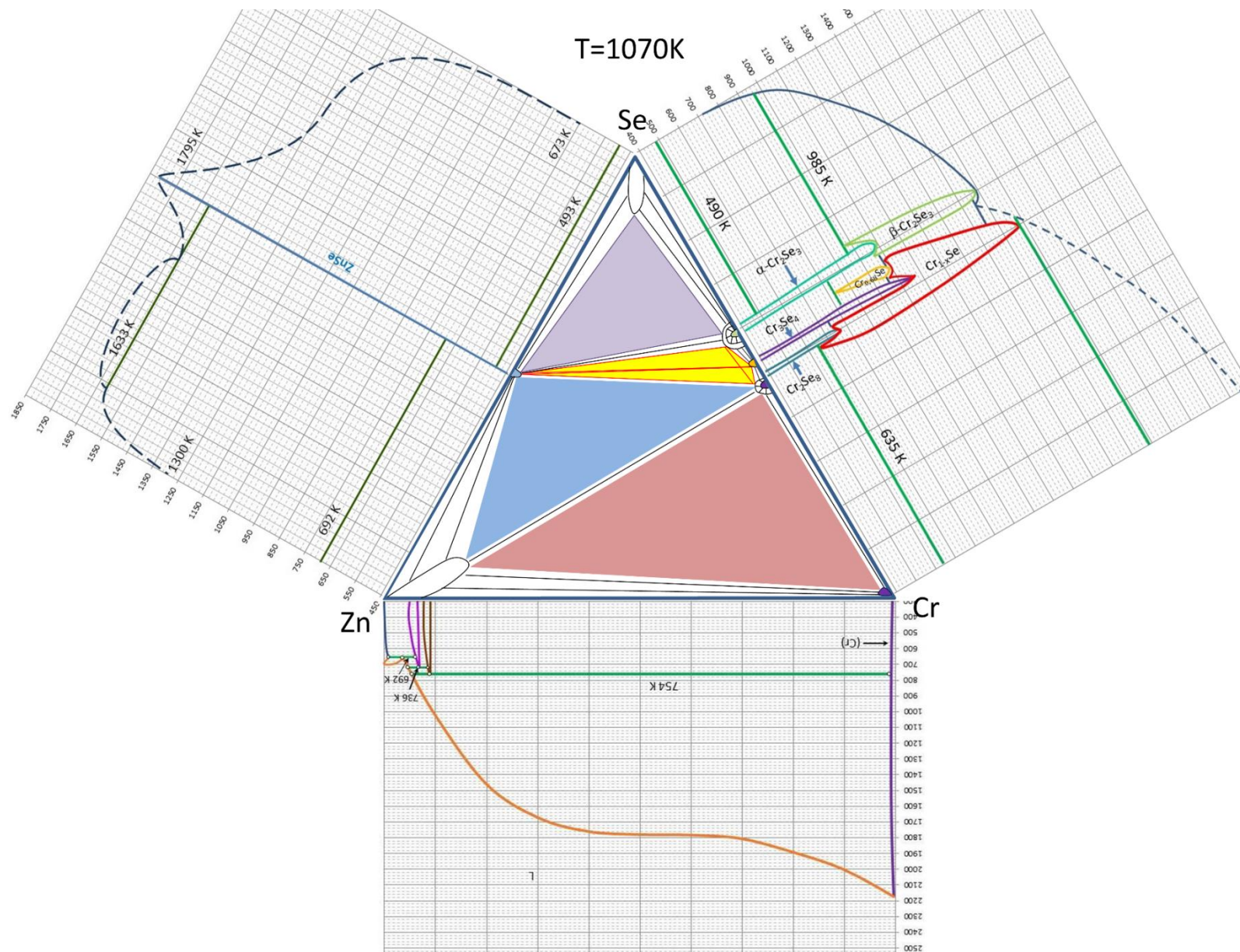


Рисунок 9.71- Изотермическое сечение при 1078 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.



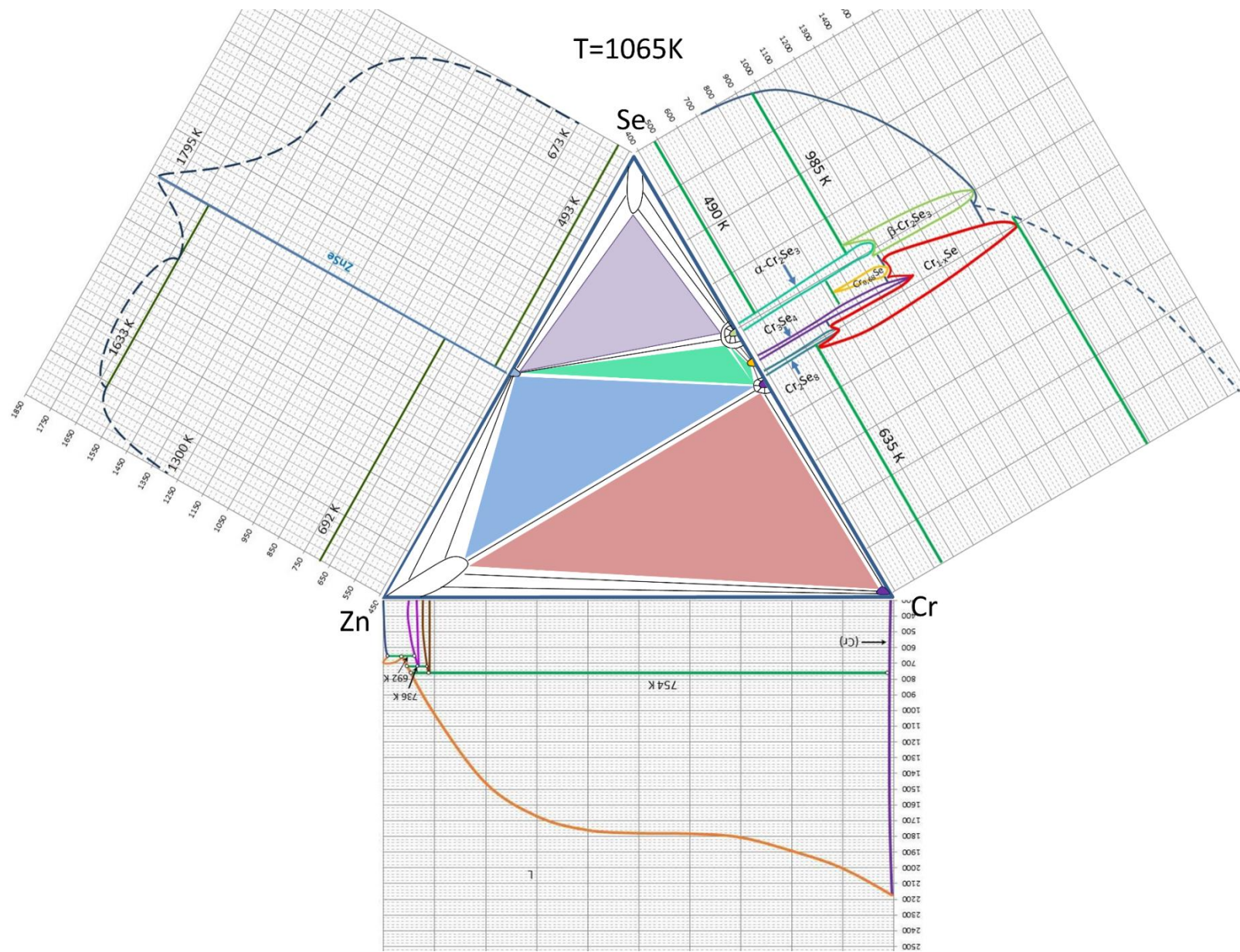


Рисунок 9.74- Изотермическое сечение при 1065 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

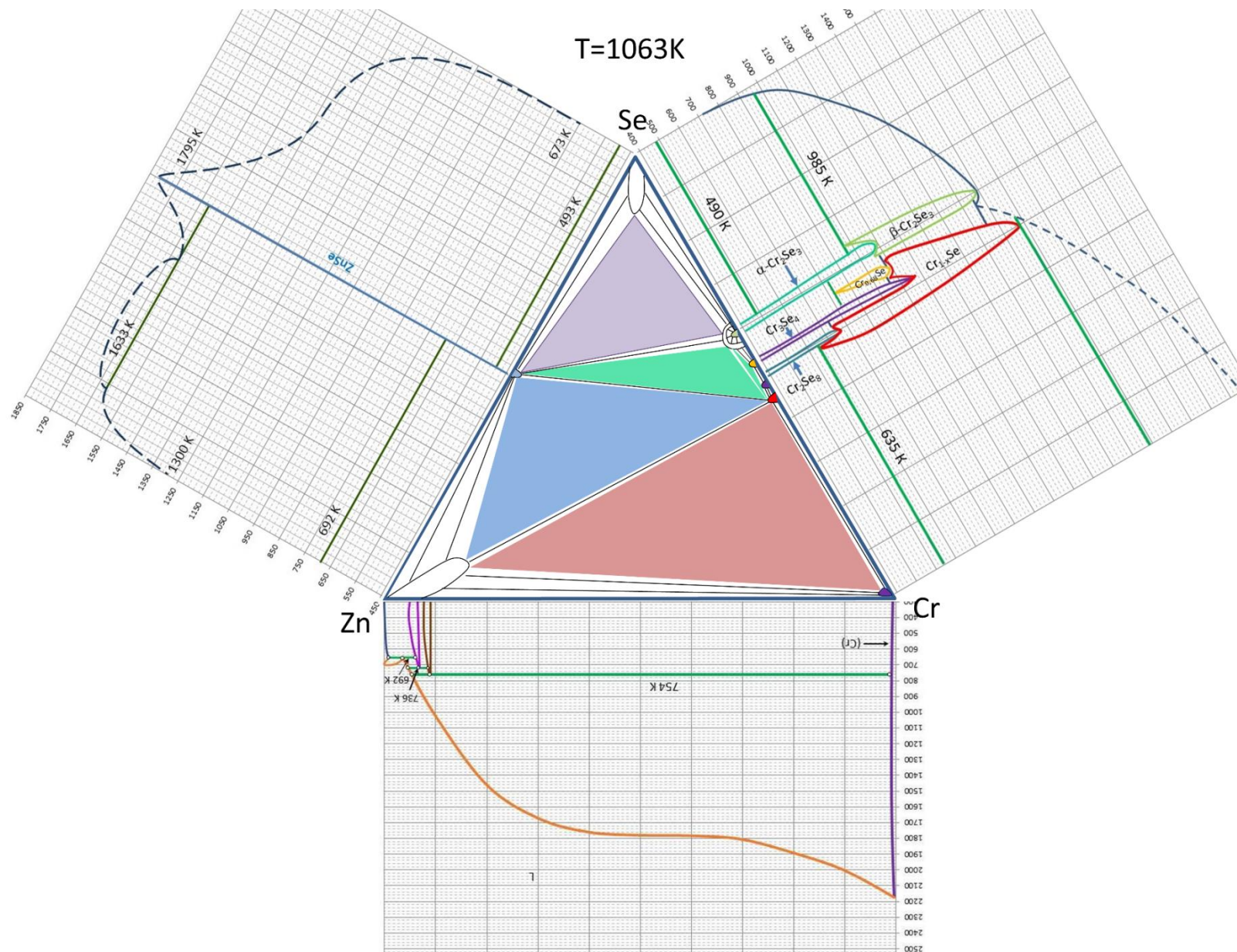


Рисунок 9.75- Изотермическое сечение при 1063 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

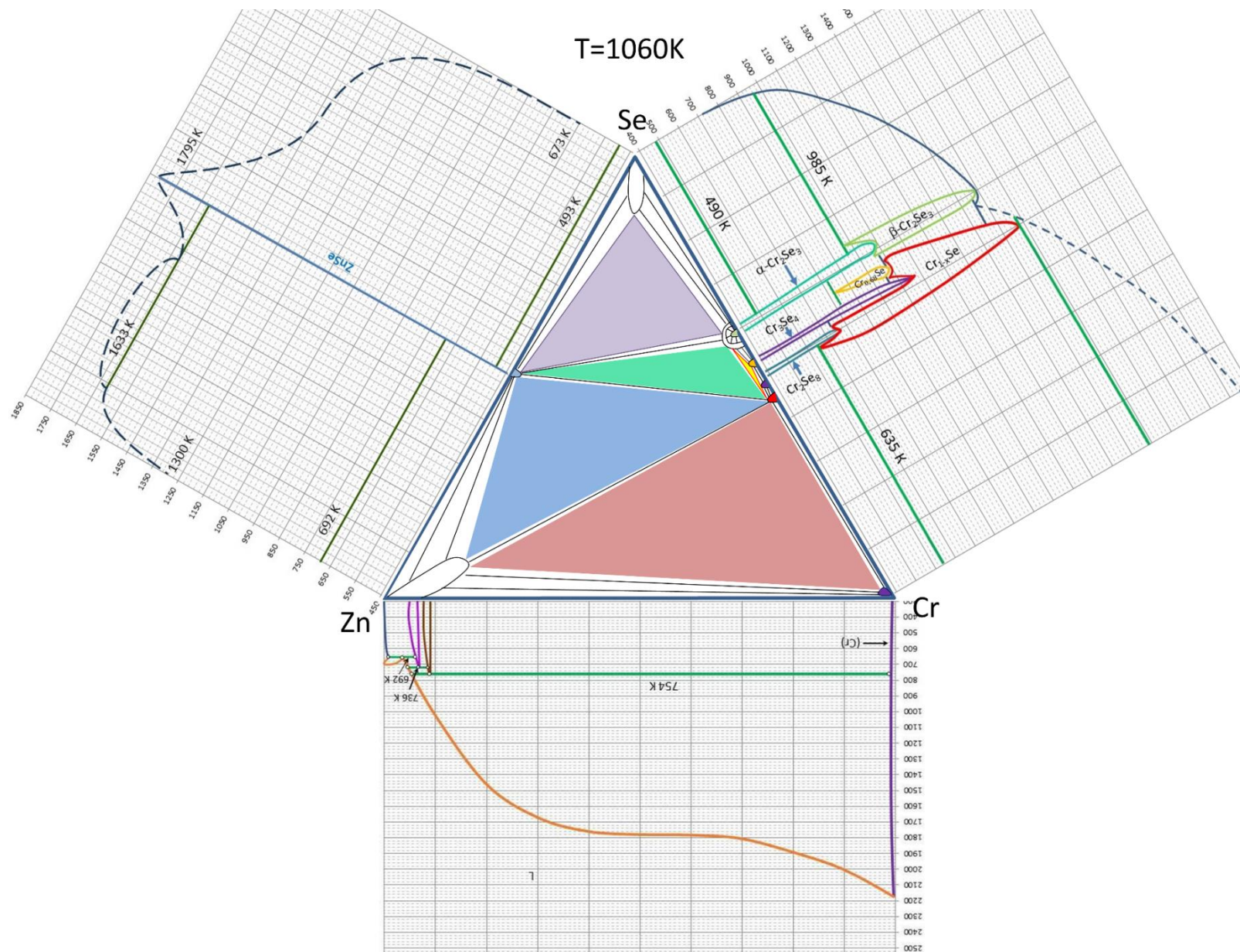


Рисунок 9.76- Изотермическое сечение при 1060 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

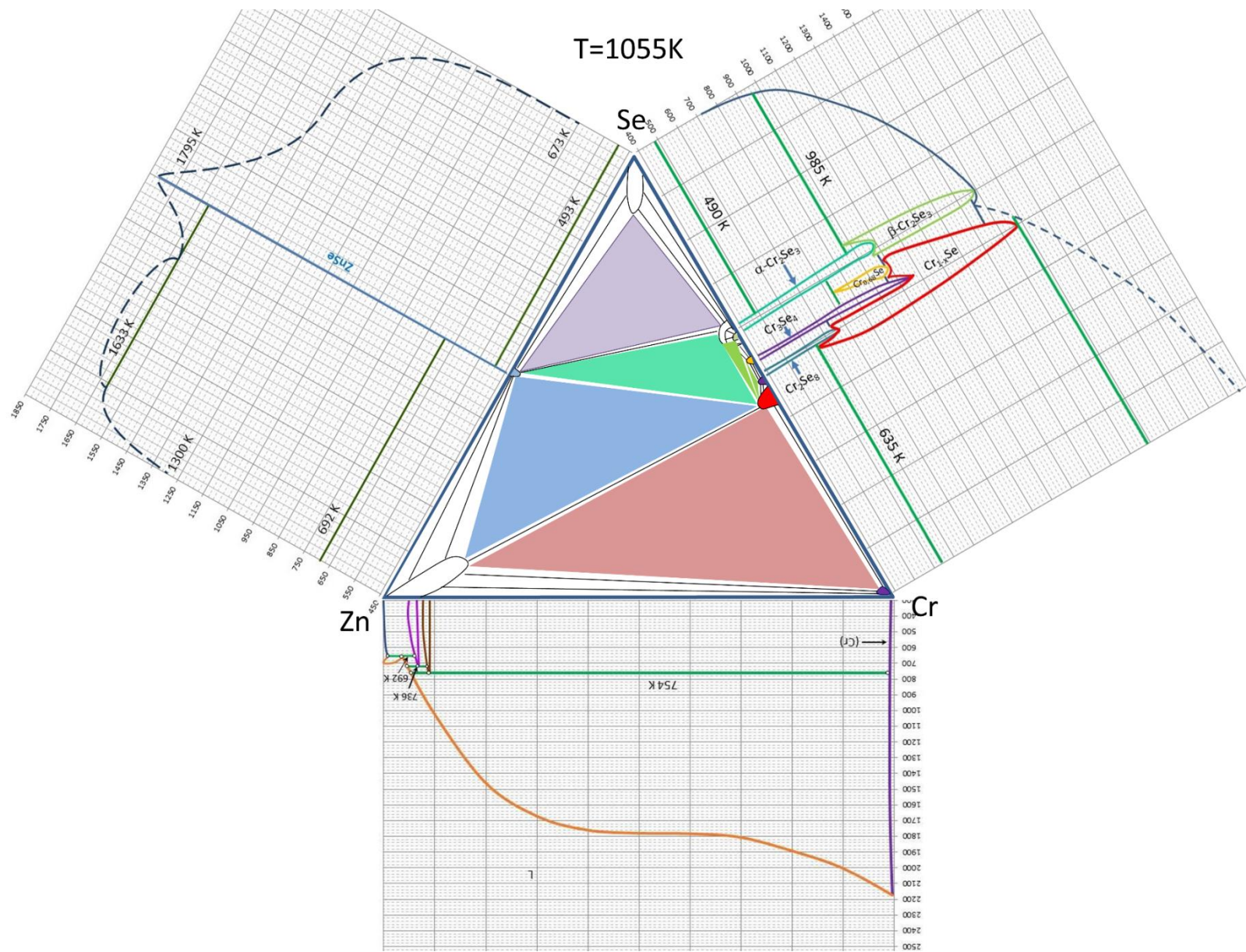


Рисунок 9.77- Изотермическое сечение при 1055 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

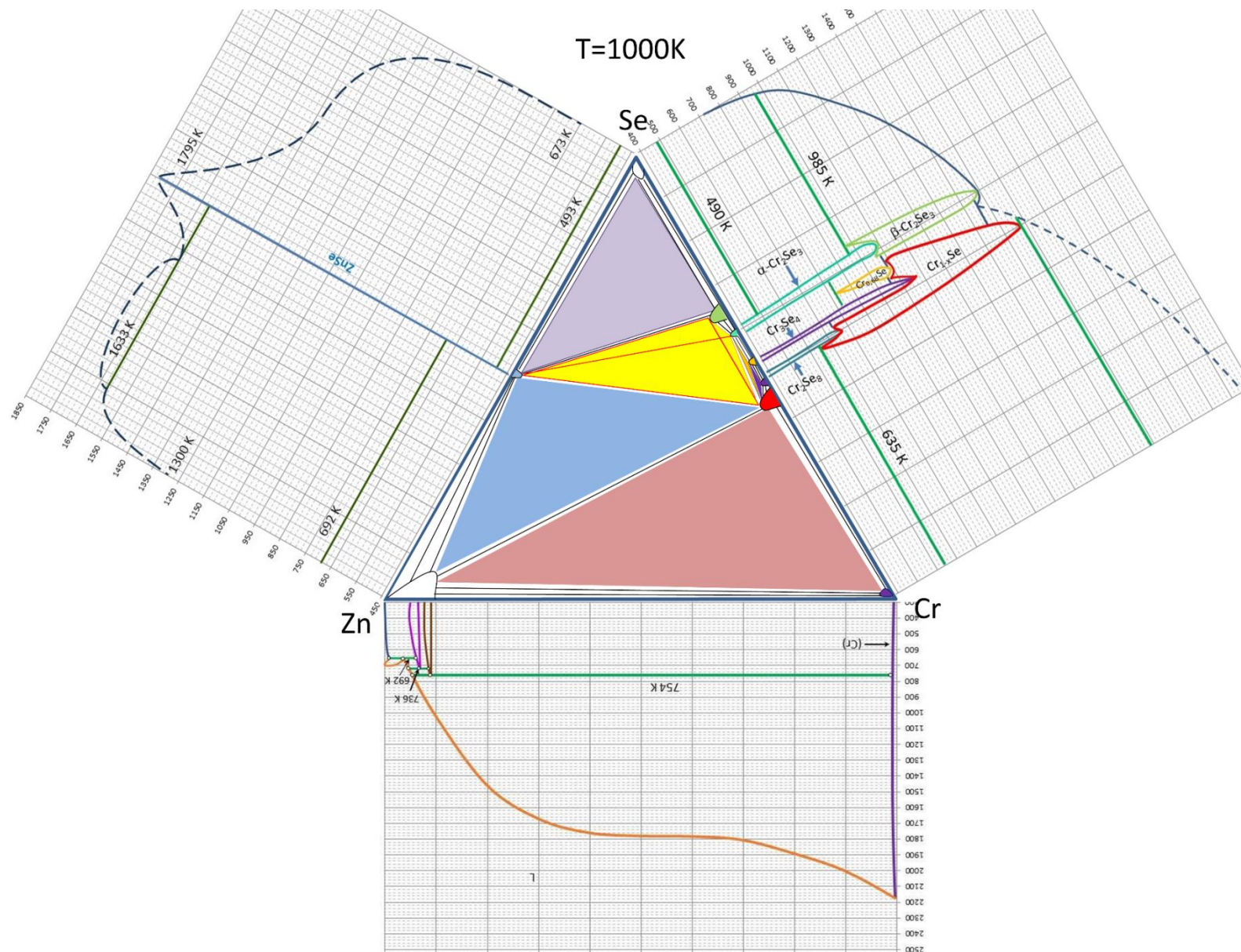


Рисунок 9.79- Изотермическое сечение при 1000 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

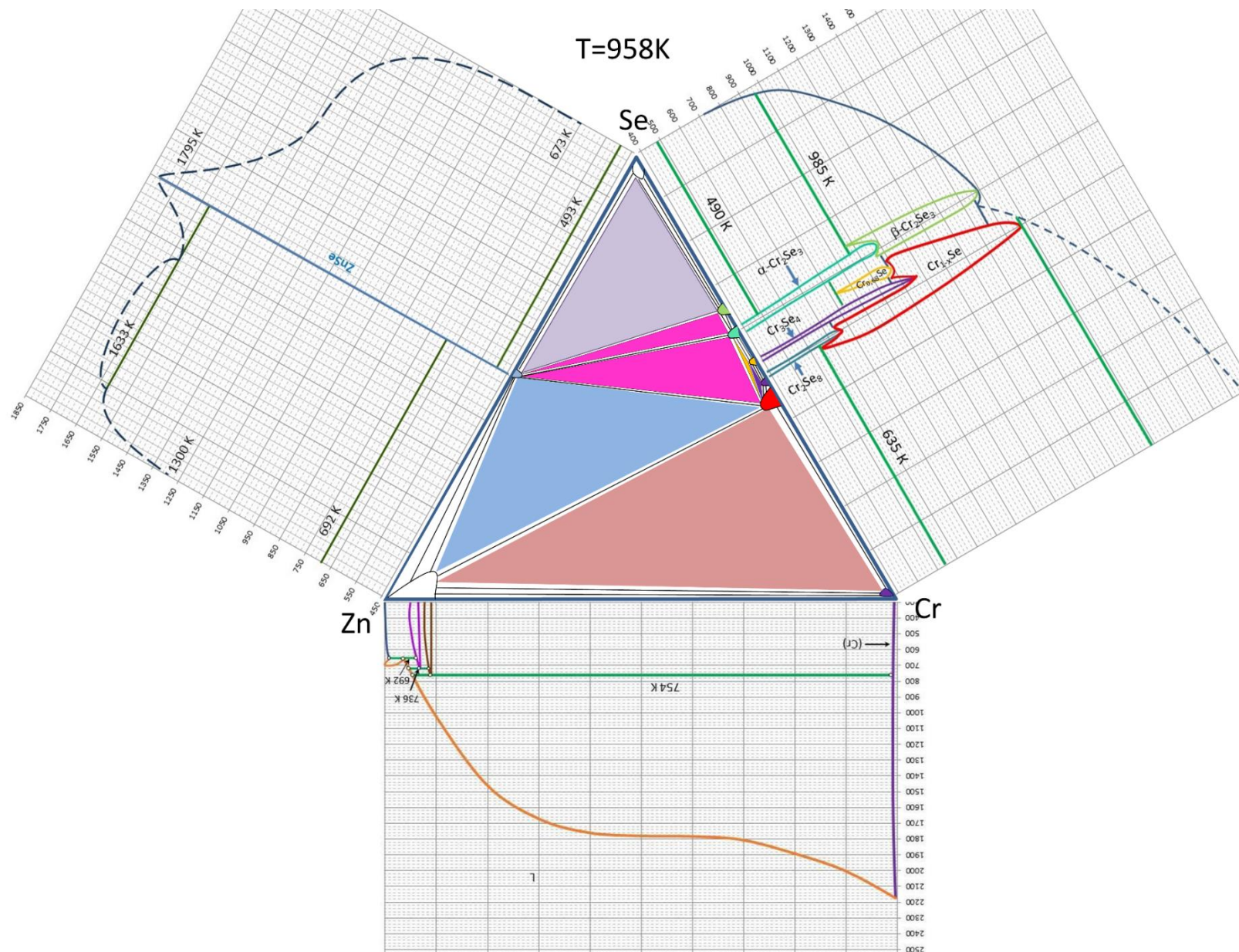


Рисунок 9.80- Изотермическое сечение при 959 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

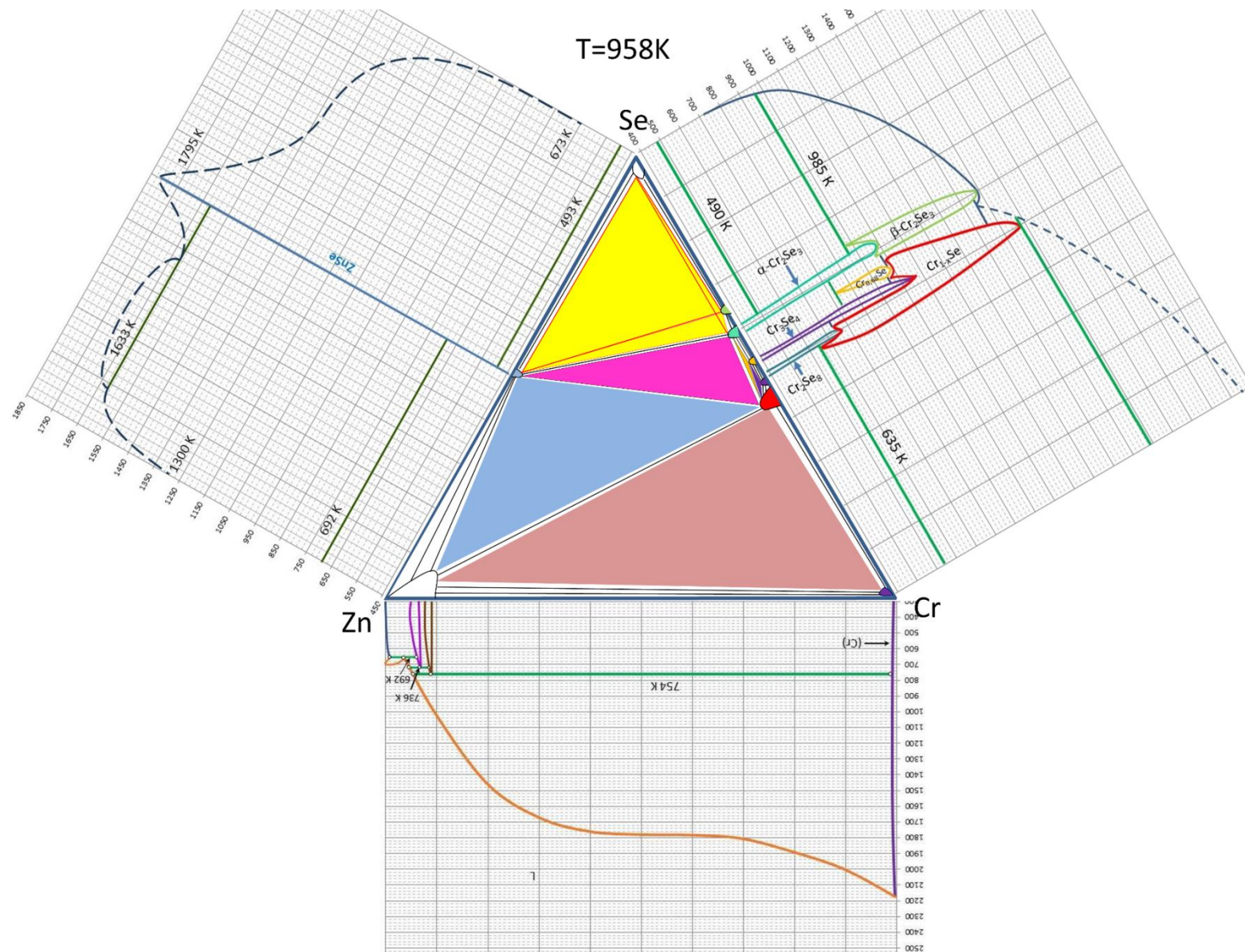


Рисунок 9.81- Изотермическое сечение при 958 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

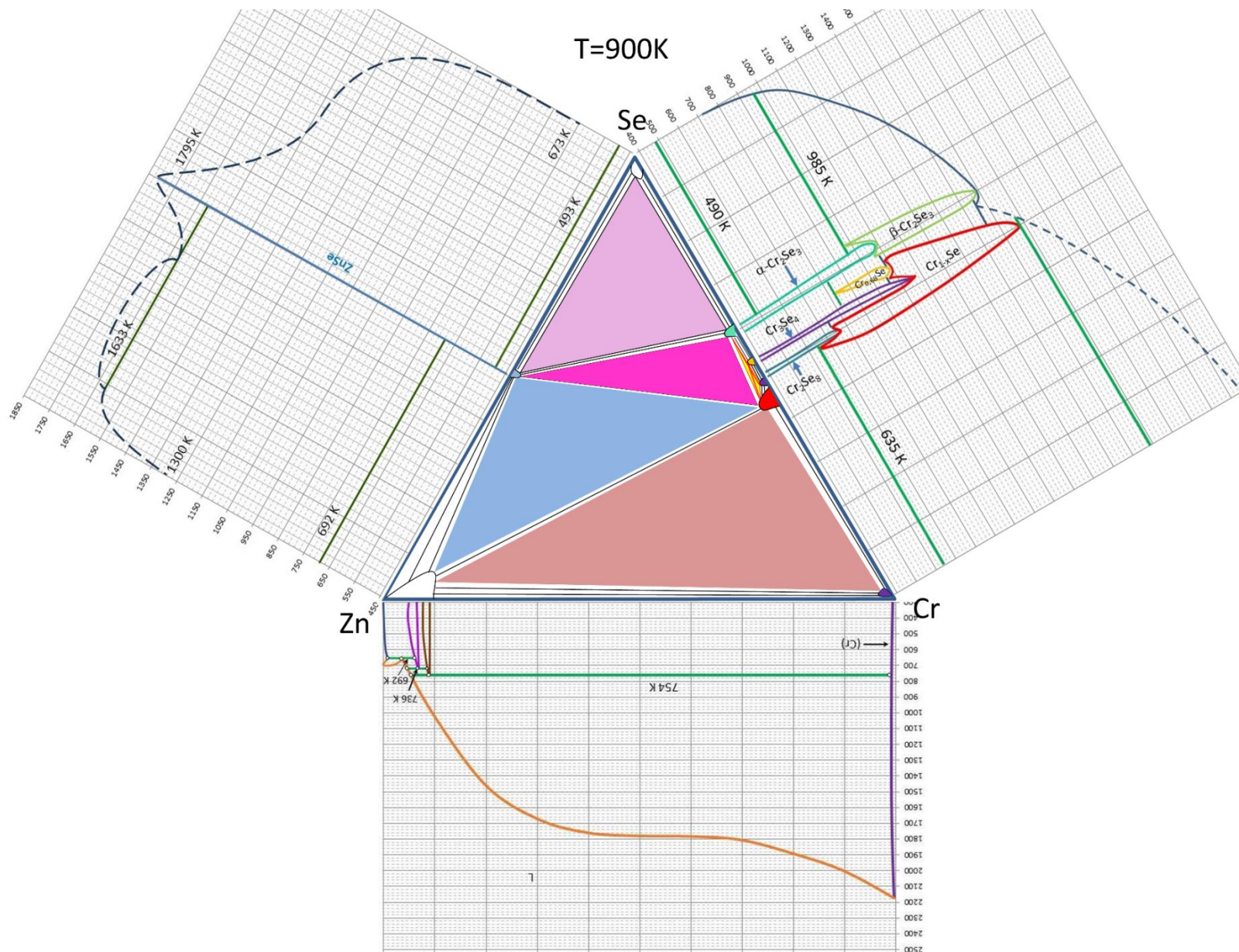


Рисунок 9.82- Изотермическое сечение при 900 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

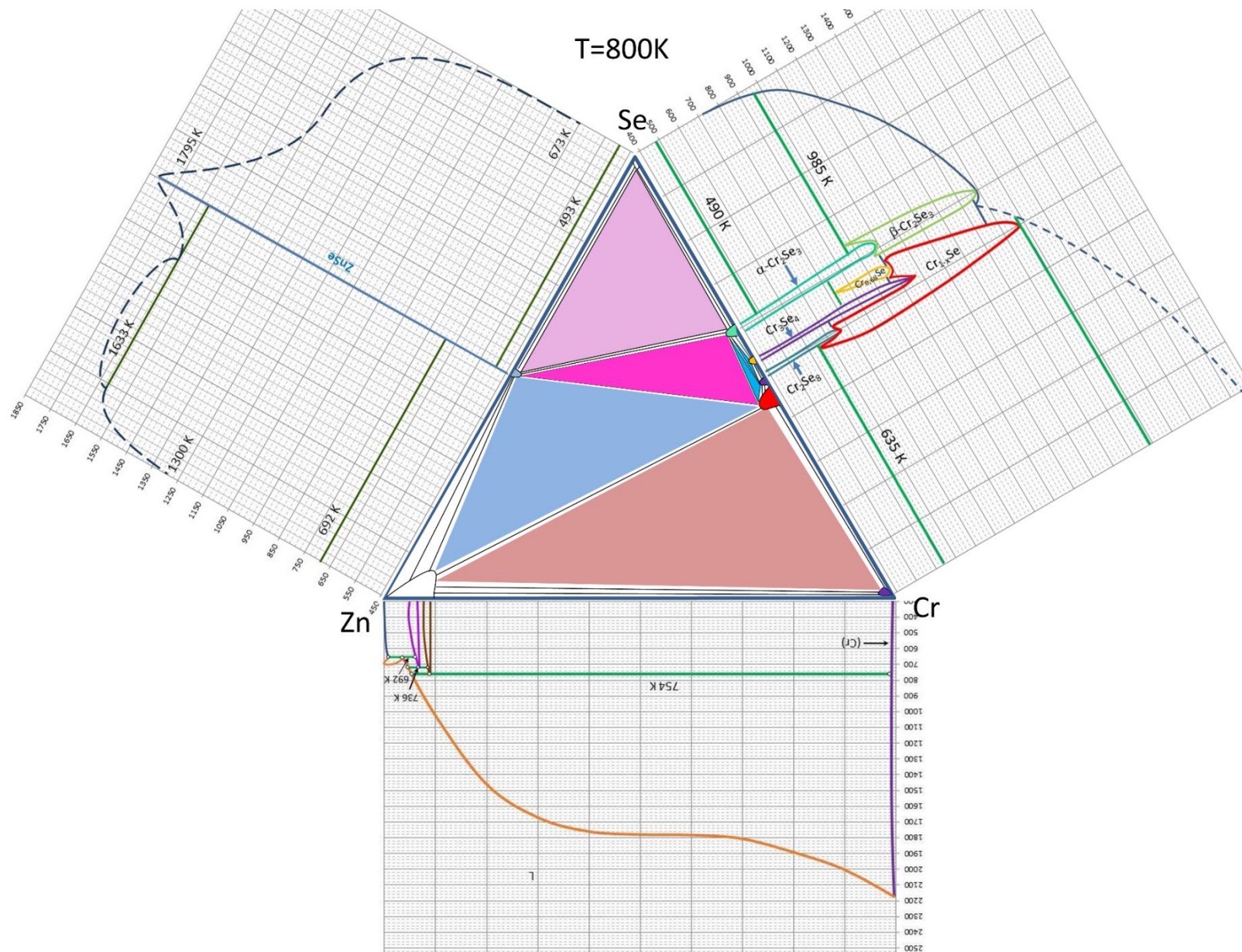


Рисунок 9.83- Изотермическое сечение при 800 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

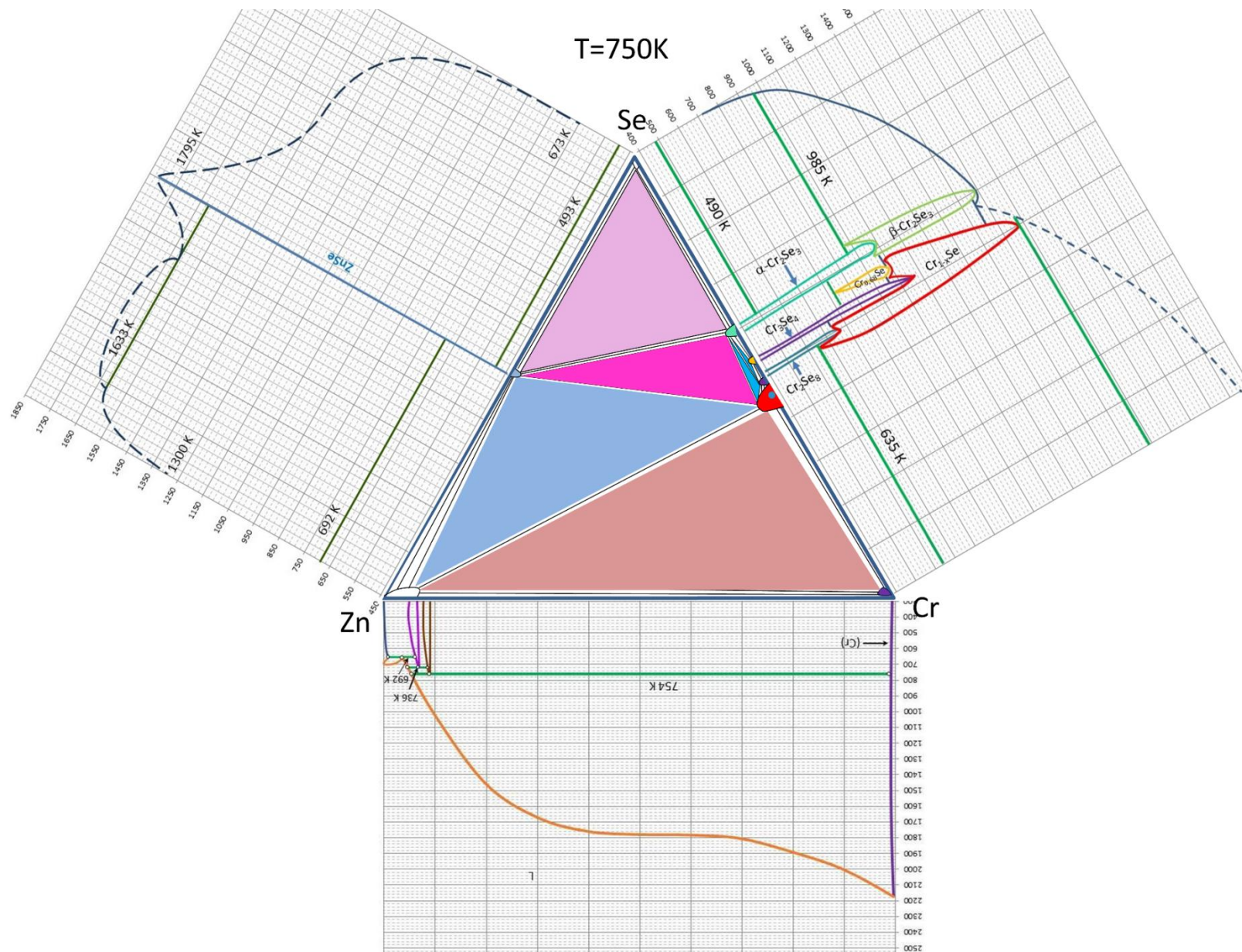


Рисунок 9.84- Изотермическое сечение при 750 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

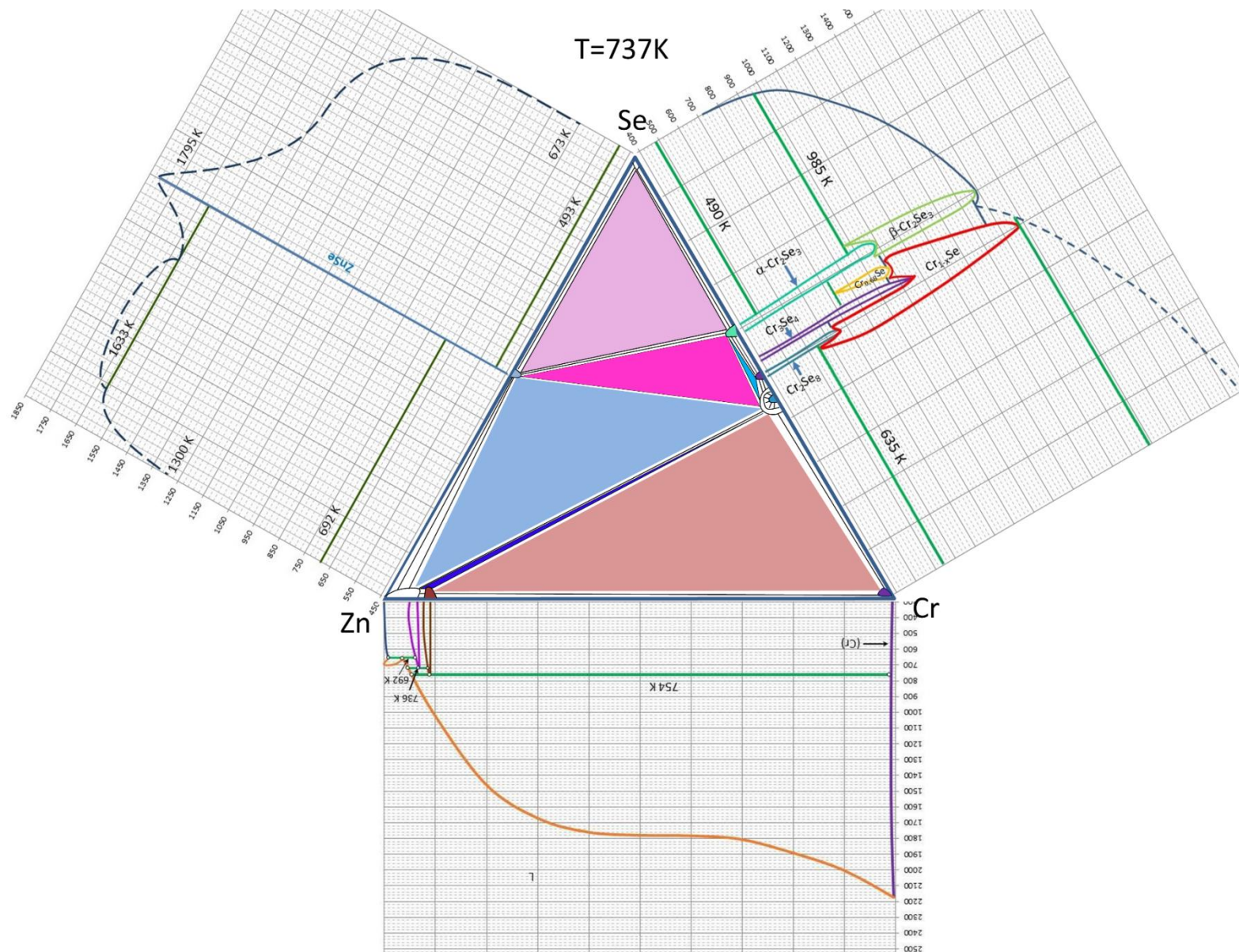


Рисунок 9.85- Изотермическое сечение при 737 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

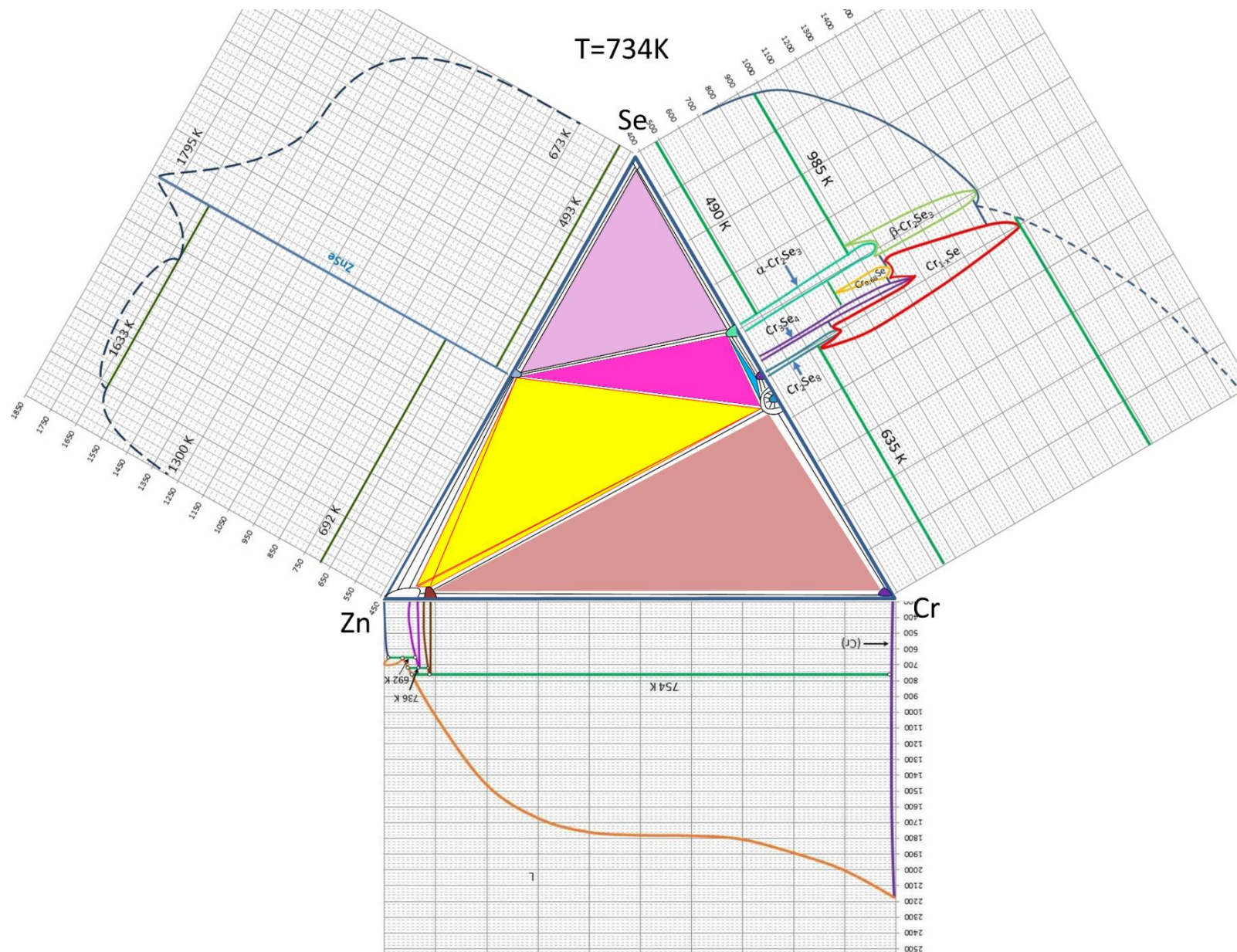


Рисунок 9.86- Изотермическое сечение при 734 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

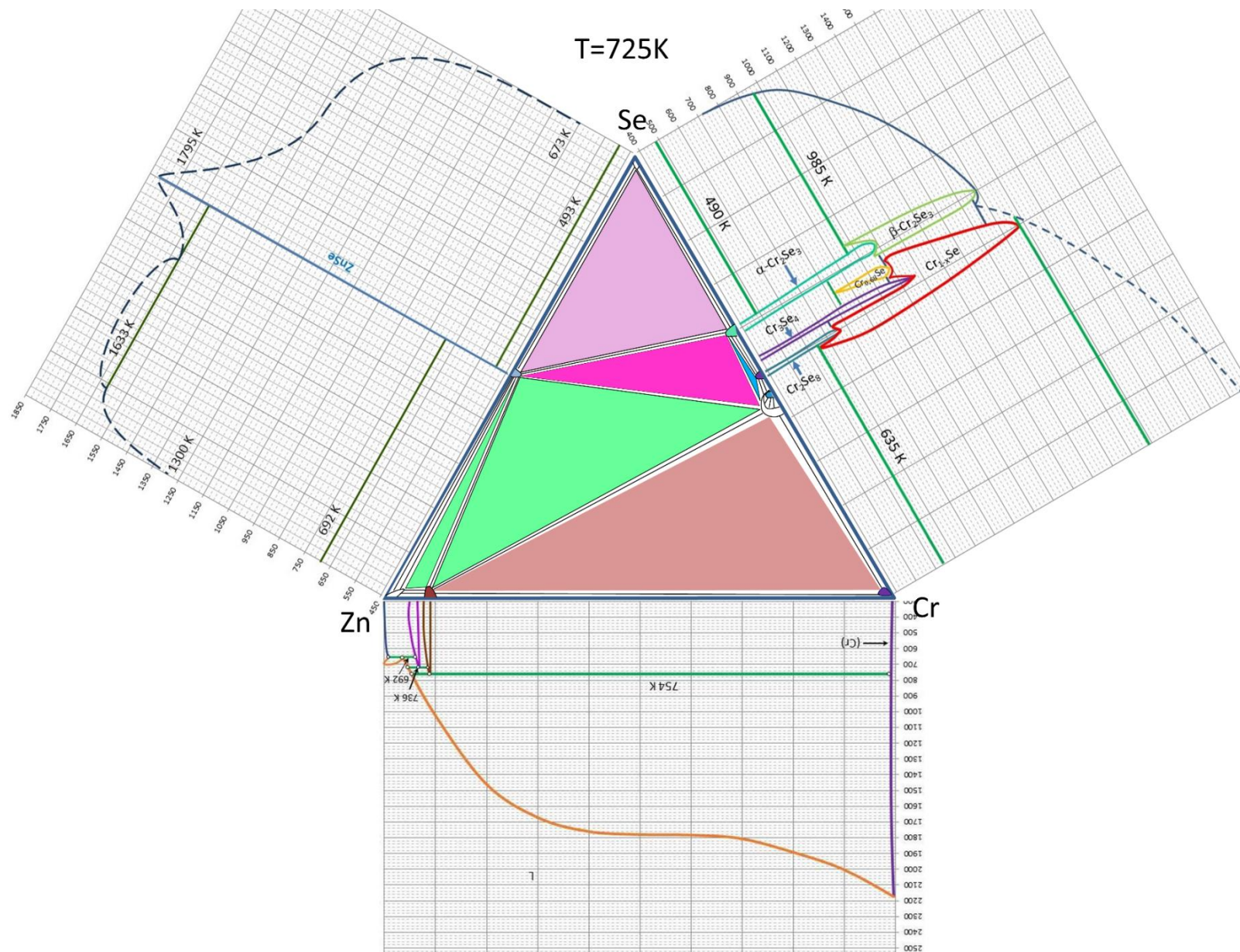


Рисунок 9.88- Изотермическое сечение при 725 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

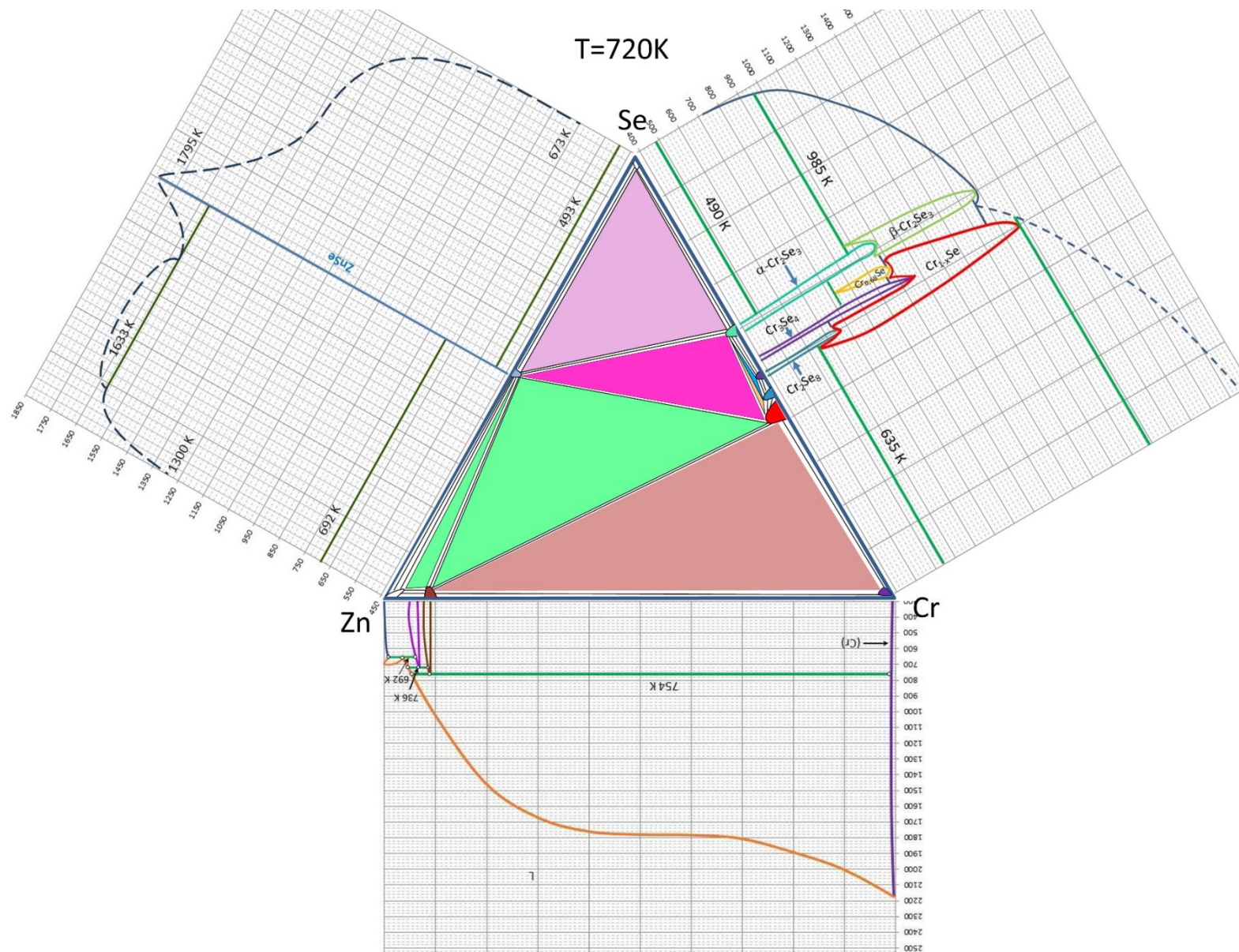


Рисунок 9.89- Изотермическое сечение при 720 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

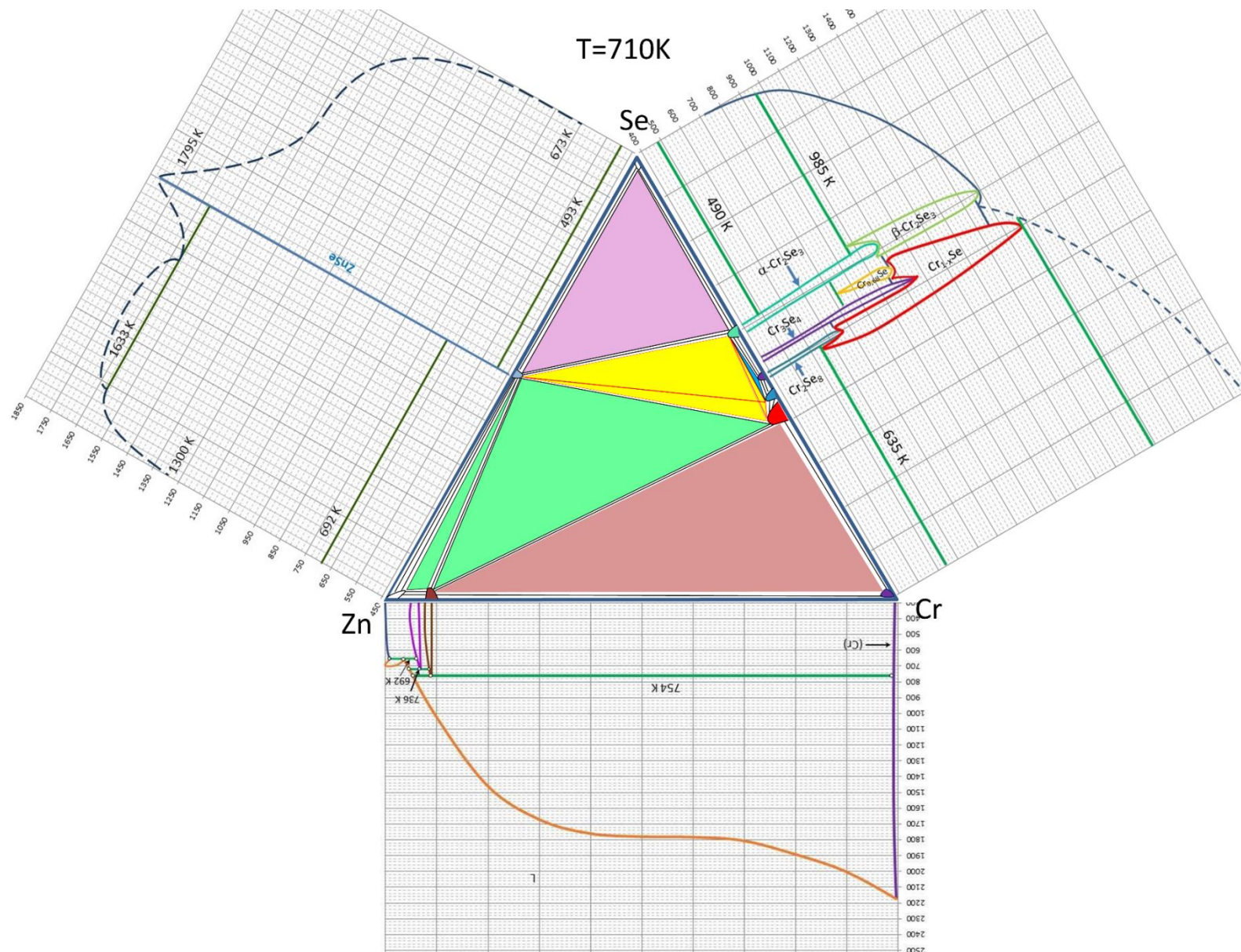


Рисунок 9.90- Изотермическое сечение при 710 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

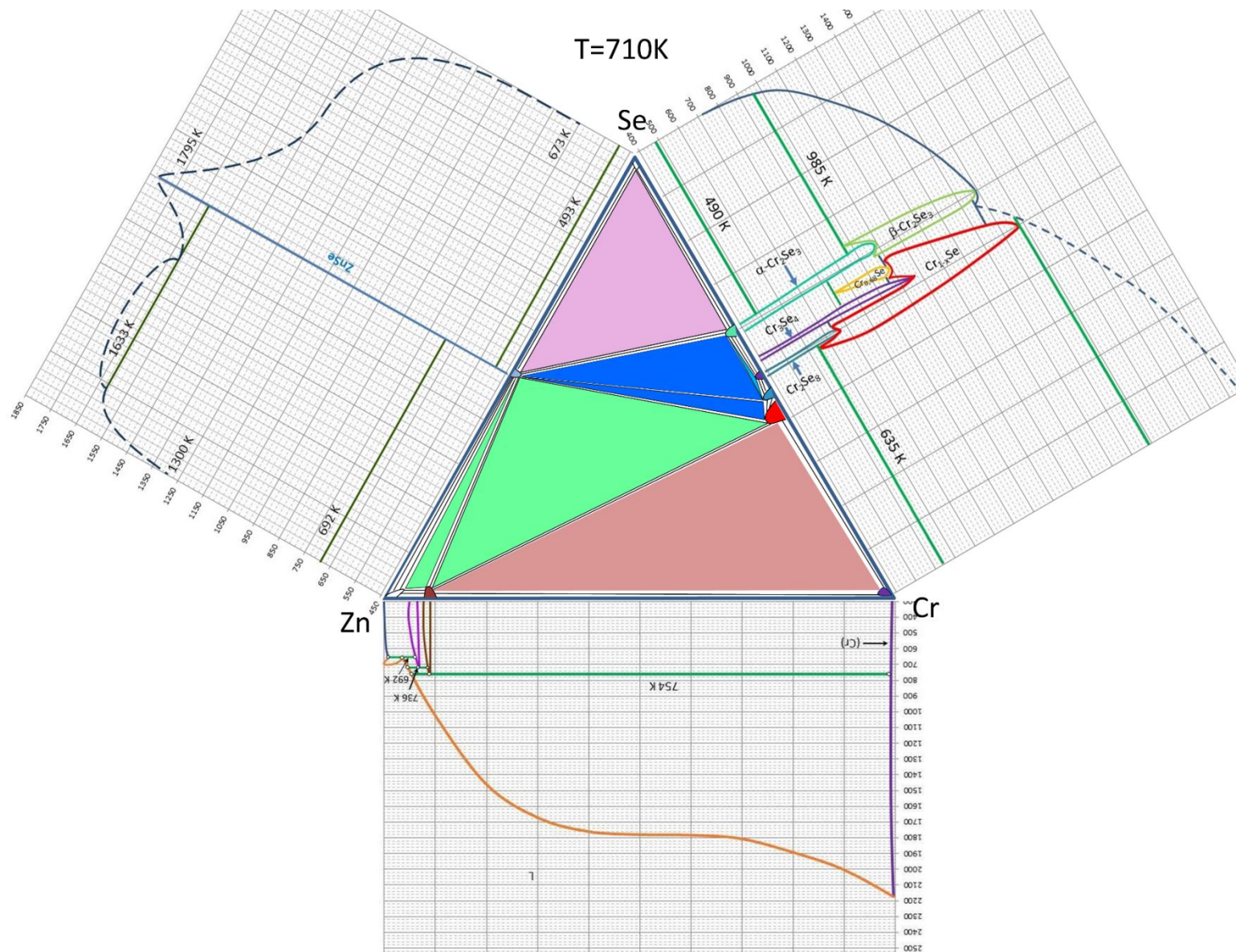


Рисунок 9.91- Изотермическое сечение при 709 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

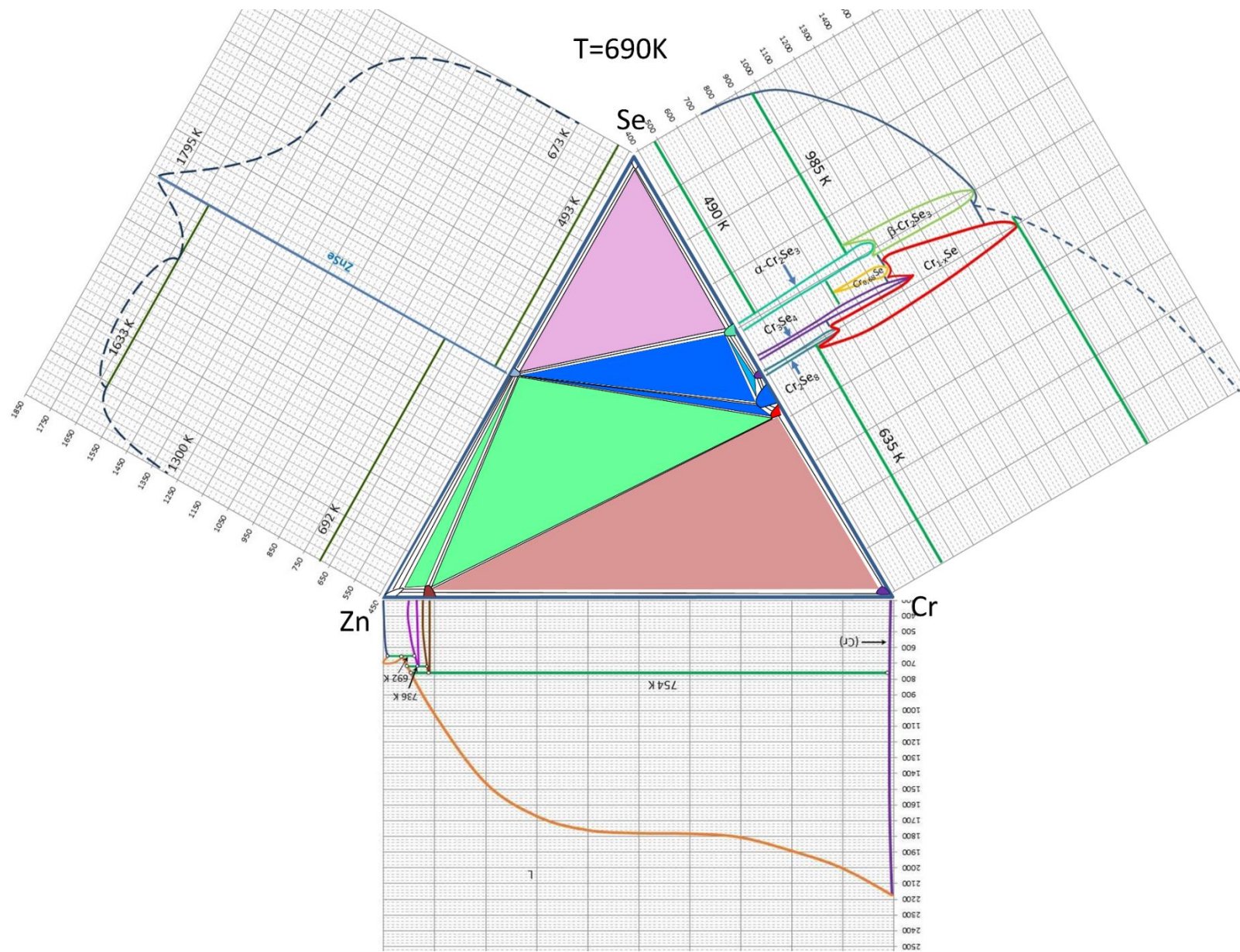


Рисунок 9.92- Изотермическое сечение при 690 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr.

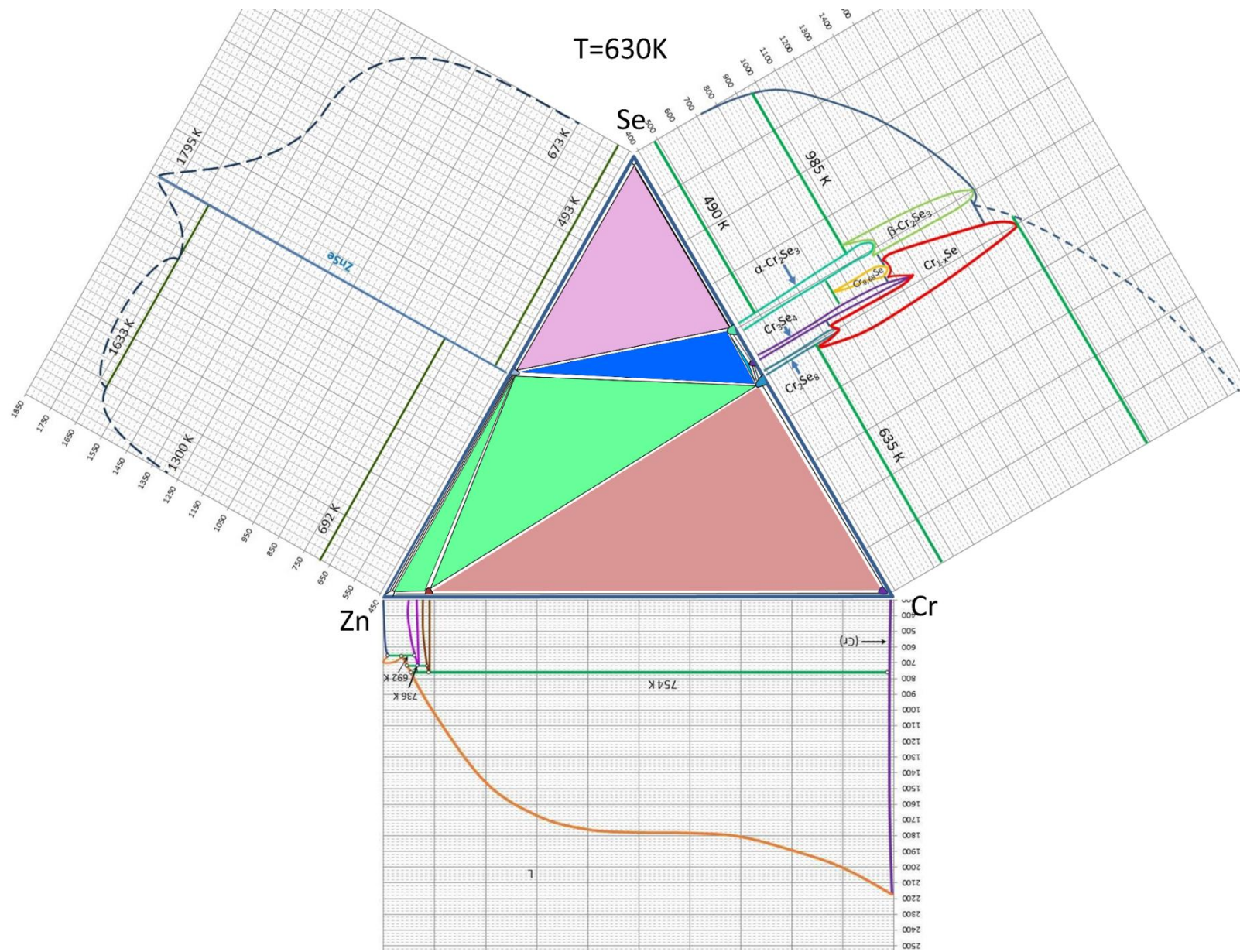


Рисунок 9.93- Изотермическое сечение при 630 К Т-Х-У проекции Р-Т-Х-У диаграммы тройной системы Zn-Se-Cr