

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»

Факультет технологии неорганических веществ  
и высокотемпературных материалов

Кафедра химии и технологии кристаллов

**Магистерская диссертация**  
**на тему:**  
**«ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ**  
**КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**  
**8-ОКСИХИНОЛИНА С МЕТАЛЛАМИ III**  
**ГРУППЫ»**

**Заведующий кафедрой**

д.х.н., профессор

И. Х. Аветисов

**Руководитель**

д.х.н., профессор

И. Х. Аветисов

**Обучающийся**

Н. Н. Козлова

Москва, 2018

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
РОССИЙСКИЙ  
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ  
им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Ministry of Education  
of the Russian Federation  
D.MENDELEEVUNIVERSITY  
of CHEMICAL TECHNOLOGY  
of RUSSIA

**КАФЕДРА ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ КРИСТАЛЛОВ**

125480 Москва, ул. Героев Панфиловцев 20  
Тел. (495) 496-61-77. (495) 496-92-69

**ЗАДАНИЕ НА ВЫПОЛНЕНИЕ МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ**

Обучающийся: КОЗЛОВА НАТАЛЬЯ НИКОЛАЕВНА

Тема: «ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
8-ОКСИХИНОЛИНА С МЕТАЛЛАМИ III ГРУППЫ»

Срок представления законченной диссертации 15.06.2018 г.

**Содержание пояснительной записки\*:**

Аннотация

Оглавление

Введение

Обзор литературы:

Цели и задачи

Методическая часть

Экспериментальная часть

Результаты и их обсуждение

Итоги работы

Литература

Иллюстративный материал\* представляется в форме электронной презентации в программе «MicrosoftOfficePowerPoint» или «OpenOffice».

\* Содержание диссертации и презентации уточняется руководителем работы.

Дата выдачи задания — 08.02.2018 г.

Руководитель \_\_\_\_\_ / д.х.н. профессор, Аветисов И.Х./

Задание принял:

Обучающийся \_\_\_\_\_ / Козлова Н.Н. /

## АННОТАЦИЯ

Тема «ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ 8-ОКСИХИНОЛИНА С МЕТАЛЛАМИ III ГРУППЫ».

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, итогов работы и списка литературы. Общий объем диссертации – 66 страниц, включая 38 рисунков, 8 таблиц и библиографию, содержащую 77 наименований.

Ключевые слова: три (8-оксихинолят) индия, люминесценция, органические люминофоры, металлорганические координационные соединения, органические светоизлучающие диоды, нестехиометрия, точечные дефекты.

Объектом исследования диссертационной работы являлась диаграмма фазовых равновесий в квазисистеме «координационный ион металла ( $M^{3+}$ ) III группы Периодической системы – 8-оксихинолят-иона ( $8-q^-$ )».

Для использования полупроводниковых координационных соединений металлов III группы Периодической системы с 8-оксихинолином в качестве функциональных эмиссионных и транспортных материалов в органических светоизлучающих устройствах (OLED) необходима достоверная информация о взаимосвязи между условиями синтеза, фазовым составом и спектрально-люминесцентными характеристиками данных материалов. Поэтому исследование фазовых равновесий, как первый шаг в получении данной информации, является актуальным.

Предметом исследования стали высокочистые металлорганические координационные соединения на основе 8-оксихинолина и p-элементов.

В результате проведенных исследований были синтезированы препараты  $Inq_3$  и проведена их очистка методом вакуумной сублимации до получения препарата с примесной и фазовой чистотой не менее 99,995 мас.%; разработана методика анализа спектрально-люминесцентных характеристик порошковых препаратов органических комплексов металлов третьей группы Периодической системы с 8-оксихинолином в широком

интервале температур при контролируемой паровой атмосфере 8-оксихинолина; экспериментально построена фазовая диаграмма «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для высокочистого три-(8-оксихинолята) индия; проведен сравнительный анализ диаграмм «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для три-(8-оксихинолятов) галлия и индия.

## ABSTRACT

The thesis title «AREAS OF EXISTENCE OF COORDINATION COMPOUNDS OF 8-OXYCHINOLINE WITH METALS OF THE III GROUP ».

The thesis consists of an introduction, a literary review, an experimental part, a discussion of the results, the results of the work and a bibliography. The total volume of the thesis is 66 pages, including 38 figures, 8 tables and a bibliography containing 78 titles.

Key words: tris-(8-hydroxyquinoline) indium, luminescence, organic phosphors, organometallic coordination compounds, organic light-emitting diodes, nonstoichiometry, point defects.

The research object of the thesis was the phase equilibrium diagram in the quasi-system "metal coordination ion ( $M^{3+}$ ) of the III group of the periodic system – 8-hydroxyquinoline ion ( $8-q^-$ )".

An application of semiconductor coordination compounds III metals of the Periodic System with 8-hydroxyquinoline as functional and transport emissive materials in organic light emitting devices (OLED) requires the reliable information of the relationship between the synthesis conditions, phase composition and spectral-luminescence properties of these materials. Therefore, the study of phase equilibria, as the first step in obtaining this information, is actual.

The subject of the study was high-purity organometallic coordination compounds based on 8-hydroxyquinoline and *p*-elements.

As a result of the studies,

- Inq3 preparations were synthesized and their purification by vacuum sublimation was carried out to obtain preparations with phase and total purity no worse than 99.995 wt%;
- a technique for analyzing spectral characteristics of the fluorescent powder formulations of organic complexes of metals of the third group of the periodic system with 8-hydroxyquinoline in a wide range of temperatures at a controlled atmosphere of 8-hydroxyquinoline has been developed;

- the phase diagram "Partial vapor pressure of 8-hydroxyquinoline - temperature" for high purity tris(8- hydroxyquinoline) indium has been experimentally constructed;
- a comparative analysis of the diagrams "partial pres hydroxyquinoline oxyquinolates) of gallium and indium has been fulfilled.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	8
1. ПРОБЛЕМА ВЫСОКОЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ УСТРОЙСТВ (обзор литературы) .....	11
1.1. Принцип работы OLED .....	11
1.2. Проблема чистоты материалов для OLED .....	12
1.3. Понятие нестехиометрии применительно к металлоорганическим комплексам .....	13
1.4. Методы исследования $p_i-T$ диаграмм .....	18
1.5. Свойства 8 - оксихинолина .....	23
1.6. Структура и свойства три-(8-оксихинолята) алюминия и галлия.....	26
1.7. Структура и свойства три-(8-оксихинолята) индия.....	33
1.8. Выводы из обзора литературы.....	37
2. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ.....	40
3. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 8-ОКСИХИНОЛИНА И МЕТАЛЛОВ Р-ЭЛЕМЕНТОВ .....	41
3.1. Материалы и реактивы .....	41
3.2. Методика синтеза металлоорганических комплексов на основе 8-оксихинолина и р-элементов .....	41
3.3. Методика очистки органических препаратов .....	42
3.4. Методика определения примесного состава порошковых препаратов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой .....	45
3.5. Методики спектральных измерений .....	46
3.6. Методика построения диаграмм $p_{8-Hq}-T$ .....	46
4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	54
5. ИТОГИ РАБОТЫ .....	58
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	59

## **ВВЕДЕНИЕ**

Образ жизни современного человека тесно связан с электронными и оптоэлектронными приборами. Принцип работы данных устройств основан на электрооптических процессах, происходящих в используемых при их изготовлении активных функциональных материалов.

Одним из перспективных классов материалов для данной области электроники являются органические электролюминесцентные полупроводники. За счет своих уникальных свойств органические полупроводниковые материалы рассматриваются как альтернатива дорогостоящим неорганическим полупроводникам. Уже сейчас они нашли широкое использование в качестве активных слоев в светоизлучающих диодах [1], тонкопленочных транзисторах [2] и солнечных элементах [3].

Преимуществом органических материалов перед неорганическими является более эффективная электролюминесценция, а также простота их получения и как следствие дешевизна. Кроме того их функциональные свойства могут быть легко настроены как путем химической модификации молекулярной структуры вещества, так и путем изменения кристаллической структуры органического полупроводникового соединения. Первый путь осуществляется за счет присоединения различных функциональных групп к молекуле; второй – за счет изомеров и возможных полиморфных трансформаций органического соединения, которые чаще всего получают путем изменения условий кристаллизации из различных растворителей, реже – сублимацией и кристаллизацией расплава [4]. Исследование полиморфизма органических полупроводниковых соединений важно, т. к. свойства разных полиморфных модификаций металлоорганических координационных соединений (МКС) значительно различаются. Например, особенности испарения (энтальпия сублимации, давление пара) имеют большое значение при вакуумном осаждении органических материалов, поскольку это позволяет контролировать температуру напыления структур.

Одним из первых электролюминесцентных материалов, у которого был



обнаружен полиморфизм, оказался три-(8-оксихинолят) алюминия ( $\text{Alq}_3$ ).  $\text{Alq}_3$  был первым органическим полупроводником, который проявил эффективную электролюминесценцию в составе органического светоизлучающего диодного (OLED – Organic Light-Emitting Diode) устройства [5]. Однако до сих пор исследование свойств данного электролюминофора привлекает интерес ученых всего мира. На сегодняшний день  $\text{Alq}_3$  широко используется в OLED в качестве эмиссионного, электронного транспортного [6] и матричного слоев [7]. Большое количество исследований направлено на изучение структурных свойств  $\text{Alq}_3$ . Также интерес исследователей привлекают структурные аналоги  $\text{Alq}_3$ : три-(8-оксихинолят) галлия ( $\text{Gaq}_3$ ) и индия ( $\text{Inq}_3$ ). Согласно литературным данным [8],  $\text{Gaq}_3$  обладает более сильным межмолекулярным  $\pi - \pi$  взаимодействием в кристаллической структуре металлокомплекса, по сравнению с  $\text{Alq}_3$ , и в составе OLED-устройства проявляет более высокую эффективность электролюминесценции. Что касается  $\text{Inq}_3$ , то его также рассматривают в качестве перспективного эмиссионного материала для OLED-технологии. В твердом состоянии, как и  $\text{Alq}_3$ , три-(8-оксихиноляты) галлия и индия существуют в виде нескольких полиморфных модификаций, которые отличаются между собой структурными и электрооптическими характеристиками [9]. Контроль однофазности органического кристаллического полупроводникового материала, наравне с уменьшением содержания примесных элементов в материале, может существенно повысить эффективность работы OLED-устройства.

Действительно, многие проблемы, связанные с работой OLED-устройств, по большей части были решены за счет использования при их изготовлении материалов с чистотой не ниже 4N5 (99,995 мас. %). Известно, что в технологии сложных неорганических полупроводников при таком уровне чистоты материалов на структурно-чувствительные свойства кристаллов начинают влиять дефекты, вызванные собственной разупорядоченностью кристаллической решетки – дефекты нестехиометрии.

Эти дефекты приводят к созданию множества кристаллических соединений, состав которых изменяется в концентрационных пределах, названных областью гомогенности.

Основой для выбора условий синтеза кристаллических препаратов с заданным отклонением от стехиометрии является  $p_i-T-x$  диаграмма. Способы исследования этих диаграмм подробно описаны в [10, 11].

К сожалению работ, посвященных исследованию дефектообразования в органических соединениях в литературе крайне мало [12], в то время как установление взаимосвязи между условиями синтеза органического полупроводникового материала, получаемыми свойствами и функциональными характеристиками OLED-структур в перспективе может поднять органическую полупроводниковую технологию на новый качественный уровень.

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

## 1.1. Принцип работы OLED

Органические электролюминесцентные структуры — это устройства на основе органических материалов, в которых энергия электрического поля преобразуется в энергию света [13].

Простейшая OLED-структура формируется из нескольких тонких (от 10 до 60 нм) органических полупроводниковых слоев (Рис. 1.1.), заключенных между металлическим катодом и прозрачным анодом, в качестве которого обычно используют ИТО (твердый раствор  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  Indium-Tin Oxide). Совокупность нескольких слоев: дырочного инжекционного (НИЛ, Hole Injection Layer), дырочного транспортного (НТ, Hole Transport Layer), светоизлучающего (эмиссионного – EL, Emission Layer) и электронного транспортного (ETL, Electron Transport Layer) – обеспечивает работоспособность OLED-структуры.

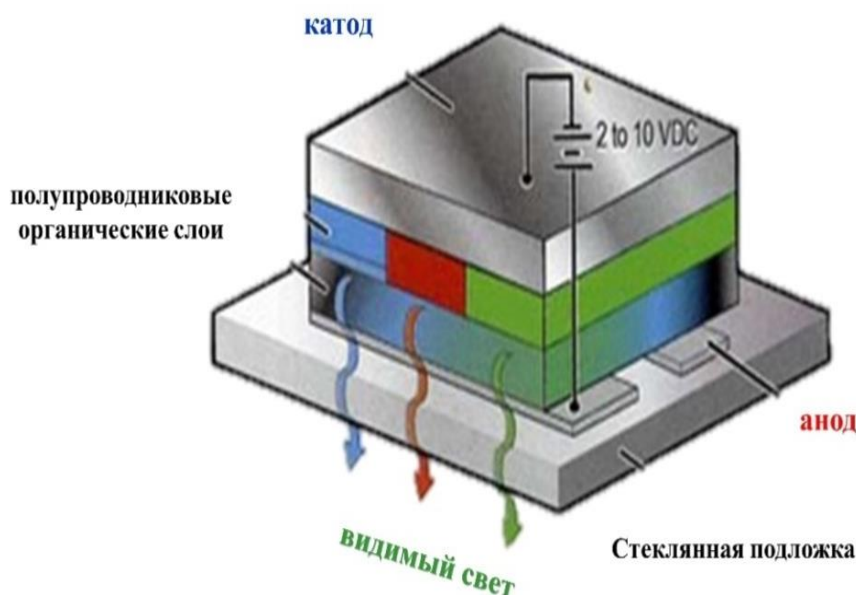


Рис. 1.1. Простейшая OLED структура [13].

Подача на анод положительного относительно катода напряжения, вызывает поток электронов, который протекает через ячейку от катода к

аноду. Таким образом, происходит инжекция носителей заряда из электродов. Образующиеся в результате инжекции электроны и дырки в эмиссионном слое образуют экситоны, которые быстро релаксируют, испуская кванты света.

На данный момент существуют два основных класса материалов для эмиссионных слоев OLED: низкомолекулярные и высокомолекулярные на основе полимеров. Как правило, полимеры имеют относительно высокую проводимость и нуждаются в специальной очистке, для того чтобы перейти из условного класса «металлов» в класс «полупроводников». В свою очередь, низкомолекулярные соединения имеют высокое сопротивление и чаще всего требуют легирования [14].

Говоря о физических особенностях органических полупроводников, следует отметить определенные параллели с физикой неорганических полупроводников. Это выражается во введении понятий высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО), которые можно сопоставить с потолком валентной зоны и дном зоны проводимости соответственно.

## **1.2. Проблема чистоты материалов для OLED**

Скорость развития современных технологий в XXI веке поражающе быстрая, а любая новая технология требует разнообразных по функциям материалов с заданными свойствами. Качество таких материалов во многом определяется чистотой используемых при их производстве исходных веществ, которые в большинстве случаев содержат в себе примеси.

Еще в 40-50-е годы в связи с бурным развитием атомной энергетики и полупроводниковой техники требования к чистоте материалов резко возросли, поскольку то, что содержащиеся в веществе примеси влияют на его свойства, было установлено еще задолго до этого. В это же время получил распространение термин «элементы особой чистоты», которым называли вещества, подвергнутые очистке до такого остаточного содержания

примесей, когда начинались проявляться те или иные специфические свойства этих веществ [15]. Также с производством простых особо чистых веществ появилось производство сложных материалов особой чистоты, к ним можно отнести полупроводниковые материалы, реактивы и т. д.

Достижение эффективной люминесценции и желаемого цвета свечения OLED-устройств невозможно без очистки органических полупроводников. Люминесценция для металлорганических координационных соединений (МКС) является структурно-чувствительным свойством, поэтому строение металлокомплексного соединения оказывает значительное влияние на функциональные свойства OLED. Примеси в органических материалах приводят к неоднородности плотности тока в структурах, а это влечет за собой неравномерную яркость и ускоренный процесс деградации устройства.

Уже в работах [16], посвященных изучению люминесценции в кристаллах антрацена, было замечено влияние химической чистоты на эффективность электролюминесценции органических кристаллов. Вакуумная сублимационная очистка (BCO) антрацена способствовала более яркому свечению органического светодиода при более низком приложенном напряжении [17].

На данный момент BCO является эффективным методом очистки МКС, от посторонних примесей органических фаз и неорганических элементов.

### **1.3. Понятие нестехиометрии применительно к металлоорганическим комплексам**

В химии твердого тела под веществом понимается вещества именно в кристаллическом состоянии. Отличительной чертой кристаллического состояния являются строгая периодичность в расположении частиц, составляющих решетку кристалла [18].

Явление нестехиометрии представляет собой несоответствие числа химических элементов, образующих соединение, и количества узлов в кристаллических подрешетках, в которых они могут размещаться [10].

Реальные неорганические кристаллические соединения, как правило, являются нестехиометрическими и существуют в некоторой области составов, которую принято называть областью гомогенности. Она может включать или не включать стехиометрический состав. Отклонение от стехиометрии формируется в процессе синтеза из-за неэквивалентного соотношения числа атомов различных компонентов, входящих в состав кристалла из фазы (раствор, расплав, пар), в которой совершается синтез. Это приводит к образованию дефектов в кристаллической решетке (Рис. 1.2).

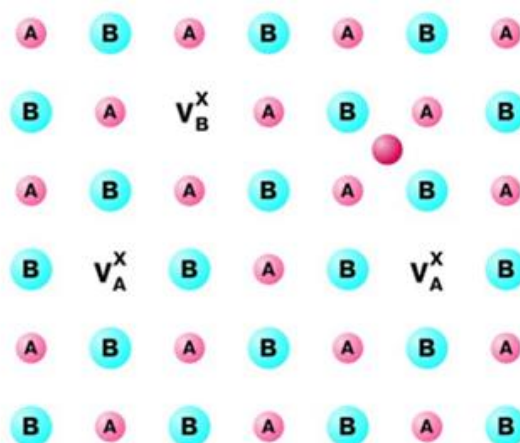


Рис. 1.2. Дефекты в стехиометрическом кристалле АВ. Вакансии  $V_B^X$  соответствуют избытку атомов А, а вакансии  $V_A^X$  – избытку атомов В. Темно-красный кружок - междуузельный атом  $A_i^X$ .

Дефекты в кристаллической структуре влияют на свойства материала, например, на электрофизические или оптические. В реальном кристалле появление дефектов вызвано взаимодействием кристалла с окружающей средой путем тепло- и массообмена. Различают дефекты по Френкелю, Шоттки и антиструктурные дефекты (Рис. 1.3.). При подводе теплоты к кристаллу за счет тепловых флуктуаций некоторые атомы покидают свои узлы, перемещаются в междуузлия и образуют дефект по Френкелю. Дефектообразование по Шоттки заключается в том, что атом приобретает энергию, удаляется из узла, оставляя после себя вакансию, и достраивает решетку на поверхность кристалла. В интерметаллических соединениях возникают антиструктурные дефекты, когда частицы занимают не «свои»

узлы в решетке [18].

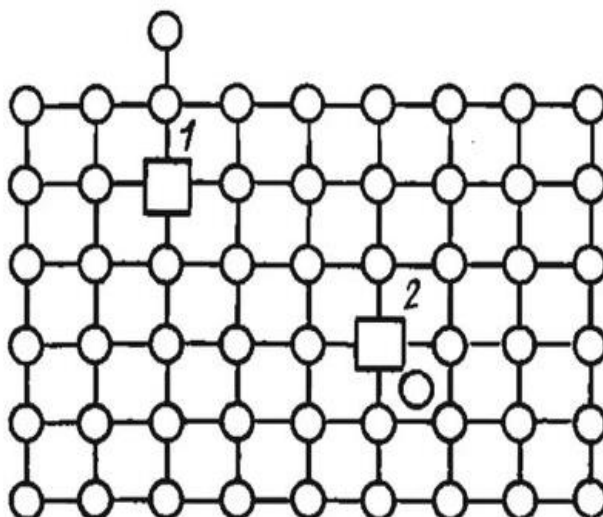


Рис. 1.3. Дефекты, возникающие в однокомпонентном кристалле при тепловом разупорядочении: 1–дефект по Шоттки; 2- дефект по Френкелю [18].

Создание теоретических и экспериментальных методов воспроизводимого синтеза соединений с контролируемым отклонением от стехиометрии решило проблемы неорганических полупроводников, а именно, позволило оптимизировать оптические, эмиссионные, пьезоэлектрические и многие другие свойства.

Кристаллические органические кристаллические полупроводники на основе металл-координационных соединений по своей термодинамической природе ничем не должны отличаться от неорганических полупроводников. В [12] проводились исследования люминесцентных характеристик  $Alq_3$  при контролируемом парциальном давлении паров 8-оксихинолина. При повышении давления наблюдался сдвиг максимума пика фотолюминесценции в синюю область спектра (Рис. 1.4.). Авторы объяснили этот эффект образованием вакансий в узлах Al в кристаллической упаковке, то есть нарушением стехиометрии  $Alq_3$  в сторону избытка лиганда.

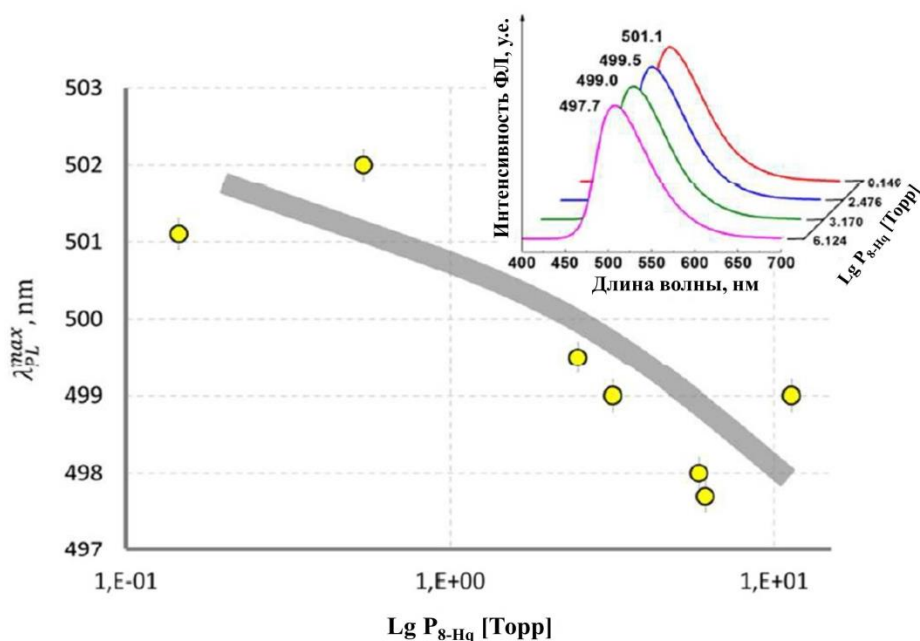


Рис. 1.4 Спектр фотолюминесценции Alq<sub>3</sub> при 483±5 К при различном парциальном давлении P<sub>8-Hq</sub> (λ<sub>возб</sub>=370нм) [12].

С точки зрения химии твердого тела Alq<sub>3</sub> и его структурные аналоги являются молекулярными кристаллами и по канонам органической химии имеют фиксированный состав. Однако, рассмотрение Alq<sub>3</sub> как квазибинарного соединения, состоящего из Al в качестве координационного атома и 8-оксихинолина (8-Hq) в качестве лигандообразователя, позволяет на практике проводить синтез препарата в условиях би- или моновариантного равновесия. Полученные в [12] результаты не противоречат данным [19], описывающим влияние статического давления на структурно-люминесцентные свойства Mq<sub>3</sub>. Так, по мере увеличения давления, происходит батохромный сдвиг спектра фотолюминесценции (ФЛ) (Рис. 1.5.), против того, что наблюдалось в [18] при повышении давления пара лигандообразующего компонента 8-оксихинолина, смещающего спектр люминесценции в синюю область.

Скорее всего, наблюдаемый батохромный сдвиг спектра ФЛ вызван интенсивным π-π стекингом вследствие сокращения межмолекулярного расстояния при повышении статического давления, приводящего к уменьшению энергии синглетных состояний.



Если идти от обратного, то можно говорить о том, что повышение парциального давления пара 8-оксихинолина приводит к получению кристаллической структуры  $Alq_3$  с увеличенными межмолекулярными расстояниями. Подобное может происходить при образовании вакансионных дефектов, вызванных избытком лигандообразующего компонента 8-Hq, что приводит к сдвигу пика люминесценции в синюю область спектра.

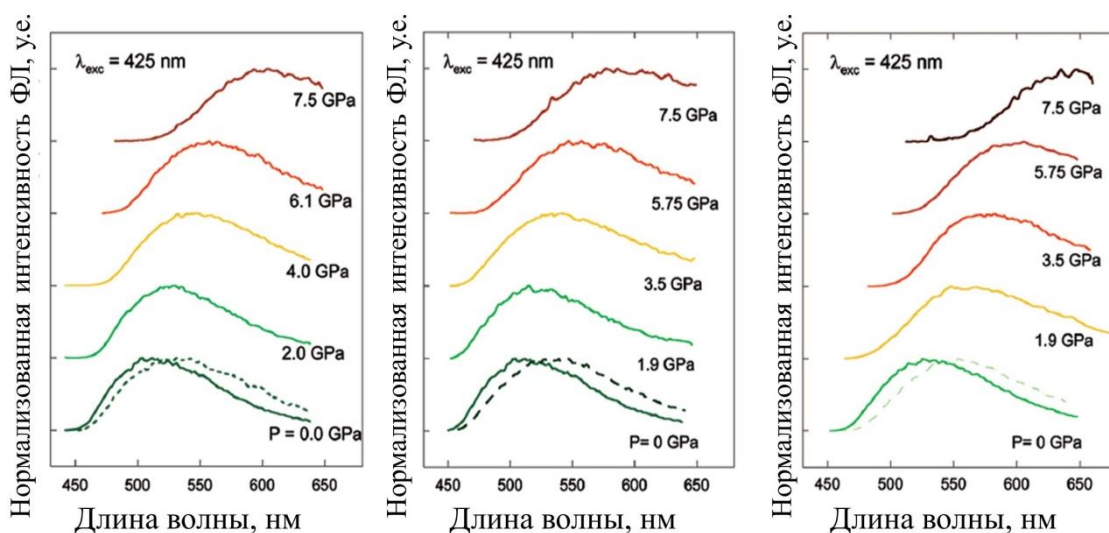


Рис. 1.5 Изменение спектра ФЛ при влиянии различного давления на соединения  $mer-Mq_3$  с длиной волны возбуждения  $\lambda=425\text{nm}$  [19].

Однако в случае органических кристаллов отклонение от стехиометрии является незначительным из-за молекулярной структуры кристалла. Проблема контроля нестехиометрии в неорганической химии стала актуальной, только когда уровень чистоты полупроводниковых материалов увеличился до 6N-7N (уровень примесей  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  мас. %), тогда как обычный уровень концентрации сверхстехиометрического компонента для неорганических соединений составляет  $10^{-2}$ - $10^{-4}$  мол. %. На сегодняшний день для органических соединений уровень чистоты 4N5 (99,995 мас. %) является предельным для коммерческих препаратов. Однако, чтобы обсуждать явление нестехиометрии в органических материалах концентрация сверхстехиометрического компонента должна быть на порядок выше, чем уровень неконтролируемых примесей. В настоящий момент общепринятых методов анализа примесного состава фаз органических соединений с

пределом обнаружения  $10^{-4}$  мол.% нет, что затрудняет контроль нестехиометрии получаемых образцов.

#### 1.4. Методы исследования $p$ - $T$ диаграмм

Многие вопросы химии несовершенных кристаллов связаны с равновесием фаз. Законы термодинамики — это основа теории фазовых равновесий, она позволяет определить число фаз, которые могут сосуществовать в равновесных условиях, и устанавливает соотношения между составом, температурой и давлением в равновесных системах.

Для наглядного изображения фазовых равновесий удобно использовать  $p$ - $T$ - $x$ -диаграммы состояния.

Построение диаграмм в трех координатах не всегда удобно, поэтому часто используют сечения  $p$ - $T$ - $x$ -диаграммы на плоскости. Один из особых видов такого сечения, содержащий в себе информацию обо всех трех параметрах состояния, в физической химии полупроводников является  $p$ - $T$  диаграмма.

Построение таких диаграмм для неорганических полупроводников, например, таких как  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^V$  и  $A^{IV}B^{VI}$ , сводится к определению параметров гетерофазных равновесий: «твердое – жидкость – пар» и, в случае образования полиморфных модификаций соединения, «твердое 1 – твердое 2 – пар». Поэтому установление температуры плавления ( $T_{пл}$ ) исследуемого соединения при контроле парциального давления одного из компонентов ( $p_i$ ) системы является неотъемлемой частью определения равновесия «твердое – жидкость – пар».

В органической химии для определения температуры плавления вещества чаще всего используют прямой визуальный метод, который обычно проводят в капилляре на воздухе, под вакуумом или в атмосфере инертного газа [20,21]. В таких экспериментах плавление фиксируют визуально, наблюдая за процессом через увеличительное стекло или в микроскоп. В современных приборах для автоматического измерения температуры

плавления органических соединений используют информацию об изменениях в спектрах отражения [22]. Однако ни в том, ни в другом случае не предусмотрен контроль паровой атмосферой внутри капилляра, в котором происходит процесс плавления.

Также немаловажным фактором при определении  $T_{пл}$  и построении  $p_i-T$  диаграмм, является контроль чистоты исследуемого химического соединения, поскольку достоверно известно, что уже при концентрациях примеси на уровне  $10^{-3}$  мас. % физико-химические характеристики вещества могут заметно изменяться [23]. В частности,  $T_{пл}$  относится к таким характеристикам, то изучение  $p_i-T$  диаграмм не будет иметь смысла, если степень примесной чистоты препаратов на каждом из этапов исследования будет хуже  $10^{-2} - 10^{-3}$  мас. %.

К сожалению, в органической химии проблеме чистоты веществ на данном уровне концентраций внимания уделяется мало, а утверждение, о том, что индивидуальное вещество плавится при более высокой температуре, чем смесь веществ [21], используемые химиками-органиками для доказательства «истинности» определяемой  $T_{пл}$ , является с точки зрения термодинамики не совсем корректным [10,24].

В химической термодинамике для изучения  $p_i-T$  диаграмм, используют методы тензиметрии. Суть данных методов заключается в измерении свойств вещества, а именно давление, плотность пара, брутто-состав пара и многое другое, в замкнутой системе, которая находится в термодинамическом равновесии. Такие методы направлены на изучение гетерогенных равновесий с участием паровой фазы [24]. В эту категорию входят такие методы как статические, квазистатические, спектральные, кинетические, масс-спектрометрические. Любая из этих групп методов позволяет получить определенный набор независимых термодинамических уравнений, описывающих состояние гетерогенной равновесной системы, выраженных через  $p_i$ .

Статический метод с мембранным нуль-манометром, который позволяет

измерять не только давление пара, но и исследовать процессы в гомогенных газовых системах является наиболее надежным из подобных методов [25,26]. Расчет давления пара основывается на допущении, что паровая фаза ведет себя как идеальный газ.

Изучение  $p_i-T$  диаграмм методом оптической абсорбции достаточно перспективно. В этом методе по оптическому поглощению в спектрах одноатомных [28] или полиатомных молекул [27, 29] можно рассчитать парциальное давление паров. Есть два варианта данного метода (Рис. 1.6.).

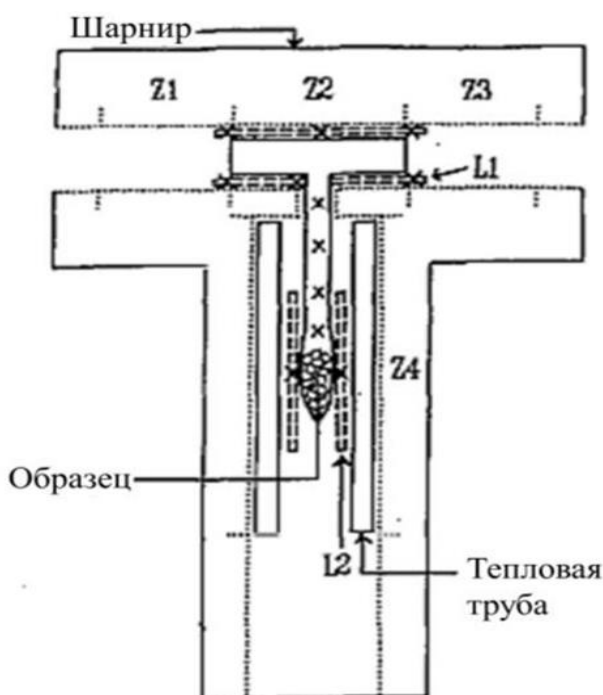


Рис. 1.6. Схема поперечного сечения Т-образной кварцевой оптической ячейки в четырехзонной (Z1-Z4) Т-образной печи, состоящей из двух шарнирно соединенных половинок. Пробоотборный луч спектрофотометра проходит через верхнюю часть Т-образной ячейки. L1 и L2 – цилиндрические оболочки из хромоникелевой стали с отверстиями, параллельными цилиндрической оси для размещения термопары [27].

1) выделение с помощью узкополосных фильтров характеристической длины волны колебательного спектра полиатомной молекулы с измерением оптического поглощения анализируемыми парами на данной длине волны [29];

2) использование в качестве характеристического излучения лампы с полым катодом из измеряемого металла с последующей фиксацией

поглощения анализируемыми парами [30]. Такой метод сложен в техническом исполнении и при этом ограничен в применении для изучения сложных равновесий и анализа спектров поглощения молекулярного пара.

Для бинарных систем установление точек  $(p, T)$  на линии гетерофазного равновесия  $S_{AB}L_{A(B)}V$  возможно с помощью визуально-термического метода. Метод позволяет определить условия плавления химического соединения АВ, которое фиксируется визуально, при изменении температуры и парциального давления пара компонента  $(p_{A(B)})$  в квазизамкнутой системе [30]. Процесс проводят в вакуумированной ампуле, в которой фазы АВ и А(В) пространственно разделены, при этом парциальное давление А(В) во всем объеме ампулы определяется температурой, которая устанавливается на чистом компоненте А(В) и является самой низкой в системе [10] (Рис. 1.7.).

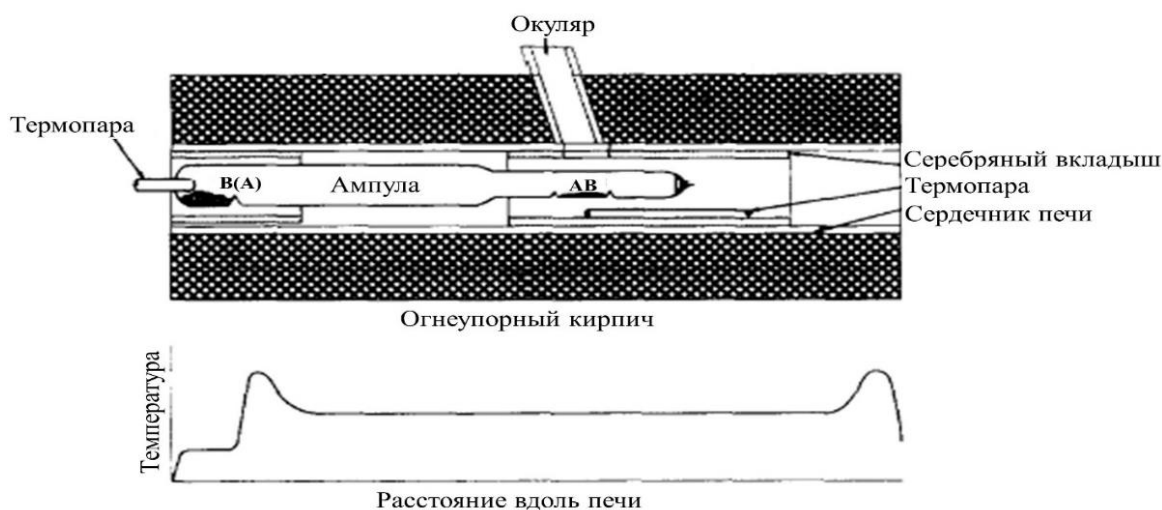


Рис. 1.7. Принципиальная схема визуально-термического метода для определения температуры плавления АВ при контролируемом давлении пара А(В) и распределение температуры вдоль печи [30].

Помимо описанного выше метода определение давление пара в условиях моновариантного равновесия  $S_{AB}L_{A(B)}V$  возможно с помощью весового метода Джуетта.[31, 32] (Рис. 1.8.). В этом методе парциальное давление компонента А(В) определяют по массе равновесного конденсированного пара, причем при расчете давления пара вводится допущение, что этот пар является идеальным газом. К тому же метод подходит и для определения зависимости давления насыщенного пара от температуры.



Рис. 1.8. Схема ампулы для определения давления пара весовым методом Джугетта [32].

Рабочими методами при исследовании насыщенного пара являются квазистатические методы. Главное отличие данных методов от статических то, что вещество не находится в замкнутом объеме, а имеет соединение с внешней средой. Равновесие между паром и конденсированной фазой устанавливается за счет диафрагм, которые поставлены на пути пара из горячей зоны для ограничения объема системы. К подобным методам относятся метод точек кипения и метод газового вытеснения [33].

Есть два пути создания условий закипания в методе точек кипения, это либо изотермический, либо изобарический. При этом второй вариант с непрерывным повышением температуры при постоянном давлении является в большинстве случаев точнее. Больше всего внимания метод получил при изучении двухкомпонентных систем, поскольку в таких системах давление насыщенного пара определяется статическим давлением и температурой фазы компонента.

Метод газового вытеснения считается более универсальным для определения зависимости давления насыщенного пара от температуры. Он позволяет получить кривую  $p_i = f(T)$  в широком интервале высоких температур, но при этом недостаточно точен.

В отличие от прямых методов, в кинетических методах согласно правилам, молекулярно-кинетической теории давление пара рассчитывают по скорости испарения. Сюда входят методы Ленгмюра и Кнудсена [34]. Они отличаются высокой чувствительностью (до  $10^{-5}$  Па), но не применимы для изучения сложных равновесий из-за необходимости знания точного значения коэффициента испарения и трудности определения поверхностного

испарения, а также подтверждения данных другими методами.

Непосредственно измерять давление пара позволяет торзионный метод, основанный на измерении силы отдачи, возникающей при истечении пара из отверстия [35]. Трудность метода заключается в установлении температуры испаряющегося образца.

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

Таблица 1.1 Характеристики методов исследования давления паров [33]

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

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

### 1.5. Свойства 8 - оксихинолина

8-оксихинолин (8-Нq) – гетероциклическое органическое соединение, имеющее брутто состав  $C_9H_7NO$ , молекулярная масса составляет 145,15 у.е. Известен как бактериальный ингибитор, предшественник ряда противомаларийных и противораковых лекарств [36]. Также он широко используется в аналитической химии и радиохимии для гравиметрического определения различных катионов металлов в растворе [37].

Столь широкое применение 8-Нq приобрел за счет функциональной

группировки, которая способна реагировать с металлами. Данная группировка включает в себя гидроксильную группу и гетероциклический азот (Рис. 1.9.), которые координационно связываются с ионами металлов, образуя при этом хелатные (внутрикомплексные) соединения, преимущественно в водных растворах аммиака. При этом формируются соединения с общей формулой  $M^{n+}Q_n$ .

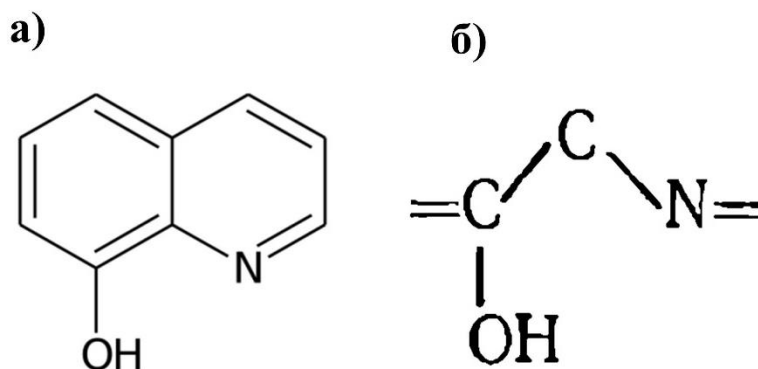


Рис. 1.9. а) Молекула 8-оксихинолина б) функциональная группа [38].

В очищенном виде имеет вид бесцветных игольчатых кристаллов со специфическим запахом. Кристаллизуется в орторомбической сингонии, параметры кристаллической решетки:  $a=3,85 \text{ \AA}$ ,  $b=24,92 \text{ \AA}$ ,  $c=28,72 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ,  $V=2754 \text{ \AA}^3$  [39]. Обладает постоянным составом, хорошо кристаллизуется и не разлагается на воздухе. Температура плавления в зависимости от чистоты вещества лежит в интервале 345-350 К [40]. Температура кипения – 539,6 К (752 мм рт. ст.) [38]. Плохо растворим в воде, однако растворим в хлороформе (381,7 г/л), бензоле (319,3 г/л), изоамилацетате (174,1 г/л), диэтиловом эфире (95,8 г/л), изоамиловом спирте (56,6 г/л) [41]. В водном растворе ведет себя как слабое основание и крайне слабая кислота ( $pK_a(HR^+)$  4,9 и  $pK_a(HR)$  9,7). Отсюда следует, что его изоэлектрическая точка (соответствует наименьшей растворимости 8-Нq) при 291 К лежит в области  $pH = 7,2$  [38]. Растворы на основе 8-оксихинолина темнеют на свету, поэтому их следует хранить в темном и прохладном месте.

Значения стандартной молярной энтальпии образования 8-Нq, приведенные в различных источниках, расходятся ( $-86, 5 \pm 1,4$  кДж/моль [42],  $-81, 2 \pm 2$  кДж/моль [43],  $87,06 \pm 0,114$  кДж/моль [44],  $89,0 \pm 1,4$  кДж/моль



(калориметр Кальве) [45].

Так же в [44], было установлено, что теплоемкость 8-Нq плавно и непрерывно увеличивается в области температур от 78 К до 370 К. Однако при температуре 345,58 К происходит резкий скачок, что указывает на фазовый переход из твердого состояния в жидкое. (Рис. 1.10.)

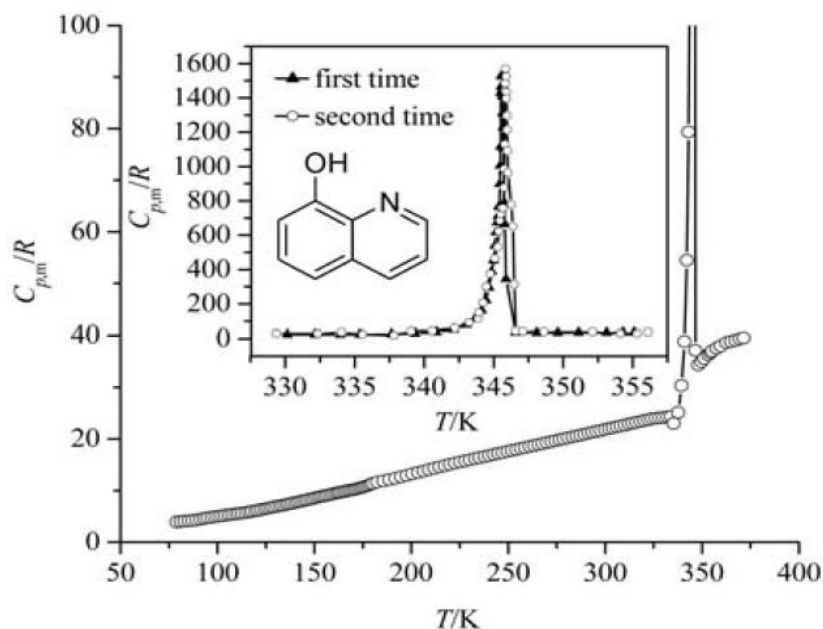


Рис. 1.10. Зависимость теплоемкости 8-Нq от температуры [45].

Так как лиганд 8-Нq является анионом слабой кислоты, его комплексообразующая способность сильно зависит от рН среды. Осаждение 8-оксихинолятов должно проводиться при заданных значениях рН, поскольку, чем меньше константа устойчивости осаждаемого комплекса, тем выше должно быть значения рН. Помимо этого, 8-Нq взаимодействует с ионами элементов при тех же значениях рН, при которых эти ионы начинают гидролизаться.

Не люминесцирующие в основном состоянии молекулы 8-оксихинолина способны люминесцировать при разрыве в ней внутримолекулярной водородной связи, причем в зависимости от типа межмолекулярного взаимодействия наблюдается синее или зеленое свечение. Синяя люминесценция обусловлена 8-оксихинолином, образующим межмолекулярную водородную связь, а зеленая – комплексом 8-

оксихинолина с акцепторами электронов.

### **1.6. Структура и свойства три-(8-оксихинолята) алюминия и галлия**

Как уже отмечалось, после того как  $Alq_3$  приобрел популярность в качестве материала для изготовления OLED, началось бурное исследование электролюминесцентных свойств его структурных аналогов три-(8-оксихинолятов) галлия и индия. Примечательно то, что  $Gaq_3$  в составе простого двухслойного OLED продемонстрировал более высокую эффективность электролюминесценции, чем  $Alq_3$  [46, 47, 48]. Такие высокие электролюминесцентные характеристики  $Gaq_3$  соотносят с сильным межмолекулярным  $\pi$ - $\pi$  взаимодействием в кристаллической структуре металлокомплекса [49].

Многие работы посвящены изучению структурных и люминесцентных характеристик  $Alq_3$  и  $Gaq_3$  [50, 51], также большое внимание уделяется вопросам рекристаллизации пленок [52, 53] и полиморфизму МКС [54,55,56].

На данный момент известно, что кристаллический  $Alq_3$  и  $Gaq_3$  могут существовать в виде пяти полиморфным модификаций [57, 58], три из которых ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\epsilon$ ) составлены из mer-изомеров (meridional – меридиональный) [57] и две ( $\gamma$ ,  $\delta$ ) – из fac-изомеров (facial – фронтальный)  $Mq_3$  [59].

Меридиональный изомер представляет собой соединение с одинаковым расположением лигандов (Рис.1.11.) вдоль одного меридиана. Что касается фронтального изомера, то атомы кислорода и азота располагаются в разных плоскостях октаэдра на лицевой стороне.

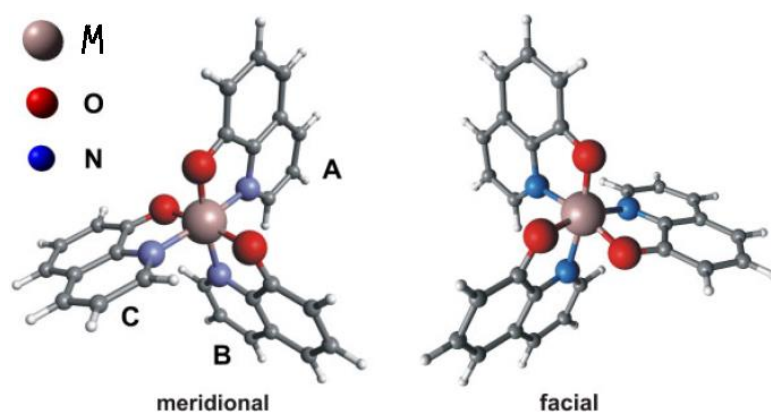


Рис.1.11. Конфигурации стереоизомеров  $Mq_3$  [60].

И тот и другой изомер может существовать в растворе и превращаться один в другой. При этом говорится, что *fac*- $Mq_3$  может быть получен твердофазной реакцией из *mer*- $Mq_3$  (Рис. 1.12.) [54, 59, 61, 62]. Обратный переход из *fac*- $Mq_3$  в *mer*- $Mq_3$  либо протекает очень медленно, либо вовсе не осуществим из-за кинетических затруднений [62].

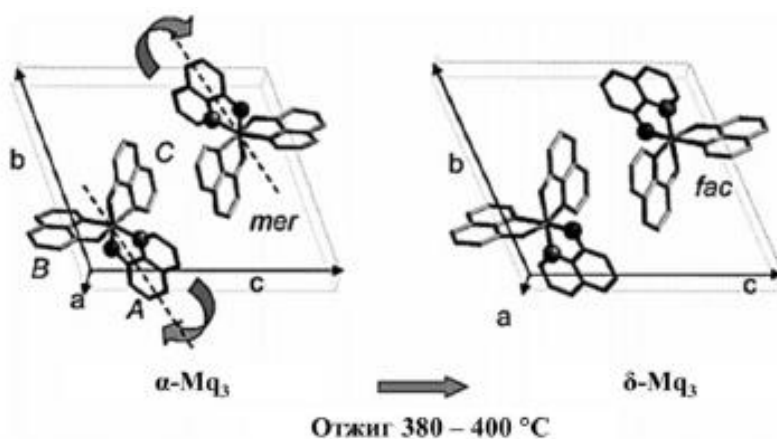


Рис. 1.12. Трансформация  $\alpha$ - $Mq_3$  в  $\delta$ - $Mq_3$  [63].

При исследовании люминесцентных свойств было установлено, что за ФЛ в зеленой области отвечает *mer*- $Mq_3$ , а *fac*- $Mq_3$ , согласно квантово-химическим расчетам, демонстрирует сдвиг спектральной полосы ФЛ в коротковолновую область спектра [64].

Также было доказано, что за спектральные сдвиги в  $Mq_3$  по большей части отвечает упаковка молекул в кристаллическую структура, а не конформация [59]. При этом главным различием в упаковке молекул является различная степень  $\pi$ - $\pi$  стекинга, которая увеличивается при

переходе от  $\delta$ - к  $\alpha$ - и  $\beta$ - $Mq_3$  полиморфным модификациям.

Исследования ФЛ свойств и электронного строения полиморфных фаз  $Alq_3$  показывают, что  $\pi$ - $\pi$  стекинг между сопряженными фрагментами ароматических лигандов приводит к уменьшению  $E_g \equiv E_{HOMO-LUMO}$  а, следовательно, к батохромному сдвигу максимума излучения относительно исходного органического лиганда и тушению интенсивности ФЛ за счет появления дополнительных колебательных уровней [65].

Люминесцентные и структурные характеристики для разных полиморфных модификаций  $Mq_3$  в многочисленных литературных источниках существенно отличаются (Таблица 1.2, Таблица 1.3), поэтому опираясь на их изменение можно судить о трансформациях (Рис.1.13, Рис. 1.14.), происходящих в кристаллическом  $Mq_3$ .

Таблица 1.2 Параметры кристаллической решетки [63] и  $\lambda_{ФЛ}^{max}$  [54, 59, 67, 68, 68] для различных кристаллических полиморфных модификаций  $Alq_3$  Параметр  $\alpha$ -  $Alq_3$ .  $\beta$ -  $Alq_3$ .  $\gamma$ -  $Alq_3$ .  $\delta$ -  $Alq_3$ .  $\varepsilon$ -  $Alq_3$ .

Параметр	$\alpha$ - $Alq_3$ .	$\beta$ - $Alq_3$ .	$\gamma$ - $Alq_3$ .	$\delta$ - $Alq_3$ .	$\varepsilon$ - $Alq_3$ .
Простр. группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{3}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	6,2455(10)	8,4433(6)	14,335(3)	6,1810(12)	13,5190(5)
b (Å)	12,8710(18)	10,2522(8)	14,335(3)	13,268(3)	15,8550(6)
c (Å)	14,739(3)	13,1711(10)	6,194(2)	14,430(3)	18,7110(8)
$\alpha$ (°)	69,890(6)	71,422(1)	90	66,06(3)	95,4940(19)
$\beta$ (°)	89,464(5)	82,936(1)	90	88,56(3)	109,774(2)
$\gamma$ (°)	82,52(2)	89,743(1)	120	84,03(3)	114,6270(16)
V	1102,1(4)	1071,7(2)	1102,3(4)	1075,5(4)	3296,8(2)
Z	2	2	2	2	6
$\lambda_{ФЛ}^{max}$ , нм	510 [68] 520 [59] 511 [67] 504 [54]	515 [55,61]	470 [67] 468 [68]	469-470 [66] 481 [59] 468 [67] 466 [68]	

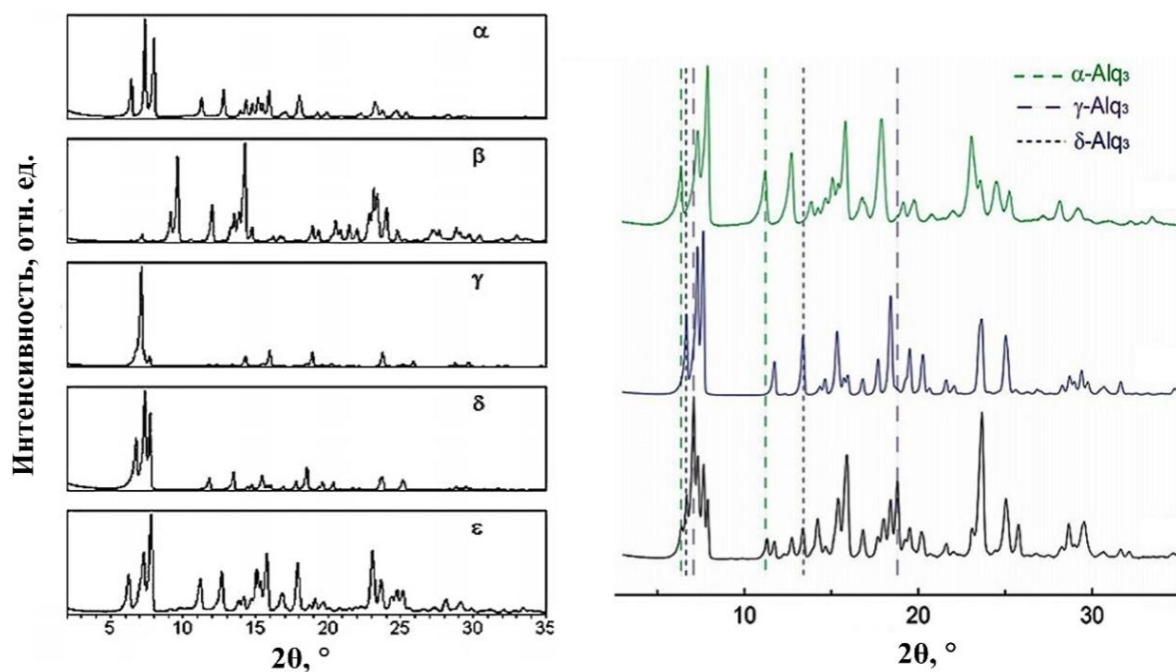


Рис.1.13 Измеренные при  $T_{\text{ком}}$  порошковые дифрактограммы  $\text{Alq}_3$  [58, 69].

Таблица 1.3 Параметры кристаллической решетки\* и различных полиморфных модификаций  $\text{Gaq}_3$  [63].

Параметр	$\alpha\text{-Gaq}_3$	$\beta\text{-Gaq}_3$	$\delta\text{-Gaq}_3$
Простр. группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	6,27	8,4	6,2
b (Å)	13,0	10,3	13,3
c (Å)	14,8	13,2	14,55
$\alpha$ (°)	110	108,6	114,2
$\beta$ (°)	89,2	97,3	88,4
$\gamma$ (°)	98	89,9	96,1
Z	2	2	2
V (Å <sup>3</sup> )	1123	1078	1081
R <sub>p</sub>	10,9	15,64	12,3
R <sub>pw</sub>	14,4	20,2	15,2
$\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$ , нм	528	534	487–488

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

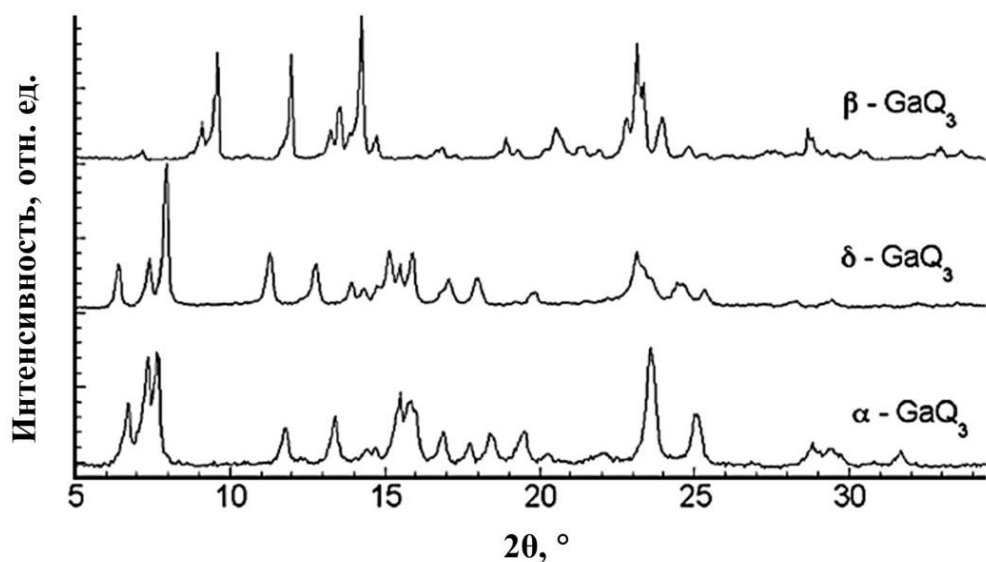
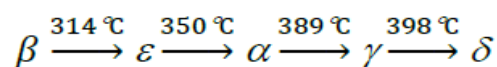


Рис. 1.14. Порошковые дифрактограммы  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\delta$ -GaQ<sub>3</sub>, измеренные при  $T_{\text{ком}}$  [70].

Так как  $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$  зависит от полиморфной модификации вещества, то детальное рассмотрение влияния условий синтеза на люминесцентные свойства соединения в совокупности с другими методами исследования структурных и спектральных характеристик может дать информацию о получаемой полиморфной модификации при тех или иных условиях синтеза образца.

В [69] было проведено исследование соединения Alq<sub>3</sub> с использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и высокотемпературного РФА (Рис. 1.15.) На основании полученных данных была предложена следующая схема фазовых превращений:



При 638 К в течение 1 часа происходит окончательный переход препарата в  $\gamma$ -фазу Alq<sub>3</sub> (Рис. 1.16.). Дальнейшее увеличение отжига до 14 часов не приводит к изменениям фазового состава.

В зависимости от времени синтеза можно также получить Alq<sub>3</sub> различной полиморфной формы. Например, при температуре 368 К взаимодействие 8-оксихинолина с Al(OH)<sub>3</sub> в течение 24 часов приводит к образованию  $\alpha$ -фазы Alq<sub>3</sub>.

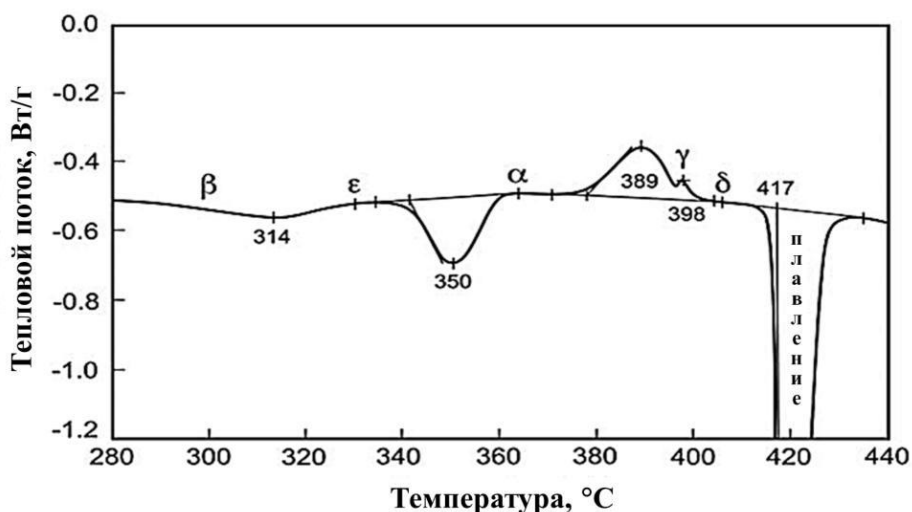


Рис. 1.15 Кривая дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) для  $Alq_3$  с указанием температур фазовых переходов. ( $\beta$  – 563 К,  $\varepsilon$  – 603 К,  $\alpha$  – 638 К,  $\gamma$  – 662 К,  $\delta$  – 678 К) [58].

При увеличении времени взаимодействия до 100 часов формируется  $\gamma$ - $Alq_3$ , хотя общепринятый метод получения  $\gamma$ - $Alq_3$  – отжиг  $\alpha$ - $Alq_3$  при  $\sim 673$  К [71].

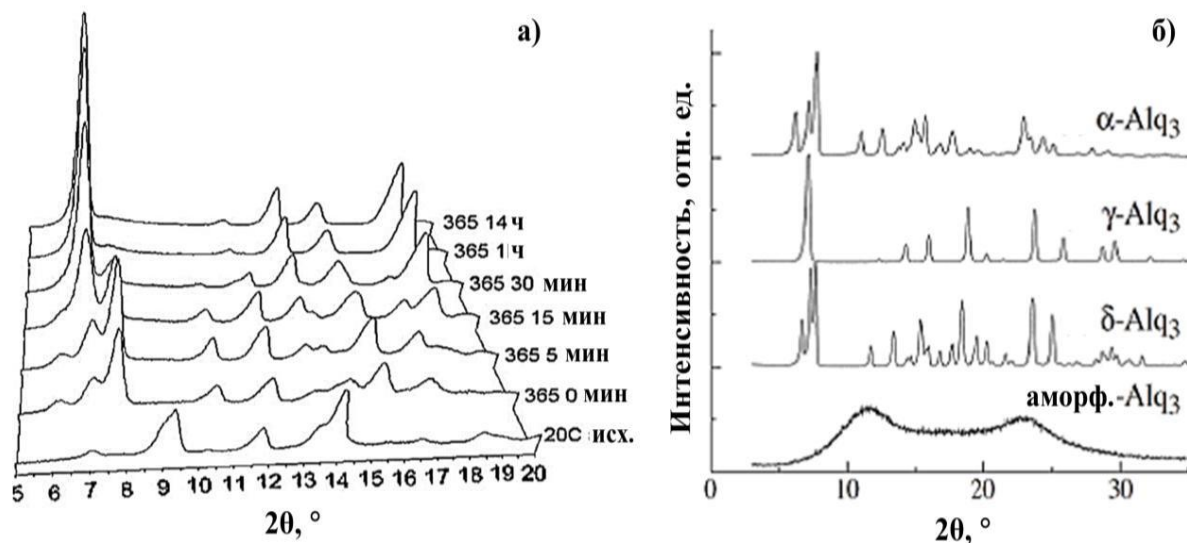


Рис. 1.16. Высокотемпературная дифракционная рентгенограмма  $Alq_3$  отжигаемого при 638 К [58].

Исследование фотолюминесценции [63]  $Alq_3$  показало, что энергия испускания уменьшается в ряду  $\gamma + \delta > \delta > \varepsilon > \alpha > \beta$  (Рис. 1.17.).

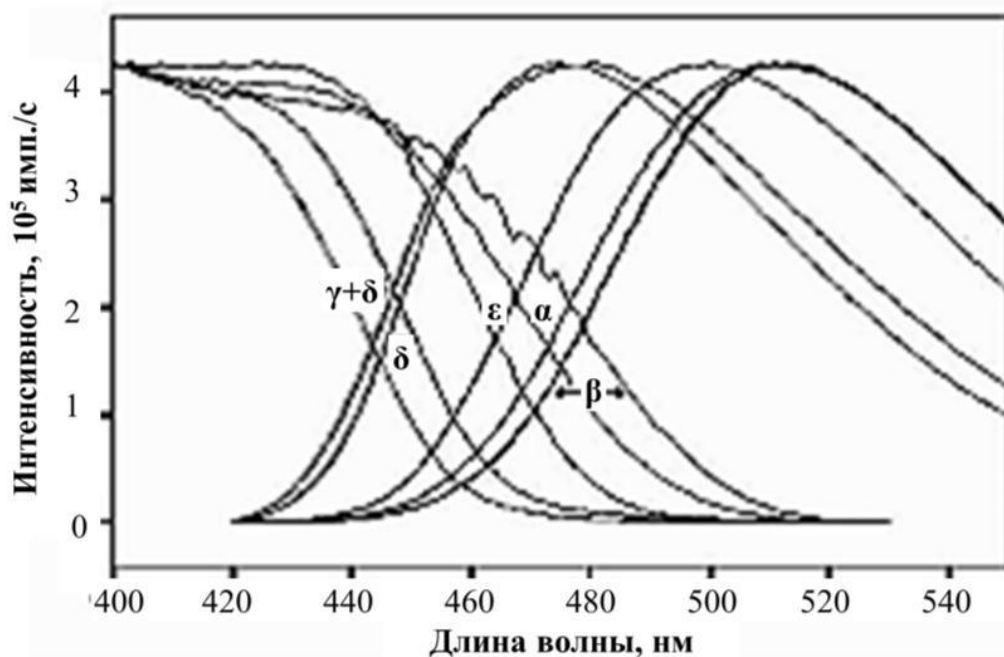


Рис. 1.17. Спектры люминесценции для различных полиморфных модификаций  $Alq_3$  [58].

Отжиг при 653 К в течение 2 часов приводит к полному переходу  $\alpha$ - $GaQ_3$  в  $\delta$ - $GaQ_3$  [67].

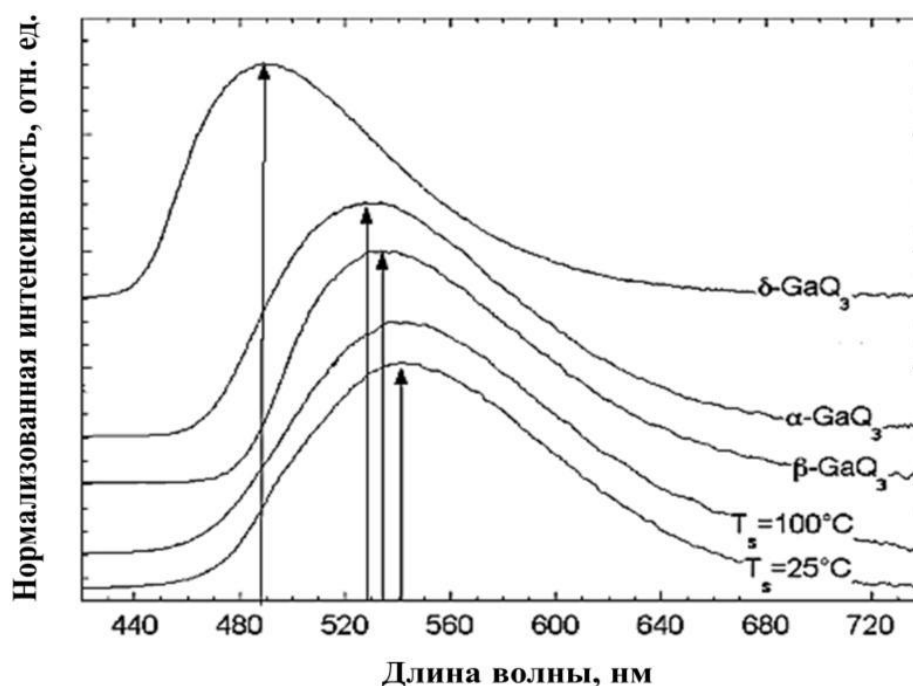


Рис. 1.18 Спектры флуоресценции при 293 К различных полиморфных модификаций  $Gaq_3$  в аморфных и кристаллических тонких пленках [63].

Анализ спектров флуоресценции, снятых при температурах 298 К и 373 К с различных модификаций  $Gaq_3$  и аморфного  $Gaq_3$ , показал, что при



полиморфном переходе происходит смещение максимума длины волны в коротковолновую область от 528 нм у  $\alpha$ -Ga $q_3$  до 489 нм у  $\delta$ -Ga $q_3$ , аналогично Al $q_3$  (Рис. 1.18.) [19].

### 1.7. Структура и свойства три-(8-оксихинолята) индия

Три-(8-оксихинолят) индия (In $q_3$ ) так же, как Ga $q_3$  и Al $q_3$  является материалом, который может быть использован в OLED технологии в качестве электронного транспортного слоя, поскольку являются структурными аналогами Al $q_3$  и Ga $q_3$ . Молекулярная структура In $q_3$  (Рис. 1.19.) содержит 6-координационный атом индия. Средние межатомные расстояния In-O и In-N 2,108 и 2,261 Å соответственно [72].

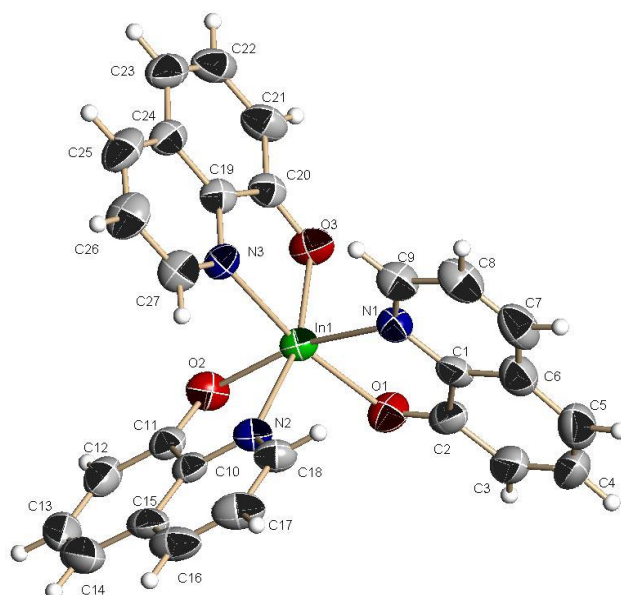


Рис. 1.19 Вид молекулы In $q_3$  [73].

Межмолекулярная  $\pi$ - $\pi$  укладка лигандов 8-гидроксихинолина в молекуле In $q_3$  располагается в разнонаправленном виде. Такая укладка аналогична структуре Al $q_3$  и Ga $q_3$  [74]. Лиганды в In $q_3$  укладываются в элементарную ячейку с межатомными расстояниями в диапазоне 3,406±3,428 Å, что сопоставимо с 3,35±3,41 Å для Ga $q_3$  (Рис. 1.20.).

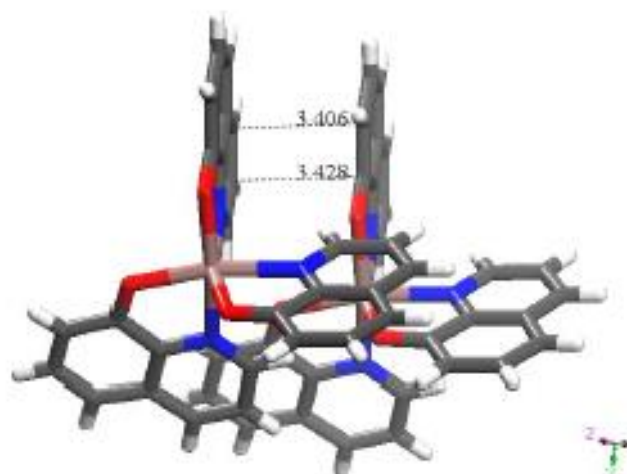


Рис. 1.20. Часть кристаллической структуры  $\text{Inq}_3$ , иллюстрирующая укладку 8-гидроксихинолиновых лигандов [72].

Хорошо известно, что молекулы три-(8-оксихинолятов) индия, аналогично  $\text{Alq}_3$ , могут существовать в виде двух различных изомеров: меридионального и фронтального [73] (Рис. 1.21.).

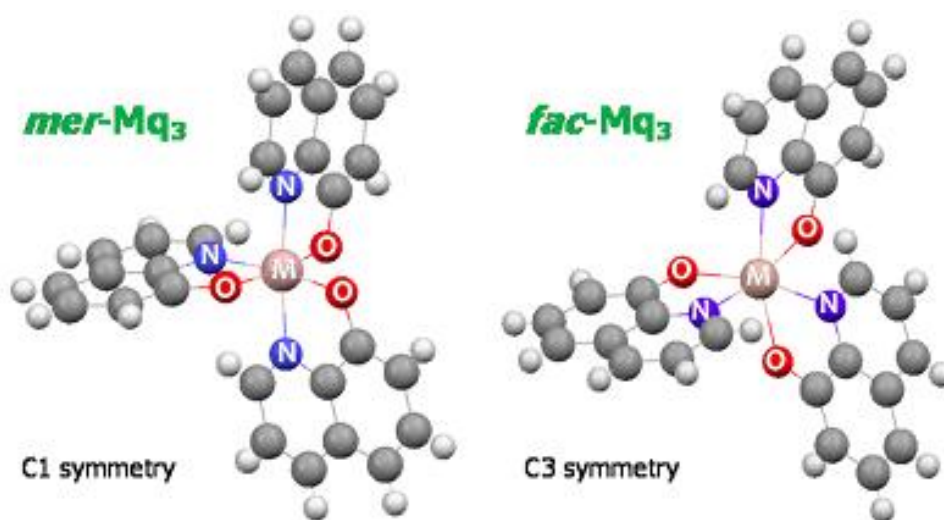


Рис. 1.21. Структурные конфигурации меридионального (mer) и фронтального (fac) изомеров три-(8-оксихинолята) М (III): mer- $\text{Mq}_3$  и fac- $\text{Mq}_3$ ; М = Al, Ga, In [75].

На Рис. 1.22. представлены данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) [75].

На кривой ТГ видно, что потеря веса начинается с 312 до 322 К, а на кривой ДСК этот участок соответствует эндотермическому пику. Этот пик можно объяснить выпариванием остаточного гидроксида аммония, которым устанавливают благоприятную рН среду в процессе синтеза. Также на

кривых видно, что молекулы поглощенной воды начинают испаряться при 358 К. Температура стеклования ( $T_g$ ) наблюдается при 471 К, а температура рекристаллизации ( $T_c$ ) находится при 534 К. Эндотермический пик, наблюдаемый при 648 К, соответствует точке плавления ( $T_m$ ), тогда как наблюдаемый при 698 К пик, соответствует температуре деградации ( $T_d$ ).

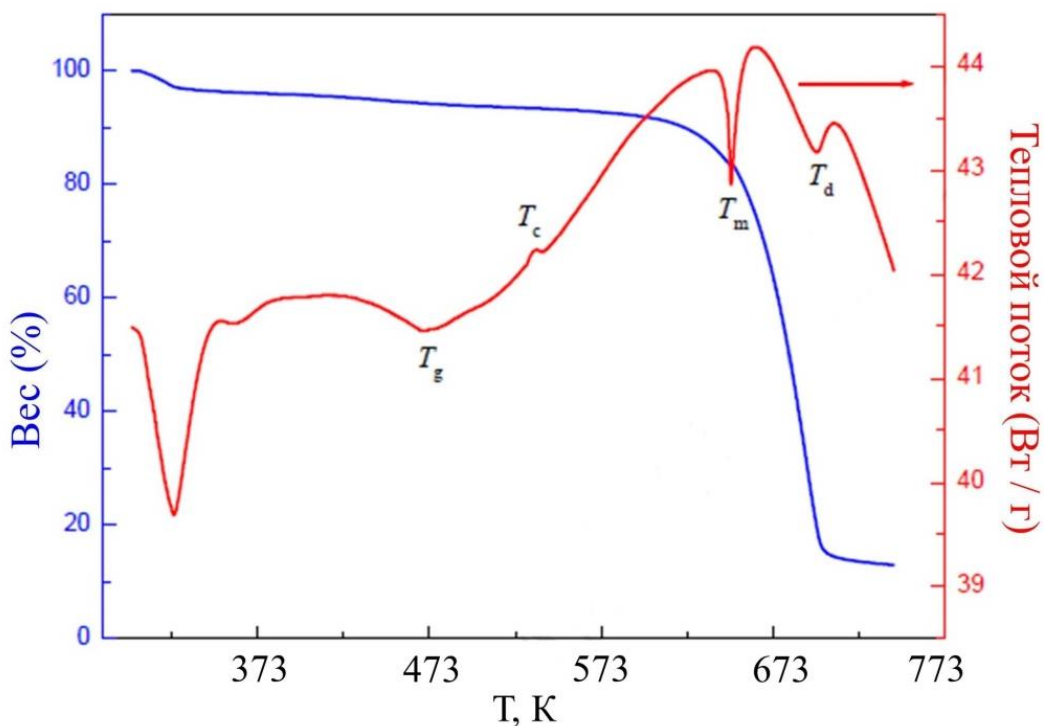


Рис. 1.22 ДСК и ТГ кривые для  $Inq_3$  [75].

Так же в работе [75] были представлены рентгенограммы  $Inq_3$  снятые как для порошка, так и для тонкой пленки (Рис. 1.23.).

Можно заметить, что спектр порошка имеет множество пиков с различной интенсивностью, которые подразумевают поликристаллическую структуру. Также в работе говорится, что при термическом осаждении  $Inq_3$  (толщина пленки 386 нм) не были обнаружены идентификационные дифракционные пики, что соответствует аморфной структуре. То же наблюдалось для отожженных пленок при 373 и 473 К. При повышении температуры до 543 К по большей части происходила ориентация роста вдоль дифракционного пика, центрированного под углом дифракции  $7,03^\circ$ , что указывает на кристаллическую структуру. Интенсивность этого пика слегка увеличивается при отжиге при 573 К, что указывает на небольшое

улучшение кристалличности пленок. Появление этого дифракционного пика при высоких температурах отжига объясняется достаточным увеличением подачи тепловой энергии для кристаллизации, рекристаллизации и роста зерен в пленках. Аналогичное поведение наблюдалось для  $Alq_3$  [69] и  $Gaq_3$  [58] осаждаемые пленки, которых растут с аморфной структурой. Однако термический отжиг при 373 К кристаллизует пленки  $Alq_3$ , а термический отжиг при 528 К позволяет кристаллизовать пленки  $Gaq_3$  [58].

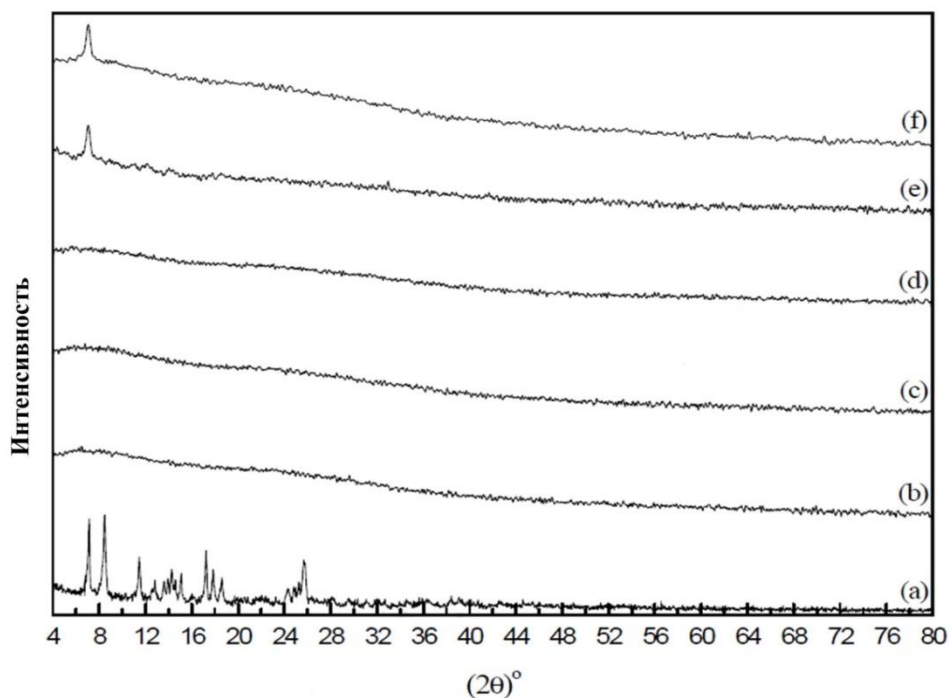


Рис. 1.23. Рентгенограммы  $Inq_3$  [75].

Согласно [9] переходы из одной полиморфной модификации в другую происходят по полной аналогии с  $Alq_3$ . Анализ спектрально-люминесцентных характеристик препаратов в зависимости от температуры показал, что для всех комплексов наблюдается идентичная зависимость относительной интенсивности максимума фотолюминесценции от относительной температуры отжига, нормированной по температуре плавления конкретного  $Mq_3$  (Рис. 1.24.).

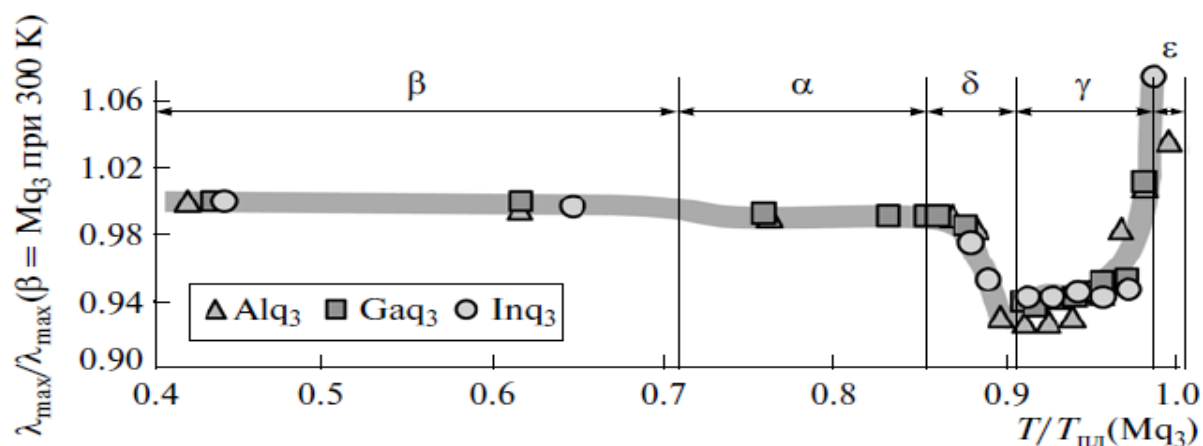


Рис. 1.24. Зависимость относительной интенсивности максимума фотолюминесценции от относительной температуры отжига для полиморфных модификаций  $Mq_3$  ( $M = Al, Ga, In$ ) [9].

Данные результаты предполагают, что трансформация фаз так же, как и у  $Alq_3$  происходит в последовательности  $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$ , следовательно, при повышении от комнатной до температуры плавления, можно выделить четыре температуры, которые позволяют увидеть заметное изменение максимума фотолюминесценции (Таблица 1.4.).

Таблица 1.4. Характеристические температуры полиморфных переходов в  $Mq_3$  ( $M = Al, Ga, In$ ) [9].

Химическое соединение	Температура полиморфного перехода								$T_{пл}, K$
	$\beta \rightarrow \alpha$		$\alpha \rightarrow \delta$		$\delta \rightarrow \gamma$		$\gamma \rightarrow \epsilon$		
	T, K	$T_1/T_{пл}$	T, K	$T_2/T_{пл}$	T, K	$T_3/T_{пл}$	T, K	$T_4/T_{пл}$	
$Alq_3$	520	0.730	619	0.869	649	0.912	699	0.982	712
$Gaq_3$	500	0,726	588	0,853	639	0,927	680	0,987	689
$Inq_3$	490	0,723	570	0,841	629	0,928	669	0,987	678
$Mq_3$		0.726		0.855		0.922		0.985	

## 1.8. Выводы из обзора литературы

Технология электролюминесцентных дисплеев на основе органических

светоизлучающих диодов на протяжении уже достаточно долгого времени не только остается актуальной, но и все еще набирает обороты. Однако в литературе отсутствуют определенные критерии оценки качества органических металлокомплексных материалов, применяющихся в качестве функциональных слоев в OLED-структурах.

Яркость, эффективность, срок службы, цветовая насыщенность, стабильность – это лишь малая часть задач, над которыми бьются учёные и инженеры, и без сомнения их невозможно решить без стандартов по примесной чистоте органических полупроводниковых материалов. К тому же решить только этот вопрос недостаточно, есть и такая важная проблема как фазовая чистота. Эта проблема остается открытой даже для такого широко применяющегося материала как  $Alq_3$ .

Известно, что  $Mq_3$  существует в виде пяти полиморфных модификаций ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ). Многочисленные исследования свойств  $Mq_3$  до сих пор не привели к получению надежных количественных характеристик определенных модификаций данных соединений. Вероятно, это вызвано различной чистотой исследуемого материала, способом съемки и обработки полученных данных. Кроме того, это может быть обусловлено образованием различной дефектной структуры рассматриваемого кристаллического материала  $Mq_3$ , которая приводит к изменениям его свойств. Данное предположение подкрепляется полученными результатами [12], в которых изменение условий термодинамического синтеза  $Alq_3$  (температура и парциальное давление пара 8-оксихинолина) способствовало смещению пика фотолюминесценции, изменения в параметрах кинетики люминесценции и значительным отклонениям объема кристаллической решетки вещества. Это говорит о том, что аналогично неорганическим полупроводниковым веществам изменение условий синтеза органических люминофоров может приводить к образованию различных дефектных структур соединения со строго заданными свойствами.

Тем не менее, до недавнего времени никто не задумывался о влиянии

дефектов на атомарном уровне на свойства органических полупроводниковых материалов. Это может объясняться тем, что на данный момент не существует методов определения чистоты органических препаратов, с содержанием примесей ниже  $10^{-4}$  мол.%.

В свою очередь установление связи между условиями синтеза, получаемыми свойствами органических полупроводниковых материалов и электролюминесцентными характеристиками светоизлучающих структур на их основе позволит сформулировать требования по примесной чистоте и дефектности при создании новых, высокоэффективных органических функциональных материалов для OLED технологий.

## 2. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Целью данной диссертационной работы является экспериментальное исследование областей существования различных полиморфных модификаций высокочистого металлорганического координационного соединения три-(8-оксихинолята) индия.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить следующие задачи:

- Синтезировать препараты  $\text{Inq}_3$  и провести их очистку методом вакуумной сублимации до получения препарата с примесной и фазовой чистотой не менее 99,995 мас. %.
- Разработать методику анализа спектрально-люминесцентных характеристик порошковых препаратов органических комплексов металлов третьей группы Периодической системы с 8-оксихинолином в широком интервале температур при контролируемой паровой атмосфере 8-оксихинолина.
- Построить фазовую диаграмму «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для высокочистого три-(8-оксихинолята) индия.
- Провести сравнительный анализ диаграмм «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для три-(8-оксихинолятов) галлия и индия.



### 3. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 8- ОКСИХИНОЛИНА И МЕТАЛЛОВ Р-ЭЛЕМЕНТОВ

#### 3.1. Материалы и реактивы

Основные исходные реактивы и материалы, используемые в работе, приведены в Таблица 3.1

Таблица 3.1 Материалы и реактивы

Наименование	Квалификация	Марка/ГОСТ/ТУ	Примечание
8-оксихинолин* C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> OH	Ч	ГОСТ 5847-62	99,9986 мас. % (МС-ИСП)
In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ×6H <sub>2</sub> O	ОСЧ 17-3	ТУ 6-09-3657-74	Реахим, 99,9890 мас. % (МС-ИСП)
Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ×8H <sub>2</sub> O	ОСЧ 14-3	ТУ 6-09-4733-79	99,9016 мас. % (МС-ИСП)
Изопропанол 2- C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	ОСЧ	ТУ 6-09-07-1718-91	Компонент-реактив, 99,9902 мас. % (МС-ИСП)
Аммиак водный 25 % NH <sub>3</sub> ×H <sub>2</sub> O	ХЧ	ГОСТ 3760	99,9960 мас. % (МС-ИСП)
н-Гексан C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	ОСЧ 9-5	ТУ 20.14.11-212-44493179-2017	ЗАО «Экос-1», 99,9943 мас. % (МС-ИСП)
Азотная кислота HNO <sub>3</sub>	ОСЧ 18-4	ГОСТ 11125-84	-
Вода бидистиллированная	-	ГОСТ 6709-72	-
Кварцевое стекло	-	Марка КС-1/ ТУ 21-23-238-88	-
Ацетон (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	ОСЧ	ТУ 2633-039-44493179-00	-

\*8-оксихинолин был дополнительно очищен методом вакуумной сублимации

#### 3.2. Методика синтеза металлорганических комплексов на основе 8- оксихинолина и р-элементов

Синтез соединений 8-оксихинолина с р-элементами проводили по базовой реакции:



где  $M^{3+} = Ga, In$ .

Синтез проводился по аналогии с уже отработанной на кафедре методике синтеза  $Alq_3$ . В тефлоновый химический стакан емкостью 100 мл, предварительно промытый азотной кислотой, помещали навеску сублимационно очищенного 8-оксихинолина, к которой приливали 50 мл изопропилового спирта ( $C_3H_8OH$ ). При непрерывном перемешивании и нагреве образовывался раствор 8-оксихинолина в изопропанол. Далее, не прекращая перемешивание, в полученный раствор добавляли нитрат металла. В реакционный стакан с образовавшейся смесью по каплям приливали раствор аммиака до установления  $pH = 10$  (Таблица 3.2)

Таблица 3.2. Условия синтеза координационных соединений 8-оксихинолина с металлами p-элементов

Синтезируемый препарат	$m(8-Hq), г$	$M^{3+}(NO_3)_3$	$m(M^{3+}(NO_3)_3), г$	$V(NH_3 \times H_2O), мл$
$Inq_3$	3,180	$In(NO_3)_3 \times 6H_2O$	2.860	3
$Gaq_3$	3,466	$Ga(NO_3)_3 \times 8H_2O$	3,187	3

Время синтеза составляло 1 час. В ходе реакции (3.1) наблюдали выпадение осадка желтого цвета. Полученный осадок отфильтровывали, промывая двумя порциями н-гексана ( $C_6H_{14}$ ) по 50 мл. После фильтрования осадок высушивали под вакуумом в течение 3 часов и собирали.

### 3.3. Методика очистки органических препаратов

#### *Методика очистки 8-оксихинолина*

Очистку 8-оксихинолина проводили в специально собранной на кафедре сублимационной установке с диффузионной системой откачки.

Исходный  $Hq$  помещали в кварцевую загрузочную ампулу (1) (Рис. 3.1.). Затем ампулу соединяли с трубкой-приёмником (2) и помещали во внешнюю рубашку реактора (3), на которой затем закрепляли грибовое уплотнение (4). Далее собранный реактор аккуратно крепили к штативу и подсоединяли с помощью шланга к вакуумной системе.

Как только давление в системе достигало отметки  $10^{-1}$  Па, на регуляторе температур устанавливали, нагрев до заданной температуры со скоростью 283 К в час. Сублимацию препарата вели при температуре 343 К в течение 3 часов. Кристаллизацию препарата осуществляли на трубке-приёмнике. Выход сублимируемого продукта составил 85 %.

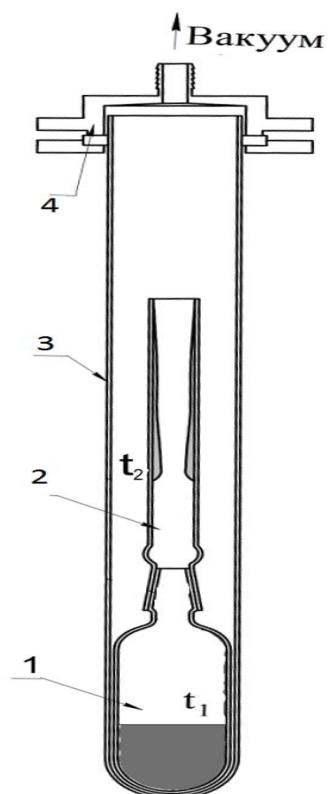


Рис. 3.1. Кварцевый реактор для сублимации в условиях динамического вакуума.

1 – загрузочная ампула; 2 – трубка-приёмник; 3 - внешняя рубашка реактора; 4 – грибовое уплотнение.

### *Методика очистки металлоорганических комплексов на основе $\delta$ -оксихинолина и р-элементов*

Синтезированные комплексы на основе  $\delta$ -оксихинолина и р-элементов очищали с помощью вакуумной сублимации при динамической откачке в реакторе из кварцевого стекла в специально изготовленной сборке из изостатического графита (Рис. 3.2.) на установке высоковакуумной очистки с диффузионной ( $P < 10^{-4}$  Па) ступенью откачки рабочего объема.

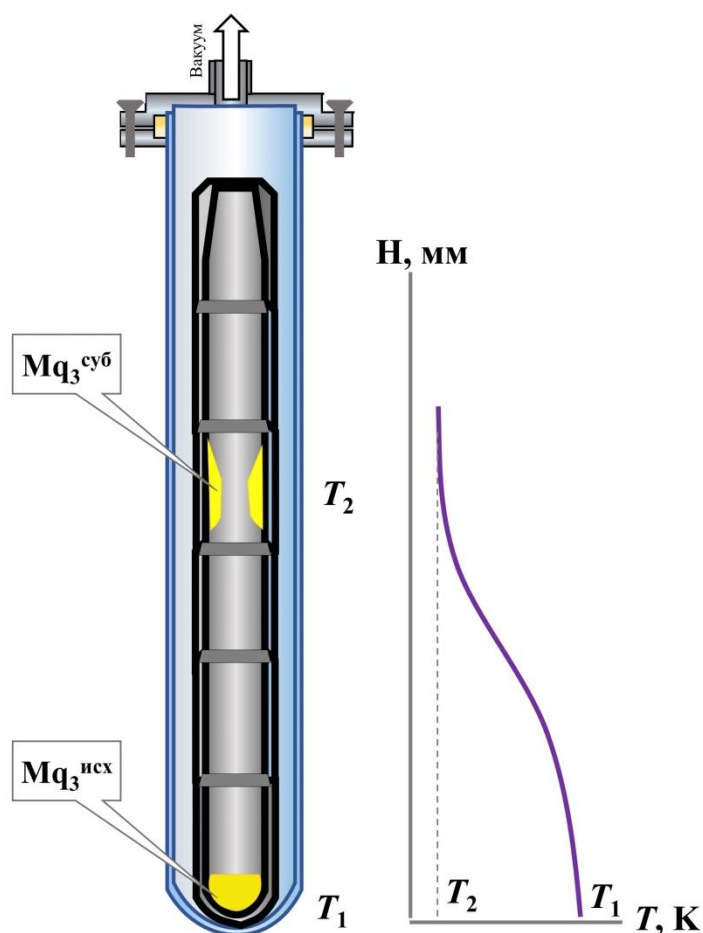


Рис. 3.2. Схема реактора для сублимационной очистки в условиях динамического вакуума.

Температуру на препарате повышали ступенчато с выдержкой 1 час при каждой установившейся температуре до образования на внутренних стенках графитового приемника первых кристалликов (Рис. 3.3.). Сам процесс сублимации начинали при температуре, при которой давление насыщенного пара металлокомплекса начинало превышать давление остаточных газов в реакторе (Таблица 3.3), а процесс нагрева прекращали.

Таблица 3.3. Температурные режимы для сублимации

Очищаемый препарат	$T_{\text{суб}}$ ( $Mq_3$ ), К
$Gaq_3$	558
$Inq_3$	573

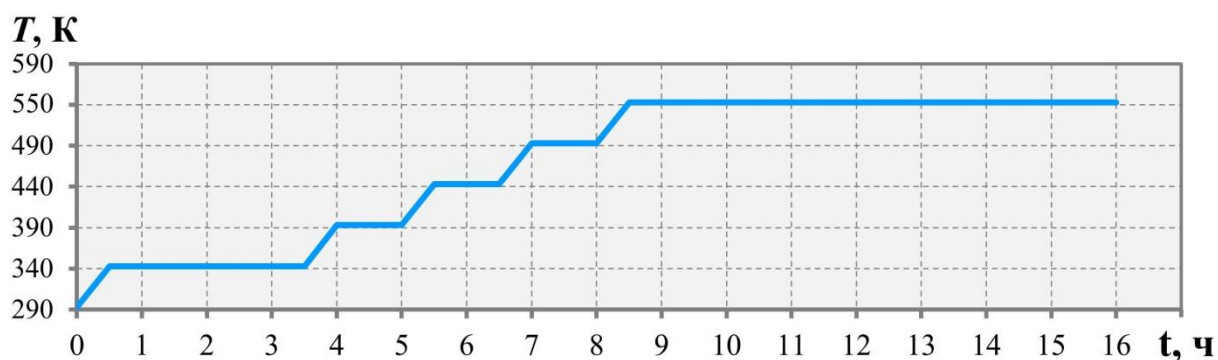


Рис. 3.3. Режим нагрева реактора для сублимационной очистки Gaq<sub>3</sub> в условиях динамического вакуума.

Осажденный на стенках приемника препарат представлял собой крупнозернистую пленку желтого цвета. Далее для предотвращения поверхностного окисления сублимационный препарат сразу же после сбора загружали в ампулы из кварцевого стекла и хранили под вакуумом для проведения дальнейших исследований.

#### **3.4. Методика определения примесного состава порошковых препаратов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой**

На данный момент масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС или в англоязычной литературе ICP-MS – inductively coupled plasma mass spectrometry) один из наиболее универсальных и особо чувствительных методов анализа элементного состава вещества. Он позволяет определить почти все элементы периодической таблицы Д.И. Менделеева.

Измерения данным методом проводили в помещении лабораторного типа при нормальных условиях, которые соответствовали требованиям ГОСТа 12997-76 на приборе NexION 300D ICP-MS производства компании Perkin Elmer. Концентрации определяемых элементов устанавливали с учетом холостой пробы.

Растворение проб исследуемых веществ осуществлялось сначала в 1 мл перекиси водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), после чего приливали 1 мл азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>), в системе микроволнового разложения Berghof Microwave Digestion

System, позволявшей осуществлять контроль температур и давлений внутри автоклавов, изготовленных из высокочистого тефлона (TFM-PTFE). Предел обнаружения примесей в анализируемых пробах составлял  $10^{-13}$  г/мл с учетом фоновой чистоты используемых растворителей.

### 3.5. Методики спектральных измерений

Запись спектров фотолюминесценции в настоящей работе проводили с помощью спектрофотометрического комплекса OceanOptics (OceanOptics, USA).

Данный комплекс включал в себя:

1) спектрофотометр QE65000 с линейным ПЗС детектором Hamamatsu S7031-1006 (спектральный диапазон 200 – 1100 нм; время интегрирования от 8 мс до 15 мин);

2) сдвоенный Y-образный волоконно-оптический кабель BIF600-UV-VIS (длина кабеля 2 м; диаметр сердцевины  $600 \pm 10$  мкм; числовая апертура  $0,22 \pm 0,02$  с формированием угла расходимости в воздухе  $25,4^\circ$ ; спектральный диапазон 300 – 1100 нм; диапазон наибольшей эффективности 300 – 800 нм);

3) два независимых источника возбуждения:

а) светодиодный LLS-365 для съемки спектров ФЛ (минимальная мощность 1 мВт;  $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм)

б) вольфрамовый галогенный HL-2000-HP-FHSA для измерения спектров отражения (мощность 20 Вт; спектральный диапазон 360 – 2400 нм).

4) программное обеспечение SpectraSuite для управления спектрометром, получения и отображения данных и выполнения различных спектроскопических задач.

Система оптических волноводов позволяла конфигурировать спектрометр под нестандартные ячейки.

### 3.6. Методика построения диаграмм $p_{8-нq}-T$

Построение  $p_{8-нq}-T$  диаграмм, исследуемых МКС проводили при помощи

анализа изменений спектрально-люминесцентных характеристик отжигаемых препаратов  $Mq_3$  в контролируемой парогазовой атмосфере.

Моно- и бивариантные равновесия были изучены с использованием метода двух температур [10], рассматривая  $Mq_3$  как квазибинарное соединение, которое состоит из двух квазикомпонентов - координационного иона  $M^{3+}$  и 8-оксихинолят-иона ( $8-q^-$ ). При градиентном нагреве системы 8- $Hq$  испарялся из загруженной исходной смеси и конденсировал на конце системы с самой низкой температурой ( $T_{8-Hq}$ ), которая определяла  $p_{8-Hq}$  во всей системе.

Несмотря на то, что температура на конце системы ( $T_{Mq_3}$ ), где находился препарат, была самой высокой, массоперенос  $Mq_3$  в холодную часть системы подавлялся за счет давления 8-оксихинолина, которое на несколько порядков выше давления пара молекул  $Mq_3$ .

### ***3.6.1. Разработка методики измерения спектрально-люминесцентных характеристик $Mq_3$ в условиях контролируемой температуры и парогазовой атмосферы***

В ходе выполнения диссертационной работы, была разработана новая методика исследования моновариантных равновесий в системах на основе МКС, основанная на высокотемпературной съемке спектров фотолюминесценции высокочистых металлокомплексов при контролируемом парциальном давлении пара лигандообразующего компонента 8-оксихинолина ( $p_{8-Hq}$ ), схема которой представлена на Рис. 3.4.

Блок-схема методики определения точки моновариантного равновесия на  $p_i$ - $T$  диаграмме  $Mq_3$  приведена на Рис. 3.5.

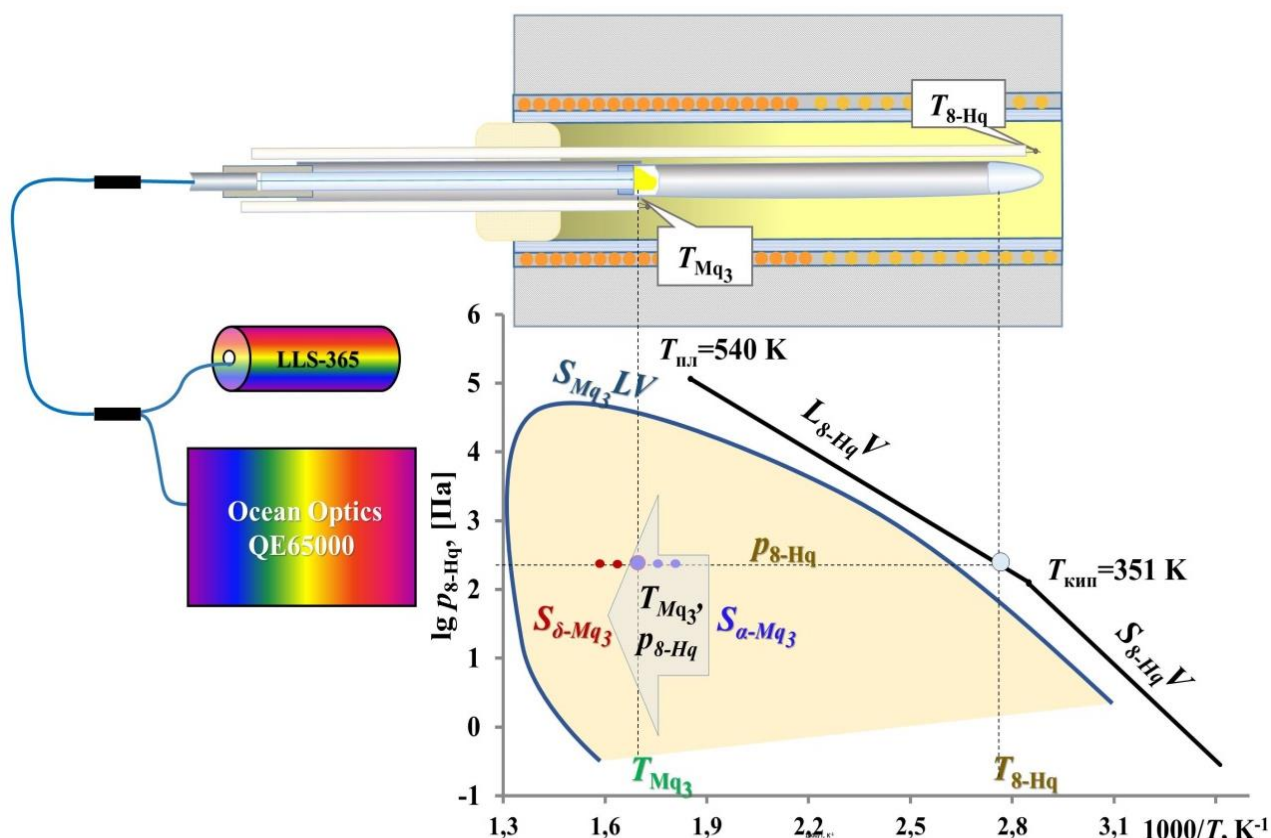


Рис. 3.4. Принципиальная схема методики анализа  $p_{8-Hq}-T$  диаграмм с помощью измерения спектрально-люминесцентных характеристик  $Mq_3$  в условиях контролируемой температуры и паро-газовой атмосферы

Первая стадия включала в себя изготовление ампулы. Для этого к трубке из кварцевого стекла с внутренним диаметром 6 мм и длиной 220 мм соосно встык припаивали стержень из кварцевого стекла диаметром 3 мм и длиной 130 мм, торцы которого были отполированы с двух сторон. Затем спаянную ампулу промывали последовательно смесью воды с ПАВ, механически удаляя при этом органические загрязнения; водопроводной водой, смывая ПАВ; кипящей азотной кислотой (ХЧ), избавляясь от неорганических загрязнений, и многократно бидистиллированной водой. После помывки ампулу откачивали до давления остаточных газов  $\sim 0,67$  Па и при динамической откачке прогревали и проводили полирующий отжиг кислородно-пропановой горелкой. Для предотвращения диффузии кислорода через стенки ампулы при синтезе и окисления препаратов внутреннюю поверхность ампулы графитизировали пиролизом ацетона.



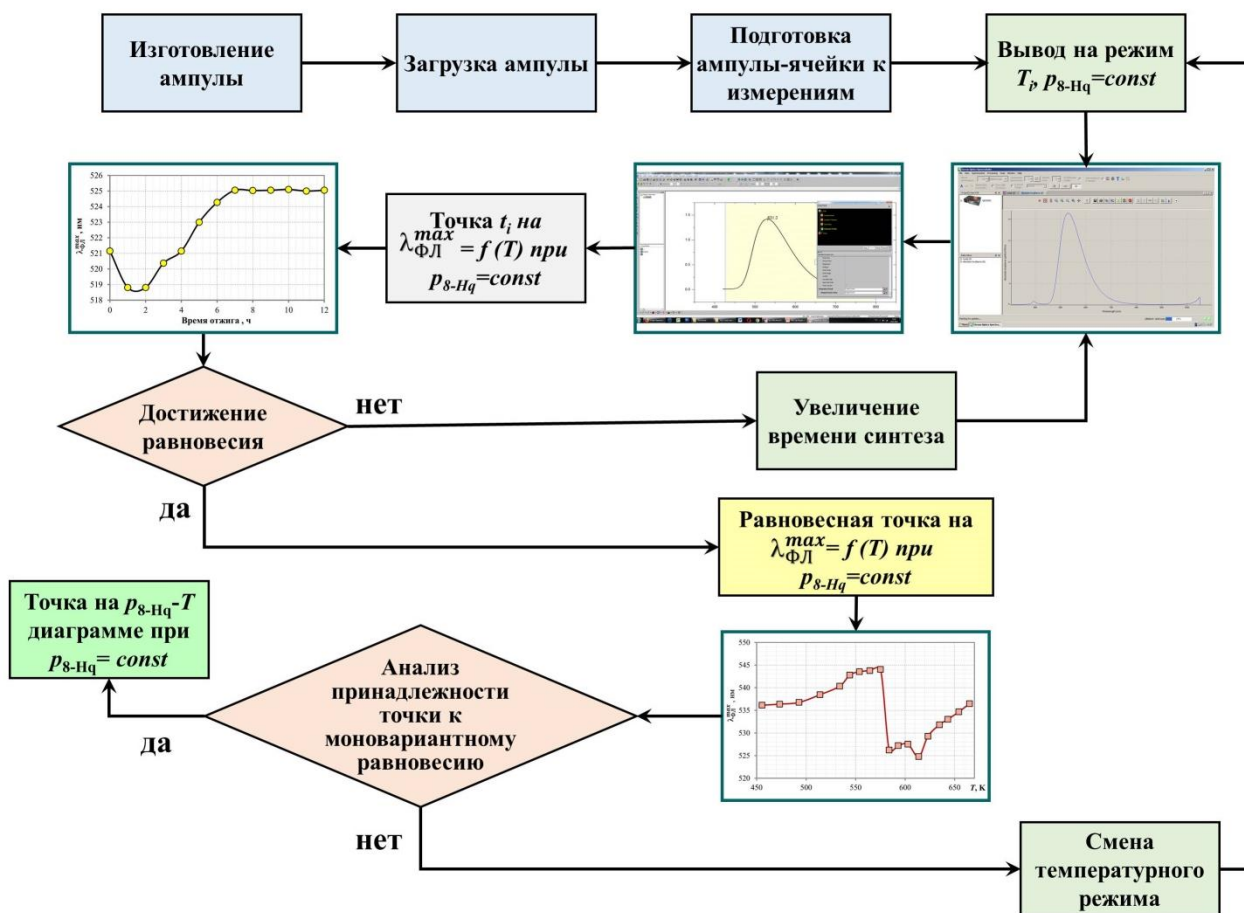


Рис. 3.5. Блок-схема методики определения точки моновариантного равновесия на  $p_i$ - $T$  диаграмме  $Mg_3$ .

Воспроизводимость результатов спектральных измерений на одной и той же ампуле с одним препаратом была не хуже 50тн. %.

На второй стадии происходила загрузка порошкообразных препаратов  $Mg_3$  (10 – 15 мг) и 8-Nq (50 – 100 мг) в ампулу, которая осуществлялась с помощью воронки из кварцевого стекла, носик которой достигал дна ампулы. Порошковый препарат заполнял носик воронки и касался дна. Воронку медленно приподнимали, так чтобы порошок не подбрасывало вверх. После загрузки препарата воронку аккуратно вынимали, не допуская касания носика стенок ампулы.

Затем внутрь ампулы помещали стержень из кварцевого стекла длиной 160 мм. Эта процедура позволила уменьшить свободный объем внутри ампулы, при этом стало возможно загружать меньшее количество 8-оксихинолина для образования насыщенного пара. После этого ампулу

вакуумировали до давления остаточных газов  $\sim 10^{-3}$  Па, герметично запаивали. Конечная длина опаянной ампулы-ячейки составила 180 мм.

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

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

После выхода на заданный режим, при котором контролировали как температуру  $Mq_3$ , так и температуру 8-оксихинолина, проводили спектральные измерения. Каждый спектр ФЛ обрабатывали в программе Origin Pro 8.0, и в результате обработки получали FWHM, интенсивность ФЛ, площадь пика ФЛ.

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

Таким образом, получали единичную точку на зависимости  $\lambda_{ФЛ}^{max} = f(T)$  при фиксированном  $p_{8-Нq}$ . (Рис. 3.6.). Повышая температуру на препарате  $Mq_3$ , переходили к получению новой равновесной точки.

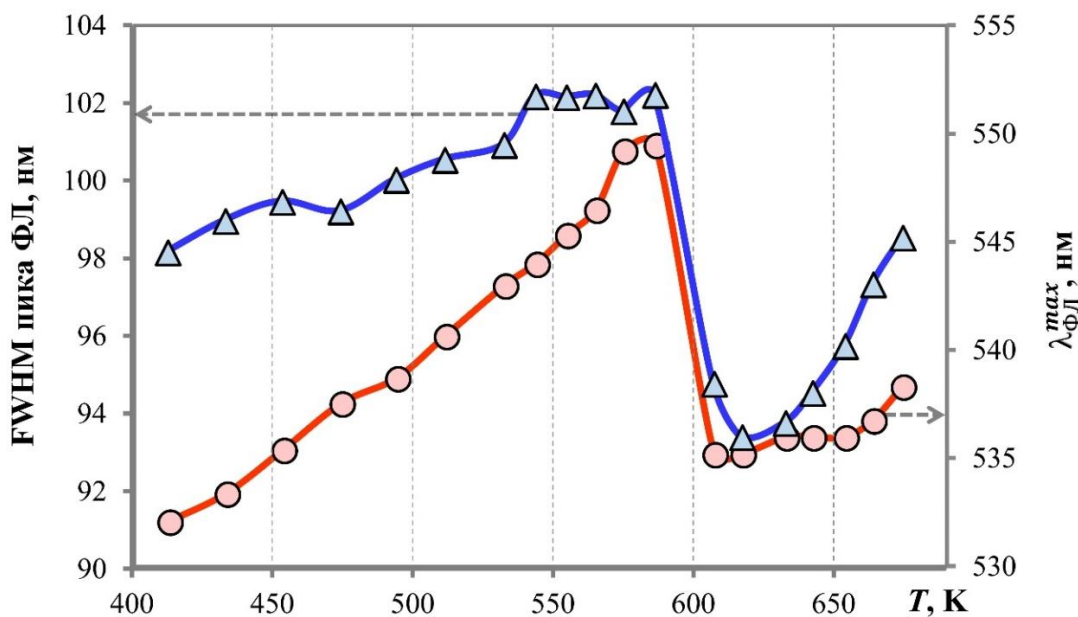


Рис. 3.6. Зависимость  $\lambda_{\text{FL}}^{\text{max}}$  и FWHM препаратов  $\text{GaQ}_3$ , от температуры отжига при фиксированном  $p_{8\text{-Hq}}$ .

### 3.6.2. Методика построения диаграмм $p_{8\text{-Hq}}-T$ на основе измерений спектрально-люминесцентных характеристик $\text{Mq}_3$

По разработанной методике определяли два типа моновариантных равновесий. Первый из них касался полиморфных превращений  $S_{i\text{-Mq}_3}S_{j\text{-Mq}_3}V$ , где  $S_{i\text{-Mq}_3}$  - твердая фаза  $i$ -полиморфной модификации  $\text{Mq}_3$ , а  $S_{j\text{-Mq}_3}$  - твердая фаза  $j$ -полиморфной модификации  $\text{Mq}_3$ . Равновесие  $S_{i\text{-Mq}_3}S_{j\text{-Mq}_3}V$  фиксировали по изменению максимума полосы ФЛ ( $\Delta\lambda_{\text{FL}}^{\text{max}}$ ) и полной ширины на уровне полувысоты спектрального пика ФЛ (FWHM) (Рис. 3.6.).

Второй тип моновариантного равновесия был связан с плавлением той или иной фазы полиморфной модификации –  $S_{i\text{-Mq}_3}LV$ . При этом мы фиксировали образование первой капли жидкости в условиях равновесия  $S_{i\text{-Mq}_3}LV$  как при повышении  $p_{8\text{-Hq}}$  и  $T=\text{const}$ , так и при повышении температуры при  $p_{8\text{-Hq}} = \text{const}$ . При проведении эксперимента по линейному повышению температуры с конечной скоростью начало анализируемого равновесия  $S_{i\text{-Mq}_3}LV$  соответствовало появлению первой капли и характеризовало температуру солидуса, а конец анализируемого равновесия  $S_{i\text{-Mq}_3}LV$  соответствовал исчезновению последнего кристалла  $\text{Mq}_3$  и определял температуру ликвидуса для квазибинарной системы химического соединения

$Mq_3$  и 8-Нq.

Резкие изменения в спектрах ФЛ (Рис. 3.7.) были связаны с изменением состояния системы за счет перехода от бивариантного к моновариантному равновесию. Появление первых капель жидкости в гетерофазной смеси определяли по резкому излому, наблюдаемого при максимальных температурах на кривых зависимости фотолюминесценции от температуры отжига  $T_{Mq_3}$ .

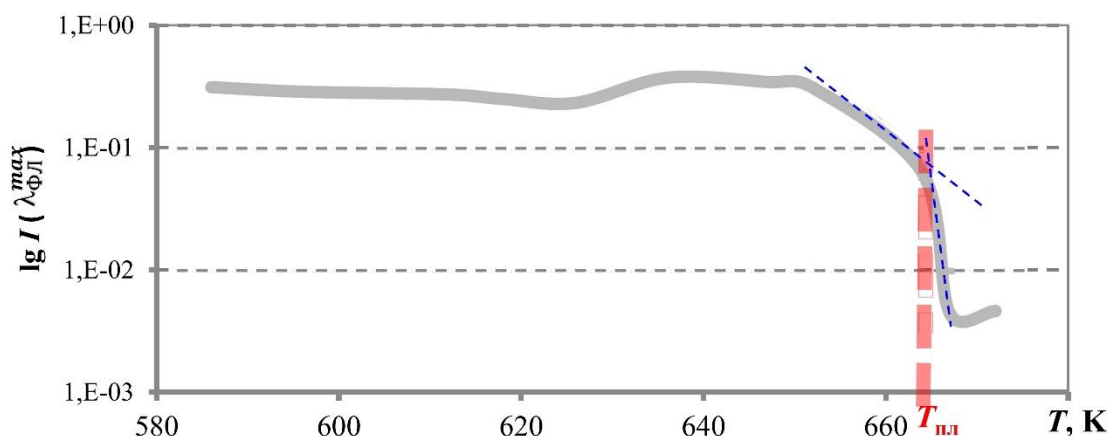


Рис. 3.7. Зависимость интенсивности на максимуме ФЛ от температуры отжига при  $p_{8\text{-Нq}}=1002$  Па.

Точность определения температуры  $S_{i-Mq_3}S_{j-Mq_3}V$  составила  $\pm 3$  К, точность определения температуры  $S_{i-Mq_3}LV$   $\pm 2$  К.

### 3.6.3. Оценка оптических потерь в ампуле-ячейке

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

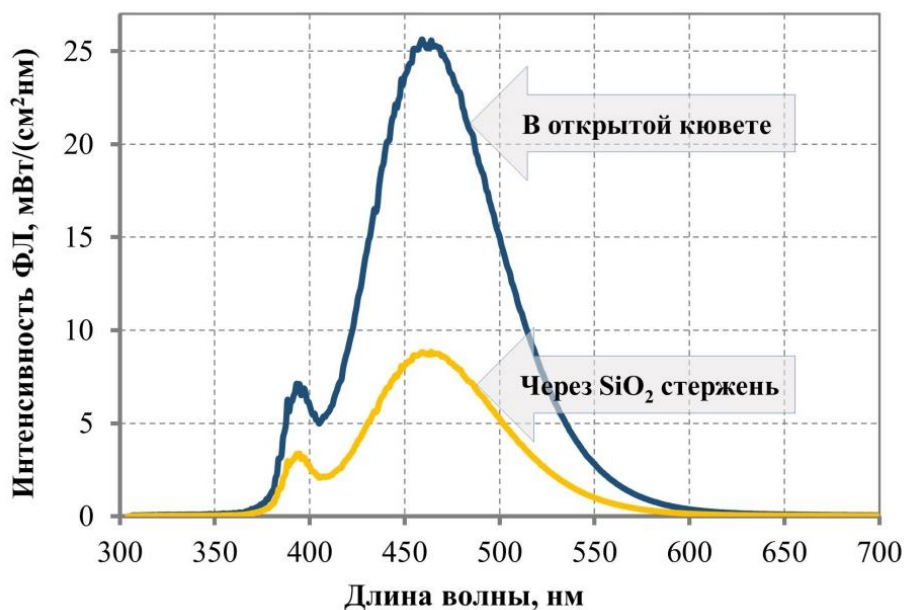


Рис. 3.8. Спектры ФЛ люминофора ZnS:Sn, измеренные через стержень-волновод из кварцевого стекла и в открытой кювете непосредственно с поверхности порошкового препарата при  $T_{ком}$ .

Сопоставление полученных результатов показало, что кварцевый стержень волновод ослабляет интенсивность ФЛ примерно в 4 раза (Рис. 3.8.). При этом такие характеристики как максимум длины волны ( $\lambda_{ФЛ}^{max}$ ) и полная ширина на уровне полувысоты спектрального пика (FWHM) оставались неизменными в пределах инструментальной погрешности (Таблица 3.4.).

Таблица 3.4. Фотолюминесцентные характеристики ячейки с порошковым люминофором ZnS:Sn.

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

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высокоочищенный  $\text{Inq}_3$  (ICP-MS NexION 300D (Perkin Elmer, USA)) был получен в результате мокрого синтеза по методике, описанной в разделе 3.2, и последующей вакуумной сублимации по методике, описанной в разделе 3.6.

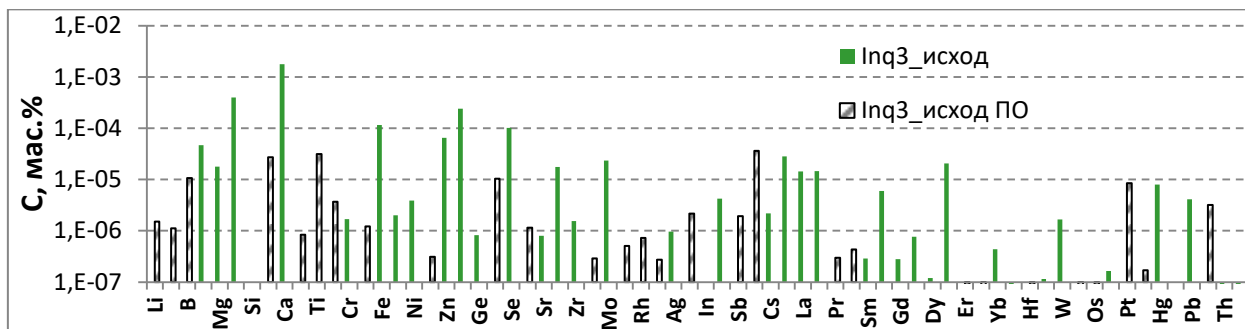


Рис. 4.1. Распределение примесей в препарате  $\text{Inq}_3$  после «мокрого» синтеза.

Анализ препарата  $\text{Inq}_3$  непосредственно после проведения «мокрого» синтеза (Рис. 4.1) показал, что суммарная чистота препарат составила 99,99707 мас.% без учета пределов обнаружения и 99,99693 мас.% с учетом пределов обнаружения по 65 элементам. Основными примесями являлись Al, Ca, Ga. Кроме того в препарате было достаточное количество примесей средней и большой молекулярной массой.

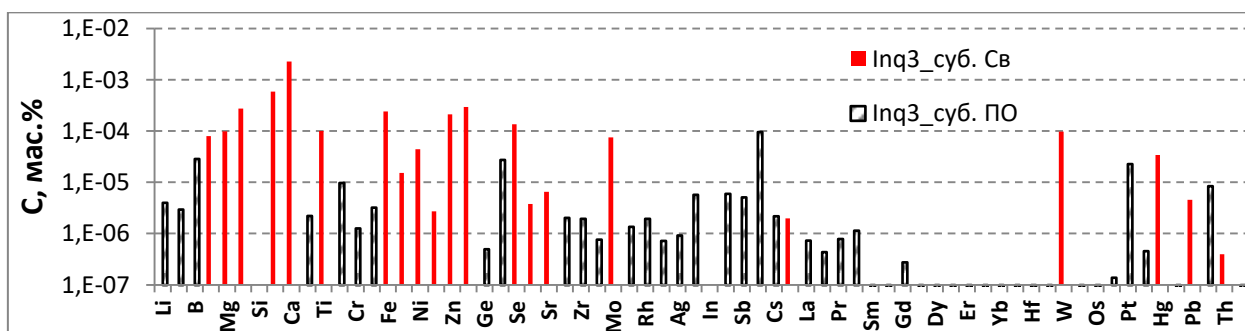


Рис. 4.2. Распределение примесей в препарате  $\text{Inq}_3$  после сублимационной очистки.

Сублимационная очистка позволила снизить концентрации примесей с большой молекулярной массой (Рис. 4.2), но привела к увеличению концентраций легких («бытовых») и средних по молекулярной массе примесей. В итоге примесная чистота сублимированного препарата оказалась 99,99542 мас.% (без учета ПО) и 99,99518 мас.% (с учетом ПО).

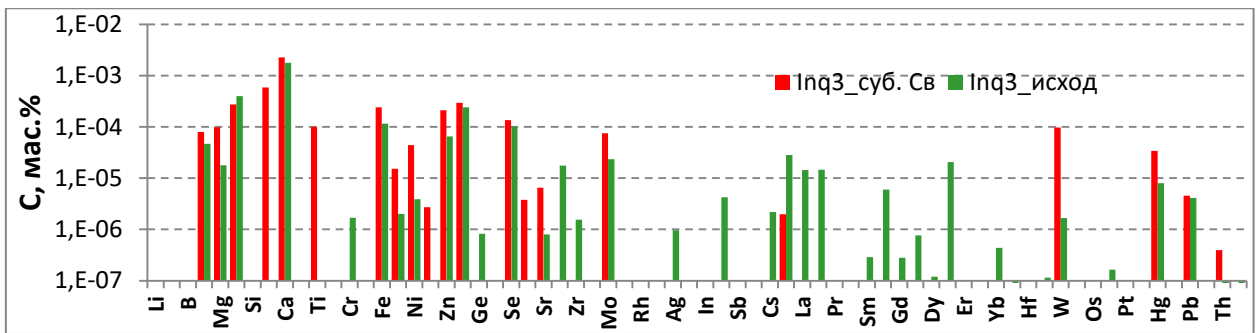


Рис. 4.3. Сравнительный анализ примесной чистоты препарата  $\text{Inq}_3$  до и после сублимационной очистки.

При этом в результате сублимационной очистки происходило удаление фазы 8-оксихинолина, которая присутствовала в препаратах после «мокрого» синтеза в количестве до 1 об.% по оценке люминесцентного микроскопического анализа [76].

Таким образом, чистота полученного препарата по любой оценке (Рис. 4.3) была выше, чем чистота коммерческих препаратов  $\text{Inq}_3$ , которые доступны на рынке.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) высокочистого  $\text{Inq}_3$  измеряли при сканировании температуры  $\text{Inq}_3$  и давления пара 8-Нq в интервале  $10^{-3} - 10^5$  Па. О достижении равновесного состояния в условиях бивариантного равновесия  $S_{i-\text{Inq}_3}V$  судили по неизменности спектральных характеристик ФЛ: положений  $\lambda_{\text{max}}^{\text{ФЛ}}$  (Рис. 4.4.) и FWHM при выдержке в течение от 1 до 50 часов.

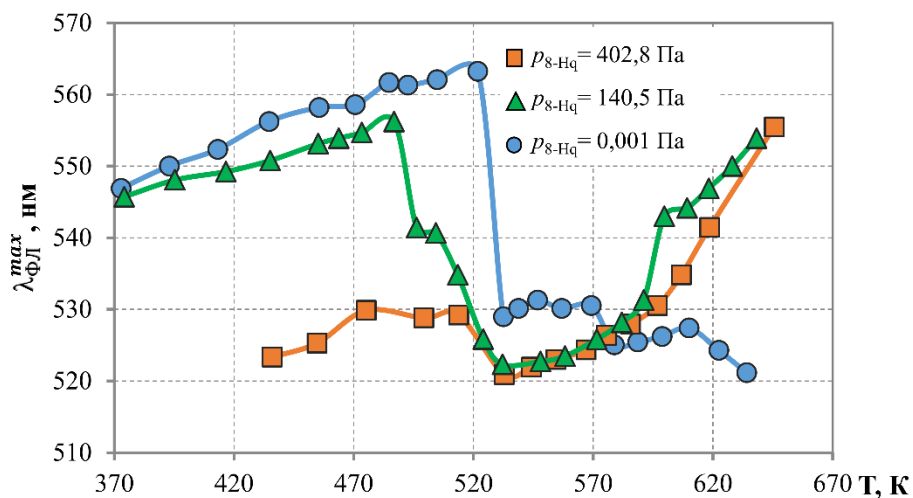


Рис. 4.4. Зависимость  $\lambda_{\text{max}}^{\text{ФЛ}}$  препаратов  $\text{Inq}_3$  от температуры отжига при различных парциальных давлениях 8-Нq.

Скачкообразные изменения в зависимостях, измеренных при различных фиксированных  $p_{8\text{-Hg}}$ , свидетельствовали о прохождении через точку моновариантного равновесия  $S_{i\text{-Inq}_3}S_{j\text{-Inq}_3}V$ . Полученные координаты точек ( $T$ ,  $p_{8\text{-Hg}}$ ) для моновариантных равновесий позволили определить границы областей гомогенности различных полиморфных модификаций на  $p_{8\text{-Hg}}-T$  диаграмме три-(8-оксихинолята) индия (Рис. 4.5.).

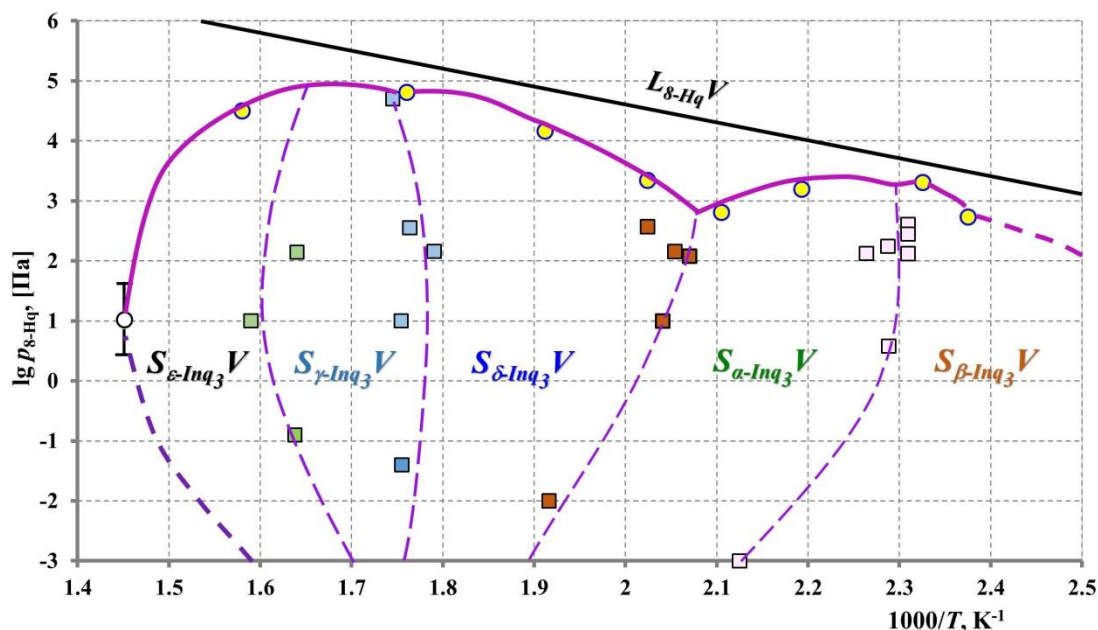


Рис. 4.5.  $P_{8\text{-Hg}}-T$  диаграмма три-(8-оксихинолята) индия: ● – трехфазное равновесие  $S_{i\text{-Inq}_3}LV$ ; ■ – трехфазное равновесие вида  $S_{i\text{-Inq}_3}S_{j\text{-Inq}_3}V$ ; ○ – максимальная температура плавления [75].

Видно, что при повышении  $p_{8\text{-Hg}}$  область существования  $\alpha\text{-Inq}_3$  смещается в область низких температур, область  $\delta\text{-Inq}_3$  существования расширяется.

Сопоставление  $p_{8\text{-Hg}}-T$  диаграмм три-(8оксихинолятов) галлия и индия (Рис. 4.6.) показало, что для высокотемпературных полиморфных модификаций ( $\sigma$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) область существования увеличивается по давлению для  $\text{Inq}_3$ . При этом области существования всех полиморфов для  $\text{Gaq}_3$  смещены в область более высоких температур.

На практике это означает, что формирование слоев OLED структуры на основе  $\text{Gaq}_3$  и  $\text{Inq}_3$  при температуре порядка 520 К с большой долей вероятности будет приводит к формированию  $\alpha\text{-Gaq}_3$  и  $\delta\text{-Inq}_3$ ,



соответственно.

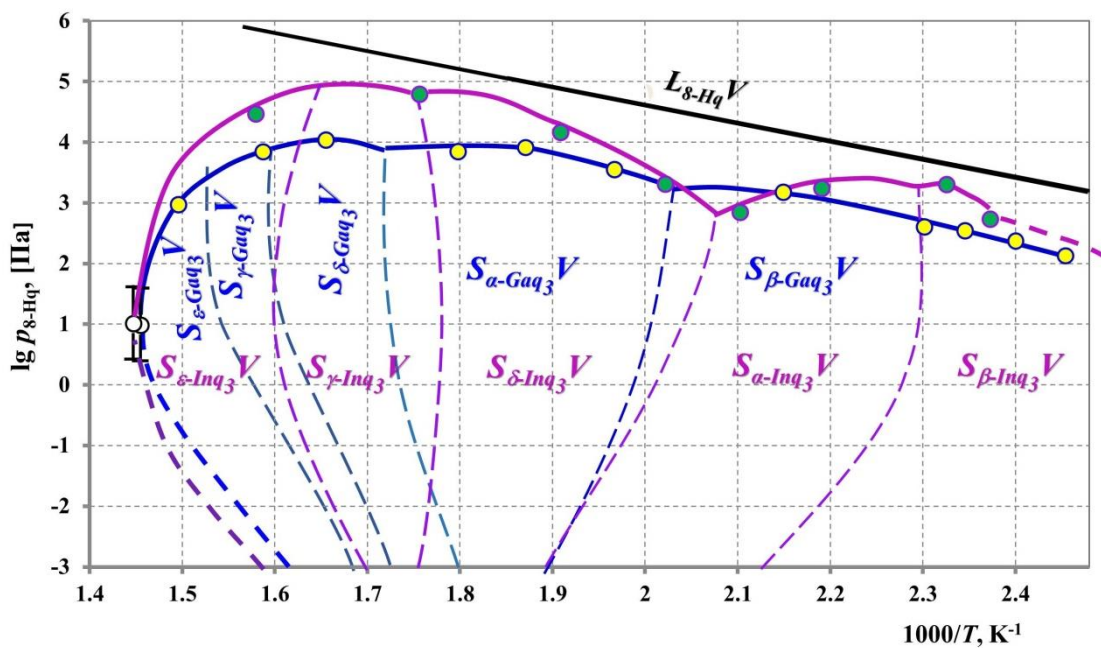


Рис. 4.6.  $P_{8-Hq}-T$  диаграмма три-(8-оксинолята) индия (наши данные) и галлия [77].

## 5. ИТОГИ РАБОТЫ

- Синтезированы препараты  $\text{Inq}_3$  и проведена их очистка методом вакуумной сублимации до получения препарата с примесной и фазовой чистотой не менее 99,995 мас. %.
- Разработана методика анализа спектрально-люминесцентных характеристик порошковых препаратов органических комплексов металлов третьей группы Периодической системы с 8-оксихинолином в широком интервале температур при контролируемой паровой атмосфере 8-оксихинолина.
- Экспериментально построена фазовая диаграмма «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для высокочистого три-(8-оксихинолята) индия.
- Проведен сравнительный анализ диаграмм «парциальное давление пара 8-оксихинолина – температура» для три-(8-оксихинолятов) галлия и индия.

## 6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Zhang X.W. et al. Improving electron injection and microcavity effect for constructing highly efficient inverted top-emitting organic light-emitting diode //Optics & Laser Technology. 2013. Т. 45. С. 181-184.
2. Lee J. et al. Ionic self-assembled monolayer for low contact resistance in inkjet-printed coplanar structure organic thin-film transistors //Organic Electronics. 2014. Т. 15. №. 9. С. 2021-2026.
3. Albrecht S. et al. Efficient hybrid inorganic/organic tandem solar cells with tailored recombination contacts //Solar Energy Materials and Solar Cells. 2014. Т. 127. С. 157-162.
4. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
5. Tang C.W., VanSlyke S.A. Organic electroluminescent diodes //Applied physics letters. 1987. Т. 51. №. 12. С. 913-915.
6. Vivo P. et al. Influence of Alq3/Au cathode on stability and efficiency of a layered organic solar cell in air //Solar energy materials and solar cells. 2008. Т. 92. №. 11. С. 1416-1420.
7. Бочкарев М.Н., Витухновский А.Г., Каткова М.А. Органические светоизлучающие диоды (OLED) //Н. Новгород.: Деком. 2011.
8. Hing L.S., Chen C.H. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices // Mater. Sci. Eng. 2002. V. 39. No. 5-6. P. 143-222.
9. Avetisov R.I. et al. Polymorphism of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum, gallium, and indium //Doklady Chemistry. Springer US, 2014. Т. 454. №. 1. С. 6-8.
10. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
11. West A. R. Solid State Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 2013. 584 p.
12. Avetissov I.C. et al. Non-stoichiometry of tris (8-hydroxyquinoline) aluminium: is it possible? //CrystEngComm. 2016. Т. 18. №. 12. С. 2182-2188.

13. Зиновьев А.Ю., Чередниченко А.Г., Аветисов И.Х. Технология органических электролюминесцентных устройств //Теоретические основы и материалы. М.: изд. РХТУ им. ДИ Менделеева. 2010. 62с
14. Бочкарев М.Н., Витухновский А.Г., Каткова М.А. Органические светоизлучающие диоды (OLED). Н.Новгород.: Деком, 2011. 359 с
15. Девярых А.Г., Еллиева Ю.Е. Введение в теорию глубокой очистки веществ. – М.: Наука.1981.
16. Helfrich W., Schneider W. G. Recombination radiation in anthracene crystals // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 14. P. 229-231.
17. Vincett P.S., Barlow W.A., Hann R.A., Roberts G.G. Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films // Thin Solid Films. 1982. V. 94. P. 171-183.
18. Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М.: Высшая школа, 1998. 352 с.
19. Hernández I., Gillin W.P. Influence of high hydrostatic pressure on Alq<sub>3</sub>, Gaq<sub>3</sub>, and Inq<sub>3</sub> (q= 8-hydroxyquinoline) //The Journal of Physical Chemistry B. 2009. Т. 113. №. 43. С. 14079-14086.
20. Берлин А.А. Техника лабораторных работ в органической химии. Л.: Химия, 1963. 372 с.
21. Годовская К.И., Рябина Л.В., Новик Г.Ю., Гернер М.М. Технический анализ. М.: Высшая школа, 1972. 48 с.
22. URL: <https://www.buchi.com/ru-ru/products/melting-point/> (дата обращения: 4.05.2018).
23. Чурбанов М.Ф. Актуальные задачи химии высокочистых веществ. Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 9. С. 1029-1034.
24. Зломанов В.П., Фазовые равновесия. Химия дефектов в кристалле. М.: МГУ, 2011. 114 с.
25. Novoselova A.V., Zlomanov V.P., Karbanov S.G., Matveyev O.V., Gas'kov A.M. Physico-chemical study of the germanium, tin, lead chalcogenides // Progress in Solid State Chemistry. 1972. V. 7. P. 85-115.

26. Гуськов В.Н., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Тензиметрическое исследование фазовых равновесий в системе цинк-мышьяк. Экспериментальные результаты // М.: Деп. ВИНТИ: № 56-85, 1984. 76 с.
27. Fang R., Brebrick R.F. CdTe I: solidus curve and composition-temperature-tellurium partial pressure data for Te-rich CdTe(s) from optical.
28. Вишняков А.В., Гребенник А.В., Межуев О.М., Миронов И.А., Петровский Г.Т. Оптический метод определения отклонений от стехиометрии в оптических материалах на основе соединений  $A^2B^6$  // Оптический журнал. 1994. № 4. С. 111-124. en-sity measurements // J. Phys. Chem Solids. 1996. V. 57. No. 4. P. 44-450.
29. Brebrick R.F. Partial Pressures of Zn and  $Te_2$  over ZnTe up to 917 C // Journal of The Electrochemical Society. 1969. V. 116. No. 9. P. 1274-1279.
30. Bis R.F. Temperature-pressure projection of lead telluride phase diagram // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1963. V. 24. No. 4. P. 579-581.
31. Jewett F. B. LXI. A new method of determining the vapour-density of metallic vapours, and an experimental application to the cases of sodium and mercury // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 1902. V. 4. No. 23. P. 546-554.
32. Можевитина Е.Н. Нестехиометрические фазы на основе теллурида кадмия и цинка: дис. канд. хим. наук. М., 2013. С. 158.
33. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия. 1970. 208 с.
34. Суров О.В. Эффузионная установка для определения давления насыщенного пара в широком диапазоне значений // Иваново: Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. №. 8. С. 56-58.
35. Новоселов Б.М., Дубинин Э.Л., Тимофеев А.И. Измерение давления пара чистых металлов при высоких температурах эффузионно-торзионным методом // Известия высших учебных заведений. 1978. Т. 21. №. 4-6.
36. Krishnakumar, V.; Ramasamy, R. Spectrochim. Acta, Part A 2005, 61, 673.

37. Cölle M., Brütting W. Thermal, structural and photophysical properties of the organic semiconductor Alq<sub>3</sub> //Physica status solidi (a). 2004. Т. 201. №. 6. С. 1095-1115.
38. Виноградов А.В., Елинсон С.В. Оксихинолин, М.: Наука, 1979. 328 с
39. Aravinth K., Anandha Babu G. and Ramasamy P., «Growth of 8-HydroxyQuinoline Organic Crystal by Czochralski Method and Its Characterizations», 2011.
40. Manske, R.H.F.; Ledingham, A. E.; Ashford, W.R. Can. J.Res. 1949, 27F, 359
41. Химическая энциклопедия / под ред. Кнущена И. Л. М: Изд-во «Большая Российская энциклопедия», 1992. 1268 с.
42. Sullivan M.V., Hunt H. Heats of Combustion. IV. The Heats of Combustion of Five Aromatic Amines //The Journal of Physical Chemistry. 1949. Т. 53. №. 4. С. 497-500.
43. Sakiyama M., Nakano T., Seki S. Enthalpies of Combustion of Organic Compounds. I. 8-Quinolinol //Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1975.Т. 48. №. 6. С. 1705-1708.
44. Shao-Xu, etal."Thermodynamic Study of 8-Hydroxyquinoline by Adiabatic Calorimetry and Thermal Analysis."ChineseJournalofChemistry 26.11 (2008): 2016-2020
45. Ribeiro Da Silva, M.A.V. Monte, M.J.S. Matos, M.A.R. // J. Chem. Thermodyn. 1989, V. 21, P. 159
46. Burrows P. E., Sapochak L.S., McCarty D. M., Forrest S. R., Thompson M. E. Met-al ion dependent luminescence effects in metal tris-quinolate organic heterojunction light emitting devices // Applied physics letters. 1994. V. 64. No. 20. P. 2718-2720.
47. Wang L., Jian X., Zhang Z., Xu S. Organic thin film electroluminescent devices using Gaq<sub>3</sub> as emitting layers // Displays. 2000. V. 21. No. 2. P. 47-49.
48. Shukla V. K., Kumar S. Optical studies on environmental and light induced effects on 8-hydroxyquinoline derivative metal complex small molecular thin films: Proc. of The 9th Asian Symposium on Information Display. New Delhi:

- Proc. of ASID. 2006. P. 248-251.
49. Wang Y., Zhang W., Li.Y., Ye L., Yang G. X-ray crystal structure of gallium tris-(8-hydroxyquinoline): intermolecular  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions in the solid state // Chemistry of materials. 1999. V. 11. No. 3. P. 530-532.
  50. Cölle M., Dinnebier R. E., Brütting W. The structure of the blue luminescent  $\delta$ -129 phase of tris(8-hydroxyquinoline)aluminium(III)(Alq<sub>3</sub>) // Chem. Commun. 2002. V. 23. P. 2908-2909.
  51. Hing L.S., Chen C.H. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices // Mater. Sci. Eng. 2002. V. 39. No. 5-6. P. 143-222.
  52. Higginson, K. A., Thomsen D. L., Yang B., Papadimitrakopoulos F. Chemical degradation and physical aging of aluminum(III) 8-hydroxyquinoline: implications for Organic Light-Emitting Diodes and materials design // Organic Light-Emitting Devices, Springer, New York, USA, 2003. P. 96-98.
  53. Higginson K. A, Zhang X.M., Papadimitrakopoulos F. Thermal and morphological effects on the hydrolytic stability of aluminum tris (8-hydroxyquinoline) (Alq<sub>3</sub>) // Chemistry of Materials. 1998. V. 10. No. 4. P. 1017-1020.
  54. Brinkmann M., Gadret G., Muccini M., Taliani C., Masciocchi N., Sironi A. Correlation between molecular packing and optical properties in different crystalline polymorphs and amorphous thin films of mer-tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III) // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. No. 21. P. 5147-5157.
  55. Rajeswaran M., Blanton T.N., Klubek K.P. Refinement of the crystal structure of the  $\delta$ -modification of tris(8-hydroxy-quinoline)aluminum(III),  $\delta$ -Al(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO)<sub>3</sub>, the blue luminescent Alq<sub>3</sub> // Zeitschrift für Kristallographie –New Crystal Structures. 2003. V. 218. P. 439-440.
  56. Rajeswaran M., Blanton T. N. Single-crystal structure determination of a new polymorph ( $\epsilon$ -Alq<sub>3</sub>) of the electroluminescence OLED (Organic Light-Emitting Diode) material, tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(Alq<sub>3</sub>) // J. Chem. Crystallogr. 2005. V. 35. No. 1. P. 71-76.

57. Hongze G., Zhang H., Zhang H., Gen Y., Su Z. M. Theoretical study of isomer-ism/phase dependent charge transport properties in tris(8-hydroxyquinolinato) aluminum(III) // *J. Physical Chemistry A*. 2006. V. 115. No. 33. P. 9259-9264.
58. Rajeswaran M., Blanton T. N., Tang C. W., Lenhart W. C., Switalski S. C., Gie-sen D. J., Antalek B. J., Pawlik T. D., Kondakov D. Y., Zumbulyadis N., Young R. H. Structural, thermal, and spectral characterization of the different crystalline forms of  $Alq_3$ , tris(quinolin-8-olato)aluminum(III), an electroluminescent material in OLED technology // *Polyhedron*. 2009. V. 28. No. 4. P. 835-843.
59. Muccini M., Loi M. A., Kenevey K., Zamboni R., Masciocchi N., and Sironi A. Blue luminescence of facial tris(quinolin-8-olato)aluminum(III) in solution, crystals, and thin films. // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. № 11. P. 861-864.
60. HernándezI., Gillin W. P., Somerton M. Spectroscopic study of  $Mq_3$  ( $M= Al, Ga, In, q= 8\text{-hydroxyquinolinato}$ ) at high pressure // *Journal of Luminescence*. 2009. T. 129. №. 12. C. 1835-1839.
61. Yao G. U., Zhi-Bing W., Yi-Ping C., Jia-Yu Z., Yong-Hong Y. Tris (8-Hydroxyquinoline) aluminium nanostructure film and its fluorescence properties // *Chin. Phys. Lett.* 2008. Vol. 25. No. 12. P.4428-4430.
62. Cölle M., Gmeiner J., Milius W., Hillebrecht H., Brütting W. Preparation and characterization of blue-luminescent tris (8-hydroxyquinoline)-aluminum ( $Alq_3$ ) // *Advanced Functional Materials*. 2003. V. 13. No. 2. P. 108-112.
63. Brinkmann M., Fite B., Pratontep S., Chaumont C. Structure and spectroscopic properties of the crystalline structures containing meridional and facial isomers of tris(8-hydroxyquinoline) gallium(III) // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 4627-4633.
64. Braun M., Gmeiner J., Tzolov M., Coelle M., Meyer F. D., Milius W., Hillebrecht H., Wendland O., von Schutz J. U., Brütting W. A new crystalline phase of the electroluminescent material tris (8-hydroxyquinoline) aluminum exhibiting blueshifted fluorescence // *The Journal of Chemical Physics*. 2001.



- V. 114. No. 21. P. 9625-9632.
65. Fukushima T., Kaji H. Green- and blue-emitting tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq<sub>3</sub>) crystalline polymorphs: Preparation and application to organic light-emitting diodes // *Organic Electronics*. 2012. V. 13. P. 2985-2990.
66. Xu B., Wang H., Hao Y., Gao Z., Zhou H. Preparation and performance of a new type of blue light-emitting material  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> // *Journal of Luminescence*. 2007. V. 122–123. P. 663–666.
67. Kaji H., Kusaka Y., Onoyama G., Horii F. Relationships between light-emitting properties and different isomers in polymorphs of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq<sub>3</sub>) analyzed by solid-state <sup>27</sup>Al NMR and density functional theory (DFT) calculations // *Japan. J. Applied Physics*. 2005. V. 44.No. 6A. P. 3706–3711.
68. Kaji H., Kusaka Y., Onoyama G., Horii F. CP/MAS <sup>13</sup>C NMR characterization of the isomeric states and intermolecular packing in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq<sub>3</sub>) // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. No. 13. P. 4292-4297.
69. Tsuboi T., Torii Y. Selective synthesis of facial and meridional isomers of Alq<sub>3</sub> // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2010. V. 529. P. 42-52.
70. Brinkmann M., Fite B., Pratontep S., Chaumont C. Structure and spectroscopic properties of the crystalline structures containing meridional and facial isomers of tris(8-hydroxyquinoline) gallium(III) // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 4627-4633.
71. Xua B. Preparation and performance of a new type of blue light-emitting material  $\delta$ -Alq<sub>3</sub>/Bingshe Xua, Hua Wang, Yuying Hao, Zhixiang Gao, Hefeng Zhou // *J. Luminescence*. 2007. T. 122. C. 123.
72. Rajeswaran M., Jarikov V. V. Tris (quinolin-8-olato) indium (III) // *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. 2003. T. 59. №. 6. C. m306-m307.
73. El-Nahass M. M., Farid A. M., Atta A. A. Structural and optical properties of

- Tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (III) ( $\text{Alq}_3$ ) thermal evaporated thin films //Journal of Alloys and Compounds. 2010. T. 507. №. 1. С. 112-119.
74. Burrows, P. E.; Sapochak, L. S.; McCarty, D. M.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. et al. Metal ion dependent luminescence effects in metal tris-quinolate organic heterofunction light emitting devices. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. № 20. P. 2718-2720.
75. El-Menyawy E. M. Optical properties of amorphous and crystalline tris (8-hydroxyquinoline) indium films //Journal of Alloys and Compounds. 2016. T. 683. С. 393-398.
76. Патент Р.Ф. 2544047//Способ определения микровключений примесей в порошковых органических люминофорах/И.Х.Аветисов, А.В. Хомяков, Р.И. Аветисов, А.Г. Чередниченко - 2013144647
77. Avetissov I. С. et al. To the homogeneity range of tris-(8-hydroxyquinoline)gallium //CrystEngComm. 2018. V. 20. №. 7. P. 930-936.