

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт – Физико-технический
Направление подготовки – 03.04.02 «Физика»
Кафедра – Общей физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Электролюминесценция и фоточувствительность комплексов цинка с сульфаниламинозамещенными лигандами

УДК 53.05

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ41	Николаева А.Н.		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Копылова Т.Н.	д.ф.-м.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Верховская М.В.	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Ю.М.	д.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Общей физики	Лидер А.М.	к.ф.-м.н.		

Томск – 2016 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ

Код результата	Результат обучения (Выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Общекультурные (универсальные) компетенции</i>		
P1	Понимает необходимость самостоятельного обучения и повышения квалификации в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-7), критерий 5 АИОР
P2	Проявляет способность эффективно работать самостоятельно в качестве члена команды по междисциплинарной тематике, быть лидером в команде, консультировать по вопросам проектирования научных исследований, а также быть готовым к педагогической деятельности.	Требования ФГОС (ОК-6, ПК-11), критерий 5 АИОР
P3	Умеет находить зарубежных и отечественных партнеров, владеет иностранным языком, позволяющим работать с зарубежными партнерами с учетом культурных, языковых и социально-экономических условий.	Требования ФГОС (ОК-2, ОК-4), критерий 5 АИОР
P4	Проявляет понимание используемых методов, области их применения, вопросов безопасности и здравоохранения, юридических аспектов, ответственности за профессиональную деятельность и ее влияния на окружающую среду.	Требования ФГОС (ОК-3), критерий 5 АИОР
P5	Следует кодексу профессиональной этики, ответственности и нормам научно-исследовательской деятельности.	Требования ФГОС (ОК-5), критерий 5 АИОР
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P6	Проявляет глубокие естественнонаучные, математические профессиональные знания в проведении научных исследований в перспективных областях профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-1, ПК-1), критерий 5 АИОР
P7	Принимает участие в фундаментальных исследованиях и проектах в области физики низких температур, конденсированного состояния и материаловедения, а также в модернизации современных и создании новых методов изучения механических, электрических, магнитных и тепловых свойств твердых, жидких и газообразных веществ.	Требования ФГОС (ПК-2), критерий 5 АИОР
P8	Способен обрабатывать, анализировать и обобщать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в профессиональной деятельности, осуществлять презентацию научной деятельности.	Требования ФГОС (ПК-4), критерий 5 АИОР
P9	Способен применять полученные знания для решения нечетко определенных задач, в нестандартных ситуациях, использует творческий подход для разработки новых оригинальных идей и	Требования ФГОС (ПК-3), критерий 5 АИОР

	методов исследования в области физики конденсированного состояния, низких температур и сжижения природного газа.	
P10	Способен планировать проведение аналитических имитационных исследований по профессиональной деятельности с применением современных достижений науки и техники, передового отечественного и зарубежного опыта в области научных исследований, умеет критически оценивать полученные теоретические и экспериментальные данные и делает выводы, знает правовые основы в области интеллектуальной собственности.	Требования ФГОС (ОК-4, ПК-6, ПК-7, ПК-8, ПК-9), критерий 5 АИОР
P11	Умеет интегрировать знания в различных и смежных областях научных исследований и решает задачи, требующие абстрактного и креативного мышления и оригинальности в разработке концептуальных аспектов проектов научных исследований.	Требования ФГОС (ОК-5, ПК-10), критерий 5 АИОР

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт – Физико-технический
Специальность – 03.04.02 «Физика»
Кафедра – Общей физики

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой
_____ Лидер А.М.
(Подпись) _____ (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ41	Николаевой Александре Николаевне

Тема работы:

Электролюминесценция и фоточувствительность комплексов цинка с сульфаниламинозамещенными лигандами

Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:

21.06.2016

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе

(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).

Объектом исследования являлись электролюминесцентные структуры на основе комплексов цинка с сульфаниламинозамещенными лигандами.

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Обзор литературы по основным фундаментальным механизмам электролюминесценции в OLED-устройствах, принципу работы фотовольтаических элементов, механизму образования эксиплексов и их влияние на фоточувствительность и электролюминесценцию</p> <p>Исследование спектров электролюминесценции и фотовольтаических свойств изготовленных структур для выяснения влияния образования эксиплексов.</p> <p>Выявление роли молекул дырочно-транспортных слоёв и комплексов цинка на процесс электролюминесценции и фоточувствительность.</p> <p>Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»</p> <p>Раздел «Социальная ответственность»</p>
--	---

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы
(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Верховская Марина Витальевна
Социальная ответственность	Федорчук Юрий Митрофанович
Раздел «Экспериментальная часть», выполненная на иностранном языке	Демьяненко Наталия Владимировна

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:

Экспериментальная часть

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	01.09.2015
--	------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор, зав. каф. органической электроники СФТИ ТГУ	Копылова Татьяна Николаевна	д.ф.-м.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ41	Николаева Александра Николаевна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ41	Николаева Александра Николаевна

Институт	ФТИ	Кафедра	Общей физики
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	Физика конденсированного состояния вещества

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

<p>1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i></p>	<p>Стоимость ресурсов научного исследования включает в себя:</p> <ul style="list-style-type: none"> - материальные затраты (исследуемые материалы, материалы для обеспечения нормального технологического процесса, дополнительные материалы); - затраты на специальное оборудование для научных работ; - затраты на заработную плату участникам рабочей группы (основная и дополнительная заработная плата). - отчисления во внебюджетные фонды - накладные расходы
--	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. <i>Планирование процесса управления НИИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> - Выявление возможностей и угроз реализации проекта - Планирование этапов, работ и исполнителей в рамках научного исследования; - Определение трудоемкости выполнения работ; - Разработка графика проведения научного исследования; - Расчет бюджета научно-технического исследования (материальные затраты, заработная плата, дополнительная заработная плата, отчисления во внебюджетные фонды и т.д.).
---	---

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Матрица SWOT
2. График проведения и бюджет НИИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Верховская М.В.	к.э.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ41	Николаева А.Н.		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ41	Николаева Александра Николаевна

Институт	ФТИ	Кафедра	Общей физики
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	Физика конденсированного состояния вещества

Тема дипломной работы: Электролюминесценция и фоточувствительность комплексов цинка с сульфаниламинозамещенными лигандами.

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Целью данной работы является изучение электролюминесцентных свойств и фоточувствительности диодных структур на основе комплексов цинка $Zn(PSA-BTZ)_2$ и $Zn(POPS-BTZ)_2$.
2. Описание рабочего места на предмет возникновения:
 - 1) вредных проявлений факторов производственной среды (микроклимат, производственный шум, освещенность, электромагнитное излучение от ПЭВМ);
 - 2) опасных проявлений факторов производственной среды (электрической, пожарной и взрывной природы);
 - 3) чрезвычайных ситуаций (морозы, лесные пожары, диверсия).

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:
 - 1) физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой;
 - 2) действие фактора на организм человека;
 - 3) приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ);
 - 4) предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства)
2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой произведённой среды в следующей последовательности:
 - 1) электробезопасность (классификация помещения по электробезопасности, допустимые безопасные для человека значения напряжения, тока и заземления, перечисляются СКЗ и СИЗ);
 - 2) пожаробезопасность (класс пожаробезопасности помещения, причины, профилактические мероприятия, средства пожаротушения).
3. Охрана окружающей среды: организация безотходного производства (приводится перечень отходов при эксплуатации установки, перечисляются методы переработки, хранения и утилизации образовавшихся на вашем производстве промышленных отходов).
4. Защита в чрезвычайных ситуациях:
 - 1) перечень возможных ЧС на объекте (морозы, лесные пожары, диверсия);
 - 2) разработка превентивных мер по предупреждению ЧС;
 - 3) разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС;
 - 4) разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.
5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства (приводится перечень ГОСТов, СНиПов и др. законодательных

документов, использованных в своей работе).

Перечень графического материала:

- 1) *Схема размещения светильников в помещении*
- 2) *План эвакуации рабочих помещений*

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Юрий Митрофанович	д.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ41	Николаева Александра Николаевна		

Министерство образования и науки Российской Федерации
 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт – Физико-технический
 Специальность – 03.04.02 «Физика»
 Уровень образования – Магистратура
 Кафедра – Общей физики
 Период выполнения _____ (осенний / весенний семестр 2015/2016 учебного года)

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
 выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	21.06.2016
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
15.04.2016	Обзор литературы	30
20.05.2016	Экспериментальная часть	30
01.06.2016	Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	15
08.06.2016	Раздел «Социальная ответственность»	15
10.06.2016	Приложение на иностранном языке	10

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор, зав. каф. органической электроники СФТИ ТГУ	Копылова Т.Н.	д.ф.-м.н.		

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Общей физики	Лидер А.М.	К.ф.-м.н.		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 112 с., 26 рис., 17 табл., 54 источника, 2 прил.

Ключевые слова: электролюминесценция, органические светоизлучающие диоды, фоточувствительность, эксиплексы, цинковые комплексы, дырочно-транспортный слой.

Объектом исследования являются электролюминесцентные устройства на основе комплексов цинка $Zn(PSA-BTZ)_2$ и $Zn(POPS-BTZ)_2$.

Цель работы – изучение электролюминесцентных свойств и фоточувствительности диодных структур на основе комплексов цинка $Zn(PSA-BTZ)_2$ и $Zn(POPS-BTZ)_2$.

В процессе исследования проводились: фотолитография, нанесение слоев методом центрифугирования и вакуумно-термического испарения, измерение спектров электролюминесценции, измерение вольт-амперных и вольт-яркостных характеристик светодиодов, измерение фотовольтаических свойств.

В результате исследования установлено:

1. Спектр электролюминесценции смещается в длинноволновую область (с максимумами 600 нм для устройств с $Zn(PSA-BTZ)_2$ и 540 нм для $Zn(POPS-BTZ)_2$) с дырочно-транспортными слоями РТА и NPD, при этом исчезают собственные полосы люминесценции цинкового комплекса.

2. Материал дырочно-транспортного слоя, находящегося в непосредственном контакте с цинковым комплексом имеет решающее значение для формирования эксиплексов. Показано, что эксиплексные полосы в спектрах электролюминесценции исчезают, если отсутствуют аминогруппы в молекулах дырочно-транспортного слоя. Устройства с дырочно-транспортным слоем СВР, который не является производным триариламинов и не содержит аминогрупп, излучают только одну полосу в синей области спектра с максимумом 462 нм, которое может быть отнесено к собственному излучению комплекса.

3. Наибольшим фототоком обладают устройства с эффективным образованием эксиплексов. В структурах с дырочно-транспортным слоем СВР, фототок и, следовательно, эффективность преобразования энергии приблизительно равны нулю.

Область применения: органические светоизлучающие диоды, фотовольтаические элементы.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ, НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В данной работе применены следующие термины с соответствующими определениями:

эксиплекс: Возбужденный комплекс, образованный между донорной молекулой, находящейся в возбужденном состоянии и акцепторной молекулой в основном состоянии.

экситон: Связанные между собой электрон (e^-) и дырка (p^+) силами кулоновского притяжения.

лиганд: Нейтральные молекулы, ионы или радикалы, связанные с центральным атомом комплексного соединения.

сульфаниламинозамещение: Замещение атомов кислорода в хелатных циклах атомом азота сульфаниламиногруппы, образующих C-N-M-N цепи.

хелатные соединения: Комплексные соединения, в которых полидентатные (имеющие несколько донорных центров) лиганды образуют с центральным ионом металла замкнутые циклы.

низкомолекулярные материалы: Металлоорганические соединения, в которых лиганды соединены с одним атомом металла.

триариламины: любой третичный амин, имеющий три арильные группы.

В данной работе использованы следующие обозначения и сокращения:

OLED – органическое светоизлучающее устройство;

НОМО – верхняя занятая молекулярная орбиталь;

LUMO – нижняя свободная молекулярная орбиталь;

HTL – дырочно-транспортный слой;

ETL – дырочно-блокирующий слой;

ЭЛ – электролюминесценция;

ФЛ – фотолюминесценция;

ФВУ – фотовольтаические устройства.

Оглавление

Введение	14
1 Литературный обзор	16
1.1 Фотолюминесценция	16
1.2 Органические электролюминесцентные устройства.....	20
1.2.1 Электролюминесценция и принцип работы OLED	20
1.2.2 Структура OLED-устройства.....	23
1.2.3 Материалы OLED –устройств	24
1.2 Органические фотовольтаические устройства.....	31
1.2.1 Принцип работы органических ФВУ.....	31
1.2.2 Характеристики органических ФВУ.....	32
1.3 Механизм образования эксиплексов.....	34
2 Материалы и методы исследования.....	39
2.1 Материалы	39
2.2 Изготовление OLED структур.....	41
2.2.1 Фотолитография.....	41
2.2.2 Очистка подложек	43
2.2.3 Формирование слоев	44
2.3 Измерение вольт-амперных и вольт-яркостных характеристик OLED.....	48
2.4 Измерение вольт-амперных характеристик	49
2.5 Измерение спектров электролюминесценции.....	50
3 Экспериментальная часть.....	51
3.1 Спектры электролюминесценции для устройств на основе $Zn(PSA-BTZ)_2$ и $Zn(POPS-BTZ)_2$	51
3.2 Исследование электролюминесцентных свойств и фоточувствительности устройств на основе $Zn(PSA-BTZ)_2$ и $Zn(POPS-BTZ)_2$	54
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	60
4.1 SWOT-анализ	60

4.2 Планирование научно-исследовательских работ.....	64
5 Социальная ответственность	75
5.1 Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды	75
5.2 Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды	82
5.3 Охрана окружающей среды	87
5.4 Защита в чрезвычайных ситуациях.....	87
5.5 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	88
Заключение	91
Список использованной литературы.....	92
Приложение А. Таблица к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	98
Приложение Б. Экспериментальная часть.....	99

Введение

Органические электролюминесцентные материалы нашли широкое применение для создания OLED-дисплеев, благодаря ряду преимуществ, таких как: низкое энергопотребление устройств, широкий угол обзора и высокая контрастность изображения, возможность изготовления прозрачных дисплеев на гибких подложках большой площади [1]. Однако исследование электролюминесценции органических материалов представляет большой интерес не только с точки зрения практических применений, но и для понимания фундаментальных процессов, происходящих в органических твердых телах [2].

В типичных органических светоизлучающих диодах (OLED) свечение возникает в результате рекомбинации инжектированных носителей зарядов. Спектр электролюминесценции (ЭЛ) OLED-устройств схож со спектром фотолуминесценции (ФЛ) люминесцентного слоя, так как в данных процессах участвуют одни и те же квантовые уровни. Однако в некоторых устройствах, взаимодействие донорной и акцепторной молекулы на границе раздела может привести к формированию эксиплексного возбужденного состояния. В этом случае возникает излучение, сдвинутое в красную область [3,4]. Кроме того, образование эксиплекса может привести к появлению фоточувствительности диодной структуры, так как эксиплекс является комплексом с переносом заряда и может возникать при фотовозбуждении. Дальнейшее разделение зарядов под действием внешнего электрического поля может привести к возникновению фототока [5].

Поскольку органические светодиоды и фотовольтаические устройства обладают сходной структурой, то возможно создание бифункционального устройства с электролюминесцентными и фотовольтаическими свойствами.

Цинковые комплексы являются одним из наиболее актуальных материалов, применяемых для создания OLED дисплеев, в связи с их невысокой стоимостью, устойчивостью, доступностью и высокой

эффективностью [6]. Комплексы цинка с сульфаниламинозамещенными лигандами являются электролюминесцентными материалами для эффективных органических светоизлучающих диодов. Светодиоды на основе этих комплексов характеризуются длинноволновыми полосами излучения, которые связаны с образованием эксиплексов [3,4].

Таким образом, целью данной работы являлось изучение электролюминесцентных свойств и фоточувствительности диодных структур на основе комплексов цинка $Zn(PSA-BTZ)_2$ и $Zn(POPS-BTZ)_2$.

Для решения поставленной цели в рамках производственной практики были решены следующие задачи:

1. Освоение технологии изготовления OLED структур
2. Исследование сульфаниламинозамещенных комплексов цинка в качестве компонентов электролюминесцентных устройств.
3. Изучение фотовольтаических свойств данных устройств для выяснения влияния образования эксиплексов на фототок.
4. Выявление роли молекул дырочно-транспортных слоёв и комплексов цинка на процесс электролюминесценции и фоточувствительность.

1 Литературный обзор

1.1 Фотолюминесценция

Фотолюминесценция – свечение под действием света (видимого и УФ-диапазона). Поглощение энергии атомом или молекулой приводит к появлению возбужденных состояний. Электроны, перешедшие на возбужденные уровни энергии вещества, «опускаясь» в основное состояние, испускают энергию в виде фотонов, то есть генерируют излучение. Фотолюминесценция в свою очередь, делится на флуоресценцию (время жизни $10^{-9} - 10^{-6}$ с) и фосфоресценцию ($10^{-3} - 10$ с) [7].

Наряду с движением электронов относительно ядер, в молекулах происходит колебательное движение ядер (вместе с окружающими их внутренними электронами) около положений равновесия и вращательное движение молекулы как целого. Колебательное и вращательное движение молекулы тоже квантуется, поэтому полная энергия определенного состояния молекулы может быть записана как сумма энергии электронного возбуждения E_e , колебательной энергии E_v и вращательной энергии E_r [2]:

$$E = E_e + E_v + E_r. \quad (1.1)$$

Причем $E_e > E_v > E_r$.

Возможные энергетические состояния молекулы удобно представить в виде простой схемы уровней энергии (рисунок 1.1). Каждый электронный уровень расщепляется на серию колебательных, а каждый колебательный – на серию тесно расположенных вращательных уровней [7].

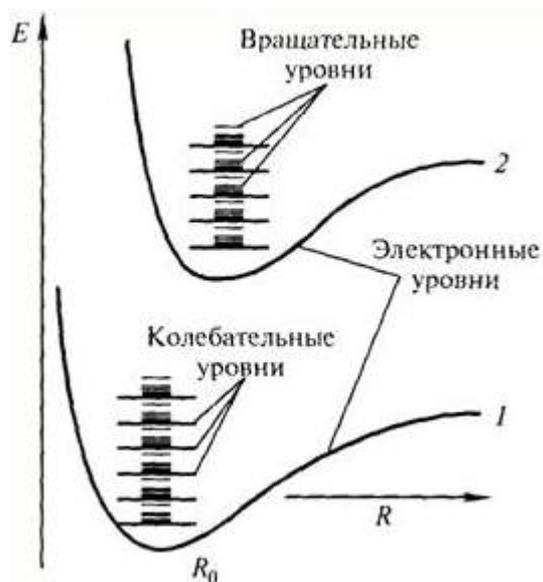


Рисунок 1.1 – Потенциальные кривые состояний двухатомной молекулы

Для анализа молекулярной люминесценции следует рассмотреть электронные процессы в отдельных молекулах. В зависимости от мультиплетности (суммарного спина) возбужденные состояния молекул делятся на синглетные (S) с антипараллельной ориентацией спинов и триплетные (T) с параллельной ориентацией. Триплетное состояние, то есть триплетный уровень, включает три подуровня, различающихся ориентацией спаренных электронов [2,7].

В общем случае фотолюминисценция без изменения мультиплетности (с S_1 на S_0 , с T_1 на T_0) называется флуоресценцией, с изменением мультиплетности (с T_1 на S_0) – фосфоресценцией [8].

На рисунке 1.2 представлена диаграмма поглощения и испускания света, предложенная в 1935 г. Александром Яблонским. Основное электронное состояние обозначается как S_0 , возбужденные синглетные состояния – как S_1 , S_2 и т.д.; возбужденное триплетное состояние обозначается как T_1 . Каждое из этих состояний имеет колебательные подуровни: 0 (низший по энергии), 1, 2 и т.д. [9].

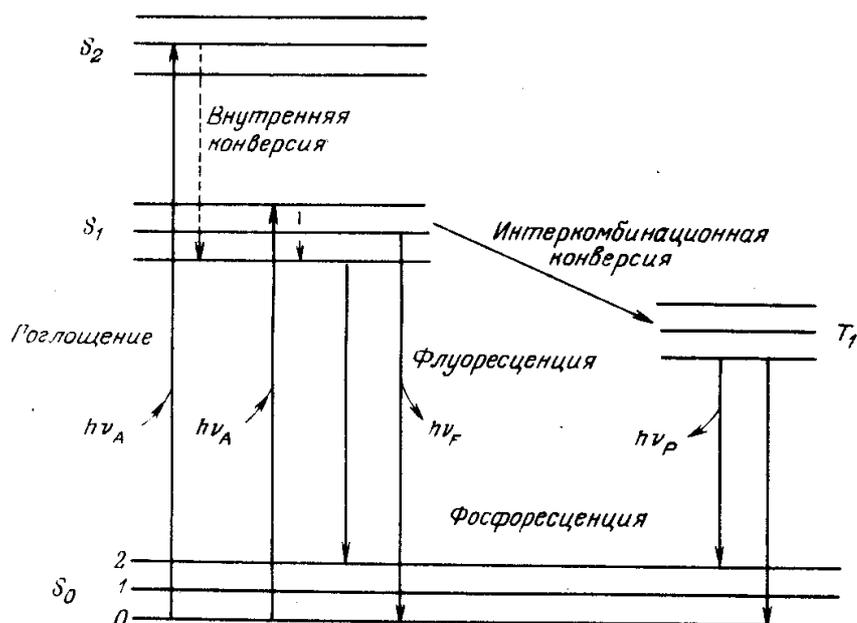


Рисунок 1.2 – Диаграмма Яблонского

Поглощение излучения, которое происходит за короткое время порядка 10^{-15} с, переводит систему в любое из возможных возбужденных электронных состояний. Далее система за счет взаимодействия с окружающей средой теряет часть энергии, претерпевая ряд безызлучательных переходов. Этот процесс называется внутренней конверсией, он происходит за время порядка 10^{-12} - 10^{-10} с. Внутренняя конверсия обычно полностью заканчивается до процесса испускания. Таким образом, излучение флуоресценции в большинстве случаев осуществляется уже непосредственно с самого нижнего колебательного подуровня состояния S_1 на различные колебательные подуровни основного состояния. Как следствие, спектр испускания отражает колебательную структуру основного электронного состояния в отличие от спектра поглощения, отражающего колебательные структуры возбужденных состояний [2].

Характерной особенностью спектров люминесценции является так называемый стоксов сдвиг – смещение в длинноволновую область максимумов длин волн спектров флуоресценции по отношению к спектрам поглощения (рисунок 1.3). Вследствие разных причин часть поглощенной энергии возбуждения в процессе релаксации системы теряется в безызлучательных

переходах. В результате этого испущенный фотон имеет меньшую энергию и, следовательно, большую длину волны, чем поглощенный [2].

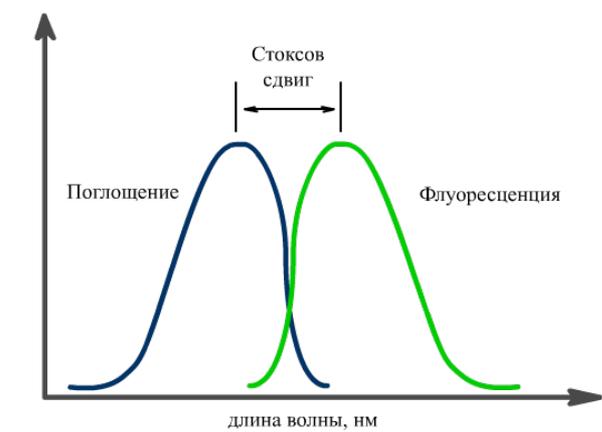


Рисунок 1.3 – Стоксов сдвиг

Молекулы в состоянии S_1 могут также подвергаться конверсии в первое триплетное состояние T_1 . Конверсия из S_1 в T_1 называется интеркомбинационной конверсией. Переход из T_1 в основное состояние запрещен, в результате чего константа скорости такого испускания на несколько порядков меньше соответствующей константы для флуоресценции [7].

При определенных условиях может произойти обращение спина электрона, находящегося на верхней орбитали возбужденной молекулы, при этом часть его энергии теряется. Прямой переход электрона с триплетного уровня T_1 на основной уровень S_0 невозможен, так как в этом случае на одной и той же орбитали оказались бы два электрона в параллельными спинами, что противоречит квантово-механическому принципу Паули. При определенной конфигурации молекулы и окружения электрон все же спускается вниз с одновременным обращением спина с высвечиванием фотона с меньшей энергией. Спектры фосфоресценции (замедленное излучение из T_1) обычно сдвинуты в длинноволновую область по сравнению с флуоресценцией [7,9].

1.2 Органические электролюминесцентные устройства

1.2.1 Электролюминесценция и принцип работы OLED

В основе работы OLED лежит явление электролюминесценции. В наиболее важном для нас случае электролюминесценция является результатом рекомбинации электронов и дырок в органическом полупроводнике [8]. Впервые электролюминесценция была обнаружена в одиночном полимерном кристалле антрацена в 1963 году. С момента открытия Тангом и Ван Слайком в 1987 г. яркой электролюминесценции трис(8-оксихинолята) алюминия (Alq_3) [10], который и по сей день является одним из самых популярных материалов для OLED-дисплеев, органические материалы, проявляющие электролюминесцентную активность, стали привлекать большое внимание исследователей, что привело к бурному развитию этого направления оптоэлектроники [2].

В случае органических твердых тел в процессе электролюминесценции участвуют те же молекулярные энергетические уровни, что и в процессе фотолуминесценции. Электролюминесценция в органических слоях включает в себя следующие процессы (рисунок 1.4) [8]:

1. Инжекция носителей заряда с металлических контактов в органический слой;
2. Транспорт зарядов;
3. Рекомбинация электронов и дырок в экситоны;
4. Миграция и излучательный распад экситонов;
5. Эмиссия сгенерированного фотона.

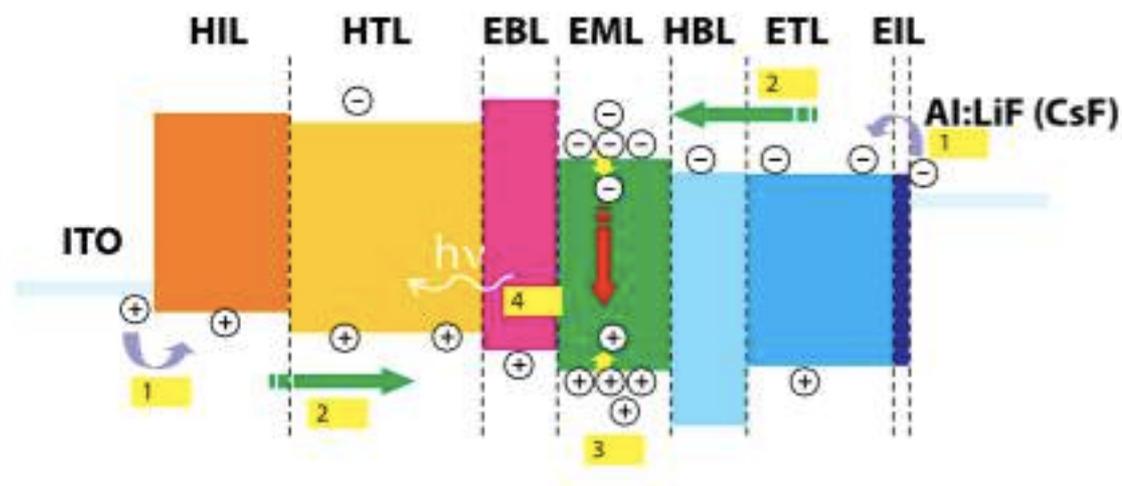


Рисунок 1.4 – Электролюминесценция в OLED-структуре: (1) – инжекция носителей заряда; (2) – транспорт; (3) – захват и рекомбинация; (4) – излучательный распад [8]

Эффективность данных процессов в большей степени связана с геометрией устройства, а также со свойствами полимеров, таких как расположение энергетических уровней материала-транспортера и эффективность фотолюминесценции излучающего материала [8,11].

Инжекция носителей заряда является одним из фундаментальных процессов, возникающих в OLED-устройства. При подаче напряжения на анод, электроны с катода переносятся на нижнюю незанятую молекулярную орбиталь (LUMO), а дырки с анода поступают на высшую занятую молекулярную орбиталь (HOMO) вещества-эмиттера [2].

Инжекция электронов ограничена шириной энергетического барьера ΔE_e между уровнем Ферми катода и LUMO уровнем. Скорость инжекции дырок аналогично ограничена барьером ΔE_h между работой выхода материала анода и уровнем HOMO полимера. Так как энергия ионизации большинства материалов равна приблизительно 5 эВ, для инжекции дырок необходимы материалы с высокой работой выхода [8]. Кроме того, анод должен обладать хорошей прозрачностью в видимом диапазоне спектра и хорошей проводимостью. Наиболее распространенным анодным материалом является окись индия, допированная оловом (ITO) [11].

Глубина положения LUMO находится в диапазоне от 3 до 1.5 эВ, поэтому для эффективной инжекции электронов в качестве катода следует выбрать материалы с низкой работой выхода [8]. Наименьшей работой выхода обладают щелочные, щелочноземельные и некоторые редкостные металлы. Однако данные металлы отличаются высокой реакционной способностью, что затрудняет работу с ними на воздухе и уменьшает продолжительность эффективного функционирования устройства из-за окисления катода или его реакций с материалами органических слоев. В качестве катода оптимальным материалом алюминий, обладающий хорошей устойчивостью на воздухе и высокой электропроводностью, однако его работа выхода достаточно высока (4.3 эВ). Для уменьшения энергетического барьера, используются сплавы алюминия, содержащие 5-10% активного металла (например, Ca:Al, Li:Al, Mg:Al), что позволяет снизить работу выхода, сохранив устойчивость к окружающей среде [2,11].

В низкомолекулярной органике основной механизм переноса заряда носит прыжковый характер. В случае полимеров с сопряженными связями заряд переносится главным образом по ним [2].

Движение зарядов определяется мобильностью зарядов μ , которое определяется отношением дрейфовой скорости v и электрического поля F [12]

$$\mu = \frac{v}{F}. \quad (1.2)$$

Под действием электрического поля заряды движутся навстречу друг другу и, столкнувшись, рекомбинируют, переходя на возбужденные уровни. Поскольку дырка, так же как электрон, имеет собственный спин (определяемый спином электрона, оставшегося на молекуле эмиттера), то при рекомбинации, возможны два возбужденных состояния системы: синглетное и энергетически более выгодное триплетное состояние [2].

Для флуоресцентных эмиттеров, к числу которых относится Alq_3 , вероятность триплетного состояния в три раза больше синглетного, а переход $T_1 \rightarrow S_0$ является спин-запрещенным, отсюда следует, что квантовый выход электролюминесценции не может превышать 25% квантового выхода

фотолюминесценции [1]. В других случаях (при наличии в молекуле тяжелого металла) спин-орбитальное взаимодействие ослабляет запрет на переход $T_1 \rightarrow S_0$ и возможно увеличение квантового выхода. Следует отметить, что при возбуждении молекул в результате рекомбинации носителей заряда возможно заселение как S_1 -, так и T_1 -уровней, что невозможно при возбуждении светом, при котором переход $S_0 \rightarrow T_1$ строго запрещен [2].

1.2.2 Структура OLED-устройства

Простейшая OLED-структура состоит из трёх органических слоёв (рисунок 1.5 а). В отличие от жидкокристаллического или плазменного дисплея, OLED-дисплею не требуется двух стекол [2], достаточно одного, представляющего собой анод, стекла, на которое наносится прозрачный проводящий материал – индий-оловянный оксид (ITO). Затем наносится эмиссионный слой толщиной около 100 нм, в котором происходит рекомбинация электронно-дырочной пары и образование квантов света. В качестве катода используется тонкий слой металлического сплава с низкой работой выхода электронов [11].

Для увеличения эффективности работы устройств вводят дополнительные слои, обеспечивающие эффективную инжекцию зарядов с анода и катода и хороший электрон-дырочный баланс в слое люминофора (рисунок 1.5 б) [6].

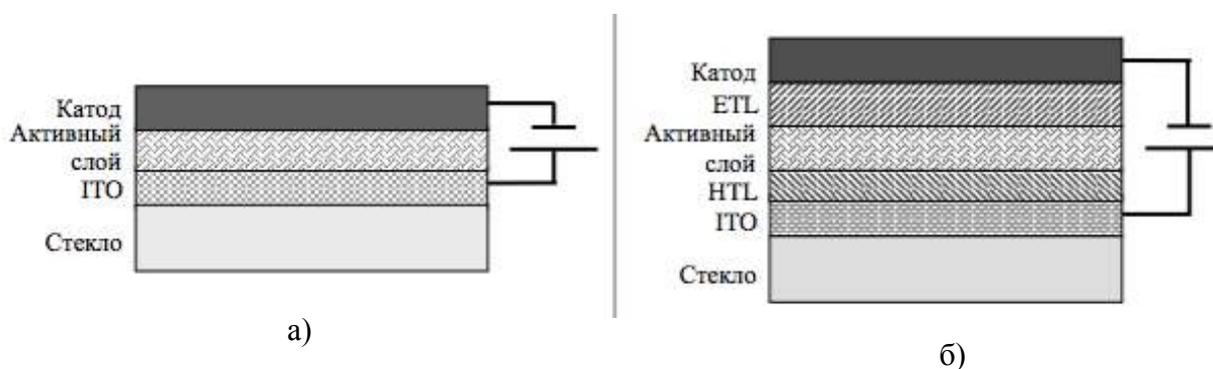


Рисунок 1.5 – а) однослойный OLED, б) – многослойный OLED

Между анодом и эмиттером помещается дырочно-проводящий слой (HTL), а между катодом и эмиттером – электропроводящий (ETL). В результате барьеры разделяются на ступеньки, что облегчает инжекцию зарядов в эмиттер и, следовательно, повышается эффективность устройства. В некоторых устройствах такой прием позволяет увеличить яркость свечения в сотни раз [13].

Также, для улучшения работы OLED между дырочно-транспортным и эмиссионным слоями вводят дырочно-блокирующий слой. Дело в том, что дырки обладают более высокой подвижностью, чем электроны, а введение слоя, ограничивающего движение дырок, обеспечивает баланс зарядов в эмиссионном слое и, тем самым, повышает эффективность устройств [1].

На рисунке 1.6 представлена энергетическая схема многослойного OLED без приложенного напряжения и в рабочем режиме. Вероятность туннелирования уменьшается с уменьшением высоты барьера экспоненциально, следовательно введение дополнительных слоев ведет к облегчению инжекции носителей в активную среду [1].

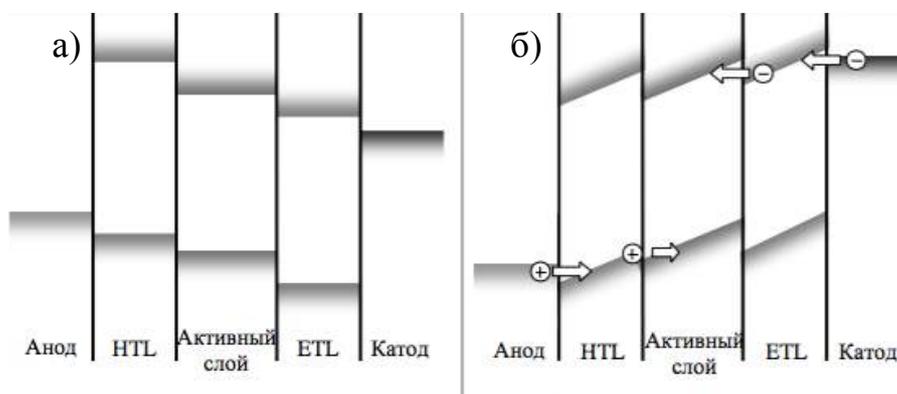


Рисунок 1.6 – Энергетическая схема слоев многослойного OLED а) без приложения напряжения; б) в рабочем режиме

1.2.3 Материалы OLED –устройств

Создание OLED-устройств требует различных видов материалов, функционирующих как транспортеры электронов и дырок (ETL и HTL слои), блокаторы зарядов (EBL и HBL слои) и источники люминесценции.

Основными требованиями для всех типов материалов являются: подходящий потенциал ионизации и сродство к электрону, способность формировать однородную тонкую пленку и морфологическая стабильность [14].

Вещества для дырочно-транспортных слоев

Материалы дырочно-транспортных и инжектирующих слоев должны обладать низким потенциалом ионизации, соответствующем значению работы выхода ИТО анода и высокой подвижностью дырок [14]. Кроме того, одной из важнейших задач в разработке органических электролюминесцентных устройств является повышение термической стабильности используемых материалов, чтобы предотвратить деградацию вследствие морфологических изменений аморфных органических слоев. Такие морфологические изменения могут происходить из-за быстрого молекулярного движения вблизи температуры стеклования. Поэтому для стабильных OLED устройств требуются материалы с высокой температурой стеклования [15].

Одним из самых распространенных HTL материалов является соединение на основе димера трифениламина TPD, благодаря его хорошим дырочно-инжектирующим и дырочно-транспортным свойствам, а также способностью блокировать электроны на границе HTL/ETL. Однако данный материал обладает низкой температурой стеклования (63°C) [16], что приводит к морфологическим изменениям в структуре слоев при небольшом нагреве устройства [1]. Широко используется в качестве дырочно-транспортного слоя другая производная диаминов – NPD, обладающая более высокой температурой стеклования 95°C [1].

В лаборатории молекулярной спектроскопии ИПХФ РАН было синтезировано вещество с дырочной проводимостью PTA – смесь линейных олигомеров трифениламина, содержащее 7-11 звеньев трифениламина в молекуле олигомера. Температура стеклования данного материала составляет 185°C [15].

Производные карбазола также широко применяются в качестве материалов для дырочно-транспортного слоя. Прежде всего, это

поливинилкарбазол (PVK), который применяется не только как дырочно-транспортный материал, но и как матрица для включения различных люминесцирующих добавок [1].

Для облегчения инжекции дырок в активный слой часто используется инжекционный подслой из токопроводящего полимера поли(3,4-этилендиокситиофен)/поли(стиреносульфонат) (PEDOT–PSS). Слой PEDOT–PSS служит в качестве переносчика дырок и блокатора экситонов, а также сглаживает поверхность ITO, защищает активный слой от проникновения кислорода и предотвращает диффузию материала катода в активный слой, что может привести к появлению ловушек [17].

Вещества для электронно-транспортных люминесцентных слоев

В любом органическом светоизлучающем диоде люминесцентный слой является ключевым, поскольку именно в нем совершается переход электрической энергии в световую. Основными требованиями, предъявляемым к электролюминофорам – способность генерировать излучение с заданной длиной волны, хорошие электрон- и дырочно-транспортные свойства и минимально возможный энергетический барьер для инжекции дырок и электронов из прилегающих слоев. Кроме этого, важными требованиями являются: термическая устойчивость, устойчивость под током, то есть в рабочем режиме, и аморфность [2].

Органические материалы, применяемые в OLED-технологии можно разделить на два основных типа в зависимости от их молекулярной структуры: на базе «малых» молекул, в основном металлорганических комплексов, и полимеры [2].

Полимерные OLED-материалы обладают хорошей растворимостью, что делает возможным формирование слоев методом центрифугирования (spin-coating), либо с помощью струйной печати. Данные методы позволяют создавать устройства больших размеров, кроме того, полученные изделия обладают значительной гибкостью: радиус изгиба может достигать 1 см и меньше [11].

Полимеры, в свою очередь разделяются на сопряженные, несопряженные и дендримеры. Сопряженные полимеры, имеющие sp^2 атома углерода в основной цепи, показывают высокую подвижность электронов и дырок, происходящую из делокализованной π -электронной системы. Типичными материалами с сопряженными π -связями являются производные полифениленвинилена (PPV), полифлуорен (PF) и поли(*p*-фенилен) (PPP) (рисунок 1.7) [18].

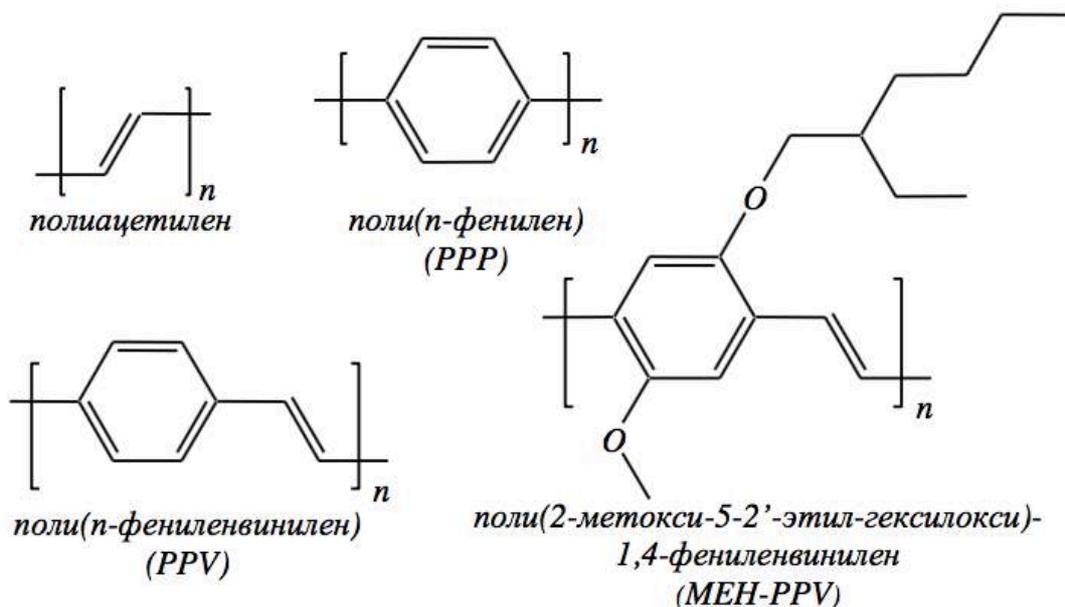


Рисунок 1.7 – структурные формулы некоторых полимеров с сопряженными цепями

Первый полимерный OLED был приготовлен на основе PPV [19]. Однако данное вещество обладает крайне слабой растворимостью. В составе светодиодной ячейки он дает желто-зеленое свечение невысокой интенсивности. Для получения слоев PPV на подложку предварительно формируют слой растворимого полимера – прекурсора, который при термической или реагентной обработке превращается в слой PPV [2].

Одним из наиболее широко применяющихся в светодиодах полимерных материалов является 2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-*p*-фениленвинилен (MEH-PPV), обладающий хорошей растворимостью, химической устойчивостью, хорошими люминесцентными и зарядотранспортными свойствами. Благодаря

относительно простому методу синтеза МЕН-PPV относится к числу доступных полимеров [2].

Полифенилены представляют соединения, полимерные цепи которых содержат только ароматические звенья. Данные вещества излучают голубое свечение и по этой причине представляют особый интерес [18].

Существенным недостатком полимерных материалов является низкая по сравнению с молекулярными материалами химическая устойчивость, сокращающаяся срок нормального функционирования OLED-устройств [2]. Отсутствие летучести делает невозможным нанесение рабочих слоев методом испарения в вакууме, который отличается технологичностью и высокой чистотой получаемых слоев [1].

Под низкомолекулярными материалами для OLED понимаются металлоорганические соединения, в которых лиганды соединены с одним атомом металла [20]. В отличие от полимеров, низкомолекулярные вещества обладают четко определенной структурой и молекулярным весом [21].

Первое органическое светоизлучающее устройство было создано в 1987 [10], использующее в качестве электролюминесцентного слоя металлокомплекса трис-(8-гидроксихинолин) алюминия Alq_3 , который и в настоящее время является наиболее популярным материалом для OLED.

Типичными низкомолекулярными материалами являются производные хелатных комплексов (такие как Alq_3), триазолов и оксадиазолов. Примером производной оксадиазола может выступить t-Bu-PBD и , излучающий в синей области спектра [16]. Для повышения эффективности устройства излучающий слой допируется различными органическими красителями [11]. Структурные формулы материалов, использующихся в качестве электрон-проводящих слоев представлены на рисунке 1.8.

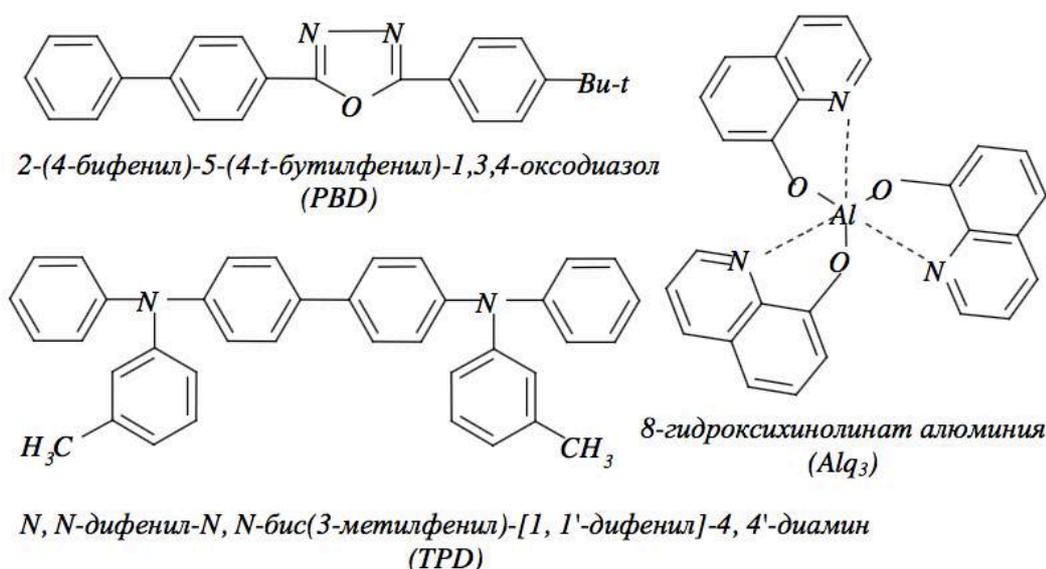


Рисунок 1.8 – Структурные формулы материалов, использующихся в качестве электрон-проводящих слоев в OLED

Кроме алюминия, в ряду металлоорганических и координационных соединений электролюминесцентные свойства были обнаружены у соединений на основе непереходных металлов: бериллия, цинка, бора, галлия, индия, на основе комплексов *d*-переходных металлов: рений (I), рутений (II), осмий (II), иридий (II), палладий (II), платина (II) и на основе комплексов *f*-переходных (редкоземельных) металлов [2].

Металлокомплексы обладают рядом привлекательных для создания OLED свойств: проявление двойной роли электронно-транспортного материала и светового эмиттера, термическая стабильность с высокой температурой стеклования, возможность создания аморфных пленок при сублимации из паровой фазы в вакууме и пр [2].

Основным преимуществом низкомолекулярных материалов является высокий квантовый выход [14]. Присутствие в молекуле тяжелого атома приводит к резкому увеличению спин-орбитального взаимодействия, что делает частично возможной спин-запрещенную излучательную $T_1 \rightarrow S_0$ релаксацию. В результате вещество может излучать как с синглетного (флуоресценция), так и с триплетного (фосфоресценция) уровня, а квантовый выход теоретически может достигнуть 100% [2].

Наиболее известные в настоящее время комплексы металлов содержат

хелатные циклы, включая цепочки С-О-М-N. Хелатные комплексы металлов, благодаря относительной легкости получения, возможности широкой химической модификации, способны, в зависимости от структуры лиганда и природы координирующего центра, проявлять высокие фотовольтаические и электролюминесцентные свойства, и являются перспективными для органических светодиодов [6].

Светодиоды на основе цинковых комплексов обладают рекордно высокой (среди производных переходных металлов) эффективностью, устойчивостью и относительной доступностью (синтез комплексов цинка более доступен и выходы реакции составляют 50-90%) [6].

1.2 Органические фотовольтаические устройства

1.2.1 Принцип работы органических ФВУ

Любая органическая солнечная батарея с объемным гетеропереходом содержит в активном слое смесь полупроводниковых материалов р- и n-типа, в которой поглощаются фотоны и образуются свободные носители зарядов [22]. Каждый материал имеет верхнюю занятую молекулярную орбиталь (НОМО), или ионизационный потенциал, и нижнюю свободную молекулярную орбиталь (LUMO), или средство к электрону (рисунок 1.9). Ширина запрещенной зоны определяется как разность между энергетическими уровнями НОМО и LUMO в полимере [23].

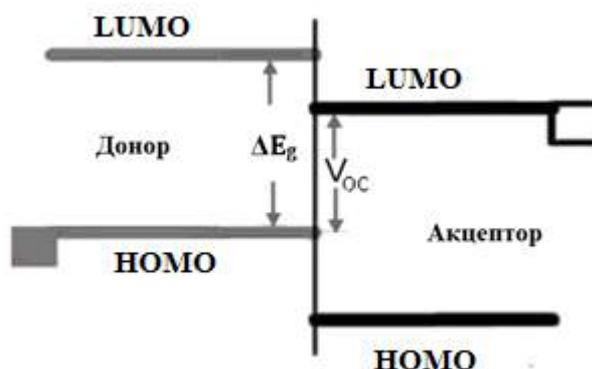


Рисунок 1.9 – Схема энергетических уровней молекулярных орбиталей на границе донорно-акцепторного перехода [23]

Рисунок 1.10 иллюстрирует фундаментальные процессы, участвующие в фотон-электронном механизме преобразования для органических фотоэлементов. Поглощение фотона фотоактивным слоем ведет к генерации экситонов D^* и A^* , которые мигрируют к границе разделов между донором и акцептором, где происходит разделение зарядов [24]. Образовавшиеся свободные носители зарядов должны мигрировать к соответствующим электродам. Положительные заряды перемещаются в фазе материала р-типа, а электроны – в фазе материала n-типа [22].

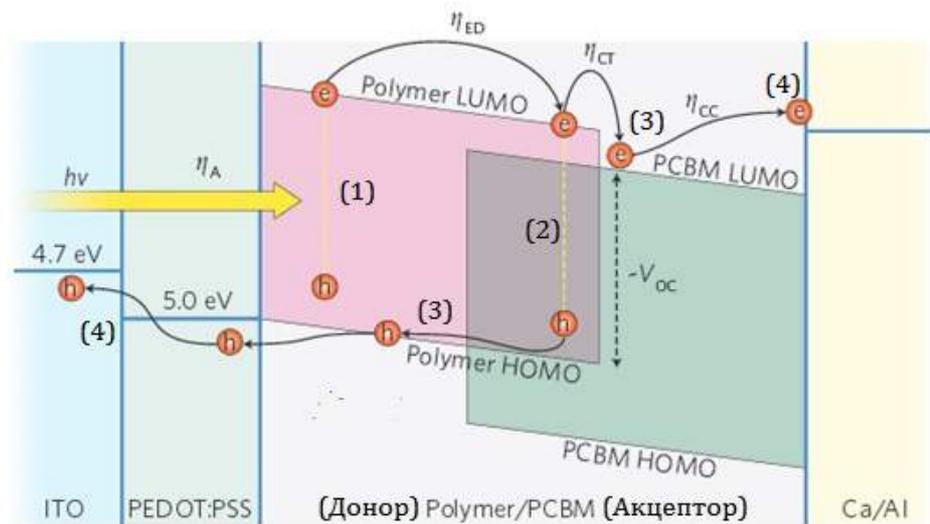


Рисунок 1.10 – Схематическая диаграмма принципа работы органических ФВЭ: (1) - образование экситона, (2) - диффузия экситона к границе раздела, (3) - разделение и перенос зарядов, (4) - накопление зарядов на электродах [25]

1.2.2 Характеристики органических ФВУ

Основными характеристиками ФВУ являются вольтамперные кривые, полученные путем измерения величин тока и напряжения на ее электродах в стандартизированных условиях при облучении светом с четко определенным спектром AM1.5 (Air Mass 1.5) [26]. Вольт-амперная кривая позволяет определить три основных характеристики фотовольтаического элемента: ток короткого замыкания (I_{sc}), напряжение холостого хода (V_{oc}) и фактор заполнения (FF) [27].

Типичные световая и темновая вольт-амперные характеристики (ВАХ) фотовольтаического устройства приведены на рисунке 1.11.

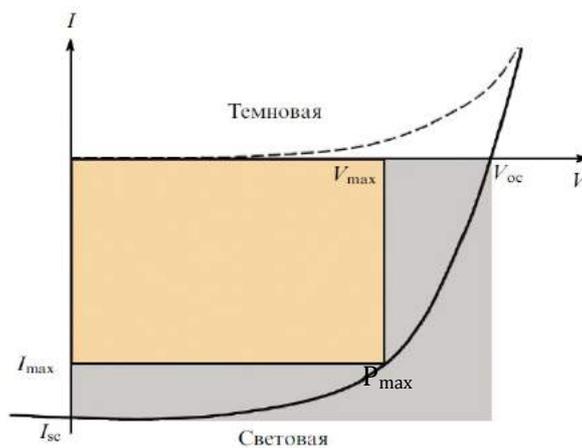


Рисунок 1.11 – Вольт-амперная характеристика солнечного элемента [27]

Вольт-амперная характеристика идеального устройства может быть описана с помощью уравнения Шокли [28]:

$$I_S = I_{SC} \left(\exp \left(\frac{V}{nV_T} \right) - 1 \right), \quad (1.3)$$

где I_S – ток, проходящий через солнечную батарею;

I_{SC} – ток насыщения;

V – приложенное напряжение;

V_T – термическое напряжение, определяющееся по формуле $V_T = \frac{kT}{q}$;

n – коэффициент идеальности (коэффициент эмиссии).

Напряжение холостого хода (V_{OC}) – это максимальное напряжение, которое могут дать солнечные батареи при нулевом значении тока [26].

$$qV_{OC} = \Delta E_{DA} - \frac{\sigma^2}{k_B T} - k_B T \ln \left(\frac{N_A N_D}{np} \right), \quad (1.4)$$

где ΔE_{DA} – эффективная ширина запрещенной зоны;

σ – ширина гауссовского распределения плотности состояний;

N_A и N_D – плотность электронных и дырочных состояний.

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right). \quad (1.5)$$

Ток короткого замыкания определяется произведением плотности носителей заряда (n), возникающих при освещении, подвижности носителей (μ) и электрического поля (E), действующего на носители заряда и при нулевом значении приложенного напряжения [25]:

$$I_{SC} = en\mu E. \quad (1.6)$$

Величина I_{SC} характеризует максимальное число фотогенерированных носителей заряда, которые создают ток во внешней электрической цепи, а следовательно, зависит от спектра поглощения фотоактивного вещества в нем. Обычно указывают плотность тока короткого замыкания ($J_{SC}, A \cdot cm^{-2}$), что позволяет сравнивать разные солнечные элементы [27].

Реальную эффективность фотовольтаического элемента определяет точка максимальной мощности - точка, в которой произведение тока и напряжения максимально по абсолютной величине [27]:

$$P_{max} = I_{max}V_{max} \quad (1.7)$$

Коэффициент (или фактор) заполнения (FF) служит показателем «идеальности» ВАХ и определяется отношением фактической максимальной мощности к теоретической [27]:

$$FF = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{sc}V_{oc}} \quad (1.8)$$

Эффективность преобразования световой энергии – наиболее важный параметр, характеризующий солнечный элемент (а следовательно, работу батареи), равный отношению максимальной мощности к мощности падающего света (P_{in}) [27]:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \Phi 3 \frac{I_{sc}V_{oc}}{P_{in}} \quad (1.9)$$

1.3 Механизм образования эксиплексов

Эксиплекс представляет собой возбужденный комплекс, образованный между двумя молекулами, одна из которых находится в возбужденном состоянии, а вторая в основном. Возбуждение молекулы с низким сродством к электрону (донор) сопровождается переносом заряда к молекуле акцептора, при этом донор это молекула дырочно-транспортного слоя, а акцептор – это молекула электрон-транспортной слоя. Образованная электрон-дырочная пара может распасться с излучением фотона [29-31]. Длина волны излучения

соответствует разности энергий между верхней занятой молекулярной орбиталью (НОМО) донора и нижней свободной молекулярной орбиталью (LUMO) [30].

Механизм образования эксиплексов представлен на рисунке 1.12. Здесь A_D , I_D , и A_A , I_A - электронное сродство и потенциал ионизации молекул донора и акцептора соответственно [29].

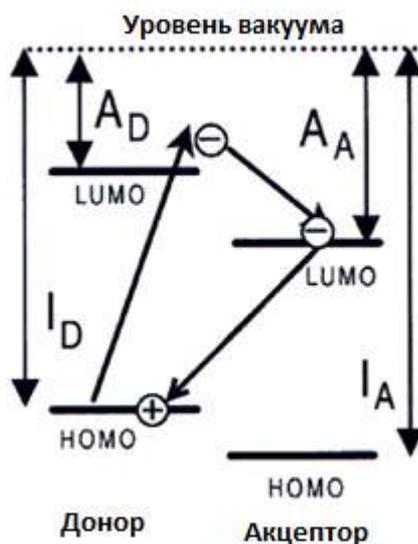


Рисунок 1.12 - Механизм образования эксиплексов [29]

Данная схема относится к процессу фотолюминесценции, однако справедлива и для электролюминесценции, т.к. в данных процессах участвуют одни и те же энергетические уровни. Отличие состоит в том, что процессе ЭЛ заряды на НОМО донора и LUMO акцептора появляются в результате переноса с соседних молекул под действием электрического поля (стрелки 2 и 1 на рисунке 1.13 а) [1]. Спектр эксиплексного излучения сдвинут в длинноволновую область, по сравнению с собственным спектром излучения отдельных молекул [29]. Механизм электролюминесценции, включая механизм формирования эксиплексного возбужденного состояния схематично представлен на рисунке 1.13.

В то же время, для обычных ЭЛ устройств так же возможен процесс передачи дырки с НОМО донора на НОМО акцептора под действием внешнего электрического поля (стрелка 4 на рисунке 1.13 а). В результате электрон-дырочная пара также может распадаться путём излучательного перехода

внутри молекулы акцептора (стрелка 5 на рисунке 1.13 а), что приводит к появлению коротковолновой полосы излучения [5].

Формирование эксиплексов происходит в тех структурах, в которых имеет место значительное пространственное перекрытие нижних свободных молекулярных орбиталей (LUMO) [32].

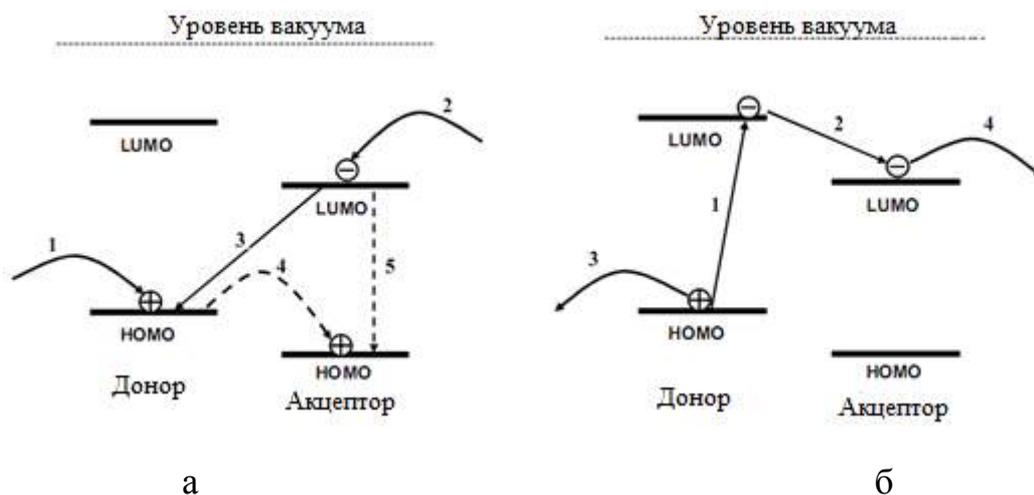


Рисунок 1.13 - Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая механизм образования эксиплексов: (а) электролюминесценция, (б) фототок

В настоящее время органические светоизлучающие диоды, в которых происходит образование эксиплексов, находятся под активным наблюдением. Большинство работ посвящено устранению эксиплексов, т.к. их образование гасит собственное излучение и не позволяет получить желаемый цвет люминесценции [1].

С другой стороны, комбинация собственного излучения молекул с эксиплексным излучением может использоваться для получения белого свечения [1], что представляет большой интерес, с точки зрения создания источников освещения. Эффективные OLED устройства, использующие эксиплексы для получения белого спектра излучения получены в работах [29,33].

Кроме того, контролируя толщину слоя, помещенного между электронно-транспортным (ETL) и дырочно-транспортными слоями (HTL) можно изменять цвет электролюминесценции [30], т.к. длина волны излучения с системами, с образованием эксиплексов, зависит не от ширины запрещенной

зоны отдельного соединения, а от НОМО-LUMO смещения между молекулами донора и акцептора [34].

Механизм формирования эксиплекса при фотовольтаическом процессе схематично показан на рисунке 1.13 б. При поглощении света происходит возбуждение донорной молекулы (стрелка 1 на рисунке 1.13 б), которое сопровождается переносом электрона от LOMO донора на LOMO акцептора за счет формирования эксиплекса (стрелка 2 на рисунке 1.13 б). Этот процесс аналогичен по схеме образования эксиплекса процессу фотолюминесценции [29]. При появлении электрон-дырочной пары, электрон находится на молекуле акцептора в возбужденном состоянии, а дырка на молекуле донора в основном состоянии. В отличие от фотолюминесценции, электрон-дырочная пара не рекомбинирует с излучением фотона, а электрон и дырка переносятся на соседние молекулы под воздействием электрического поля (стрелки 4 и 3 на рисунке 1.13 б). Следует отметить, что фототок имеет обратное направление по сравнению с током при измерении ЭЛ [32].

Чем сильное эксиплексное излучение в ЭЛ устройствах, тем эффективнее происходит разделение зарядов на границе раздела донор/акцептор, что является основным требованием для высокоэффективных фотовольтаических устройств [5].

Ряд работ посвящен бифункциональным фотовольтаическим и электролюминесцентным устройствам [5,35-37]. Например, в работе [35] был изготовлен светодиод конфигурации ITO/m-MTDATA (50 нм)/m-MTDATA:Alq (5 нм)/Alq (60 нм)/Mg:Ag, обладающим фотовольтаическим эффектом. При облучении устройства ультрафиолетовым светом, $V_{OC} = 1.3$ В, $I_{SC} = 0.0098$ ма/см², что соответствует максимальной эффективности $\eta = 0.24\%$.

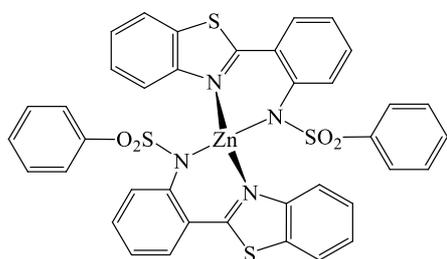
В работе [36] были созданы фоточувствительные органические светодиоды, работающие как преобразователь с повышением частоты. При облучении светом, близким к инфракрасному, устройство испускает голубое свечение.

Авторы статьи [35] предполагают, что объединение двух функций - фоточувствительности и электролюминесценции в одном и том же устройстве позволит создать дисплеи, не требующие дополнительного источника питания.

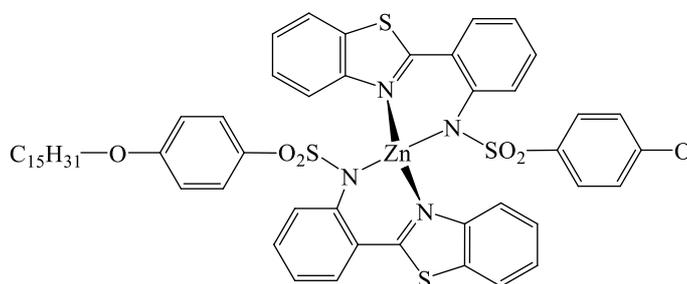
2 Материалы и методы исследования

2.1 Материалы

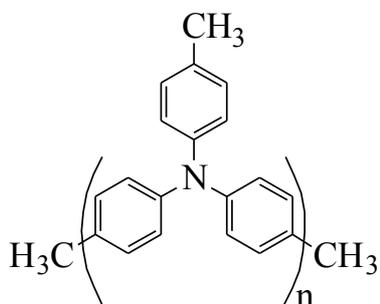
Изученные в настоящей работе электролюминесцентные материалы на основе комплексов цинка: бис[2-(фенилсульфанилмино)фенилбензотиазол] ($Zn(PSA-BTZ)_2$) и бис[2-(4-пентадецилоксефенилсульфаниламино)фенилбензотиазол] ($Zn(POPS-BTZ)_2$), а также дырочно-транспортный слой олигомер трифениламина олиго(4,4'-(4''-метил)трифениламин) РТА синтезированы и представлены Якущенко И.К. (ИПХФ РАН). Кроме того, в работе использовались известные материалы для дырочно-транспортных слоев нафтил-замещенный бензидин α -NPD и производное карбазола 4,4'-бис(N-карбазолил)-1,1'-бифенил СВР фирмы Sigma Aldrich. Структурные формулы веществ представлены на рисунке 2.1.



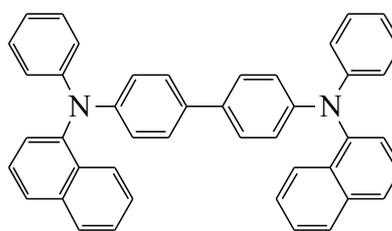
$Zn(PSA-BTZ)_2$



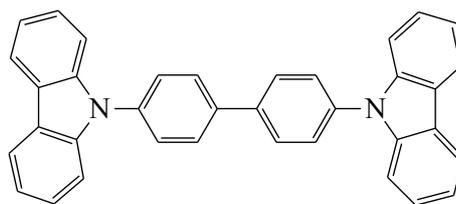
$Zn(POPS-BTZ)_2$



РТА(n=8-9)



α -NPD



CBP

Рисунок 2.1 – Структурные формулы веществ, используемых в данной работе

Данные цинковые комплексы являются аналогами известного $Zn(BTZ)_2$ [38]. В аминозамещенных комплексах, атом кислорода в хелатных циклах заменен атомом азота сульфаниламиногрупп, образующих C-N-M-N цепи. Присутствие пространственно-разветвленных, электронно-насыщенных аминогрупп в молекуле цинкового комплекса может повысить его способность межмолекулярных взаимодействий с молекулами дырочно-транспортного слоя и, следовательно, увеличить возможность формирования эксиплексов [3,4].

В лаборатории молекулярной спектроскопии был исследован ряд синтезированных цинковых комплексов, однако комплексы $Zn(PSA-BTZ)_2$ и $Zn(POPS-BTZ)_2$ показывают самую высокую интенсивность люминесценции, а также отличаются химической и термической устойчивостью [38,3,4].

Комплекс $Zn(PSA-BTZ)_2$ характеризуется полосами поглощения ниже 400 нм с наиболее длинноволновой полосой в области 370-390 нм. Максимум спектра фотолюминесценции наблюдается при 450 нм [39]. Максимум спектра фотолюминесценции комплекса $Zn(POPS-BTZ)_2$ наблюдается при 460 нм [4]. Спектры поглощения и фотолюминесценции комплекса $Zn(PSA-BTZ)_2$ представлены на рисунке 2.2 [39].

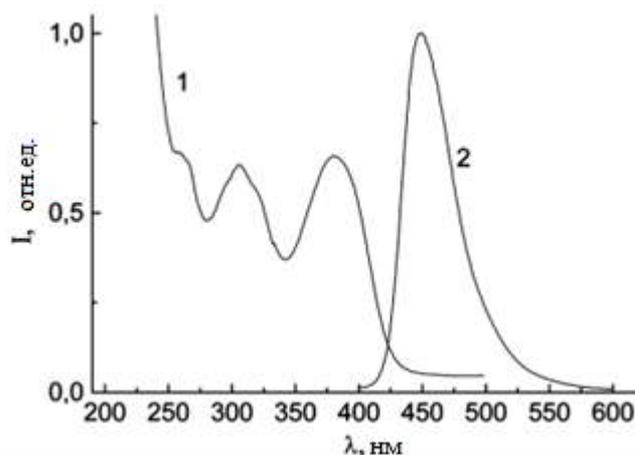


Рисунок 2.2 – Спектры поглощения и фотолюминесценции комплекса $Zn(PSA-BTZ)_2$ [39]

Выбор производных триариламинов NPD и PTA, в качестве дырочно-транспортного слоев был обусловлен их способностью формировать эксиплексы с цинковыми комплексами. Для выявления роли молекул дырочно-транспортных слоев на образование эксиплексов, была выбрана также производная карбазола CBP, которая применяется для подавления эксиплексного излучения [3,4].

2.2 Изготовление OLED структур

Изготовление OLED-структур в данной работе проходило в три этапа: фотолитография, очистка подложек и нанесение слоев методом центрифугирования и вакуумно-термического испарителя.

2.2.1 Фотолитография

Фотолитография проводилась для создания определенного рисунка ITO на поверхности стеклянной подложки. Фотолитографический процесс состоял из трех основных этапов: нанесение фоторезиста, создание рельефной структуры фоторезиста (экспонирование и проявление) и перенос рельефа на технологический слой [40,41].

Фоторезист чувствителен к свету в низком спектральном диапазоне видимого излучения и УФ области спектра [41], поэтому крайне важно беречь образцы от воздействия света до самого процесса экспонирования.

Нанесение фоторезиста на подложки с покрытием ИТО осуществлялось методом центрифугирования. Для улучшения смачивания и получения пленки необходимой толщины [6] фоторезист ФП-9120 был разбавлен ДМФА (1:3) и отфильтрован (фильтр 0.2 мкм). Для создания однородной тонкой пленки толщиной ~1 мкм, 200 мкл раствора наносилось на вращающуюся подложку со скоростью 3000 об/мин, время вращения 60 секунд. Толщина пленки была выбрана из соображений высокой разрешающей способности (чем меньше толщина, тем выше разрешающая способность) и стойкости к травителю [40]. После нанесения покрытия образцы сушились на печке при 80°C в течение 10 минут. Сушка необходима для удаления остатков растворителя и, таким образом, стабилизации слоя фоторезиста [42].

Основным процессом фотолитографии является изменение растворимости фоторезиста в проявителе после воздействия УФ-излучения в диапазоне 350-450 нм [42]. Образец устанавливался в держатель, через фотошаблон подвергался экспонированию под УФ-лампой в течение 2 минут. Проявление изображения в слое резиста (удаление экспонированных участков) осуществлялось в растворе КОН в течение 30-40 секунд. Затем, для удаления остатков проявителя, образцы промывали в дистиллированной воде и сушили при 110°C в течение 10-15 минут.

Просушенные образцы проверялись на оптическом микроскопе с целью выявления дефектов, остатков фоторезиста на экспонированных участках и их удаление.

Заключительным этапом являлось стравливание дорожек ИТО через сформированную на поверхности подложки резистную маску. Травление производится ватными палочками, смоченными в соляной кислоте и порошке цинка. После травления резистная маска удаляется ацетоном.

2.2.2 Очистка подложек

Очистка подложек является длинным и важным этапом в изготовлении электролюминисцентных структур и фотовольтаических элементов. Качество очищения образца влияет на равномерность распределения дырочно-проводящего слоя и эффективность прибора в целом [43].

Стеклоподложка с вытравленным токопроводящим слоем ИТО в первую очередь подвергалась предварительной механической очистке ватной палочкой, смоченной в этиловом спирте и в толуоле. Следующий этап очищения подложек производился путем их последующей обработки в ацетоне, дистиллированной воде, перекисно-аммиачном растворе (перекись водорода 25 мл, аммиак водный 10 мл и дистиллированная вода 65 мл), затем опять в дистиллированной воде, ацетоне и изопропанолу в ультразвуковой ванне «Афалина». Время обработки в изопропанолу и ацетоне составило 10 минут, в перекисно-аммиачном растворе – 15 мин и в дистиллированной воде – 5 минут. После каждого погружения образцы промывались струей дистиллированной воды.

Вторым этапом являлось травление в кислородной плазме на установке «Плазма-600Т» для полного удаления следов адсорбированной органики и уменьшения шероховатости рельефа поверхности ИТО [6]. Вопрос шероховатости играет важную роль, поскольку наличие адсорбированных наночастиц и собственных пиков на поверхности ИТО вызывает локальные пробой из-за неоднородности электрического поля. Это ведет к деградации органических слоев [6]. Образцы помещались в рабочую камеру, которая откачивается до давления $1 \cdot 10^{-1}$ мм.рт.ст. При достижении необходимого вакуума, в объем подается кислород, давление которого поддерживается автоматически в динамическом режиме на уровне 0.3-0.5 мм.рт.ст. и включается СВЧ-генератор, мощность которого поддерживается на уровне 80-100 Вт [1]. Время обработки составило 20-30 мин.

2.2.3 Формирование слоев

В рамках магистерской диссертации было изготовлено 6 различных типов электролюминесцентных устройств, основанных на комплексах $Zn(PSA-BTZ)_2$ и $Zn(POPS-BTZ)_2$ в качестве электрон-транспортного слоев и PTA в качестве основного дырочно-транспортного слоя.

Устройство А: ITO/PTA/ $Zn(PSA-BTZ)_2$ /Al:Ca;

Устройство В: ITO/PTA/NPD/ $Zn(PSA-BTZ)_2$ /Al:Ca;

Устройство С: ITO/PTA/CBP/ $Zn(PSA-BTZ)_2$ /Al:Ca;

Устройство D: ITO/PTA/ $Zn(POPS-BTZ)_2$ /Al:Ca;

Устройство E: ITO/PTA/NPD/ $Zn(POPS-BTZ)_2$ /Al:Ca;

Устройство F: ITO/PTA/CBP/ $Zn(POPS-BTZ)_2$ /Al:Ca.

В устройствах В, Е и С, F между слоями PTA и комплексом $Zn(TSA-BTZ)_2$ помещался дополнительный дырочно-транспортный слой (NPD и CBP соответственно).

Дырочно-транспортные и электролюминесцентный слои могут быть разрушены кислородом и водой, особенно в присутствии света. Процесс изготовления в условиях освещения инфракрасного света значительно улучшает стабильность тонких плёнок, но все еще необходимо минимизировать время нахождения образцов во внешней окружающей среде [43]. Поэтому формирование органических слоев и металлического катода осуществлялось в перчаточном боксе MB-200B фирмы MBraun с атмосферой чистого азота, (содержание кислорода до 15 ppm, $H_2O < 0.1$ ppm). Внешний вид бокса представлен на рисунке 2.3. Центрифуга для нанесения слоя PTA, термический испаритель и печи находятся внутри бокса.



Рисунок 2.3 - Перчаточный бокс MB-200B фирмы MBraun

Формирование дырочно-транспортного слоя РТА осуществлялось методом центрифугирования.

Процесс центрифугирования включал в себя нанесение небольшого количества жидкости в центр образца, с последующим вращением подложки с высокой скоростью. Центроостремительное ускорение вызывает распределение вещества по всей поверхности образца, образуя тонкую пленку. Конечная толщина пленки и другие свойства зависят от природы полимера и параметров, выбранных для процесса вращения. Скорость вращения является одним из наиболее важных факторов в центрифугировании. Скорость подложки (оборотов в минуту) влияет на степень радиальной (центробежной) силы, приложенной к жидкому веществу. Сочетание скорости и времени вращения, как правило, определяют конечную толщину покрытия. Высокие скорости вращения и длительное время создают тонкие пленки [44].

Для приготовления раствора, 3 мг порошка РТА растворяли в 1 мл хлорбензола и затем фильтровали через тефлоновую фильтрующую насадка на шприц с пораи 0.2 мкм. С помощью автоматического дозатора отбиралось 100 мкл полученного раствора и наносилось в центр вращающейся подложки со скоростью 800 об/мин. Количество и концентрация раствора, скорость и время вращения были подобраны так, чтобы пленка получилась однородной и ее

толщина составила ~ 20 нм. Затем, ватной палочкой, смоченной в толуоле необходимо стереть тонкую полоску (~ 2 мм) нанесенного слоя с каждого края.

Формирование дополнительных дырочно-транспортных слоев NPD и СВР, активных слоев $Zn(PSA-BTZ)_2$ и $Zn(POPS-BTZ)_2$ и катода из сплава Al:Ca осуществлялось с помощью вакуумного термического испарителя. Процесс термического напыления основан на испарении нагретого исходного материала (заряда) и конденсации его на подложке [45].

Органические материалы помещались в специальные тигли, которые нагревались до 350°C в вакууме $\sim 10^{-5}$ - 10^{-7} Торр, что приводило к испарению порошка. Наличие двух испарителей в камере позволяет напылять последовательно вещество транспортного слоя, а затем вещество люминесцентного слоя без нарушения вакуума.

Низкое напряжение и большое значение тока (обычно от 10 до 40 вольт постоянного тока, от 1 до 10 ампер) подается в вакуумную камеру. Электрическая мощность проходит через нити накала, которые находятся в непосредственном контакте с зарядом [45]. Нагревателем служит вольфрамовая спираль, для контроля температуры служит термопара хромель-копель, присоединенная непосредственно к тиглю [1]. Подложки помещались в держатель, который устанавливался над тиглями на расстоянии ~ 15 см. Над поверхностью образцов располагалась тонкая (20-100 мкм) теньевая маска, которая позволяет нанести пленку необходимой конфигурации [7] (рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Схема термического испарителя [45]

Перед нанесением органики печи отжигались при температуре 350°C в течение 15 минут для устранения остатков веществ от предыдущих напылений. Напыление проводилось при давлении $5 - 7 \cdot 10^{-6}$ мБар. Значения температуры испарения каждого вещества, его количество и полученная толщина слоя представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Количество вещества, температура напыления и толщина напыленной пленки

Органика	NPD	СВР	Yak-85	Yak-88
Масса, мг	1	1	2	2
Температура напыления, °C	210-220	205-225	235-245	250-260
Толщина слоя, нм	~9	~10	~33-35	~35

Для создания OLED, образцы подвергались катодному осаждению сплава алюминия и кальция. Для осаждения данного сплава использовался молибденовый держатель с ложбинкой. Образцы помещались на расстоянии 30 см над нагревателем. Испарение сплава Al:Ca проводилось при значении тока 1.2-2.2 А. Толщина катода для всех устройств составила 100 нм.

Для контроля толщины осаждаемых пленок использовалось устройство для измерения скорости и толщины напыления тонких пленок, содержащее

кварцевый датчик, который размещен в камере напыления, смеситель и фильтр с частотой первого вспомогательного (эталонного) генератора. Принцип действия заключается в мониторинге частотных сдвигов в колеблющемся кристалле кварца при осаждении испаренного материала на кристалл. Сдвиг частоты связан с массой осажденного материала. С увеличением массы кварцевого элемента его резонансная частота падает. Таким образом, измерение толщины слоя зависит от области, которой подвергается кристалл и плотности осаждаемого материала [45].

Кварцевый кристалл помещен в вакуумную рабочую камеру термического испарителя. В то время, как материал осаждается на кристалл, его частота изменяется. Это изменение определяет толщину покрытия [45].

2.3 Измерение вольт-амперных и вольт-яркостных характеристик OLED

С целью исключения возможного влияния кислорода и следов воды на рабочие характеристики образцов электрооптические измерения проводились внутри перчаточного бокса.

Измерение вольт-амперных и вольт-яркостных характеристик изготовленных устройств проводилось одновременно с помощью установки с калиброванным детектором ФЭУ в сборке Hamamatsu HC-124-17, созданной в лаборатории молекулярной спектроскопии ИПХФ РАН. Образец помещался в светонепроницаемую камеру, где на него подавалось напряжение от 0 до 7 В с шагом 0.1 В. Ток через образец измерялся потенциостатом и через аналого-цифровой преобразователь поступал в компьютер. Излучение образца попадает на фотоумножитель и, сигнал от ФЭУ, пропорциональный интенсивности излучения образца, через второй аналого-цифровой преобразователь также поступал в компьютер [1]. На ФЭУ подавалось напряжение от 2 до 4 В, в зависимости от структуры образца. Схема установки представлена на рисунке 2.5.

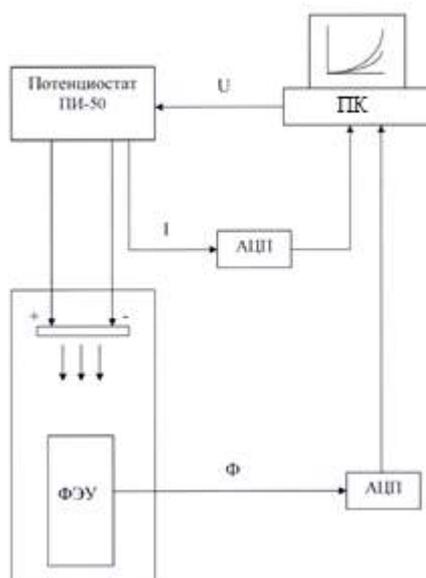


Рисунок 2.5 – Схема установки для измерения ВАХ и ВЯХ OLED-структур [1]

2.4 Измерение вольт-амперных характеристик

Для сравнения фотовольтаических свойств изготовленных структур, испытания проводились при стандартных условиях: при температуре элемента 25°C и его облучении светом с модельным спектром солнечного излучения AM1.5 с использованием солнечного симулятора KHS Steuernagel Lichttechnik и мощностью излучения $100 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$. Стандартный модельный солнечный спектр AM1.5 соответствует средней мощности и спектральным характеристикам солнечного света у поверхности Земли при угле зенита 48.2° [27].

Интенсивность светового потока контролировалась с помощью калиброванного кремниевого диода с известной спектральной характеристикой. Для записи вольтамперных кривых использовали источник-измеритель Keithley 2400. Точность регистрации напряжения холостого хода составила $\pm 50 \text{ мВ}$, тока короткого замыкания $\pm 10 \text{ нА}$. Точность определения плотности тока короткого замыкания определялась погрешностями измерения площади устройства, которые не превышали 3%. Погрешности, связанные с отклонением спектра источника света от AM1.5, учитывали с использованием

калиброванного кремниевого фотодиода, а также путем интегрирования экспериментальных спектров внешней квантовой эффективности относительно эталонного спектра AM1.5 [22].

2.5 Измерение спектров электролюминесценции

Измерение спектров электролюминесценции изготовленных структур проводилось с помощью спектрометра Ocean Optics QE65000 с встроенным детектором Hamamatsu на основе ПЗС матрицы. Образец помещался в специально изготовленный держатель для данного типа структур с 16 пикселями. Излучение поступало в спектрометр через световод, свободный конец которого подсоединен к держателю.

3 Экспериментальная часть

3.1 Спектры электролюминесценции для устройств на основе Zn(PSA-BTZ)₂ и Zn(POPS-BTZ)₂

Спектр электролюминесценции определяется дырочно-транспортным материалом, который находится в контакте с цинковым комплексом. В нашем случае донорами являются: PTA (устройство А и D), NPD (устройство В и E) и CBP (устройство С и F), а акцепторами - молекулы цинковых комплексов Zn(PSA-BTZ)₂ (устройства А, В и С) и Zn(POPS-BTZ)₂ (устройства D, E, F). Эксиплексная полоса соответствует переходу от молекулы акцептора, находящегося в возбужденном состоянии к основному состоянию донорной молекулы и имеет более низкую энергию перехода по сравнению с собственной полосой излучения, соответствующей переходу между возбужденным и основным состояниями молекулы акцептора.

На рисунке 3.1 показаны спектры электролюминесценции Zn(PSA-BTZ)₂ устройств А, В и С. Спектр фотолюминесценции порошка Zn(PSA-BTZ)₂ наблюдается при 450 нм [38]. Однако для устройств А и В наблюдается интенсивная эксиплексная полоса в желтой области спектра с максимумом около 600 нм. В области собственного излучения устройства А находится слабое плечо около 470 нм. В устройстве В собственное излучение не наблюдается. Кроме этого, присутствуют дополнительные эксиплексные пики при 555 нм для устройства А и при 553 и 707 нм для устройства В. Таким образом, образование эксиплексов в данных структурах существенно преобладает над собственным излучением.

Дырочно-транспортный слой CBP применяется для предотвращения эксиплексного излучения [3,4]. Устройство С содержит только одну полосу в синей области спектра с максимумом 462 нм, которое может быть отнесено к собственному излучению комплекса.

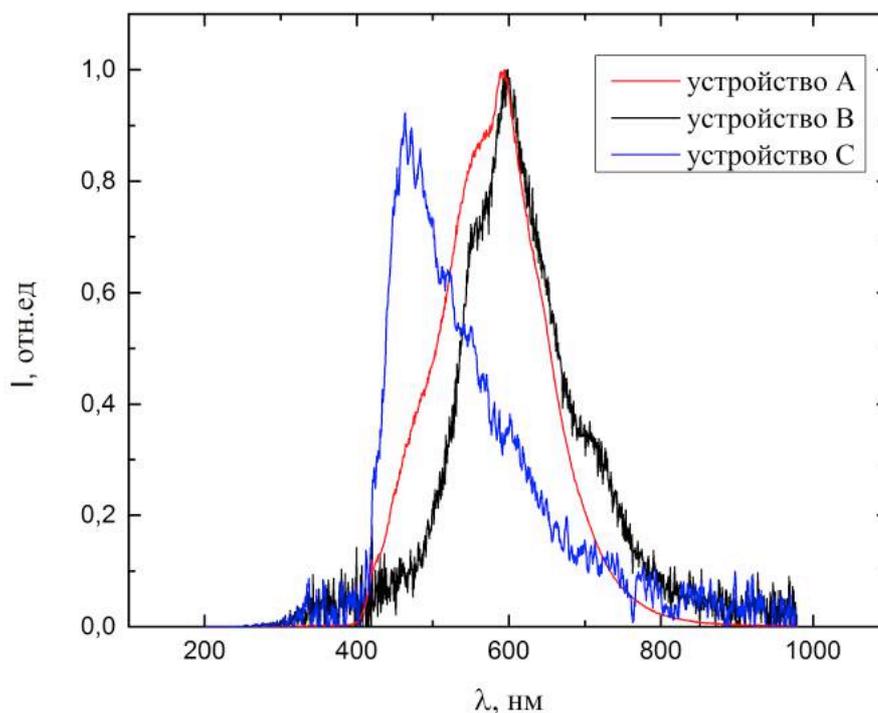


Рисунок 3.1 – Спектры электролюминесценции устройств: А - ИТО/РТА/ $Zn(PSA-BTZ)_2/Al:Ca$, В - ИТО/РТА/ $NPD/Zn(PSA-BTZ)_2/Al:Ca$, С - ИТО/РТА/ $CBP/Zn(PSA-BTZ)_2/Al:Ca$.

На рисунке 3.2 показаны спектры электролюминесценции $Zn(POPS-BTZ)_2$ устройств D, E и F. В устройстве D наблюдается один длинноволновый пик с максимумом 536 нм. В спектре ЭЛ структуры E присутствует сильная эксиплексная полоса с максимумом около 530 и дополнительное плечо при 700 нм.

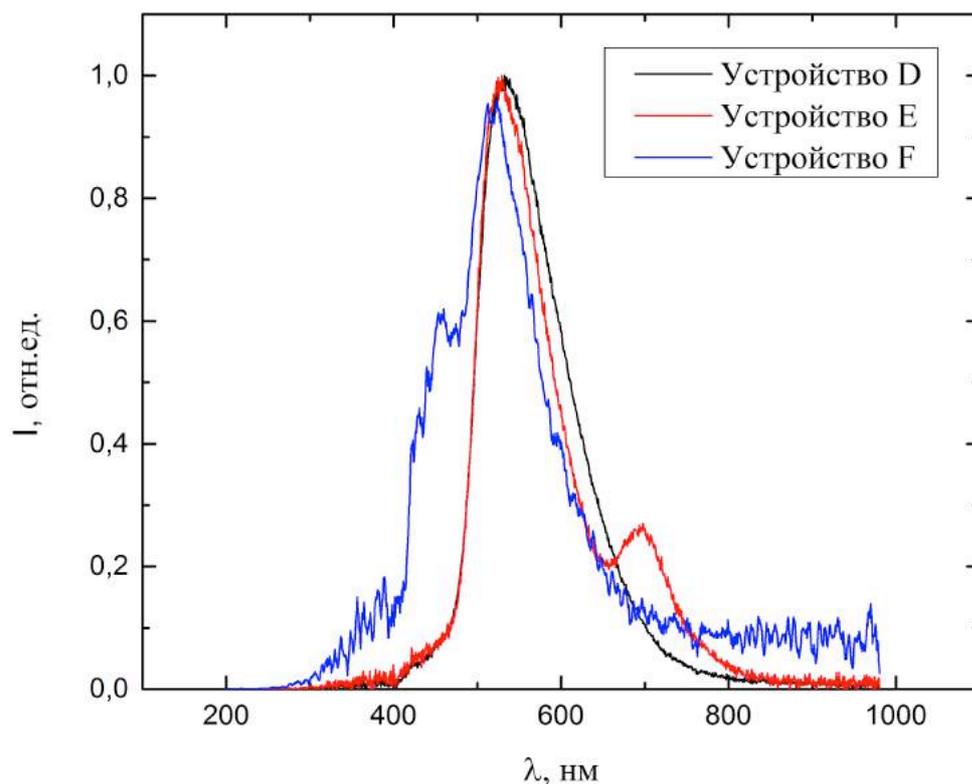


Рисунок 3.2 – Спектры электролюминесценции устройств: D - ITO/PTA/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca, E - ITO/PTA/NPD/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca, F - ITO/PTA/CBP/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca.

Формирование эксиплексов происходит на границе раздела между дырочно-транспортным и электрон-транспортным слоем, в случае, когда присутствует значительное пространственное перекрытие между нижними свободными молекулярными орбиталями [29].

PTA и NPD, как и множество других дырочно-транспортных материалов, являются производными триариламинов. Можно предположить, что причиной образования эксиплексов в данных структурах определяется взаимодействием атомов азота в аминогруппах дырочно-транспортных молекул и в аминогруппах цинковых комплексов (благодаря их пространственному перекрытию) [3,4,38,39]. Это подтверждают спектры ЭЛ устройств с дырочно-транспортным слоем CBP, который не является производным триариламинов и не содержит аминогрупп. Кроме того, в работе [4, 38] были созданы устройства с дырочно-транспортным слоем PEDOT:PSS, который вовсе не содержит атомы азота и электролюминесцентным слоем Zn(PSA-

BTZ)₂. Эксиплексное излучение в данном устройстве не наблюдается и спектр излучения содержит только одну полосу с максимумом 466 нм, которую можно отнести к собственному излучению комплекса Zn(PSA-BTZ)₂.

Другие электролюминесцентные вещества, такие как Mq₃, Znq₂, Zn(BTZ)₂, содержащих атомы кислорода, связанные с атомом металла не образуют эксиплексы с PTA и NPD [3]. В то же время устройства с Alq₃ и его производными, содержащие аминокгруппы, демонстрируют эксиплексную полосу в спектре ЭЛ при взаимодействии с NPD [46].

3.2 Исследование электролюминесцентных свойств и фоточувствительности устройств на основе Zn(PSA-BTZ)₂ и Zn(POPS-BTZ)₂

На рисунке 3.3 показаны вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики для устройств А (рисунок 3.3 а), В (рисунок 3.3 б) и С (рисунок 3.3 с), работающих как светодиоды.

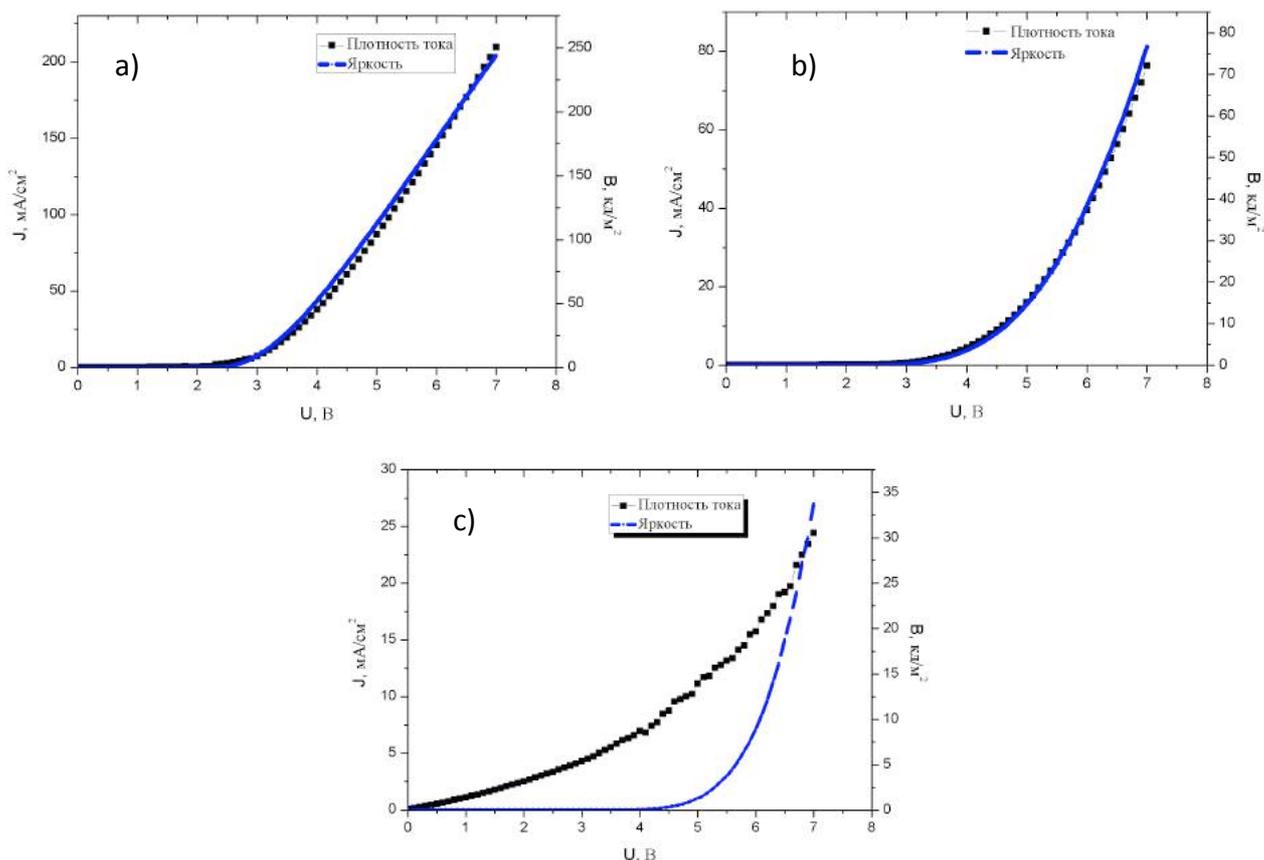


Рисунок 3 - Вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики:

(a) - устройство А: ITO/PTA/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca, (b) - устройство В: ITO/PTA/NPD/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca, (c) - устройство С: ITO/PTA/CBP/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca.

Синяя линия соответствует яркости, черная – плотности тока. Обе характеристики имеют диодный характер – ток резко возрастает, начиная с некоторого порога, при этом яркость приблизительно пропорциональна току. В устройстве С ВАХ немного отличается от диодной, что может быть связано с дефектами структуры.

На рисунке 3.4 представлены вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики для устройств D (рисунок 3.4 а), E (рисунок 3.4 б) и F (рисунок 3.4 в).

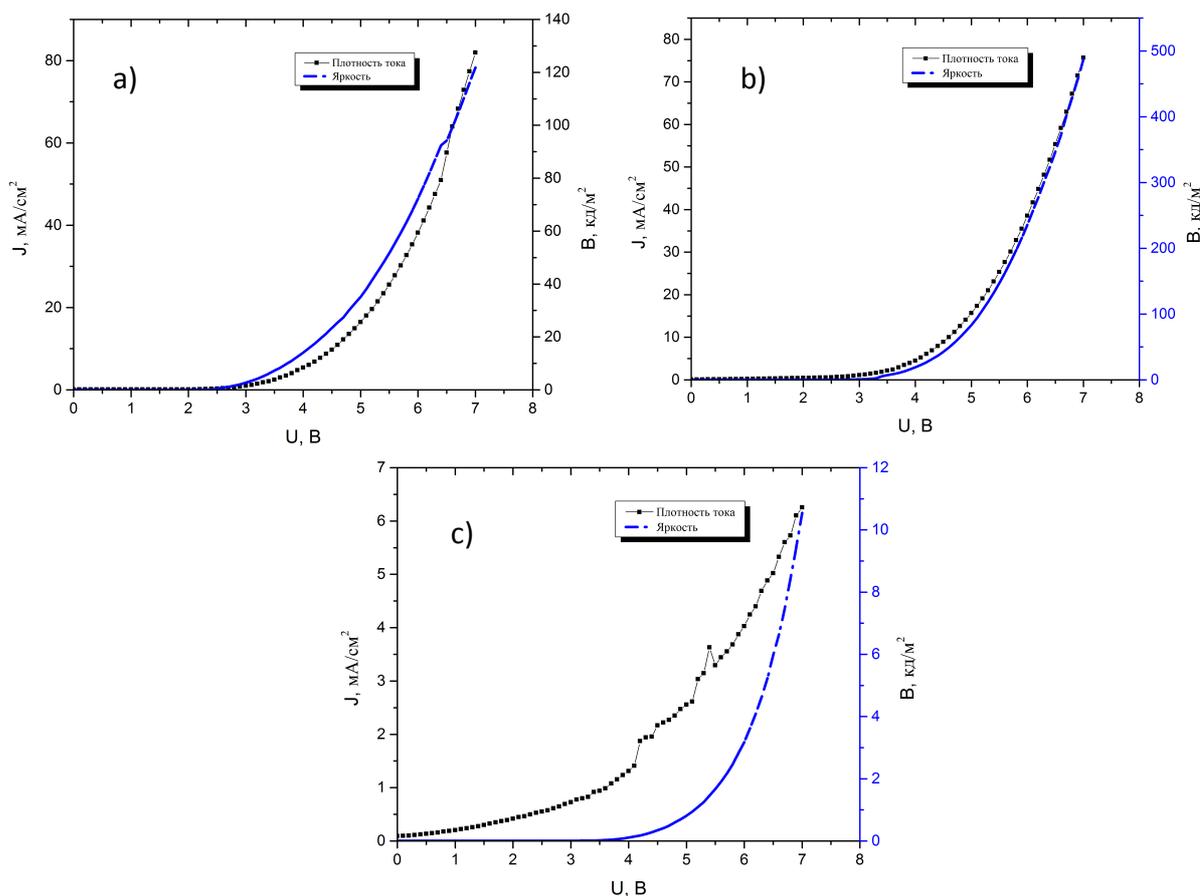


Рисунок 3.4 - Вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики:

(a) - устройство D: ITO/PTA/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca, (b) - устройство E:

ITO/PTA/NPD/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca, (c) - устройство F:

ITO/PTA/CBP/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca

Значения максимальной плотности тока J_{\max} и максимальной яркости V_{\max} , а также напряжения, подаваемого на ФЭУ U_{pm} для изготовленных устройств представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики

Устройство	A	B	C	D	E	F
U_{pm} , В	2,5	2,5	3	2,5	2	3,5
J_{\max} , мА/см ²	209,54	76,36	24,44	81,93	75,67	6,23
V_{\max} , кД/м ²	244,17	76,80	33,81	121,81	487,61	10,52

Исходя из таблицы 3.1 и рисунков 3.3 и 3.4 можно сделать вывод, что наибольшей яркостью обладает структуры ITO/PTA/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca и

ITO/PTA/NPD/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca. Устройства, содержащие СВР в качестве дополнительного дырочно-транспортного слоя, находящегося в контакте с цинковым комплексом, показывают наименьшую яркость. При этом устройство С начинает излучать при более высоком напряжении (4.3 В), тогда как для устройства А порог излучения имеет сравнительно небольшую величину (2.5 В).

На рисунке 3.5 и 3.6 показаны кривые зависимости фототока от приложенного напряжения для изготовленных устройств, полученные под облучением светом со спектром близким к AM1.5 (100 мВт/см²).

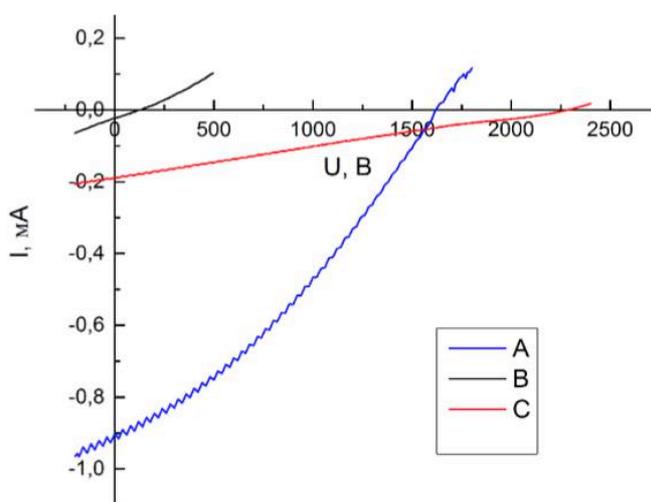


Рисунок 3.5 - Зависимость фототока от приложенного напряжения:
 А - ITO/PTA/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca, В - ITO/PTA/NPD/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca, С
 - ITO/PTA/CBP/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca

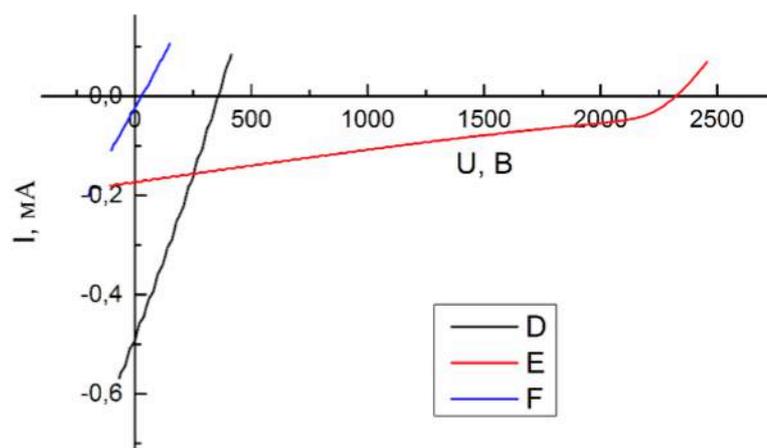


Рисунок 3.6 - Зависимость фототока от приложенного напряжения:

D - ITO/PTA/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca, E - ITO/PTA/NPD/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca, F - ITO/PTA/CBP/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca

Значения тока короткого замыкания I_{sc} , а также других фотовольтаических характеристик – напряжение холостого хода V_{oc} , фактор заполнения FF и эффективность преобразования, для всех устройств приведены в таблице 3.2

Таблица 3.2 - Фотовольтаические параметры устройств.

Устройство	J_{sc} (мА/см ²)	U_{oc} (В)	FF (%)	Eff (%)
A	0.901	1.619	33.44	0,488
B	0.187	2.284	23.96	0,103
C	0.023	0.128	25.64	$7.64 \cdot 10^{-4}$
D	0.494	0.358	26.24	0.046
E	0.172	2.323	29.86	0.119
F	0.024	0.028	23.34	$1.58 \cdot 10^{-4}$

Процесс образования эксиплексов схож с принципом работы фотовольтаических элементов. Таким образом можно предположить, что структуры, демонстрирующие сильное эксиплексное излучение обладают наилучшими фотовольтаическими характеристиками. Так, устройство A ITO/PTA/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca с эффективным образованием эксиплексов обладает наибольшей эффективностью 0.488%. Для устройств

ITO/PTA/CBP/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca и ITO/PTA/CBP/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca фотовольтаический эффект практически не наблюдается.

Можно также заметить, что структуры с дополнительным дырочно-транспортным слоем NPD обладают высоким напряжением холостого хода ($U_{OC}=2.284$ для устройства В, $U_{OC}=2.323$ для устройства Е). Данное явление может быть связано с разницей в энергии между уровнями НОМО донора и LUMO акцептора. Чем дальше находятся уровни друг от друга, тем выше значение U_{oc} .

Ток короткого замыкания I_{sc} (при $V = 0$) выше для структур, содержащих только PTA в качестве дырочно-транспортного слоя: ITO/PTA/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca ($I_{sc} = 0,901$ мА/см²) и ITO/PTA/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca ($I_{sc} = 0,494$ мА/см²). Для устройств В и Е с менее эффективным образованием эксиплексов, I_{sc} меньше ($I_{sc} = 0,187$ мА/см² и $I_{sc} = 0,172$ мА/см² соответственно). Для устройств С и F, в котором отсутствует образование эксиплексов, I_{sc} около нулевого значения.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Оценка коммерческой ценности разработки является необходимым условием при поиске источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов. Это важно для разработчиков, которые должны представлять состояние и перспективы проводимых научных исследований. Помимо превышения технических параметров над предыдущими разработками необходимо понимать коммерческую привлекательность научного исследования.

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является проектирование и создание конкурентоспособных разработок, технологий, отвечающих современным требованиям в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения.

Для выполнения выпускной квалификационной работы магистра по исследованию электролюминесценции и фоточувствительности комплексов цинка с сульфаниламинозамещенными лигандами были изготовлены структуры с различными дырочно-транспортными слоями, находящиеся в контакте с электрон-транспортным слоем, проведен их сравнительный анализ электролюминесцентных и фотовольтаических свойств, измерены спектры электролюминесценции.

4.1 SWOT-анализ

SWOT-анализ (SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы)) применяется для исследования внешней и внутренней среды выполняемого научного исследования [47].

SWOT-анализ проводится в три этапа. Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и

угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде (таблица 8.1) [47].

Таблица 4.1 – Матрица SWOT

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта:	Слабые стороны научно-исследовательского проекта:
	<p>С1. Заявленная экономичность и энергоэффективность технологии.</p> <p>С2. Уникальные материалы, синтезированные в лаборатории</p> <p>С3. Квалифицированный персонал.</p> <p>С4. Экологичность технологии</p>	<p>Сл1. Длительный и сложный процесс подготовки образцов</p> <p>Сл2. Отсутствие необходимых условий высокой чистоты (чистая комната) и оборудования для проведения исследования</p> <p>Сл3. Недостаток финансовых средств</p>
Возможности:		
<p>В1. Использование инновационной инфраструктуры ТГУ</p> <p>В2. Использование нового высокоэффективного оборудования</p> <p>В3. Интерес к подобным исследованиям со стороны иностранных партнеров</p> <p>В4. Снижение таможенных пошлин на сырье и материалы, используемые при научных исследованиях</p>		

Продолжение таблицы 4.1

Угрозы:		
У1. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства		
У2. Ограничение на импорт химикатов для синтеза материалов		

После того как сформулированы четыре области SWOT переходят к реализации второго этапа.

Второй этап заключается в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений [47].

Использование интерактивной матрицы помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей SWOT. Каждый фактор помечается знаком «+» (сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «-» (слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-» (таблица 4.2) [47].

Таблица 4.2 - Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта					
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4
	B1	+	-	+	+
	B2	+	-	-	+
	B3	+	-	+	+
	B4	0	+	-	-

Анализ интерактивных таблиц представляется в форме записи сильно коррелирующих сильных сторон и возможностей, или слабых сторон и возможностей и т.д. следующего вида: B1C1C2C3; B2C1C2C3 [47].

В рамках третьего этапа составляется итоговая матрица SWOT-анализа, которая приводится в магистерской диссертации (таблица 4.3).

Таблица 4.3 - SWOT-анализ

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>С1. Заявленная экономичность и энергоэффективность технологии.</p> <p>С2. Уникальные материалы, синтезированные в лаборатории</p> <p>С3. Квалифицированный персонал.</p> <p>С4. Экологичность технологии</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Длительный и сложный процесс подготовки образцов</p> <p>Сл2. Отсутствие необходимых условий высокой чистоты (чистая комната) и оборудования для проведения исследования</p> <p>Сл3. Недостаток финансовых средств</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1. Использование инновационной инфраструктуры ТГУ</p> <p>В2. Использование нового уникального высокоэффективного оборудования</p> <p>В3. Интерес к подобным исследованиям со стороны иностранных партнеров</p> <p>В4. Снижение таможенных пошлин на сырье и материалы, используемые при научных исследованиях</p>	<p>При использовании инновационной инфраструктуры ТГУ и нового уникального высокоэффективного оборудования можно снизить затраты на создание лабораторных образцов и тем самым заявить об экономичности, экологичности технологии, а также повышении квалификации персонала.</p>	<p>Инновационная инфраструктура ТГУ может быть использована для сокращения процесса создания образцов, создания необходимых условий высокой чистоты и обеспечения необходимым оборудованием и материалами при недостатке финансирования.</p>

Продолжение таблицы 4.3

<p>Угрозы: У1. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства</p>	<p>При ограничении на импорт химикатов дальнейший синтез материалов, а также создание лабораторных образцов для исследований может быть невозможен.</p>	<p>При несвоевременном финансовом обеспечении, учитывая недостаток финансовых средств, дальнейшее выполнение исследования может прекратиться.</p>
<p>У2. Ограничение на импорт химикатов для синтеза материалов</p>		

Результаты SWOT-анализа учитываются при разработке структуры работ, выполняемых в рамках научно-исследовательского проекта.

Данная работа является теоретической, основной целью которой является исследование физических свойств при разных условиях. Разработка и создание новых продуктов, внедрение их в рынок, коммерциализация отсутствует для данной работы. Единственной наиболее реальной угрозой является отсутствие финансирования, а недостатками – отсутствие необходимых условий и оборудования, что крайне важно для проведения теоретических исследований.

4.2 Планирование научно-исследовательских работ

Научные исследования выполнялись в лаборатории «Молекулярной спектроскопии» ИПХФ РАН в г.Черноголовка. В состав рабочей группы входили два руководителя студента (профессор Копылова Т.Н., НИ ТГУ и профессор Каплунов М.Г., ИПХФ РАН), сотрудник лаборатории «Молекулярной спектроскопии» Никитенко С.Л. и студент Николаева А.Н. Вся научная работа и исследования выполнялись непосредственно студентом с помощью Никитенко С.Л. По каждому виду работ устанавливалась соответствующая должность исполнителя.

Перечень этапов работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице 4.4.

Все эксплуатируемое оборудование является собственностью лаборатории «Молекулярной спектроскопии».

4.2.1 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ожi}$ используется следующая формула [48]:

$$t_{ожi} = \frac{3t_{mini} + 2t_{maxi}}{5}, \quad (4.1)$$

где $t_{ожi}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы, чел.-дн.;

t_{min} – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, чел.-дн.;

t_{maxi} – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p [47]:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{Ч_i}, \quad (4.2)$$

где $Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

Наиболее удобным и наглядным является построение ленточного графика проведения научных работ в форме диаграммы Ганта. Диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ [48].

Для построения графика необходимо перевести рабочие дни в календарные дни, для чего воспользуемся следующей формулой [48]:

$$T_{ki} = T_{pi} k_{кал}, \quad (4.3)$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;
 T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;
 $k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности, определяющийся выражением:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}, \quad (4.4)$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;
 $T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;
 $T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

$$k_{\text{кал}} = \frac{365}{365 - 51 - 13} = 1,213$$

Продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p и в календарных днях T_k представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 - Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Длительность работ T_{Pi}				Длительность работ, T_{Ki}			
	P1	P2	И	С	P1	P2	И	С
Составление ТЗ		3				4		
Изучение материалов				54				65
Патентные исследования				7				9
Выбор направления исследований		2				2		
Календарное планирование работ		1	1			1	1	
Фотолиитография				4				5
Очистка подложек				3				4
Нанесение слоев			8	8			10	10
Изготовление держателя для образцов			4				5	
Измерение ВАХ и ВЯХ				3				4

Продолжение таблицы 4.5

Измерение ВАХ фотовольтаики				3				4
Спектры электролюминесценции			1	1			1	1
Обработка результатов исследования				26				31
Оценка эффективности полученных результатов				4				5
Написание тезисов на конференции				2				2
Написание ВКР				34				41
Проверка ВКР	5	5			6	6		

По таблице 4.5 строится Диаграмма Ганта (таблица А.1, приложение А). График строится для максимального по длительности работ в рамках научно-исследовательского проекта – 1 год.

4.2.2 Бюджет научного исследования

Планирование бюджета научного исследования предполагает необходимость учета полного и достоверного отражения всех видов планируемых расходов, необходимых при его выполнении.

Процесс формирования бюджета НТИ включает в себя учет материальных затрат НТИ, затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ, основную заработную плату исполнителей темы и другие статьи по затратам, представленным в таблице 13 определяется по нормам расхода [47].

Расчет стоимости материальных затрат осуществляется по договорным ценам или действующим прейскурантам. Стоимость всех материальных затрат, используемых при разработке проекта приведена в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Материальные затраты

Наименование материала	Единица измерения	Количество	Цена за ед C_i , руб	Затраты на материалы Z_M , руб
Основные материалы				
Подложки ИТО	шт	16	1033.84	19022.66
Комплексы цинка $Zn(PSA-BTZ)_2$ и $Zn(POPS-BTZ)_2$	мг	16	30.64	563.78
РТА	мг	6	15.12	104.33
NPD	мг	4	59.76	274.87
СВР	мг	4	22.57	108.82
Сплав Al:Ca (5%)	г	0.03	10.36	0.36
Вспомогательные материалы				
Фоторезист	г	9	8.52	88.18
Гидроксид калия	г	30	0.20	6.90
Ацетон	л	0.45	154.00	79.69
Перекись водорода	л	0.05	94.02	5.41
Аммиак	л	0.02	39.00	0.90
Изопропанол	л	0.5	164.26	94.45
Толуол	л	0.05	151.31	8.71
Дополнительные материалы				
Перчатки	шт	15	2.71	46.75
Халат	шт	1	490.00	533.50
Ватные палочки	уп	1	20.00	23.00
Насадки на дозатор	шт	8	2.96	27.23
Фильтры	шт	4	49.30	226.78
Итого: 21216.31 руб				

Расчет материальных затрат осуществляется по формуле [48]:

$$Z_M = (1 + k_T) \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{\text{расх } i}, \quad (4.5)$$

где m – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования:

$N_{\text{расх } i}$ – количество материальных ресурсов i -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м² и т.д.);

C_i – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м² и т.д.);

k_T – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы (15 % от стоимости материалов).

4.2.3 Специальное оборудование для научно-исследовательских работ

Все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стендов, устройств и механизмов) необходимого для проведения работ по конкретной теме включены в данную статью.

Таблица 4.7 - Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

№	Наименование оборудования	Кол. ед. оборудования	Стоимость (руб.)	Амортизация (руб.)
1	Система приготовления тонких пленок	1	3813559,32	45399,52
2	Бокс перчаточный с системой очистки газа фирмы MBraun	1	1710000,00	28500,00
3	Бокс перчаточный	1	1186440,68	19774,01
4	Блок питания к солнечному симулятору	1	256470,00	2137,25

Продолжение таблицы 4.7

5	Симулятор солнечного света	1	217419,61	2588,33
6	Спектрометр двухканальный оптоволоконный	1	272500,00	3244,05
	Итого			142569,26

Вышеуказанное спецоборудование для проведения научно-исследовательской работы имеются в лаборатории молекулярной спектроскопии ИПХФ РАН в г.Черноголовка.

4.2.4 Основная заработная плата исполнителей темы

Расчет заработной платы [47]:

$$Z_{\text{ЗП}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}, \quad (4.6)$$

где $Z_{\text{осн}}$ - основная заработная плата;

$Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата (18 % от $Z_{\text{осн}}$)

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_p, \quad (4.7)$$

где T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником;

$Z_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата работника:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (4.8)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника;

M - количество месяцев работы без отпуска в течение года (при пятидневной рабочей неделе $M=11.2$ месяца);

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала (таблица 4).

Таблица 4.8 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Студент	Инженер
Календарное число дней	365	365	365
Количество нерабочих дней:			
Выходные дни	96	104	96
Праздничные дни	12	12	12
Потери рабочего времени	24	24	24
Действительный годовой фонд рабочего времени	233	225	233

Месячный должностной оклад работника [47]:

$$Z_m = Z_{тс} \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p, \quad (4.9)$$

где $Z_{тс}$ – заработная плата согласно Положению по оплате труда;

k_p – районный коэффициент ($k_p = 1,3$ для Томска, $k_p = 1$ для Московской области);

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от $Z_{тс}$);

k_d – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5 (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: 15- 20 % от $Z_{тс}$).

Расчет основной заработной платы представлен в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	$Z_{тс}$, руб	k_p	Z_m , руб	$Z_{дн}$, руб	T_p , раб.дн	$Z_{осн}$, руб
Руководитель1	34595	1,3	44974	2162	14	30268
Руководитель2	34595	1	34595	1663	14	23282
Студент	2200		2200			2200
Инженер	13292	1	13292	638.9	28	17889
Итого $Z_{осн} = 73639$						

4.2.5 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Дополнительная заработная плата исполнителей выпускной работы учитывается согласно Трудовому кодексу РФ, т.е. выплат связанных с обеспечением гарантий и компенсаций [47].

Расчет дополнительной заработной платы ведется по следующей формуле [47]:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}}, \quad (4.10)$$

где $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной заработной платы, равный 0,14.

Таблица 4.10 – Расчёт дополнительной заработной платы

Исполнители	$Z_{\text{осн}}$, руб.	$Z_{\text{доп}}$, руб.	$Z_{\text{исп}}$, руб.
Руководитель1	30268	4237.5	34505.5
Руководитель2	23282	3259.5	26541.5
Студент	-	-	
Инженер	17889	2504.5	20393.5
Итого:		10001.5	81440.5

4.2.6 Отчисления во внебюджетные фонды

Данные расходы включают обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников [47].

Для расчета отчислений во внебюджетные фонды воспользуемся формулой [47]:

$$Z_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (4.11)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды, равный 27,1%.

Таблица 4.11 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	$Z_{\text{исп}}$, руб.	$Z_{\text{внеб}}$, руб.
Руководитель1	34505.5	10351.7
Руководитель1	26541.5	7962.5
Инженер	20393.5	6118.1
Итого:		24432.3

4.2.6 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д. Их величина определяется по следующей формуле [47]:

$$Z_{\text{накл}} = k \cdot \sum Z_{\text{зп}} \quad (4.12)$$

где k – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 70-80%.

Таблица 4.12 – Накладные расходы

Исполнитель	$Z_{\text{исп}}$, руб.	$Z_{\text{накл}}$, руб.
Руководитель1	34505.5	27604.4
Руководитель1	26541.5	21233.2
Инженер	20393.5	16314.8
Итого:		65152.4

4.2.7 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательского проекта является основой для определения бюджета затрат проекта. Результаты представлены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб
Материальные затраты	21216.3
Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ	142569,3
Затраты по осн. заработной плате исполнителей темы	73639.0
Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	10001.5
Отчисления во внебюджетные фонды	24432.3
Накладные расходы	65152.4
Бюджет затрат	337.010.8

Заключение

Данный проект направлен на исследование электролюминесценции и фоточувствительности комплексов цинка с сульфаниламинозамещенными лигандами.

В рамках проведения научного исследования был составлен перечень этапов и работ, произведено распределение исполнителей по видам работ. Для каждого участника была определена трудоемкость выполнения работ, а также разработан график проведения научного исследования (диаграмма Ганта).

При планировании научно-исследовательской работы был произведен подсчет бюджета исследования. В процессе формирования бюджета были использованы группировки по материальным затратам (21216.3 руб), затраты на специальное оборудование (142569,3 руб), затратам по основной заработной плате исполнителей тем (73639 руб), затратам по дополнительной заработной плате (10001.5 руб), отчислениям во внебюджетные фонды (24432.3 руб) и накладным расходам (65152.4 руб). Всего бюджет составил 337.010.8 руб. Данная оценка коммерческой ценности необходима, чтобы представлять состояние и перспективы проводимых научных исследований.

5 Социальная ответственность

Подготовка специалистов с высшим образованием невозможна без знаний безопасности жизнедеятельности, поскольку эксплуатируемая техника и технология являются основными источниками травмирующих и вредных факторов, действующих в среде обитания человека. Для выполнения выпускной квалификационной работы магистра по исследованию электролюминесценции и фоточувствительности комплексов цинка с сульфаниламинозамещенными лигандами было необходимо освоить технологию изготовления OLED-ячеек. Типичные OLED-устройства представляют собой многослойные структуры сэндвичевого типа. Последовательное формирование слоев низкомолекулярных органических веществ и металлического катода в настоящей работе проводилось с помощью вакуумно-термического испарителя, расположенного внутри перчаточного бокса с атмосферой чистого азота.

В данной главе рассмотрены правила безопасности труда при осуществлении работ с вакуумно-термическим испарителем и перчаточным боксом. Проанализированы факторы рабочей зоны на предмет выявления их опасных и вредных проявлений, рассмотрены меры по минимизации их воздействия и методы защиты, описаны организационные и технические мероприятия, проводимые перед началом работы.

5.1 Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды

В лаборатории, где находится перчаточный бокс с атмосферой чистого азота, в котором в свою очередь расположены различные электроустановки, в том числе и вакуумный термический испаритель, могут быть следующие вредные факторы: наличие - а) не комфортных метеоусловий; б) производственного шума; в) недостаточной освещенности; г) электромагнитного излучения, д) промышленная санитария.

5.1.1 Метеоусловия

При работе установок, охлаждающего оборудования и т.д. происходит изменение микроклимата в помещении. Метеоусловия производственных помещений определяются температурой воздуха, относительной влажностью, скоростью воздушного потока и температурой (излучением) окружающих поверхностей [49].

Работа с вакуумным термическим испарителем относится к легкой категории работ – 1б, производимые сидя, стоя или связанные с ходьбой и сопровождающиеся некоторым физическим напряжением. Физические энергозатраты составляют не более 174 Вт, интенсивность энергозатрат 121-150 ккал/ч.

При параметрах микроклимата, не соответствующим оптимальным возможно ощущение теплового дискомфорта, ухудшения самочувствия и понижения работоспособности. Оптимальные и допустимые параметры микроклимата с учетом интенсивности энергозатрат работающих, времени выполнения работы и периодов года нормируются в соответствии с санитарными нормами и правилами СанПиН 2.2.4.548-96. Допустимые нормы для категории работ 1б приведены в таблице 5.1 [49].

Таблица 5.1 – Допустимые величины показателей микроклимата

Период года	Температура воздуха, °С	Отн.влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	19-24	15-75	0,1-0,2
Теплый	20-28		0,1-0,3

В нашем случае, микроклимат в помещении поддерживается: зимой – системой центрального водяного отопления, летом – системой кондиционирования воздуха.

Нормальный тепловой режим можно обеспечить: технологическим оборудованием (выбором удобных технологических процессов, механическим

и автоматическим снижением или повышением температуры); защитным оборудованием (снижением воздействия избыточного конвенционного тепла и теплового излучения, соответствующим способом охраны работающих от его воздействия) [49].

5.1.2 Производственный шум

Шум и вибрация ухудшают условия труда, оказывают вредное воздействие на организм человека, а именно, на органы слуха и на весь организм через центральную нервную систему. В результате этого ослабляется внимание, ухудшается память, снижается реакция, увеличивается число ошибок при работе. Шум может создаваться работающим оборудованием, вентиляцией, осветительными приборами дневного света, а также проникать извне. Основным источником шума в данной лаборатории создается в результате работы форвакуумного и турбомолекулярного насосов

Допустимый уровень шума ограничен ГОСТ 12.1.003-83 и СН 2.2.4/2.1.8.562-96. Максимальный уровень звука постоянного шума на рабочих местах не должно превышать 80 дБА. При работе, требующей сосредоточенности, работе с повышенными требованиями к процессам наблюдения и дистанционного управления производственными циклами на рабочих местах в помещениях лабораторий с шумным оборудованием, допустимый уровень шума составляет 75 дБА [50].

При значениях выше допустимого уровня рекомендуется использовать средства коллективной защиты: изоляция источников шума от окружающей среды и снижение шума и вибрации на пути из распространения (акустические экраны, выгородки, объемные поглотители звука, виброизолирующие опоры), средства индивидуальной защиты: наушники, беруши, противозумные каски [50].

5.1.3 Освещенность

Одним из наиболее существенных факторов производственной среды следует считать освещение. От правильной организации производственного освещения зависит не только производительность труда, эффективность производственных процессов, но и самочувствие специалиста, его работоспособность и здоровье.

Для производственных помещений всех назначений применяются системы общего (равномерного или локализованного) освещения и комбинированного (общего и местного) освещения [51].

Требуемый уровень освещенности определяется степенью точности зрительных работ. Нормирование освещения для жилых, общественных и других помещений внутри и вне зданий, мест производства работ, наружного освещения городов и других населенных пунктов производится по СНиП 23-05-95 «Естественное и искусственное освещение. Нормы проектирования». Все зрительные работы в производственных помещениях делятся на 8 разрядов зрительной работы: от работ наивысшей точности (наименьший объект различия составляет менее 0,15 мм) и до общего наблюдения за ходом производственного процесса. При этом в зависимости от контраста объекта различения (малый, средний, большой) и характеристики фона (светлый, средний, темный) устанавливаются подразряд зрительной работы и норма освещенности [52].

Особенности работы с вакуумным термическим испарителем подразумевают категорию зрительных работ малой точности. Согласно СНиП 23-05-95 в лаборатории, где происходит периодическое наблюдение за ходом производственного процесса при постоянном нахождении людей в помещении освещенность при системе общего освещения не должна быть ниже 200 Лк.

Расчёт общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока, учитывающим световой поток, отражённый от потолка и стен [51].

Размеры помещения составляют: длина $A = 10$ м, ширина $B = 8$ м, высота $C = 3.5$ м. Площадь освещаемого помещения $S = 80$ м². Высота рабочей поверхности $h_p = 0.8$ м. Требуется создать освещенность $E = 200$ лк.

Коэффициент отражения свежепобеленных стен с окнами без штор составляет $\rho_{CT}=50\%$, свежепобеленного потолка $\rho_{IT}=70\%$. Данное помещение относится к помещениям с малым выделением пыли. Коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника (источника света, светотехнической арматуры, стен и пр., т. е. отражающих поверхностей), наличие в атмосфере цеха дыма, пыли в данном случае равен $K_3 = 1.5$. Коэффициент неравномерности (отношение $E_{cp}/E_{мин}$) для люминесцентных ламп $Z = 1.1$.

Выбираем лампу дневного света ЛД-40, световой поток которой равен $\Phi_{ЛД} = 2300$ Лм.

Выбираем светильники с люминесцентными лампами типа ОДОР-2-40. Этот светильник имеет две лампы мощностью 40 Вт каждая, длина светильника равна 1227 мм, ширина – 265 мм, высота – 155 мм. Интегральный критерий оптимальности расположения светильников для ОДОР-2-40 $\lambda = 1.1$ (люминесцентные светильники с защитной решёткой) [51].

Расстояние светильников от перекрытия (свес) $h_c = 0.5$ м. Тогда высота светильника над рабочей поверхностью [51]:

$$h = h_{\Pi} - h_{рп}, \quad (5.1)$$

где h_{Π} – высота светильника над полом, высота подвеса, $h_{рп}$ – высота рабочей поверхности над полом.

$$h = H - h_p - h_c = 3.5 - 0.8 - 0.5 = 2.2 \text{ м} \quad (5.2)$$

Расстояние между соседними светильниками L определяется как [51]:

$$L = \lambda \cdot h = 1.1 \cdot 2.2 = 2.42 \text{ м} \quad (5.3)$$

Оптимальное расстояние l от крайнего ряда светильников до стены [51]:

$$\frac{L}{3} = \frac{2.42}{3} = 0.8 \text{ м} \quad (5.4)$$

Число рядов светильников в помещении:

$$N_B = \frac{B}{L} = \frac{8}{2.42} = 3.31 \approx 3 \quad (5.5)$$

Число светильников в ряду:

$$N_A = \frac{A}{L} = \frac{10}{2.42} = 4.13 \approx 4 \quad (5.6)$$

Таким образом, светильники размещаются в 3 ряда. В каждом ряду можно установить по 4 светильника типа ОДОР мощностью 40 Вт. Общее число светильников – 12. Учитывая, что в каждом светильнике установлено две лампы, общее число ламп в помещении $N=24$. На рисунке 5.1 изображен план помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

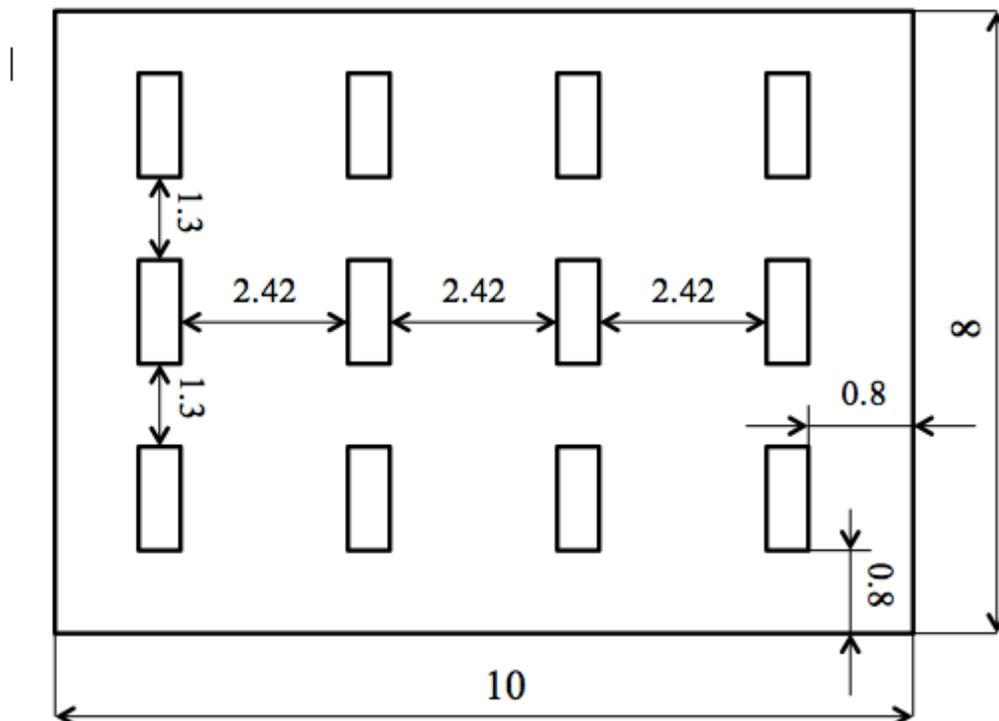


Рисунок 5.1 - План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

Находим индекс помещения [51]:

$$i = \frac{A \cdot B}{h \cdot (A+B)} = \frac{8 \cdot 10}{2.2 \cdot (8+10)} = 2.02 \quad (5.7)$$

Коэффициент использования светового потока η показывает, какая часть светового потока ламп попадает на рабочую поверхность. Для светильников типа ОДОР при $\rho_{\text{П}} = 70\%$, $\rho_{\text{С}} = 50\%$ и индексе помещения $i = 2.37$:

$$\eta = 0.52$$

Световой поток лампы определяется по формуле [51]:

$$\Phi = \frac{E_n \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot \eta} \quad (5.8)$$

$$\Phi = \frac{200 \cdot 80 \cdot 1.5 \cdot 1.1}{24 \cdot 0.52} = 2115.38 \text{ лм}$$

Делаем проверку выполнения условий [51]:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{лд}} - \Phi_{\text{п}}}{\Phi_{\text{лд}}} \cdot 100\% \leq 20\% \quad (5.9)$$

$$\frac{\Phi_{\text{лд}} - \Phi_{\text{п}}}{\Phi_{\text{лд}}} \cdot 100\% = \frac{2300 - 2115.38}{2300} \cdot 100\% = 8\%$$

Таким образом: $-10\% \leq 8\% \leq 20\%$, необходимый световой поток светильника не выходит за пределы требуемого диапазона.

5.1.4 Электромагнитное излучение

Управление установками осуществляется с помощью ЭВМ. Дисплеи персональных компьютеров и системные блоки являются источниками электромагнитного излучения. Последствия регулярной работы с компьютером без применения защитных средств: заболевания органов зрения, болезни сердечно-сосудистой системы, заболевания желудочно-кишечного тракта, кожные заболевания, различные опухоли. Гигиенические требования к ПЭВМ и организации работы нормируются в соответствии с санитарными нормами и правилами СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Допустимая напряжённость электрического поля: 25 В/м (5Гц-2кГц) и 2,5 В/м (2-400 кГц). Продолжительность непрерывной работы с ПЭВМ не должна превышать 2 ч. Безопасность при работе с ПК может быть обеспечена за счет рационального размещения компьютеров в помещениях, правильной организации рабочего дня пользователей, а также за счет применения средств повышения контраста и защиты от бликов на экране, электромагнитных излучений и электростатического поля.

Существуют следующие способы защиты от ЭМП:

—увеличение расстояния от источника (экран должен находиться на расстоянии не менее 50 см от пользователя);

—применение приэкранных фильтров, специальных экранов и других средств индивидуальной защиты.

5.1.5 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ

В качестве растворителя для органики, а также для очистки поверхности подложек от загрязнений используется толуол (C_7H_8) - метилбензол, бесцветная жидкость с характерным запахом, относится к аренам [53].

Бесцветная подвижная летучая жидкость с резким запахом, проявляет слабое наркотическое действие. Пары толуола могут проникать через неповрежденную кожу и органы дыхания, вызывать поражение нервной системы (заторможенность, нарушения в работе вестибулярного аппарата), в том числе необратимое. Поэтому работать с толуолом и растворителями, в состав которых он входит, необходимо в прочных резиновых перчатках в хорошо проветриваемом помещении или с использованием вытяжной вентиляции [53].

Пожароопасен, легковоспламеняющаяся жидкость. Концентрационные пределы взрываемости паровоздушной смеси 1,3 — 6,7 %. Обладает слабым наркотическим действием [53].

Согласно гигиеническим нормативам "Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны ГН 2.2.5.1313-03", утвержденным Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 27 апреля 2003 г, толуол относится ко второму классу опасности (2 – высокоопасные), величина ПДК = 1 мг/м³, а преимущественное агрегатное состояние в воздухе в условиях производства – пар и/или газ.

5.2 Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды

При работе с оборудованием возможно воздействие следующих опасных производственных факторов:

1. Электробезопасность;
2. Пожаровзрывобезопасность.

5.2.1 Факторы электрической природы

Источником поражения электрическим током могут быть незащищенные и неизолированные электропровода, поврежденные электродвигатели, открытые коммутаторы, не заземленное оборудование и др. Опасность поражения человека током определяется величиной тока, проходящего через тело человека. Самый опасный – переменный ток частотой 50–60 Гц. Опасные и вредные последствия для человека от воздействия электрического тока проявляются в виде электротравм, механических повреждений и профессиональных заболеваний [51].

Опасность поражения человека током зависит от состояния и вида помещения, где применяются электрические сети и установки. Помещение с вакуумным термическим испарителем и перчаточным боксом относится к помещению без повышенной опасности (Согласно ПУЭ 7.4 «Правила устройства электроустановок»), в котором отсутствуют условия, создающие повышенную или особую опасность. К таким условиям относятся: сырость (влажность более 75%), токопроводящая пыль, токопроводящие полы (металлические, земляные, железобетонные, кирпичные и т.п.), высокая температура (выше 35 °С), возможность одновременного прикосновения человека к имеющим соединение с землей металлоконструкциям, технологическим аппаратам, с одной стороны, и к металлическим корпусам электрооборудования - с другой.

Мероприятия по предупреждению электротравматизма могут включать:
– применение механических или электрических блокировок;

- недоступность токоведущих частей (провода, кабели, шины, детали и элементы схем), находящихся под напряжением;
- применение надежной изоляции;
- применение средств автоматического контроля и сигнализации;
- устройство защитного заземления, зануления, отключения, электрического разделения и др.

Средства индивидуальной защиты: диэлектрические перчатки, обувь.

5.2.2 Факторы пожарной и взрывной природы

Согласно нормам пожарной безопасности, в зависимости от характеристики используемых в производстве веществ и их количества, по пожарной и взрывной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В1-В4, Г, Д, а здания - на категории А, Б, В, Г и Д [54].

Категории взрывопожарной и пожарной опасности помещений и зданий определяются для наиболее неблагоприятного в отношении пожара или взрыва периода исходя из вида находящихся в аппаратах и помещениях горючих веществ и материалов, их количества и пожароопасных свойств, особенностей технологических процессов [54].

Помещение лаборатории по степени пожароопасности относится к категории В, т.е. к помещениям с твердыми сгорающими веществами, необходимо предусмотреть ряд профилактических мероприятий.

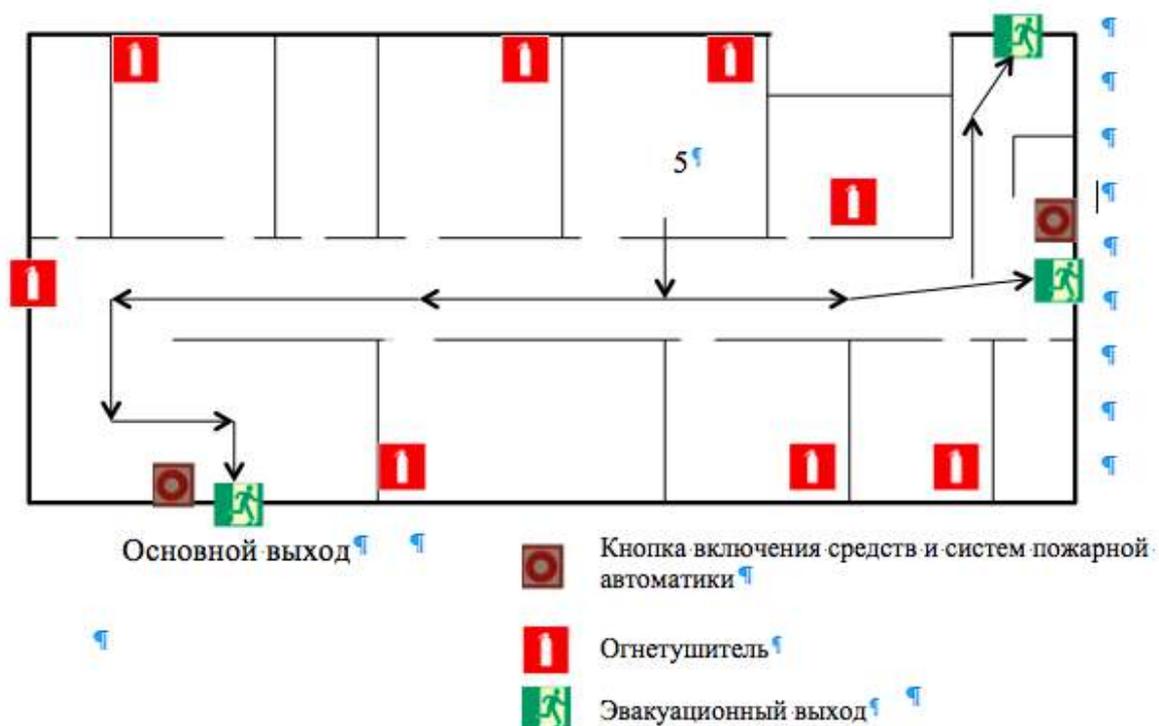


Рисунок 5.2 – План эвакуации рабочих помещений

На рисунке 5.2 представлен план эвакуации лаборатории №5, в которой проводятся работы. По плану видно 3 эвакуационных выхода (1 основной и 2 запасных). Возле выходов расположены кнопки включения средств и систем пожарной автоматики. В лабораториях расположены огнетушители углекислотные ОУ-2 (предназначен для тушения загораний веществ, горение которых не может происходить без доступа воздуха, загораний электроустановок, находящихся под напряжением не более 10 000 В).

Возможные причины загорания [54]:

- Нарушение правил эксплуатации электрического оборудования;
- Короткие замыкания в блоке питания;
- Несоблюдение правил пожарной безопасности;
- Наличие горючих компонентов: документы, двери, столы, изоляция кабелей.

— Курение в неустановленных местах;

Мероприятия по пожарной профилактике разделяются на организационные, технические, эксплуатационные и режимные.

Организационные мероприятия предусматривают правильную эксплуатацию оборудования, правильное содержание зданий и территорий, противопожарный инструктаж рабочих и служащих, обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности, издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации.

К техническим мероприятиям относятся: соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения, правильное размещение оборудования.

К режимным мероприятиям относится установление правил организации работ, и соблюдение противопожарных мер. Для предупреждения возникновения пожара от коротких замыканий, перегрузок и т. д. необходимо соблюдение следующих правил пожарной безопасности [54]:

- правильная эксплуатация оборудования (правильное включение оборудования в сеть электрического питания, контроль нагрева оборудования);

- правильное содержание зданий и территорий (исключение образования источника воспламенения - предупреждение самовозгорания веществ, ограничение огневых работ);

- обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности;

- издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации;

- соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения;

При возникновении пожара сообщить руководителю, органам противопожарной безопасности предприятия и приступить к тушению пожара огнетушителем.

При работе на установке используются баллоны с аргоном и азотом. Перед работой необходимо проверить целостность газовых баллонов, прочность их закрепления, отсутствие утечки газа. Вентиль и резьба должны

быть исправно, манометр должен быть проверен и исправлен, редуктор должен соответствовать газу в баллоне.

Опасным последствием при неправильной работе с баллоном под давлением может быть взрыв. Наиболее распространенным средством защиты технологического оборудования от взрыва являются предохранительные и взрывные клапаны, предохранительные мембраны.

5.3 Охрана окружающей среды

В данной работе отходами являются: алюминиевая фольга, металлические порошки, полученные вследствие чистки камеры, молибденовые лодочки с расплавленным сплавом Al:Ca, органические порошки.

Утилизация металлических отходов состоит из нескольких технологических операций, включающих в себя: переработка и транспортировку отходов на перерабатывающее предприятие. После чего отходы превращаются в готовую сырьевую продукцию или товарный лом металлов, готовый к использованию для выплавки металлов. Для этого необходимо ввести отдельные мусорные контейнеры для металлов и пластика.

Для утилизации отхода инертных газов необходимо осуществлять их сбор в специальные емкости.

5.4 Защита в чрезвычайных ситуациях

Все эксперименты проводились в ИПХФ РАН, находящийся в г.Черноголовка Московской области. Климат – умеренно-континентальный. Природные явления, такие как землетрясения, наводнения, ураганы, вулканы отсутствуют.

Возможными ЧС в данном случае, могут быть морозы, лесные пожары и диверсия.

Несмотря на то, что средняя зимняя температура в Московской области $-5..-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, это не исключает возможности сильных морозов. Достижение критически низких температур может привести к авариям систем теплоснабжения и жизнеобеспечения, приостановке работы оборудования. Обеспечение устойчивости теплоснабжения достигается за счет запасных автономных источников теплоснабжения, кольцевания системы, заглубления теплотрасс.

Территорию института окружает лес, поэтому возможна ЧС, связанная с природными пожарами. При возникновении пожара необходимо сообщить руководителю, органам противопожарной безопасности предприятия и приступить к тушению пожара огнетушителем. Эффективным средством обеспечения безопасности людей на пожаре является их эвакуация из опасной зоны.

Для обеспечения безопасности работника, предотвращения хищений и проникновения посторонних лиц на предприятие следует использовать ряд мер безопасности: контрольно-пропускной пункт, системы видеонаблюдения, круглосуточная охрана, оповещающие системы безопасности при несанкционированном проникновении на предприятие в нерабочее время.

5.5 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

К работе на вакуумно-термическом испарителе допускаются лица не моложе 18 лет, не имеющие медицинских противопоказаний, прошедшие вводный инструктаж и инструктаж по безопасности труда на рабочем месте. Периодичность повторного инструктажа по безопасности труда – не реже 1 раза в три месяца.

К самостоятельной работе допускаются работники после специального обучения и проверки знаний правил электробезопасности, приобретённых навыков и безопасных способов выполнения работы с использованием вакуумно-термического испарителя и перчаточного бокса, ознакомленные с

инструкцией по эксплуатации прибора, имеющие группу по электробезопасности не менее II и допуск к работе с баллонами, работающими под давлением. Повторная проверка знаний правил безопасной работы с электроустановками и баллонами, работающими под давлением, производится не реже 1 раза в год.

По данной теме рассматриваются законодательные и нормативные документы:

1. Инструкция по охране труда при выполнении работ с использованием перчаточного бокса MBraun MB-200B;
2. Инструкция по охране труда при работе с электрооборудованием напряжением до 1000 В;
3. СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений»;
4. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны»;
5. ГОСТ 12.1.003-83 ССБТ «Шум. Общие требования безопасности»;
6. СН 2.2.4/2.1.8.562-96 «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки»;
7. СНиП 23-05-95 "Естественное и искусственное освещение"
8. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организация работы»;
9. ГОСТ Р 50923-96 «Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения»;
10. ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны»;
11. ГОСТ 12.1.002-84 ССБТ «Электрические поля токов промышленной частоты напряжением 400 кВ и выше. Общие требования безопасности»;

12. ГОСТ 12.1.019 (с изм. №1) ССБТ «Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты»;
13. ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ «Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов»;
14. СанПиН 2.2.4.1191–03 «Электромагнитные поля в производственных условиях»;
15. ПБ 10 – 115 – 96 «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов под давлением»;
16. ГОСТ 12.1.004—91 «Пожарная безопасность. Общие требования»;
17. СНиП 21-01-97 «Противопожарные нормы».
18. ГОСТ 30775-2001 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Классификация, идентификация и кодирование отходов».

Заключение

В рамках исследования были изготовлены органические электролюминесцентные устройства на основе комплексов цинка с сульфаниламинозамещенными лигандами, находящиеся в контакте с различными дырочно-транспортными слоями. Проведенный комплекс исследований электролюминесцентных и фотовольтаических свойств данных структур позволил сделать следующие выводы:

1. Показано, что спектр электролюминесценции смещается в длинноволновую область (с максимумами 600 нм для устройств с $Zn(PSA-BTZ)_2$ и 540 нм для $Zn(POPS-BTZ)_2$), при этом исчезают собственные полосы люминесценции цинкового комплекса, что связано с образованием эксиплексов при взаимодействии возбужденных молекул комплексов цинка с молекулами производных триариламинов (РТА и NPD) в дырочно-транспортном слое.

2. Установлено, что материал дырочно-транспортного слоя, находящегося в непосредственном контакте с цинковым комплексом имеет решающее значение для формирования эксиплексов. Показано, что эксиплексные полосы в спектрах электролюминесценции исчезают, если отсутствуют аминогруппы в молекулах дырочно-транспортного слоя. Устройства с дырочно-транспортным слоем СВР, который не является производным триариламинов и не содержит аминогрупп, излучают только одну полосу в синей области спектра с максимумом 462 нм, которое может быть отнесено к собственному излучению комплекса.

3. Установлена корреляция между эффективностью образования эксиплексов и фоточувствительностью. Наибольшим фототоком обладают устройства с эффективным образованием эксиплексов. Обнаружено, что в структурах с дырочно-транспортным слоем СВР, фототок и, следовательно, эффективность преобразования энергии приблизительно равны нулю.

Список использованной литературы

1. Красникова, С.С. Электролюминесценция новых органических материалов на основе хелатных комплексов цинка: дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Красникова Светлана Сергеевна. – Черногоровка: ИПХФ РАН, 2011. – 116 с.
2. Бочкарев, М.Н. Органические светоизлучающие диоды (OLED) / М.Н. Бочкарев, А.Г. Витухновский, М.А. Каткова – Н. Новгород: ДЕКОМ, 2011 – 351 с.
3. Эксиплексное излучение светодиодов на основе цинковых комплексов с сульфаниламинозамещенными лигандами / М.Г. Каплунов, С.С. Красникова, С.Л. Никитенко, И.К. Якущенко // Российские нанотехнологии. – 2012.– т.7. – С. 91-95.
4. Kaplunov, M.G. Exciplex Electroluminescence of the New Organic Materials for Light-Emitting Diodes / M.G. Kaplunov, S.N. Nikitenko and S.S. Krasnikova // Organic Light Emitting Devices, ed. by Jai Singh. – InTech, 2012. – P.177-196.
5. Bifunctional photovoltaic and electroluminescent devices using a starburst amine as an electron donor and hole-transporting material / Z. R. Hong, C. S. Lee, S. T. Lee, W. L. Li, Y. Shirota // Applied Physics Letters. – 2002. – Vol.81, №15. – P.2878-2880.
6. Электролюминесцентные органические светодиоды на основе координационных соединений металлов: монография / А.С. Бурлов, В.Г. Власенко, Д.А. Гарновский, А.И. Ураев, Е.И. Мальцев, Д.А. Лыпенко, А.В. Ванников — Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2015. – 232 с.
7. Паркер, С. Фотолуминесценция растворов: пер. с англ. / Паркер С. – М.: Мир, 1972. – 510 с.
8. Electroluminescence of polymers. Advanced lab course: electroluminescence. – University of Potsdam. – 24 p.

9. Basic Mechanisms of Photoluminescence / Kartik N. Shinde, S. J. Dhoble, H. C. Swart, Kyeongsoon Park // Springer Series in Materials Science. – 2012. – Vol.174. – P.41-59.
10. Tang, C.W. Organic electroluminescent diodes / C.W.Tang, S.A. VanSlyke // Applied Physics Letter, 1987. – Vol.51. – P.913-915.
11. Geffroy, Bernard. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies / B. Geffroy, P. le Roy, C. Prat // Polymer International, 2006. – Vol.55, I.6. – P.572–582.
12. Tress, Wolfgang. Device physics of organic solar cells. Drift-Diffusion simulation in comparison with experimental data of solar cells based on small molecules: diss. for the degree doctor of science / Wolfgang Tress. – Dresden, 2011. – 384 P.
13. Brütting, W. Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials / W. Brütting, S. Berleb, A.G. Muckl // Organic Electronics, 2001 – №2. – P.1-36.
14. Shirota Y. Small molecular weight materials for (opto)electronic applications: overview / Y. Shirota, H.Kageyama // Handbook of organic materials for optical and (opto) electronic devices, ed. by Oksana Ostroverkhova. – Woodhead Publishing Ltd, 2013. – P.1-82.
15. Polytriphenylamine derivatives as materials for hole transporting layers in electroluminescent devices / I. K. Yakushchenko, M. G. Kaplunov, O. N. Efimov, M. Yu. Belov, S. N. Shamaev // Physical Chemistry Chemical Physics, 1999. – №1. – P.1783-1785.
16. Tsutsui, Tetsuo. Electroluminescence in small molecules / Tetsuo Tsutsui // Organic Electroluminescence, ed. by Zakya H. Kafafi. – Taylor and Francis group, 2005. – P.1-22.
17. Hybrid solar cell based on blending of organic and inorganic materials—An overview / J. Chandrasekaran, D. Nithyaprakash, K.B. Ajjan, S. Maruthamuthu, D. Manoharan, S. Kumar // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. – Vol.15. – P.1228-1238.

18. Recent progress of high performance polymer OLED and OPV materials for organic printed electronics / C. Sekine, Y. Tsubata, T. Yamada, M. Kitano, S. Doi // *Science and Technology of Advanced Materials*, 2014. – №15. – 15 P.
19. Burroughes, J.H. Light-emitting diodes based on conjugated polymers / J.H. Burroughes // *Nature*, 1990. – Vol.347. – P.539-541.
20. Chen, C.H. Metal chelates as emitting materials for organic electroluminescence / C.H. Chen, J. Shi // *Coordination Chemistry Reviews*, 1998 – Vol.171. – P.161-174.
21. Xu, Xin. Small Molecule Fundamentals / Xin Xu, M.S. Weaver // *OLED fundamentals*, ed. by D.J. Gaspar, E. Polikarpov – Taylor and Francis group, 2005. – P.127-146.
22. Аккуратов, А.В. Синтез новых сопряженных полимеров на основе тиофена и бензотиадиазола – перспективных фотоактивных материалов для органических солнечных батарей: дис. канд. хим. наук: 02.00.03 / А.В.Аккуратов. – Черногловка: ИПХФ РАН, 2015. – 171 с.
23. Yeh, Naichia. Organic solar cells: their development and potentials / Naichia Yeh, Pulin Yeh // *Renewable and sustainable energy reviews*, 2013. – Vol.21. – P.421-431.
24. Su, Yu-Wei. Organic photovoltaics / Yu-Wei Su, Shang-Che Lan, Kung-Hwa Wei // *Materialstoday*, 2013. – Vol.15, I.12. – P.554-562.
25. Li, Gang. Polymer solar cells / Gang Li, Rui Zhu, Yang Yang // *Nature Photonics*, 2012. – Vol.6. – P.153-161.
26. Wright, Matthew. Organic-inorganic hybrid solar cells: a comparative review / Matthew Wright, Ashraf Uddin // *Solar energy materials and solar cells*, 2012. – Vol.107. – P.87-111.
27. Николенко, Л.М. Коллоидные квантовые точки в солнечных элементах / Л.М. Николенко, В.Ф. Разумов // *Успехи химии*, 2013. – №82 (5). – с.429-448.

28. Potscavage, Willian J. Physics and engineering of organic solar cells: Diss for the degree Ph.D in Electrical Engineering / Willian J.Potscavage. – Georgia Institute of Technology, 2011. – 157 P.
29. White light emission from blends of blue-emitting organic molecules: A general route to the white organic light-emitting diode / J. Thompson, R.I.R. Blyth, M. Mazzeo, M. Anni, G. Gigli, R. Cingolani // Applied Physics Letters, 2001 – №79 – P.560-562.
30. Tuning emission color of electroluminescence from two organic interfacial exciplexes by modulating the thickness of middle gadolinium complex layer / Mingtao Li, Wenlian Li, Lili Chen, Zhiguo Kong et al. // Applied Physics Letters, 2006. – Vol.88. – P. 091108-3
31. Effects of exciplex on the electroluminescent and photovoltaic properties of organic diodes based on terbium complex / Hong He, Wenlian Li, Zisheng Su, Tianle Li, Wenming Su et al. // Solid-state electronics, 2008. – V.52. – P.31-36.
32. Электролюминесценция и фотовольтаические свойства бис[2-(4-метилфенилсульфаниламино)-бензотиазол]цинка / С.Л. Никитенко, М.Г. Каплунов, И.К. Якущенко, С.Б. Ечмаев. – 14 с.
33. Kalinowski, J. Excimers and exciplexes in organic electroluminescence / J. Kalinowski // Materials Science-Poland, 2009. – Vol.27, №3. – P.735-756.
34. Exciplex Enhancement as a Tool to Increase OLED Device Efficiency / Przemyslaw Data, Aleksandra Kurowska, Sandra Pluczyk, Pawel Zassowski, Piotr Pander et al. // The journal of physical chemistry, 2016. – 29 P.
35. Organic-film photovoltaic cell with electroluminescence / B. Chu, D. Fan, W. L. Li, Z. R. Hong, R. G. Li // Applied physics letters, 2002. – Vol.81. – P.10-12.
36. Light up-conversion from near-infrared to blue using a photoresponsive organic light-emitting device / M. Chikamatsu, Y. Ichino, N. Takada, M. Yoshida, T. Kamata et al. // Applied physics letters, 2002. – Vol.81. – P.769-771.
37. Effects of exciplex on the electroluminescent and photovoltaic properties of organic diodes based on terbium complex / Hong He, Wenlian Li, Zisheng Su, Tianle Li, Wenming Su et al. // Solid-state electronics, 2008. – Vol.52. – P.31-36.

38. Exciplex electroluminescence spectra of the new organic materials based on zinc complexes of sulphanyl-amino-substituted ligands / M.G. Kaplunov, S.S. Krasnikova, I.O. Balashova, I.K. Yakushenko // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2011. – Vol.535. – P.212-219.
39. Electroluminescent devices based on novel zinc complexes of sulphonyl-amino substituted heterocycles / M.G. Kaplunov, I.K. Yakushchenko, S.S.Krasnikova, A.P. Pivovarov // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2011. – Vol.497. – P.211-217.
40. Лапшинов, Б.А. Технология литографических процессов. Учебное пособие / Б.А. Лапшинов – М: Московский государственный институт электроники и математики, 2011. – 95 с.
41. Light-emitting diodes as an alternative ambient illumination source in photolithography environment / D. Corell, H. Ou, C. Dam-Hansen, P.M. Petersen, D Friis // *Optics express*, 2009. – Vol.17, I.20. – P. 17293-17302.
42. Lithography [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.lithoguru.com/scientist/lithobasics.html>, свободный.
43. Ossilla [электронный ресурс]. Режим доступа: [<http://www.ossila.com>], свободный.
44. Spin-coat theory [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.utdallas.edu/~rar011300/CEEspinner/SpinTheory.pdf>
45. *Vacuum Systems Cookbook // Vacuum Technology 60A & 60B*, 2002. – 208p.
46. Hydroxynaphthyridine-derived group III metal chelates: wide band gap and deep blue analogues of green Alq₃ (Tris(8-hydroxyquinolate)aluminium) and their versatile application for organic light-emitting diodes /S.-H. Liao, J.R.Shui, S.-W. Liu, S.-J. Yeh, Y.-H. Chen, C.-T. Chen // *Journal of American chemistry society*, 2008. – Vol.131. – P.763-777.
47. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / Н.А. Гаврикова, Л.Р. Тухватулина, И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.В. Шаповалова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 73 с.

48. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.А. Гаврикова, Н.В. Шаповалова, Л.Р. Тухватулина З.В. Креницына. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 36 с.
49. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. Санитарные правила и нормы: СанПиН 2.2.4.548-96. – 1996. - Введ. 1996-10-01. - М.: Минздрав России, 1997. - 16 с.
50. Шум. Общие требования безопасности: ГОСТ 12.1.003-83 - 1983. - Введ. 1983-06-06. - М.: Изд-во стандартов, 1983. – 6 с.
51. Лабораторный практикум по дисциплине «Безопасность жизнедеятельности» для студентов всех специальностей: учебное пособие. Ю.А. Амелькович, Ю.В. Анищенко, А.Н. Вторушина, М.В. Гуляев, М.Э. Гусельников и др. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2010. – 236 с.
52. Естественное и искусственное освещение: СНиП 23-05-95 - 2011. - Введ. 2011-05-20. - М.: Минрегион России, 2011. - 69 с.
53. Толуол [электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Толуолу.pdf>.
54. Пожарная безопасность. Общие требования: ГОСТ 12.1.004—91 - 1992. - Введ. 1992-07-01. - М.: Изд-во стандартов, 1992. - 53 с.

Приложение Б
(обязательное)

Раздел

Экспериментальная часть

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ41	Николаева Александра Николаевна		

Консультант – лингвист кафедры ИЯФТ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ст. преподаватель	Демьяненко Наталья Владимировна			

Introduction

Electroluminescence of organic materials has attracted considerable interest from the viewpoint of scientific and practical interest. The main practical use of organic electroluminescent materials is OLED-displays due to their properties, such as light weight, low cost, easy fabrication, low power consumption, flexibility and wide viewing angle [1].

In typical OLED devices light originates from radiative recombination of injected charge carriers. The electroluminescence spectrum (EL) of OLED-devices is closed to the photoluminescence spectrum (PL) of the luminescent layer, since the same quantum levels are involved in these processes. However, in some devices exciplex formation takes place between a hole-transporter and an electron-transporter molecules. The EL spectrum of these devices is moved to the longer wavelength side compared to the individual acceptor or donor emissions. Moreover, exciplex formation can lead to the photosensitivity of diode structure. This is because exciplex is a charge transfer complex and can occur under photoexcitation. Further separation of charges in an external electric field can cause photocurrent [2,3].

Here we report the relationship between the PV, EL properties, and exciplex formation in the same organic devices, and the effects of device structure on the PV and EL performance.

Exciplexes

An exciplex is an excited complex formed between molecule with excited state and different molecule with ground state. Excitation of the molecule with the lowest electron affinity, the donor, is followed by electron transfer to the other molecule, the acceptor. The resulting electron-hole pair can decay via photon emission [4]. The emission wavelength corresponds the energy difference between the highest occupied molecular orbital (HOMO) level of a donor and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) level of an acceptor [5].

The mechanism of exciplex formation is shown in figure 1. A_D , I_D and A_A , I_A are the electron affinities and ionization potentials of the donor and acceptor molecules, respectively [4].

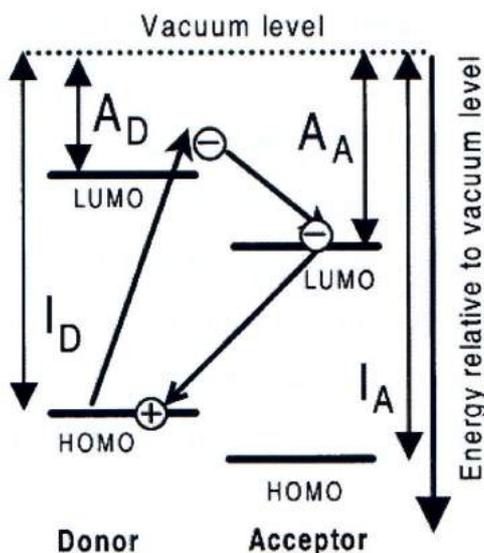


Figure 1 - The mechanism of exciplex formation [4]

This scheme refers to the process of photoluminescence, however, valid for the electroluminescence, since the same energy levels are involved in these processes. The difference is that during EL process charges on LUMO of the acceptor and HOMO of the donor are the result of transfer from neighboring molecules by an electric field (arrows 1 and 2 in Figure 2a) [1]. Electroluminescence mechanism, including the mechanism of forming exciplex-excited state is schematically shown in Figure 2.

Formation of exciplexes is favored if there is considerable spatial overlap between LUMOs of donor and acceptor molecules [4]

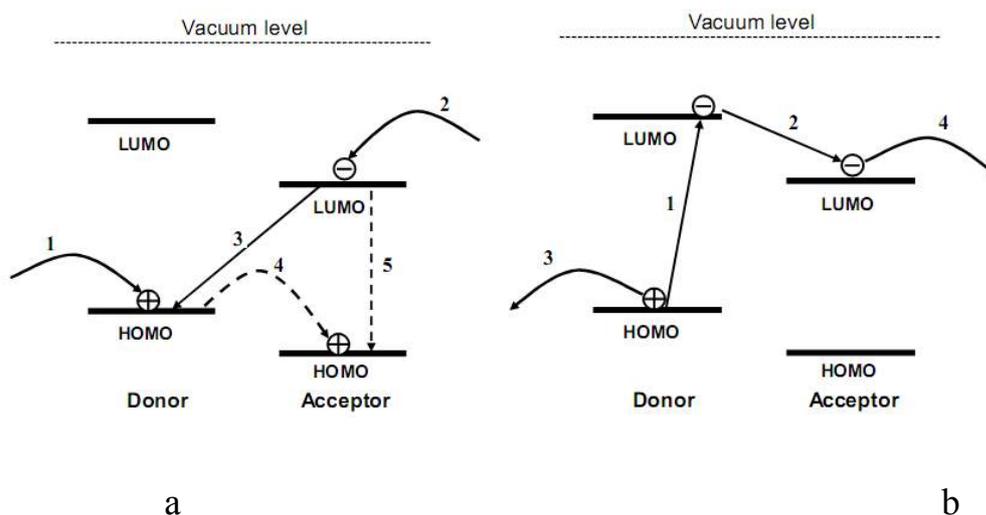


Figure 2 - Energy diagram illustrating the mechanism of exciplex formation:
 (a) electroluminescence, (b), the photocurrent.

Earlier research on exciplexes was mainly focused on their formation mechanisms and negative effects on electroluminescence. Exciplex formation inhibits the intrinsic luminescence of devices and doesn't allow obtaining the desired color of luminescence [2,3]. However, combination of exciplex emission and residual blue emission leads to white emission, moreover exciplexes can be used for tuning the OLED emission color [4].

Exciplex formation mechanism in the photovoltaic process is shown in Figure 2b. Donor molecule excitation takes place by absorbing the light (arrow 1 in Figure 2b), which is accompanied by electron transfer from LUMO of donor molecule to LUMO of acceptor molecule (arrow 2 in Figure 2b). This process is similar to the mechanism of exciplex formation of photoluminescence [6]. In contrast to the photoluminescence, an electron-hole pair doesn't recombine with emitting a photon. They are transported to neighboring molecules driving by an electric field (arrows 3 and 4 on figure 2b) [6].

Increasing the donor – acceptor contact area and providing transport paths for holes and electrons are important for obtaining efficient PV cells [7].

Experimental

In order to study electroluminescence and photovoltaic properties of OLEDs

based on zinc complexes with sulphanilamino-substituted ligands Zn(PSA-BTZ)_2 and Zn(POPS-BTZ)_2 , six devices with different hole-transporting layer were fabricated.

The structures are as below:

Device A: ITO/PTA/ Zn(PSA-BTZ)_2 /Al:Ca

Device B: ITO/PTA/NPD/ Zn(PSA-BTZ)_2 /Al:Ca

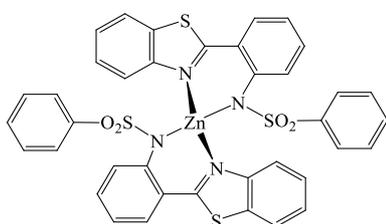
Device C: ITO/PTA/CBP/ Zn(PSA-BTZ)_2 /Al:Ca

Device D: ITO/PTA/ Zn(POPS-BTZ)_2 /Al:Ca

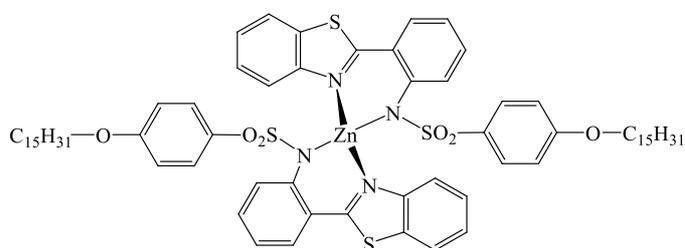
Device E: ITO/PTA/NPD/ Zn(POPS-BTZ)_2 /Al:Ca

Device F: ITO/PTA/CBP/ Zn(POPS-BTZ)_2 /Al:Ca

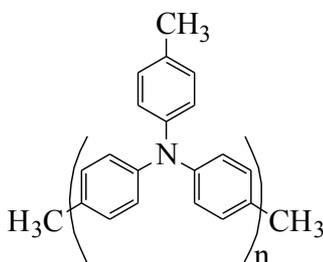
In this work were used: PTA, oligomer of triphenylamine with high glass-transition temperature [8] as the main hole-transporting layer, triaryl derivative NPD (N,N' -bis(1-naphthyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine) and the carbazol derivative CBP (4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl) as additional hole-transporting layers. The molecular structures of the organic materials used in this study are shown in Figure 3.



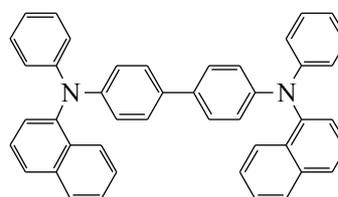
Zn(PSA-BTZ)_2



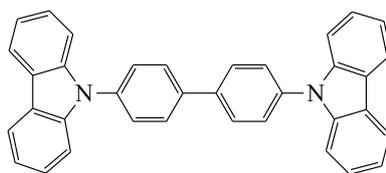
Zn(POPS-BTZ)_2



PTA(n=8-9)



α -NPD



CBP

Figure 3. Chemical structure of organic materials used in this study.

Indium tin oxide (ITO) coated glass substrate, with a sheet resistance of 30-60 Ω/sq^2 , was cleaned by ultrasonic treatment in solvents and then cleaned in plasma camera in oxygen atmosphere. Hole-transporting layer PTA was deposited onto the ITO substrates by spin-coating. Hole-transporting layers NPD and CBP, luminescence layers Zn(PSA-BTZ)₂ and Zn(POPS-BTZ) and Al:Ca (5%) alloy cathode were sequentially deposited by thermal evaporation at a pressure of $5 \cdot 10^{-7}$ Torr without breaking the vacuum. The EL spectra of the diodes were measured with Ocean Optics QE65000 optical fiber spectrometer. The brightness-current-voltage (B-I-V) characteristics of the diodes were recorded by a specially designed installation with a calibrated detector photomultiplier assembly with Hamamatsu HC-124-17. Photovoltaic properties were obtained under white light illumination with spectral characteristic AM1.5 (100 mW/cm^2). Depositions of all layers and B-I-V measurements were carried out in glovebox MBraun M200B.

Result and discussion

In this work PTA (devices A and D), NPD (devices B and E) and CBP (devices C and F) are donor molecules and zinc complexes Zn(PSA-BTZ)₂ (devices A, B, C) and Zn(PSA-BTZ)₂ (devices D, E, F) are acceptor molecules.

Figure 4 shows electroluminescence spectrum of devices A, B and C with Zn(PSA-BTZ)₂. Maximum of the photoluminescence spectrum of Zn(PSA-BTZ)₂ powder is observed at 450 nm. However, devices A and B shows intensive exciplex band in the yellow region with the maxima at 600 nm. Only a weak shoulder for device A in the region of the intrinsic Zn(PSA-BTZ)₂ emission at about 470 nm is observed. Moreover, extra exciplex peaks at 555 nm for device A and at 553 and 707

nm for device B are observed. Thus, formation of exciplex in devices A and B significantly predominates over their intrinsic radiation.

CBP is used for preventing exciplex emission [9]. EL spectra of device C shows only one band in blue region with the maximum at 462 nm which may be attributed mainly to the intrinsic emission of the $Zn(PSA-BTZ)_2$ complex.

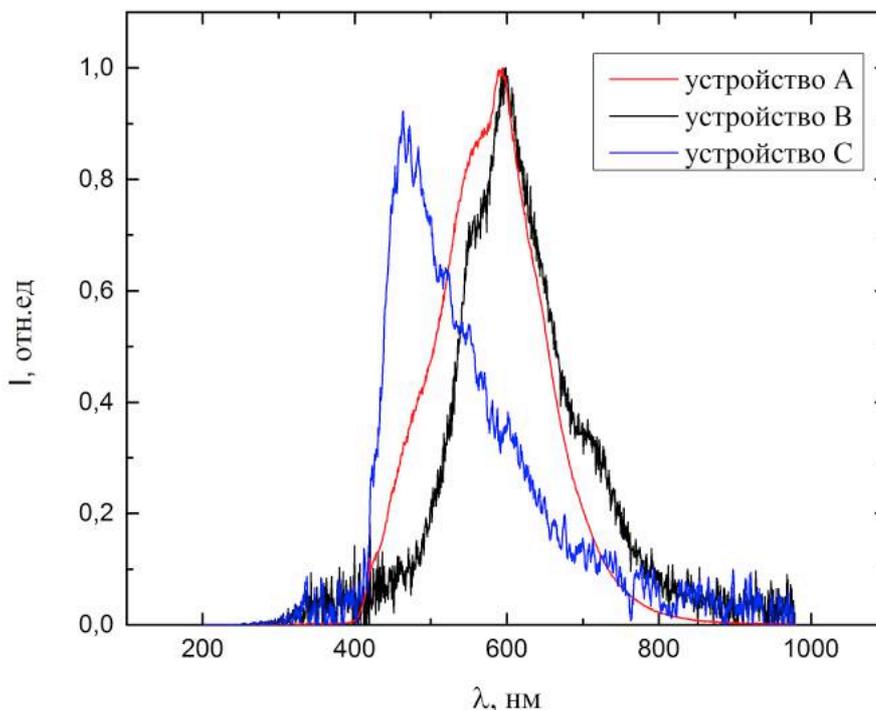


Figure 4 – Electroluminescence spectra of devices: A - ITO/PTA/ $Zn(PSA-BTZ)_2$ /Al:Ca, B - ITO/PTA/NPD/ $Zn(PSA-BTZ)_2$ /Al:Ca, C - ITO/PTA/CBP/ $Zn(PSA-BTZ)_2$ /Al:Ca.

Figure 5 shows the EL spectra of $Zn(POPS-BTZ)_2$ in electroluminescence devices D, E and F. Maximum of the PL spectrum of $Zn(POPS-BTZ)_2$ powder is observed at around 460 nm. Device D shows only one exciplex band with maxima at 536 nm. EL spectra of device E contains strong exciplex band with maxima at 530 nm and addition band at 700 nm. Device F with hole-transporting layer CBP exhibit two bands with maxima at 460 and 520 nm. We may assume that it is connected with inappropriate manufacturing conditions of devices F or mistakes of measurements.

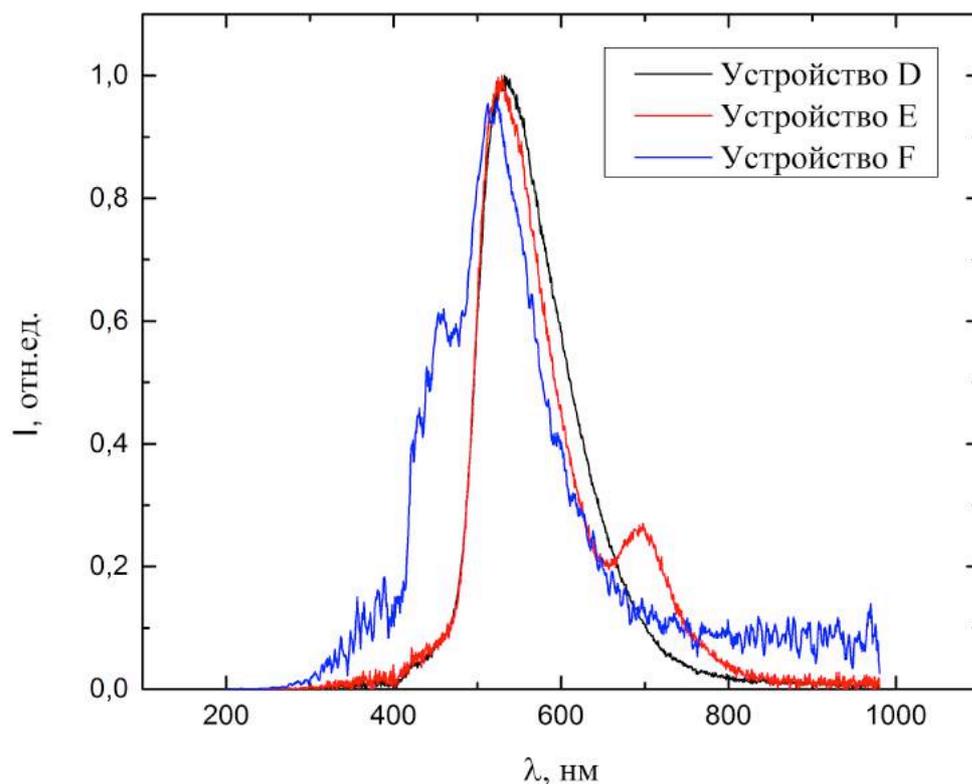


Figure 5 – Electroluminescence spectra of devices: D - ITO/PTA/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca, E - ITO/PTA/NPD/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca, F - ITO/PTA/CBP/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca.

Exciplex can be formed at the solid interface between a hole-transporting layer and an electron-transporting layer, in case when there is a significant spatial overlap between the lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs) of the constituent species [1].

It should be noted that NPD and PTA that were used for the preparation of the hole-transport layer are triphenylamine derivatives. It can be assumed that the nitrogen atoms of the amino groups (of both molecules of the hole-transport and luminescent layers) participate in the intermolecular interaction (due to their spatial overlap) resulting in the formation of the exciplex. Evidence in favor of this supposition comes from our results on using other materials different from triarylamine derivatives for hole-transporting layers [4]. It confirms EL spectra of devices with CBP as hole-transporting layer which does not contain nitrogen atoms at all (device C). This spectrum does not contain a wide band around 530 nm and exhibits only one band with a maximum at 460 nm, which is close to the Zn(PSA-

BTZ)₂ powder PL band (450 nm) and may be attributed mainly to the intrinsic emission of Zn(PSA-BTZ)₂ complex. One may suppose that the formation of exciplex in this case is suppressed by the absence of nitrogen atoms in the hole-transporting layers.

Figure 6 shows I-V-B characteristics of the devices A, B and C.

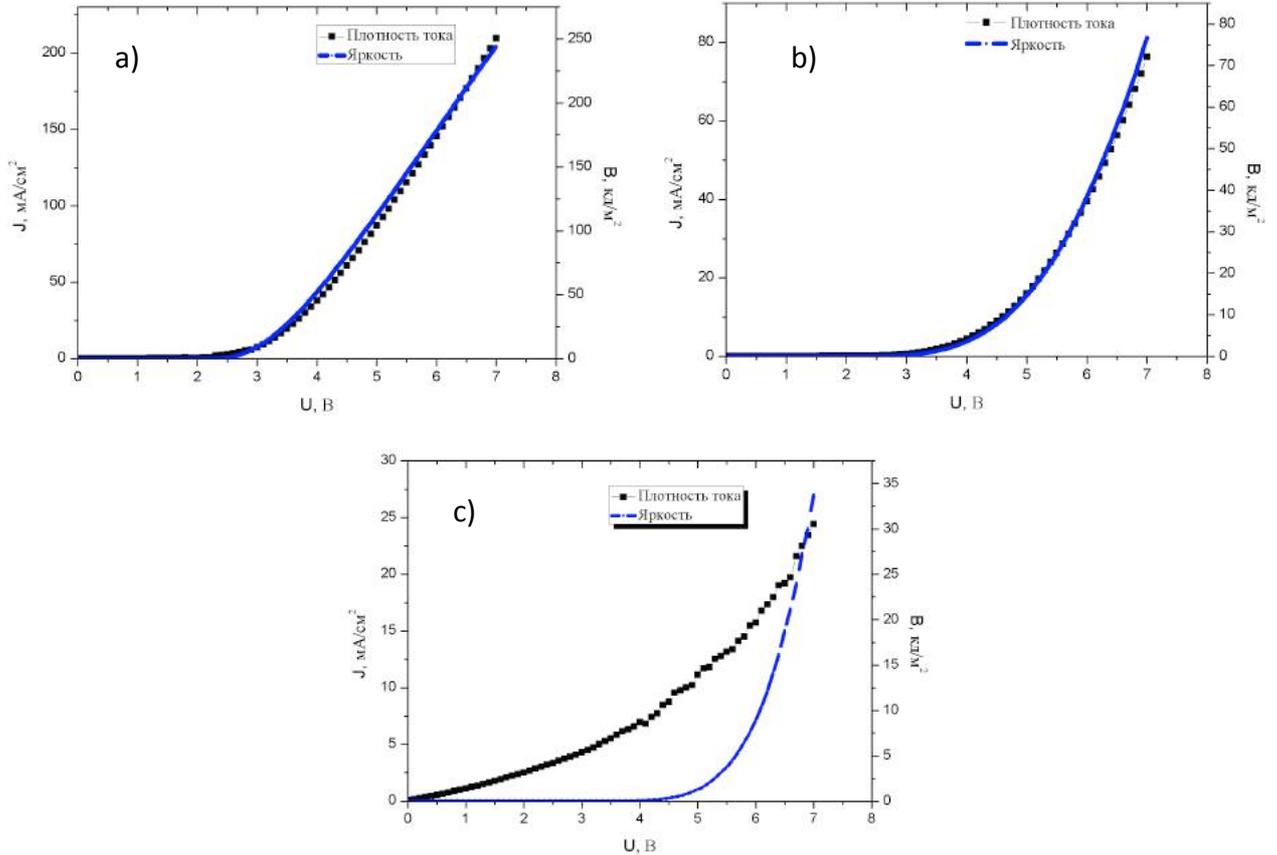


Figure 6 – I-V-B characteristics of devices: (a) – device A: ITO/PTA/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca, (b) - device B: ITO/PTA/NPD/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca, (c) - device C: ITO/PTA/CBP/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca.

The blue line represents the brightness, black line - current density. Both characteristics have a diode character - the current increases sharply from a certain threshold, and the brightness is roughly proportional to the current. I-V curve in device C is a slightly different from the diode that may be associated with the structural defects [1].

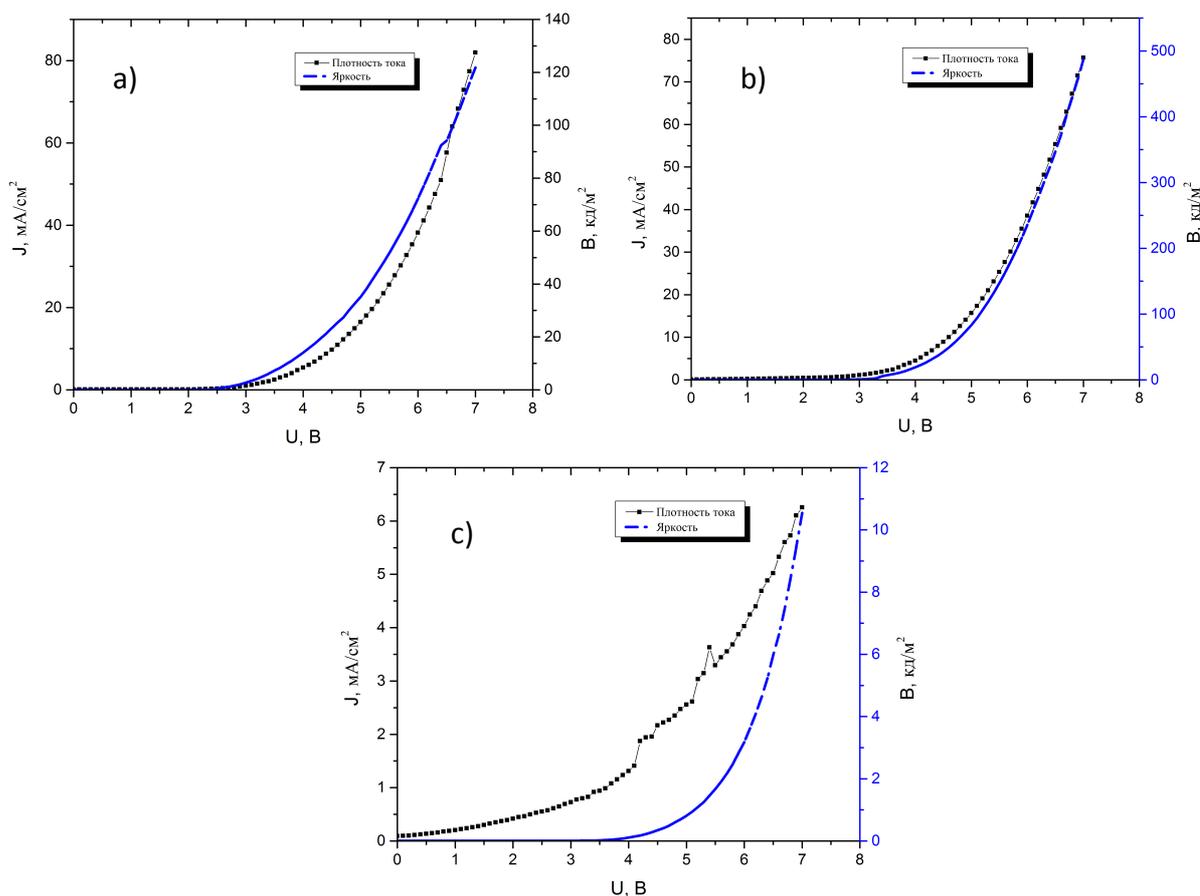


Figure 7 – I-V-B characteristics of devices: (a) - device D: ITO/PTA/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca, (b) – device E: ITO/PTA/NPD/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca, (c) – device F: ITO/PTA/CBP/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca

Values of the maximum current density J_{max} , maximum brightness B_{max} and the voltage applied to the photomultiplier U_{pm} are shown in Table 1.

Table 1 – Brightness – voltage and current – voltage characteristics

Device	A	B	C	D	E	F
U_{pm}	2,5	2,5	3	2,5	2	3,5
$J_{max},$ mA/sm^2	209,54	76,36	24,44	81,93	75,67	6,23
$B_{max},$ kd/m^2	244,17	76,80	33,81	121,81	487,61	10,52

Analyzing table 1 and figures 6 and 7 it can be concluded that the highest brightness have structures ITO/PTA/Zn (PSA-BTZ)₂/Al: Ca and ITO/PTA/NPD/Zn(POPS-BTZ)₂/Al: Ca. Devices containing CBP as additional hole-transport layer in contact with the zinc complex show the lowest brightness. Device C

starts to emit light at a higher voltage (4.3 V), whereas the emission threshold for device A has a relatively small value (2.5 V).

Figures 8 and 9 show typical photocurrent curves depending on applied voltage obtained under light irradiation with a spectrum close to AM1.5 (100 mW / cm²) for fabricated devices.

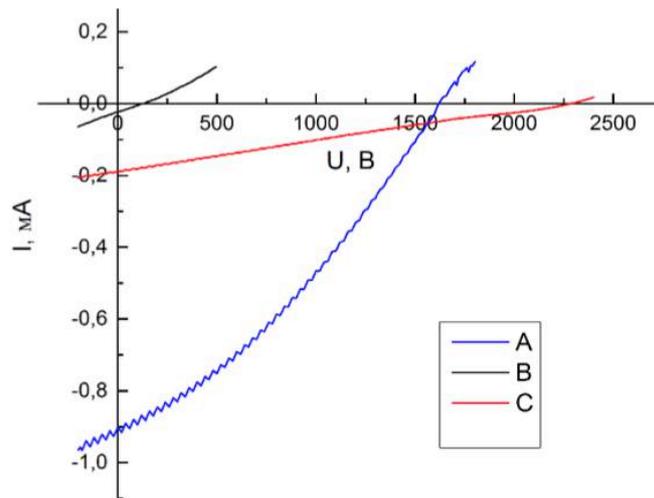


Figure 8 - I-V curves of electroluminescence devices working as photodiodes::
 A - ITO/PTA/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca, B - ITO/PTA/NPD/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca, C - ITO/PTA/CBP/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca

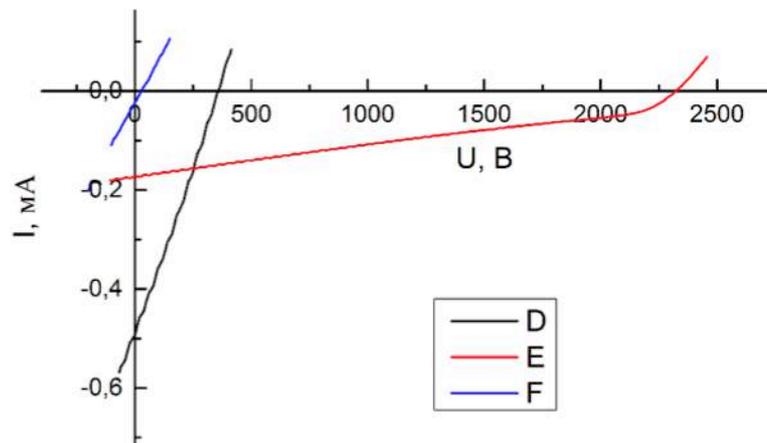


Figure 9 - I-V curves of electroluminescence devices working as photodiodes::
 D - ITO/PTA/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca, E - ITO/PTA/NPD/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca, F - ITO/PTA/CBP/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca

Photovoltaic values such as I_{sc}, open-circuit voltage V_{oc}, fill factor FF and conversion efficiency for all devices are shown in Table 2.

Table 2 –Photovoltaic characteristics for devices

Device	Jsc (mA/cm ²)	Uoc (V)	FF (%)	Eff (%)
A	0.901	1.619	33.44	0,488
B	0.187	2.284	23.96	0,103
C	0.023	0.128	25.64	$7.64 \cdot 10^{-4}$
D	0.494	0.358	26.24	0.046
E	0.172	2.323	29.86	0.119
F	0.024	0.028	23.34	$1.58 \cdot 10^{-4}$

The formation of exciplex is similar to the working principle of photovoltaic cells. Thus we can assume that the structures showing a strong exciplex emission have the best photovoltaic performance. Device A: ITO/PTA/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca with effective exciplex formation has the highest efficiency - 0.488%. For devices C: ITO/PTA/CBP/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca and F: ITO/PTA/CBP/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca photovoltaic effect is nearly not observed.

The structures with an additional hole-transport layer NPD have a high open-circuit voltage ($U_{OC} = 2.284$ for device B, $U_{OC} = 2.323$ for device E). This phenomenon can be caused by the difference in energy levels between HOMO of the donor and LUMO of the acceptor. The farther are levels apart from each other, the higher U_{oc} .

Short-circuit current I_{sc} (at $V = 0$) is higher for the structures containing only PTA as a hole-transport layer: ITO/PTA/Zn(PSA-BTZ)₂/Al:Ca ($I_{sc} = 0,901$ mA/cm²) and ITO/PTA/Zn(POPS-BTZ)₂/Al:Ca ($I_{sc} = 0,494$ mA/cm²). For devices B and E, I_{sc} is less ($I_{sc} = 0,187$ mA/cm² and $I_{sc} = 0,172$ mA/cm², respectively). For devices C and F, where there is no formation of exciplexes, I_{sc} is around zero.

Conclusions

It was found that devices based on zinc complexes of sulphanilamino-substituted ligands show both electroluminescence and photovoltaic properties.

Electroluminescence and photosensitivity strongly depend on the formation of exciplex. For EL process exciplex formation characterizes in the form of long-wavelength emission bands in EL spectra. For PV process, exciplex formation is responsible for the appearance of the photocurrent. A strong correlation is observed between photocurrent and exciplex bands in the EL spectra. Photocurrent is much higher for the systems with effective exciplex formation while photocurrent of system without exciplex bands is around zero.

Electron-rich amine segment in the zinc complex molecule interact with amino group of hole-transporting molecule and form exciplex. Thus, material of the hole-transporting layer is crucial for the efficiency of exciplex formation.

References

1. Красникова С.С. Электролюминесценция новых органических материалов на основе хелатных комплексов цинка. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. ИПХФ РАН, Черноголовка. – 2011. – 116 с.
2. Kaplunov M.G, Krasnikova S.S, Nikitenko S.L, Sermakasheva N.L, Yakushchenko I.K.. Exciplex electroluminescence and photoluminescence spectra of the new organic materials based on zinc complexes of sulphanylamino-substituted ligands // *Nanoscale Research Letters*. - №7. – 2012. – P.206-208.
3. M.G. Kaplunov, S.N. Nikitenko, S.S. Krasnikova. Exciplex electroluminescence of the new organic materials for light-emitting devices // in: J. Singh (Ed.), *Organic Light Emitting Devices*, InTech. – 2012. – P.177-196.
4. J. Thompson, R.I.R. Blyth, M. Mazzeo, M. Anni, G. Gigli, R. Cingolani. White light emission from blends of blue-emitting organic molecules: A general route to the white organic light-emitting diode // *Applied Physics Letters*. - №79. – 2001. – P.560-562.
5. Mingtao Li, Wenlian Li, Lili Chen, Zhiguo Kong, Bei Chu, Bin Li, Zhizhi Hu, Zhiqiang Zhang. Tuning emission color of electroluminescence from two

organic interfacial exciplexes by modulating the thickness of middle gadolinium complex layer // *Applied Physics Letters*. - №88. – 2006. – P.091108-1-3.

6. Никитенко С.Л.^{a,*}, Каплунов М.Г.^{a,b}, Якущенко И.К.^a, Ечмаев С.Б. Электролюминесценция и фотовольтаические свойства БИС[2-(4-метилфенилсульфаниламино)-бензотиазол]цинка. – 14 с.

7. Z. R. Hong, C. S. Lee, S. T. Lee, W. L. Li, Y. Shirota. Bifunctional photovoltaic and electroluminescent devices using a starburst amine as an electron donor and hole-transporting material // *Applied Physics Letters*. – V.81. – №15. - 2002. – P.2878-2880.

8. Yakushenko I.K., Kaplunov M.G., Efimov O.N., Belov M.Y., Shamaev S.N. Polytriphenylamine derivatives as materials for hole transporting layers in electroluminescence devices // *Physical Chemistry*. – V.1. – 1999. – P.1783.

9. S.-H. Liao, J.-R. Shiu, S.-W. Liu, S.-J. Yeh, Y.-H. Chen, C.-T. Chen, T.J. Chow, C.-I. Wu. Hydroxynaphthyridine-derived group III metal chelates: wide band gap and deep blue analogues of green Alq₃ (Tris(8-hydroxyquinolate)aluminium) and their versatile applications for organic light-emitting diodes // *Journal of the American Chemical Society*. - №131. – 2009. – P.763-768.