

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

Институт Физико-технический
Направление подготовки Физика конденсированного состояния вещества
Кафедра Общей физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Спектральные и электролюминесцентные свойства новых металлокомплексов цинка и бериллия с производными триазолов

УДК 535.376

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ41	Залогина Анастасия Сергеевна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав. лабораторией органической электроники НИ ТГУ	Копылова Татьяна Николаевна	Доктор физико-математических наук		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
	Верховская Марина Витальевна	Доцент, кандидат экономических наук		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Юрий Митрофанович	Доктор технических наук		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Общей физики	Лидер Андрей Маркович	Кандидат физико-математических наук		

Томск – 2016 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ

Код результ ата	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	Требования ФГОС (ПК-2), критерий 5 АИОР

	газообразных веществ.	
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 методов исследования в области физики конденсированного состояния, низких температур и сжижения природного газа.	Требования ФГОС (ПК-3), критерий 5 АИОР
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
Направление подготовки (специальность) 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	Залогоиной Анастасии Сергеевне

Тема работы:

Спектральные и электролюминесцентные свойства новых металлокомплексов цинка и бериллия с производными триазолов

Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:

06.06.2016

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 являются циркониевые и бериллиевые сплавы с производными триазолов

<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 принципам создания органических светодиодов: принципы действия OLED-устройств, органические электролюминесцентные материалы, материалы для буферные слоев и электродов;</p> <p>Исследование спектральных характеристик исходных порошков металлокомплексов циркония и бериллия с производными триазолов;</p> <p>Исследование спектральных и электролюминесцентных характеристик изготовленных OLED-устройств на основе металлокомплексов цинка и бериллия;</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

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

Обзор литературы

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующая лабораторией оптической электроники (СФТИ ТГУ)	Копылова Татьяна Владимировна	Доктор физико-математических наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ41	Залогина Анастасия Сергеевна		

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

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ41	Залогина Анастасия Сергеевна

Институт	физико-технический	Кафедра	общей физики
Уровень образования	магистратура	Направление/специальность	Физика конденсированного состояния вещества

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

1. Стоимость исходных материально-технических ресурсов научного исследования:
 - реагенты для синтеза цинковых и бериллиевых металлокомплексов;
 - покупные материалы для обеспечения нормального технологического процесса (дырочно-проводящий слой, азот, аргон и т.д.);
 - дополнительные товары (спецодежда, посуда и т.д.)

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Планирование и формирование бюджета научных исследований:
 - планирование этапов, работ и исполнителей в рамках научного исследования;
 - определение трудоемкости выполненных работ;
 - разработка графика проведения научного исследования;
 - расчет бюджета научно-технического исследования (материальные затраты, основная и дополнительная заработные платы, отчисления во внебюджетные фонды и т.д.).
2. Определение эффективности путем сравнения альтернативных вариантов исследования.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Диаграмма Ганта
2. Диаграмма Исикова

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
	Верховская Марина Витальевна	Доцент, кандидат экономических наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ41	Залогина Анастасия Сергеевна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ41	Залогойной Анастасии Сергеевне

Институт	Физико-технический	Кафедра	Общей физики
Уровень образования	магистратура	Направление/специальность	Физика

Тема дипломной работы: Спектральные и электролюминесцентные свойства новых металлокомплексов цинка и бериллия с производными триазолов

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Целью данного раздела являлась демонстрация навыков в области техносферной безопасности и социальной ответственности, учитывающей интересы общества и окружающей среды, во время выполнения научно-исследовательской работы, задачи которой состояли в изготовлении органических светодиодов и исследовании их спектральных и электролюминесцентных характеристик.

2. Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического оборудования) на предмет возникновения:

- вредных проявлений факторов рабочей зоны таких, как шум, вибрация, вредное воздействие ПЭВМ, микроклимат, промышленная санитария;
- опасных проявлений факторов при эксплуатации оборудования, например механическая опасность при повреждении насосов, электрическое напряжение, термическое воздействие, внезапные пожары;
- охрана окружающей среды;
- чрезвычайных ситуаций (при повреждении установки, утечки газа из баллона, возгорании, поражении оператора электрическим током, термическом воздействии)

3. Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по требованиям безопасности насосов, электробезопасности, инструкции вакуумного поста ВУП-2К и комплектующих приборов.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой рабочей зоны:

- физико-химическая природа вредности шума, вибрации и микроклимата и их связь с процессом изготовления органических и неорганических слоев для светодиодов с помощью вакуумного поста ВУП-2К, а также влияние на организм оператора выявленных факторов;
- оптимальные и допустимые нормы значений микроклимата, шума, вибрации и ПЭВМ, средства коллективной и индивидуальной защиты.

2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой рабочей зоны:

- источники и средства защиты механической опасности при работе с насосами;
- термическая опасность при работе с горячи деталями вакуумного поста и охлаждающей жидкостью;
- электробезопасность, допустимые безопасные для оператора вакуумного поста значения напряжения, тока и заземления, расчет защитного заземления;
- причины и профилактические мероприятия пожаровзрывоопасности.

3. Охрана окружающей среды:

- организация безотходного производства, методы переработки, хранения и утилизации образовавшихся отходов при работе с установкой.

4. Защита в чрезвычайных ситуациях:
Разработка превентивных мер по предупреждению, мер по повышению устойчивости объекта и действий в результате:

- повреждения установки ВУП-2К;
- утечки газа из баллона;
- возгорания;
- поражения оператора электрическим током;
- грозы, диверсия.

5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:
- специальные правовые нормы, возраст лиц при допуске работы с установкой, обучение, проверка знаний и проведение инструктажа.

Перечень графического материала:

- План эвакуации;
- Схема освещения.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Юрий Митрофанович	Доктор технических наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ41	Залогина Анастасия Сергеевна		

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

Институт физико-технический
 Направление подготовки (специальность) физика
 Уровень образования магистратура
 Кафедра общей физики
 Период выполнения _____ (осенний / весенний семестр 2015/2016 учебного года)

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

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

Срок сдачи студентом выполненной работы:	06.06.2016
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
19.04.2016	Обзор литературы	30
06.05.2016	Теоретический анализ	30
10.05.2016	Приложение на иностранном языке	15
12.05.2016	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	15
12.05.2016	Социальная ответственность	10

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий лабораторией органической электроники НИ ТГУ	Копылова Татьяна Николаевна	Доктор физико-математических наук		

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Общей физики	Лидер Андрей Маркович	Кандидат физико-математических наук		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 116 с., 28 рис., 20 табл., 36 источников, 3 прил.

Ключевые слова: металлокомплекс цинка $Zn(AM-TAZ)_2$, металлокомплексы бериллия - $Be(AM-TAZ)_2$, $Be(TB-TAZ)_2$, OLED-устройства, фотолюминесценция, электролюминесценция, вольт-яркостные и вольт-амперные характеристики.

Объектом исследования являются металлокомплексы цинка и бериллия с производными триазолов.

Цель работы – экспериментальное исследование спектральных и электролюминесцентных свойств металлокомплексов цинка и бериллия с производными триазолов для изготовления OLED-устройств.

В процессе исследования проводились работы по изготовлению OLED-устройств на основе металлокомплексов цинка и бериллия, ряд исследований по подбору температуры изготовления электролюминесцентных слоев методов вакуумного напыления, измерение фотолюминесценции, ИК-спектров и спектров УФ возбуждения порошков металлокомплексов цинка и бериллия, измерение электролюминесценции, вольт-яркостных и вольт-амперных характеристик изготовленных OLED-устройств, расчету координат цветности.

В результате исследования были получены спектральные и электролюминесцентные характеристики новых металлокомплексов цинка и бериллия, определены максимальная яркость свечения и напряжение включения изготовленных OLED-устройств.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В данной работе применены следующие термины и сокращения с соответствующими определениями:

Металлокомплекс: координационный комплекс, центральным атомом которого является металл, окруженный массивом молекул (лигандов).

OLED-устройство (Organic Light Emitting Diode): органический светодиод или полупроводниковый прибор на основе органических материалов, который излучает свет при прохождении через него электрического тока.

НОМО (high occupied molecular orbital) и **LUMO** (low unoccupied molecular orbital): высшая занятая и нижняя незанятая молекулярные орбитали органических полупроводников.

Низкомолекулярные структуры: соединения, содержащие «малые» молекулы, то есть с малой молекулярной массой (<900 а.е.м.), что позволяет регулировать химические и биологические процессы.

ЭЛ (Электролюминесценция): свечение вещества, происходящее после поглощения им энергии возбуждения под действием электрического поля.

ФЛ (Фотолуминесценция): свечение вещества под действием видимого и УФ диапазона света.

Дырочно-транспортный слой: дополнительный слой в OLED-устройстве между анодом и эмиссионным слоем, усиливающий подвижность дырок и характеризующийся потенциалом ионизации ниже, чем у эмиссионного слоя.

Электронно-транспортный материал: дополнительный слой в OLED-устройстве между катодом и эмиссионным слоем, усиливающий подвижность электронов.

ВАХ (вольт-яркостная характеристика): характеристика OLED-устройства, отображающая зависимость яркости от напряжения.

ВЯХ (вольт-амперная характеристика): зависимость тока от напряжения в OLED-устройстве, позволяющая сделать вывод о подвижности носителей зарядов в устройстве и других электронных процессов.

Содержание	
Введение.....	74
1 Принципы создания органических светодиодов	77
1.1 Принцип действия OLED-устройства, конструкция и рабочие характеристики	78
1.2 Органические электролюминесцентные материалы: низкомолекулярные OLED структуры.....	83
1.3 Материалы для буферных слоев и электродов	91
Вывод	95
2 Материалы и методы	97
2.1 Материалы для OLED-устройства	97
2.2 Метод изготовления OLED-устройства на основе металлокомплексов цинка и бериллия.....	99
2.3 Методы исследования оптических свойств	103
3 Экспериментальная часть	106
3.1 Спектральные характеристики исследуемых веществ	106
3.2 Характеристики изготовленных OLED-устройств.....	111
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	45
Введение.....	45
4.1 Анализ причинно-следственных связей проблемы.....	45
4.2 Планирование научно-исследовательских работ	47
4.3 Бюджет научно-технического исследования	48
4.3 Определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	52

5 Социальная ответственность	54
Введение.....	54
5.1 Анализ выявленных вредных факторов	55
5.1.1 Шум	55
5.1.2 Вибрация	56
5.1.3 Микроклимат.....	57
5.1.3.1 Расчет искусственного освещения	58
5.1.4 Вредное воздействие ПЭВМ.....	61
5.1.5 Промышленная санитария	63
5.2 Анализ выявленных опасных факторов	64
5.2.1 Механическая опасность при повреждении насосов	64
5.2.2 Электрическое напряжение	64
5.2.3 Термическое воздействие.....	65
5.2.4 Внезапные пожары.....	66
5.3 Охрана окружающей среды	67
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	68
5.5 Законодательные и нормативные документы	71
Вывод	73
Заключение	74
Список литературы	76
Приложение А	81
Приложение Б.....	90
Приложение В	102

Введение

Малоразмерные цветные дисплеи, основой которых являются органические светодиоды (Organic light-emitting diodes – OLEDs) начали активно проникать в коммерческий рынок с недавнего времени. Яркость и полноцветный свет, испускаемый от OLED-устройств и создаваемый за счет релаксации возбужденных электронных состояний π -сопряженных молекулярных систем, делают привлекательным данную технологию [1-3].

По подсчетам экспертов на данный момент около 25 % вырабатываемой электроэнергии расходуется на освещение в промышленно развитых странах и используются такие сравнительно недорогие источники излучения, как флуоресцентные лампы и по-прежнему лампы накаливания, в которых излучаемая энергия в виде света составляет лишь 12%. Более того, лампы накаливания характеризуются коротким сроком эксплуатации (1000-3000 часов), фосфоресцентные лампы в несколько раз больше (5000 часов), однако они содержат пары ртути, что является экологически опасным. Также большие средства затрачиваются на их утилизацию [4,5].

Интенсивный рост невозобновляемых источников энергии, их ограниченность и высокие требования к экологической безопасности являются главными факторами, стимулирующими к поиску новых путей экономии электроэнергии, что относится, в первую очередь, к созданию более экономичных источников света.

До недавнего времени считалось, что значительную экономию электроэнергии способны обеспечить светодиодные источники на основе неорганических полупроводников, однако органические светодиоды (OLED – Organic Light Emitting Diodes) имеют ряд конкурирующих преимуществ [6]. Помимо того, что OLED-технология способна создавать источники излучения практически любых размеров и формы, существует возможность получения любого спектра их излучения, включая белый свет различных оттенков. Также к преимуществам OLED можно отнести угол излучения светоизлучающих

покрытий – 360°, высокий индекс светопередачи и исключение необходимости использовать дополнительные встроенные элементы распределения светового потока.

Ключевым решением повышения эффективности OLED-устройств является оптимизация и улучшение конструкций на основе уже полученных материалов и поиск абсолютно новых материалов. Синтез нового материала требует проведения ряда исследований полученного OLED-устройства на основе нового полученного материала, а также выбора и оптимизации условий нанесения соединений, подбор величины толщины слоя и других важных характеристик, влияющих на электрические и оптические свойства полученного устройства.

Отмечен повышенный интерес к изучению электролюминесцентных свойств хелатных комплексов, содержащих атомы металла в составе молекулы и приводящих к высокой квантовой эффективности, которые также называются металлокомплексами. Из-за присутствия тяжелого атома металла в молекуле возможно излучение как с синглетного, так и с триплетного уровней, таким образом, теоретический квантовый выход может достигать 100 % [7,8].

В силу высокой электропроводности и яркого синего свечения [8] лиганды триазолов привлекают внимание многих исследователей.

Исследовали многие металлокомплексы с производными триазола [9-14], однако не было замечено использования цинка или бериллия в качестве металлических центров в таких комплексах, позволяющих рассматривать их как лиганд-центрированные эмиттеры, благодаря которым возможно добиться высокой эффективности по току [5].

В процессе поиска материалов для OLED-устройств, отличающихся доступностью, экономичностью и благоприятностью для окружающей среды, цинковые и бериллиевые комплексы могут стать потенциальной альтернативой дорогостоящим комплексам на основе иридия, платины или осмия.

Переход на органические источники излучения может сыграть важную роль, поэтому исследование электролюминесценции, оптических и

электрических свойств органических полупроводников является актуальным и вызывает большой интерес, как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения возможных практических применений.

Вследствие этого, изучение влияния химической модификации молекул металлокомплексов цинка и бериллия с производными триазолов на интенсивность излучения и спектральный состав OLED-устройств на их основе вызывает огромный интерес и являлся крайне актуальной задачей.

В связи с этим, целью данной работы являлось экспериментальное исследование спектральных и электролюминесцентных свойств металлокомплексов цинка и бериллия с производными триазолов для изготовления OLED-устройств.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- Провести литературный обзор и разработать методику изготовления OLED-устройства на основе полупроводников, относящихся к классу новых низкомолекулярных органических электролюминесцентных материалов;

- Провести ряд исследований спектральных характеристик при фото- и электровозбуждении новых металлокомплексов и изучить влияние химического состава молекул органического вещества на спектральный состав, интенсивность излучения и другие характеристик;

- провести исследования вольт-яркостных и вольт-амперных характеристик полученных OLED-устройств и определить максимальную яркость свечения устройств и напряжение включения.

1 Принципы создания органических светодиодов

Представленный ниже обзор посвящен материалам для сравнительно новых источников света – органических светодиодов (OLED), другими словами оптоэлектронных преобразователей, основой которых является органический материал, способный излучать свет при пропускании электрического тока.

Несмотря на то, что органические светодиоды схожи с неорганическими, они имеют фундаментальные отличия. Эти различия существенны в оптических и электрических характеристиках. Во-первых, все твердофазные пленки, имеющие низкомолекулярную структуру, являются широкозонными полупроводниками, что выгодно для OLED-устройств. Во-вторых, нейтральные молекулы в возбужденном состоянии, то есть синглетные и триплетные экситоны, появляются за счет рекомбинации и эмиссии при излучательном переходе из нейтрального возбужденного состояния в основное.

Американская компания «Eastman Kodak» первой сообщила об открытии электролюминесценции в тонких слоях органических соединений, а именно в комплексе трис-(8-гидроксихинолина) алюминия (Alq_3), а также термин «OLED» (Organic light-emitting diode) – «органический светоизлучающий диод» был введен сотрудниками этой компании. Позднее было обнаружено, что помимо низкомолекулярных люминофоров свойствами электролюминесценции также обладают проводящие полимеры с полисопряженными системами связей [5].

Применение низкомолекулярных материалов отличается относительно высокой стоимостью от полимеров, однако по сроку службы и эффективности OLED-устройства с использованием «малых» молекул превосходят устройства на основе полимеров [15,16], поэтому представленный ниже материал ниже акцентирован на исследовании низкомолекулярных структур.

1.1 Принцип действия OLED-устройства, конструкция и рабочие характеристики

При подаче на анод положительного напряжения относительно катода поток электронов протекает через OLED-устройство от катода к аноду. Электроны поступают в эмиссионный слой с катода, а дырки с анода, при встрече происходит их рекомбинация и возникает возбужденное молекулярное состояние, также называемое экситоном. Возвращение в основное состояние электронов сопровождается процессом эмиссии электромагнитного излучения.

Структура обычного OLED-устройства включает в себя несколько слоев, выполняющих свою определенную функцию. Основой такого устройства является стеклянная пластина, через которую осуществляется выход генерируемого излучения. Стекло, в свою очередь, покрыто материалом, обладающим высокой прозрачностью и электропроводностью.

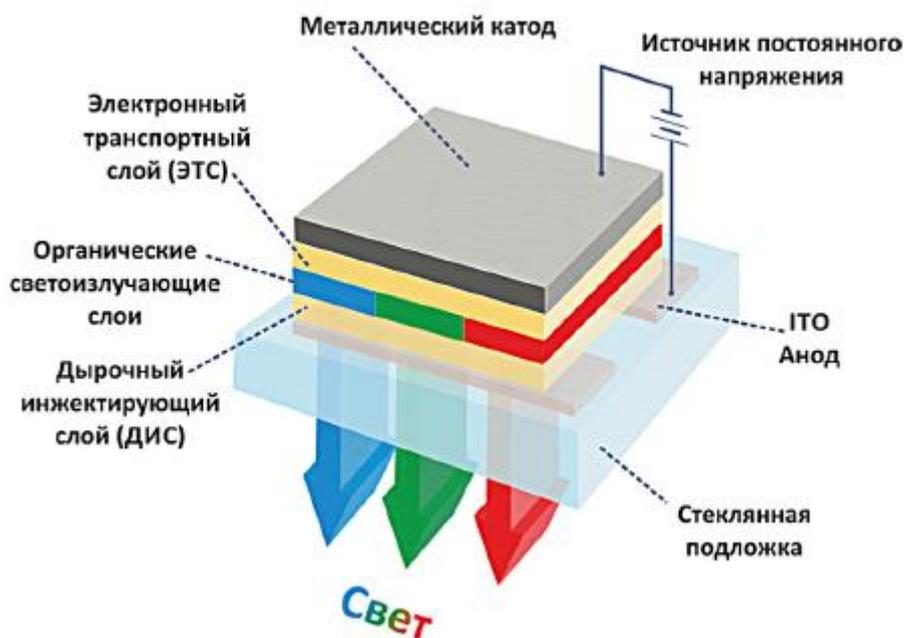


Рисунок 1.1 – Трехслойная OLED-структура. Органический светоизлучающий слой выполнен в виде комбинации трех веществ с синей, зеленой и красной электролюминесценцией [5]

Самая простая структура OLED-устройства включает в себя три органических слоя (рисунок 1.1), средний слой – светоизлучающий, в котором происходит рекомбинация дырок и электронов. Рекомбинация зарядов подразделяется на излучательную (образование кванта света) и безызлучательную (переход энергии возбуждения в тепло) и может контролироваться толщиной пленки, допированием или путем введения дополнительных слоев (блокирующие и транспортные слои, рисунок 1.2) [6].

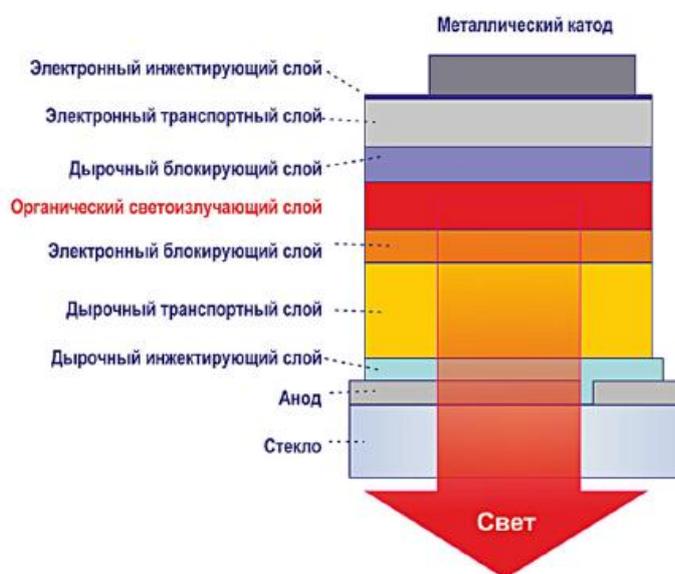


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение многослойной OLED-структуры [5]

Различные пути генерации света при приложенном напряжении к органическим материалам без использования каких-либо других промежуточных форм энергии называется феноменом органической электролюминесценции (ЭЛ) [16]. ЭЛ включает в себя ряд процессов при участии электронов и дырок, последовательно протекающих в материале: инжектирование в органический слой, рекомбинация зарядов, в результате которых появляются возбужденные синглетные и триплетные состояния [16]. В соответствии с квантовой статистикой соотношение концентраций синглетных (S) и триплетных (T) состояний – $[S]/[T] = 1/3$. Так как гибель синглетных экситонов не требует конверсии спина, то в органических слоях ЭЛ

обусловлена генерацией света за счет этих состояний, которые, в свою очередь, составляют лишь 25% от общего числа [5].

В случае фотолюминесценции (ФЛ) только в синглетном состоянии образуется возбужденная молекула, так как основное состояние – синглетное, а при поглощении света переворота спина не происходит, в отличие от ЭЛ [7]. В процессе ФЛ участвуют те же молекулярные энергетические уровни, что и в процессе ЭЛ в случае органических структур, поэтому спектры фото- и электролюминесценции очень похожи. Исключением является образование эксиплексов [7,8]. Эксиплексы – это комплексы возбужденных молекул с частичным переносом зарядов, образующихся при взаимодействии с возбужденными молекулами акцептора, либо донорами электронов [8].

Интенсивность ЭЛ, связанная с аннигиляцией экситонов, пропорциональна силе тока носителей заряда, инжектируемых в органический слой. Для эффективного инжектирования электронов и дырок необходимо создать электрическое поле, способное понизить соответствующие энергетические барьеры и обеспечить проникновение носителей зарядов в объем. Разность электрических потенциалов, приложенная к электродам OLED-устройств, должна составлять значение меньше по сравнению с напряженностью электрического поля пробоя пленки $E_{пр} \sim 10^6$ В/см, и большее по сравнению с шириной запрещенной зоны в органическом материале. При описанной выше оценке можно сделать вывод, что толщина активного органического слоя должна составлять 10-100 нм. Добиться изменения величины энергетического барьера возможно путем изменения материала катода и введением дополнительной обработки поверхности анода перед нанесением органического материала (например, воздействие кислородной плазмой) [5].

Формирование многослойной структуры позволяет увеличить эффективность электронных процессов и повысить яркость с одной стороны, однако, с увеличением количества межслойных интерфейсов резко уменьшается выход светового потока из OLED-структуры из-за процессов

внутреннего отражения на границах слоев. Прецизионное сонапыление соответствующих функциональных слоев для постепенного перехода от одного вещества к другому и исключения межслойных интерфейсов является одним из вариантов решений проблемы [3].

При наличии низкого ионизационного потенциала дырочного транспортного слоя для соответствия рабочей функции ИТО анода используется тонкий буферный слой для того, чтобы избежать деградации OLED-устройств, понизить управляющее напряжение и улучшить срок службы. Аналогично использование буферных слоев между металлическим катодом и электронным инжектирующим слоем. Толщина буферного слоя варьируется в зависимости от сопротивления материалов и обычно составляет не более чем 10 нм для материалов, обладающих высоким сопротивлением. В случае использования допированного буферного слоя толщина может достигать до 1000 нм.

Главными показателями работы и эффективности изготовленных OLED-устройств являются измерение и контроль их энергетических характеристик. Важной энергетической характеристикой излучения светодиода является световой поток Φ , который определяется количеством световой мощности в соответствующем потоке излучения, то есть величина, характеризующая, как именно OLED-устройство излучает и распределяет свет.

Отношение светового потока Φ (лм) к потребляемой электрической мощности W (Вт) характеризует эффективность OLED-устройства и называется светоотдачей. Эта величина особенно необходима при формировании правильной цветопередачи изображения в любом устройстве отображения информации при проектировании оттенков в подсветке или отображении информации [6].

Отношение мощности электролюминесценции к поглощаемой мощности возбуждения является энергетическим выходом. В свою очередь, квантовым выходом называют отношение числа излучаемых квантов OLED-устройством к числу поглощаемых. Присутствие процессов тушения электролюминесценции за счет безызлучательных переходов между уровнями

энергий приводит к значению квантового выхода меньше единицы. Различают внешний и внутренний квантовые выходы, что вызвано наличием интерфейса сред с разными коэффициентами преломления.

Внешний и внутренний квантовые выходы электролюминесценции связаны коэффициентом эффективности энерговыделения. Внешний квантовый выход $\eta_{\phi}(ext)$ определяется как отношение числа испущенных квантов света в OLED-устройстве в целом к числу инжектируемых зарядов в устройстве. Эта величина отражает характер конструкции OLED-устройства и не зависит от величины электрического тока. Внутренний квантовый выход η_{ϕ} это отношение числа фотонов, созданных прибором в самом $p-n$ переходе, к числу инжектируемых зарядов. Внутренний квантовый выход показывает эффективность рекомбинации излучения в активном слое устройства и задается физическими свойствами определенного материала. Отсюда отношение $\eta_{\phi}(ext)$ к η_{ϕ} равно энергетической эффективности вне OLED-устройства, которая также называется коэффициентом полезного действия источника света [3]:

$$\eta_{\phi}(ext) = \chi\eta_{\phi}. \quad (1.1)$$

Энергетические барьеры могут способствовать потерям напряжения при инжекции зарядов и их переносов через сопротивление, что является главной причиной низкой эффективности преобразования энергии, на которую также влияют рассеяние энергии на связь пар электронов и дырок при рекомбинации и избыточная энергия вследствие термической релаксации горячих эмитирующих экситонов на нижний электронный уровень возбуждения.

Свой вклад в ограниченность временного ресурса OLED-устройства может вносить низкая окисляемость лигандов металлокомплекса, а также гидролиз по связям кислород-металл под действием следов воды и кислорода [15]. Также большой вклад в деградацию OLED-устройств вносят морфологические изменения аморфных органических слоев, причиной которых могут являться быстрые молекулярные движения при температурах затвердевания применяемого материала [8,18].

низкомолекулярные OLED структуры

Органический слой OLED-структур является разупорядоченной аморфной пленкой, а энергетические уровни рассматриваются как НОМО (high occupied molecular orbital) и LUMO (low unoccupied molecular orbital) [8]. Все светоизлучающие материалы можно разделить по принципу эмиссии света на флуоресцентные и фосфоресцентные. Для флуоресцентных материалов изучаемыми являются только синглетные состояния, а для фосфоресцентных как синглетные, так и триплетные. Вероятность формирования синглетных состояний составляет 25%, а триплетных 75%, таким образом, теоретический внутренний квантовый выход фосфоресцентных материалов может достичь 100%. Чтобы достичь высокой эмиссии света металлокомплексов, атомный номер металла должен быть больше 40, так как металлы с атомным номером менее 40 нефосфоресцентные. Исключение составляет цинк, флуоресцентный металл, который обладает хорошими светоизлучающими характеристиками. Таким образом, критерий выбора флуоресцентного или фосфоресцентного материала заслуживает особого внимания, так как выбор между 25 процентной и 100 процентной внутренней конверсией экситонов в фотоны играет значительную роль [13].

Вторым немаловажным фактором является цена, позволяющая OLED-устройству быть конкурентоспособным на рынке источников освещения, а также оптических систем отображения информации.

Лишь несколько светоизлучающих комплексов, отвечающих этим критериям, было представлено исследователями. В работах по развитию высокоэффективных OLED-устройств, характеризующихся высокой эмиссией особенно много внимания уделялось металлокомплексам на основе платины [14-16], осмия [17-19] и иридия [20-22]. При наличии в молекуле тяжелого металла спин-орбитальное взаимодействие ослабляет запрет на переход из триплетного состояния в синглетное ($T_1 \rightarrow S_0$), что приводит к увеличению квантового выхода. Координационные комплексы, органические

лиганды которых связываются с металлическим центром за счет гетероатома (азот, кислород, сера и др.), также обладают люминесцентными свойствами [19].

Природа фронтальных орбиталей является главным отличием металлоорганических комплексов. Молекулярные орбитали представляют собой комбинацию орбиталей лиганда и орбиталей металла. Таким образом, переход в электроновозбужденное состояние в металлоорганических соединениях и последующая релаксация имеют существенные отличия. Так, например, металлоцентрированное возбужденное состояние (MLCT – Metal-to-Ligand Charge transfer) соединений d -переходных металлов характеризуется низкой энергией и достигается за счет перехода электрона между несвязывающей (d_{π}) и антисвязывающей (d_{σ^*}) орбиталями. Так как такие $d-d$ переходы являются запрещенными, заселенность возбужденных уровней очень мала. Поэтому металлы обладают слабой люминесценцией, которая наблюдается при низких температурах. Повышенное спин-орбитальное взаимодействие тяжелых переходных металлов облегчает внутрисистемные синглет-триплетные переходы, за счет чего некоторые комплексы металлов обнаруживают при комнатной температуре интенсивную фосфоресценцию, которая обозначается как лиганд-центрированная люминесценция (IL – Inter Ligand) [7].

Для комплексов переходных металлов пятого и шестого рядов, которые обладают низким окислительным потенциалом, характеризуются возбужденными состояниями в результате переноса d_{π} -электрона металла на антисвязывающие делокализованные π^* -орбитали лиганда. Минимальные структурные изменения, происходящие при заселенности на делокализованных орбиталях по всему лиганду, способствуют излучательной рекомбинации. Поглощение и эмиссия с возбужденных состояний в результате переноса заряда с металла на лиганд имеют высокую эффективность, что характерно для d^6 и d^8 металлокомплексов [7].

MLCT, синглет-синглетные и спин-запрещенные синглет-триплетные переходы характерны для иридиевых комплексов, обладающих сильным спин-орбитальным взаимодействием. На рисунке 1.3 представлен спектр поглощения иридиевых комплексов с различными лигандами. Из графика видно, что интенсивность полосы при длине волны 340 нм соответствует $\pi\pi^*$ переходу, локализованному на координированном лиганде, а полоса при длине волны 290 нм соответствует переходам лиганда триазола.

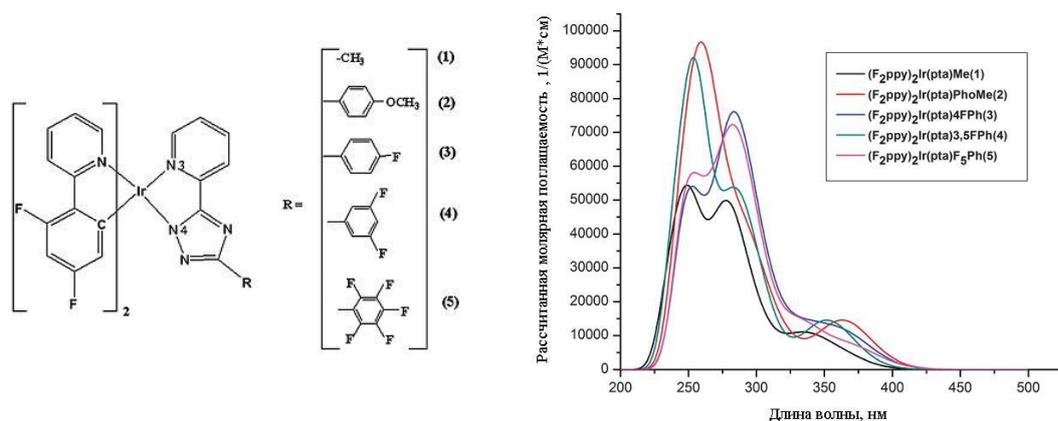


Рисунок 1.3 – а) структурные формулы иридиевых комплексов, б) спектр поглощения иридиевых комплексов [9]

Другой тип возбужденных состояний – внутрелигандные $\pi\pi^*$ -состояния, которые возникают при переходе электронов между π -орбиталями, локализованных на хромофорных участках лиганда. В случае координационного взаимодействия металл-лиганд, при котором не происходит существенного возмущения электронной структуры лиганда, спектр люминесценции металлокомплекса подобен спектру свободного лиганда [7].

Четвертый тип возбуждения характеризуется электронновозбужденными состояниями и последующей эмиссией в результате переноса заряда с лиганда на металл (LMCT – Ligand-to-Metal Charge Transfer). Как правило, эффективность OLED устройств на базе LMCT значительно ниже устройств, содержащих материалы с MLCT- и IL-возбуждением.

Одними из наиболее распространенных металлокомплексов являются соединения на основе гидроксихинолятных лигандов. Лиганд 8-гидроксихинолина был получен практически для всех металлов и в составе с цинком (рисунок 1.4) показал наибольшую электролюминесцентную эффективность [23]. Двухслойное OLED-устройство на основе этого соединения дало желтое свечение с яркостью 16200 кд/м² (при 20 В) и эффективностью равной 3.23 кд/А [8].

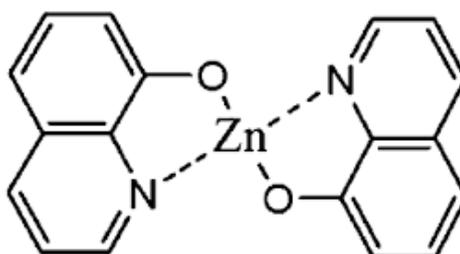


Рисунок 1.4 – Структурная формула бис(8-гидроксихинолин) цинка, Znq₂ [8]

Высокие зарядотранспортные и электролюминесцентные свойства комплекса определяет локализация электронной плотности на терминальных лигандах, участвующих в межмолекулярном $\pi\pi^*$ -взаимодействии (рисунок 1.5) (8-гидроксихинолиновые лиганды состоят из 6 мостиковых и 2 терминальных) [7].

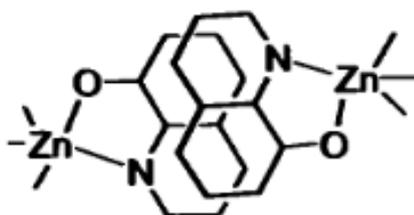


Рисунок 1.5 – Схема межмолекулярного $\pi\pi^*$ -взаимодействия [7]

Также классическим соединением для образования металлокомплекса с цинком и другими металлами являются азометиновые лиганды (основания

Шиффа), которые содержат фрагмент $>C=N-$ и образуют светоизлучающие и электронно-транспортные слои [8].

В зависимости от типа молекулярной структуры азометиновых лигандов максимумы полос люминесценции сдвигаются в коротковолновую или длинноволновую область спектра. Первый тип азометиновых лигандов характеризуется наличием углеводородного мостика (1AZM-Hex, Zn(salen), ZnBSO, Zn(OBPDA), BDPMB-Zn). Во втором типе лиганды независимы (2AZM-Me). Азометиновые лиганды, не содержащие сопряженные связи углеводородных мостиков характеризуются коротковолновым сдвигом максимума полосы люминесценции. Например, максимумы полос комплексов 1AZM-Hex, Zn(salen) и ZnBSO лежат в синей области спектра, 439-465 нм. При наличии сопряженных связей у азометиновых структур первого типа наблюдается батохромный сдвиг максимума. В случае BDPMB-Zn и Zn(OBPDA), содержащих мостики сопряженных связей, удлиняется общая цепь сопряжения и происходит сдвиг полосы в длинноволновую область, 560-612 нм. Для Zn(salen) тоже возможен сдвиг полос в длинноволновую область, но в зависимости от способа нанесения пленок из этого материала [29].

Ко второму типу молекулярных структур с независимыми азометиновыми лигандами относятся вещества 2AZM-Me, Zn(OBCG)₂, Zn(OBBA)₂, Zn(sada)₂. Здесь положение полос максимумов люминесценции также определяется сопряжением в азометиновом лиганде. Так, 2AZM-Me и Zn(OBCG)₂ не содержат сопряженных связей для заместителей атомов азота и, как следствие, излучение происходит в синей области спектра около 450 нм. Заместитель для атома азота с сопряженными связями имеет в Zn(OBBA)₂ и Zn(sada)₂, поэтому удлиняется цепь сопряжения, а излучение сдвигается в длинноволновую область спектра до 520 нм.

В работе [30] исследуется комплекс цинка с аминзамещенными лигандами. Светодиоды на их основе характеризуются наличием длинноволновой полосы в спектре электролюминесценции помимо основных собственных полос комплексов цинка. Эта добавочная полоса является

следствием эксиплексных образований между молекулами металлокомплекса и молекулами, формирующими транспортно-дырочный слой. Взаимосвязь собственных и эксиплексных полос напрямую зависит от материала и толщины транспортно-дырочного слоя.

Также, в отдельный класс металлокомплексов можно объединить соединения с лигандами, которые содержат пятичленные гетероциклы, например, $Zn(BOX)_2$, $Zn(BTZ)_2$.

С другой стороны, цинковые комплексы являются отличной матрицей для флуоресцентных и фосфоресцентных добавок, обладающими хорошими зарядотранспортными свойствами и снижающими энергетические барьеры при перемещении электронов и дырок на НОМО- и LUMO-уровни эмиссионных молекул [8]. Обычно уровень допирования ранжируется в пределах от 5 до 15 массовых процентов [28].

При добавлении флуоресцентного допанта руберена (0,05 %) в матрицу $Zn(BZT)_2$ – 4200 кд/м² при 20 В, получается чистый белый свет (СЮ: $x=0.341$, $y=0.334$) [28]. Соединение данного типа характеризуется наличием димера с двумя изотропными центральными пятикоординационными ионами Zn^{+2} . Квантово-химические расчеты показали, что LUMO-уровень локализован на мостиковых лигандах, а НОМО на двух терминальных.

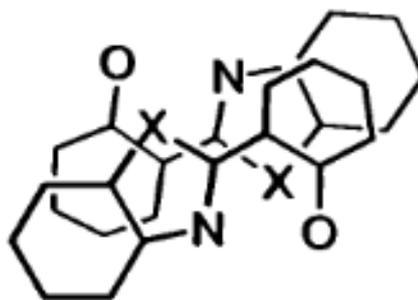


Рисунок 1.6 – Схема межмолекулярного π -взаимодействия в комплексах $Zn(BZT)_2$, допированного рубереном

Межмолекулярные π -взаимодействия осуществляются посредством гетероциклических и фенольных фрагментов смежных лигандов (рисунок 1.6).

Такой эффективный стэкинг-фактор приводит к значительному улучшению проводящих свойств материала и увеличению эффективности OLED-устройства [7].

Среди щелочноземельных металлов Be, Ca, Mg, Ba, и Sr электролюминесценция была обнаружена только у некоторых соединений бериллия и одного металлоорганического комплекса. Генерирование излучения большинства этих соединений наблюдается в зеленой и зелено-голубой области спектра [7]. Бензохинолиновый комплекс, представленный на рисунке 1.7, показал самую высокую эффективность по току (6.13 кд/А) и наиболее яркое свечение (19000 кд/м²) среди других непереходных металлокомплексов бериллия [31].

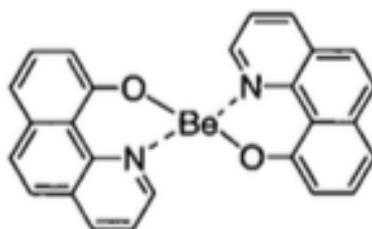


Рисунок 1.7 – Структурная формула бензохинолинового металлокомплекса бериллия, Beq₂ [31]

Использование пиридил-индола (рисунок 1.8) в качестве лиганда приводит к снижению эффективности, но не оказывает влияния на изменения цвета эмиссии.

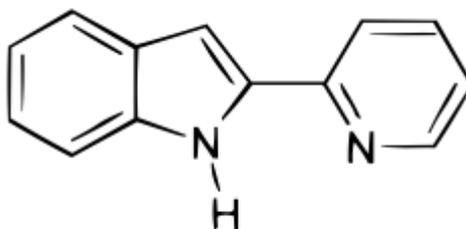


Рисунок 1.8 – Структурная формула лиганда пиридил-индола [32]

Оксифлавоновый комплекс обладает эмиссией в желтой области спектра с максимумом полосы при 559 нм. OLED-устройство на основе этого комплекса показало низкое напряжение включения – 2.4 В [7].

Для некоторых металлокомплексов бериллия, где плоскости пиридинового и фенольного фрагментов в лигандах повернуты на 11° относительно друг друга, что можно обнаружить по результатам рентгеноструктурного анализа, происходит повышение LUMO-уровня и, таким образом, увеличение энергетической щели, которая определяет эмиссию в голубой области спектра. Комплексы бериллия рассматриваются как лиганд-центрированные эмиттеры из-за локализации электронной плотности на лиганде [7].

Азолы, применяемые в качестве лигандов, являются сильными σ -донорами и слабыми π -акцепторами из-за характерной для пятичленных ароматических гетероциклических соединений высокой плотности электронов [15]. В работах [30-34] было получено OLED-устройство на основе триазола, испускающее свет в синей области спектра – DA-TAZ, с максимумом люминесценции 1200 кд/м² при 14 В и длиной волны 450 нм.

Триазолы — органические соединения класса гетероциклов, пятичленный цикл с тремя атомами азота и двумя атомами углерода в цикле. Брутто-формула C₂H₃N₃. В зависимости от взаимного расположения атомов азота в цикле существует два изомера: 1,2,3- и 1,2,4-триазолы. На рисунке 1.9 представлена структурная формула 1,2,4-триазола



Рисунок 1.9 – Структурная формула 1,2,4-триазола

1.3 Материалы для буферных слоев и электродов

Эффективность работы изготовленного OLED-устройства и время жизни задается свойствами всех материалов, которые входят в его состав. Также важны комбинация и толщина слоев в структуре устройства. Таким образом, для обеспечения высоких рабочих характеристик OLED-устройства необходимо добиваться:

- 1) Снижения энергетических барьеров для инжекции электронов с катода и дырок с анода;
- 2) Баланса электронов и дырок, поступающих в эмиссионный слой;
- 3) Локализации зоны генерирования возбуждения в эмиссионном слое.

Таких условий можно добиться путем введения в устройство электронно- и дырочно-транспортных, зарядо-инжекционных и дырочно-блокирующих буферных слоев.

Условия, руководствуясь которыми необходимо подбирать дырочно-транспортные материалы [3]:

- стабильность морфологии и однородность тонкой пленки в процессе вакуумно-сублимированного напыления,
- низкий ионизационный потенциал молекул,
- высокая подвижность дырок,
- низкое сродство атомов материала к электрону.

Одними из распространенных материалов, используемых в качестве дырочно-транспортного слоя используются ароматические диамины N,N'-дифенил-N,N'-бис(3-метилфенил)-1,1'-бифенил-4,4'-диамин (TPD), по причине отличительных транспортных свойств, инжекции дырок и хорошей способности электронной блокировки. Более того, материал TPD удобен в приготовлении пленок методами вакуумного напыления, так как легко возгоняется в вакууме.

На рисунке 1.10 представлен график зависимости интенсивности поглощения и излучения фотолюминесценции от длины волны. Эмиссия

низкомолекулярных структур Alq_3 составляет 520 нм, TPD – 400 и 420 нм. При сравнении со структурой TPD/ Alq_3 длина волны составляла 355 нм.

Однако, несмотря на значительные преимущества, TPD обладает низкой стабильностью тонкого слоя, нанесенного вакуумно-сублимационным методом, из-за низкой температуры (63°C) перехода в стеклообразное состояние. Это свойство влияет на малейшие морфологические изменения структуры при небольшом разогреве в процессе работы OLED-устройства. Помимо TPD используется другой вариант диамина – NPD (N,N'-дифенил-N,N'-(2-нафтил)-(1,1'-фенил)-4,4'-диамин), который характеризуется более высокой температурой стеклования – 95°C . С увеличением молекулярной массы увеличивается температура стеклования, на основе этого было сделано множество модификаций производных трифениламина и триариламинов, которые содержат 3-5 атомов азота линейной или звездообразной формы и, таким образом, обладают температурой стеклования $100\text{-}120^\circ\text{C}$.

Смесь олигомеров трифениламина с 7-9 звеньями может характеризоваться температурой стеклования до 182°C , однако такая высокая молекулярная масса не позволяет веществу возгоняться в вакууме, приготовление слоя возможно только методом нанесения из раствора.

Для усиления инжекции дырок из анода в дырочно-транспортным материал вводят дополнительный буферный слой. На эту роль в OLED-устройстве может претендовать фталоцианин меди (CuPc) или поли(этилендиокситиофен) с добавкой полистиролсульфоната (PEDOT:PSS). Применение такого буферного слоя позволяет не только повысить эффективность, но и продлить срок службы устройства.

Дырки практически во всех материалах имеют большую подвижность, чем электроны, поэтому для достижения баланса зарядов в эмиссионном слое вводят еще один слой между электронно-транспортным и эмиссионным, который называется дырочно-блокирующий. Уровень LUMO дырочно-блокирующего слоя близок к LUMO электронно-транспортного.

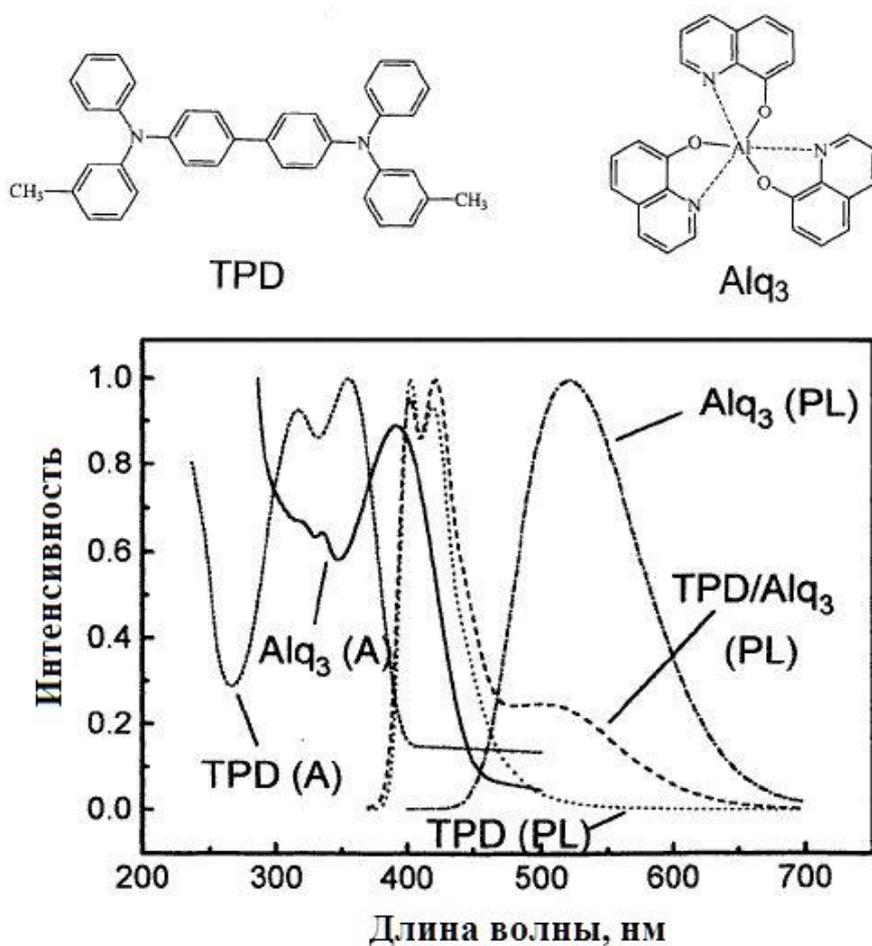


Рисунок 1.10 – Вверху рисунка – структурные формулы соединений TPD и Alq₃ материалов, внизу рисунка – график зависимости интенсивности (A) – поглощения и (PL) – фотолюминесценции от длины волны [7]

Помимо роли передачи инжектируемых электронов с катода в эмиссионный слой электронно-транспортные слои могут способствовать увеличению автоэлектронной эмиссии путем создания электрического поля на неплоских участках электродов. Для этого важно тщательно изучить строение интерфейса между катодом и электронно-транспортным слоем, так как фазовые неоднородности на границе катод/электронно-транспортный слой могут вызвать инжекционно-факельный механизм электронов и появление аномальных вольт-амперных характеристик. Общие требования к электронно-транспортным материалам аналогичны требованиям к дырочно-транспортным материалам:

- высокая подвижность дырок;
- оптимальный уровень LUMO, обеспечивающий переход электрона с катода;
- образование ровных пленок материала, устойчивых термически и морфологически.

Самым распространенным электронно-транспортным материалом является трис(8-оксихинолиант) алюминия, Alq₃. Этот материал отвечает всем приведенным выше требованиям и относится к числу относительно недорогих и доступных веществ.

Правильный выбор материалов для электродов может повысить инжекцию зарядов, которая затрудняется наличием энергетических барьеров на границе электродов и органического материала.

Энергетические барьеры со стороны катодов следует приблизить к энергии LUMO излучающего материала, поэтому при выборе материала следует обратить внимания на низкую работу выхода. К таким материалам можно отнести некоторые щелочной-земельные металлы, например, Ca (2.8 эВ) и Mg (3.7 эВ), однако они обладают высокой химической активностью, что уменьшает продолжительность ресурса работы и затрудняет работу с такими устройствами на воздухе из-за окислительных процессов катода или его реакций с соседними слоями. В качестве более оптимального металла применяют алюминий с относительно невысокой работой выхода (4.31 эВ), высокой электропроводностью и хорошей устойчивостью на воздухе. Чаще всего для еще большего уменьшения энергетического барьера используют тонкий слой диэлектрика LiF (до 0.5 нм) [29].

Анод во всех OLED-устройствах имеет две функции: является электродом, с которого инжектируются дырки, и окном для выхода излучения, генерируемого эмиссионным слоем.

Материалы анодов должны характеризоваться высокой электропроводностью, прозрачностью и высокой работой выхода в отличие от катодов для того, чтобы энергия Ферми была ближе к энергии НОМО

органического материала [38]. Обычно используется ИТО (indium-tin oxide) – раствор окиси олова SnO_2 (~10%) в окиси индия In_2O_3 , работа выхода которого относительно высокая и составляет 4.7 эВ. ИТО термически и химически устойчивый материал, обладает хорошей прозрачностью в видимом диапазоне (боле 80%) и низким поверхностным сопротивлением (15-100 Ом/квадрат).

Также значение имеют морфология и адгезионные свойства поверхности анода. Из-за присутствия неоднородностей в анодном слое возможна кристаллизация прилегающего слоя, а плохая адгезия в свою очередь может провоцировать отслоение этого слоя. Все эти эффекты в сумме ведут к резкому снижению эффективности устройства.

Вывод

Таким образом, электролюминесцентные OLED-устройства должны не только соответствовать чистоте цвета и долговременной стабильности, но обеспечивать значительные преимущества в эффективности, особенно для портативного применения при потреблении небольшой мощности. Формирование многослойной структуры с тщательным подбором эмиссионного слоя, электродов и дополнительных буферных слоев позволяет увеличить эффективность электронных процессов в OLED-устройстве.

Идеей данного обзора являлось описание картины различных процессов, которые возникают в OLED-устройствах, с акцентом на низкомолекулярные структуры. Как было отмечено низкомолекулярные структуры обладают рядом привлекательных свойств для создания OLED-устройств: проявление двойной роли электронно-транспортного материала и светового эмиттера, термическая стабильность с высокой температурой стеклования, возможность создания сплошных аморфных пленок при сублимации из паровой фазы в вакууме и пр.

Хелатные комплексы металлов на основе низкомолекулярных структур, благодаря относительной легкости получения, возможности широкой химической модификации, способны, в зависимости от структуры лиганда и природы координирующего центра, задающих определенные механизмы возбуждения с различным вкладом, проявлять высокие фотолуминесцентные и

электролюминесцентные свойства за счет облегчения внутрисистемного синглет-триплетного переноса энергии.

На основе вышесказанного следует, что низкомолекулярные материалы в OLED-устройстве, продолжают быть привлекательными за счет их преимуществ, позволяющих создавать и синтезировать различные высокоэффективные структуры.

2 Материалы и методы

Главным объектом исследования были новые органические соединения металлокомплексы цинка и бериллия с производными триазолов, а также лиганды с производными триазолов без металлического центра. Все исследованные органические вещества были синтезированные в лаборатории молекулярной спектроскопии ИРХФ РАН.

Ниже описаны материалы и методы используемые для приготовления OLED-устройства на основе новых органических материалов и исследования их оптических характеристик.

2.1 Материалы для OLED-устройства

Для изготовления OLED-устройства использовались следующие материалы:

1) Анод: прозрачная подложка из стекла, на которую нанесен сплав индий-олова (ITO), толщина которого 200-300 нм и поверхностное сопротивление 20-100 Ом/квadrat. Подложки с нанесенным анодом были произведены компанией Aldrich (США).

2) Активный электролюминесцентный и электронно-транспортный (акцепторный) слой: $Zn(AM-TAZ)_2$, $Be(AM-TAZ)_2$ и $Be(TB-TAZ)_2$. Структурные формулы и полные химические названия приведены в таблице А2 (приложение А).

Также в таблице А2 приведены лиганды этих соединений без металлического центра. В главе три характеристики лигандов будут рассмотрены для детального исследования новых металлокомплексов.

На рисунке 2.1 представлены исходные порошки металлокомплексов и лигандов в ультрафиолетовом свете. Здесь можно отметить восприятие различных оттенков голубого, синего и фиолетового свечения металлокомплексов и их лигандов, что зависит от различной структуры соединений и их электронной плотности.

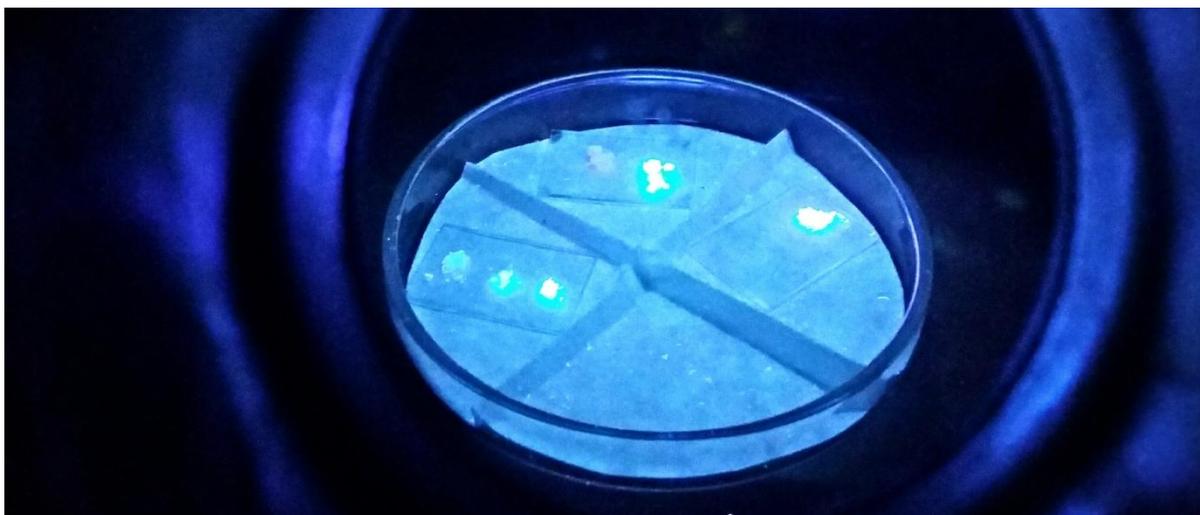


Рисунок 2.1 – Исходные порошки металлокомплексов и лигандов при ультрафиолетовом свете

На рисунке 2.1 в левом нижнем углу слева на право расположены порошки $\text{Be}(\text{AM-TAZ})_2$, $\text{Zn}(\text{AM-TAZ})_2$ и лиганда AM-TAZ, в центре наверху с лево на право – порошки $\text{Be}(\text{TB-TAZ})_2$ и лиганда TB-TAZ.

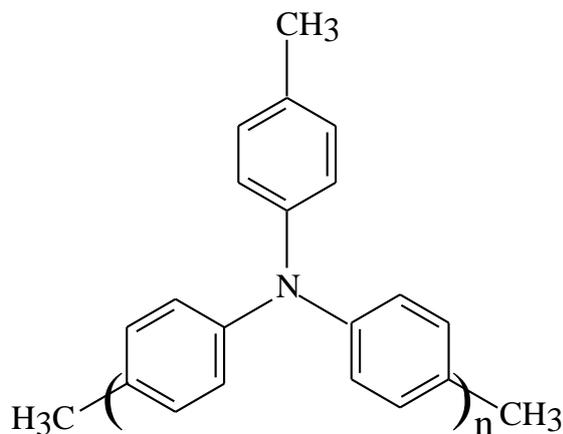


Рисунок 2.2 – Структурная формула дырочно-транспортного слоя РТА

3) Дырочно-транспортный (донорный) слой: олигомер трифениламина олиго(4,(4''-метил)трифениламин), РТА (рисунок 2.2), синтезированный в лаборатории молекулярной спектроскопии ИПХФ РАН. Данный материал обладает высокой температурой стеклования – 195°C , что хорошо влияет на структуру нанесенного слоя, так как при использовании материалов с низкими температурами стеклования уже при небольшом разогреве в процессе работы

OLED-устройства происходят морфологических изменения, что приводит к неустойчивой работе прибора.

4) Катод: сплав Al:Ca (5%).

Конструктивно изготовленное OLED-устройство представляет собой многослойную гетероструктуру, представленную на рисунке 2.3, которая содержит органические и неорганические материалы.

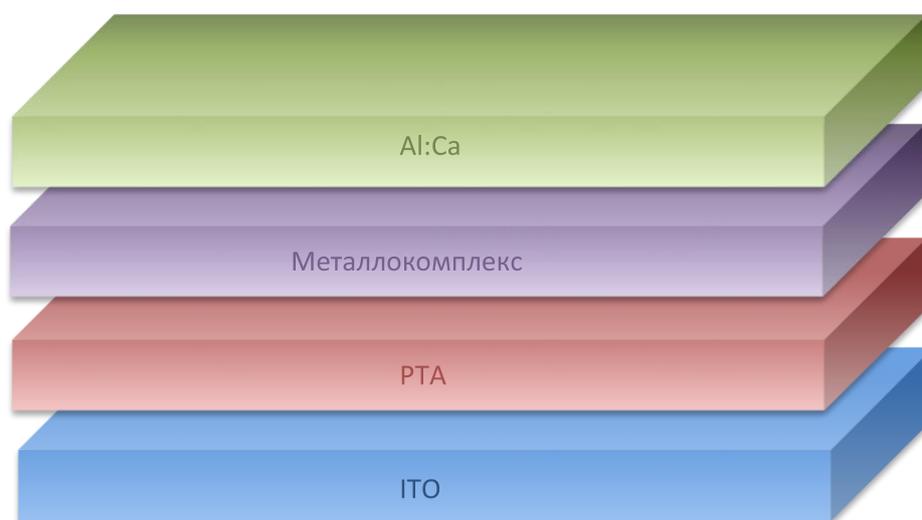


Рисунок 2.3 – Схематическое расположение слоев в изготовленном OLED-устройстве

2.2 Метод изготовления OLED-устройства на основе металлокомплексов цинка и бериллия

Изготовление OLED-устройств на основе новых синтезированных соединений – металлокомплексов цинка и бериллия, для исследования оптических характеристик осуществлялось в перчаточном боксе (glovebox), что обеспечивает стабильные результаты измерений (рисунок 2.4).

Изготовление устройств проходило в несколько этапов:

I. Очистка образцов.

Каждая подложка из стекла изначально была покрыта слоем ITO (Indium Tin-Oxide) с протравленными дорожками. Этап очистки и подготовки

поверхности подложек является важной и обязательной стадией приготовления OLED-устройств. Недостаточная чистота подложки во многих случаях является причиной низкой эффективности или полного отсутствия свечения даже при использовании эффективных люминесцентных материалов.



Рисунок 2.4 – Перчаточный бокс в ИПФХ РАН

Сначала поверхность образцов подвергают механической очистке спиртом, затем промывкой раствором ацетона и далее изопропанола в ультразвуковой ванне по 10 минут. Также хорошие результаты дает последующее очищение подложек в кислородной плазме для удаления остаточной органики и поляризации ИТО поверхности для лучшей адгезии. Для очистки использовалась ультразвуковая ванна «Афалина» и плазменная установка «Плазма 600-Т».

II. Нанесение дырочно-транспортного слоя.

Так как дырочно-транспортный материал РТА характеризуется высокой молекулярной массой (содержит 7-9 звеньев трифениламина), он не может возгоняться в вакууме. Поэтому РТА в растворе с хлорбензолом

(концентрация – 3 мг/мл) был нанесен с помощью центрифуги с вертикальной осью вращения, позволяющая изменять скорость, ускорение и устанавливать несколько режимов вращения (способ spin-coating). Подложка закреплялась на столике центрифуги, и в ее центре капалось 100 мкл раствора в процессе вращения. Капли растекались, возгонялись, и получался однородный по толщине твердый слой. Далее образец необходимо было прогреть в течении 15 мин при температуре 120 °С.

III. Нанесение электролюминесцентного слоя.

Приготовление электролюминесцентного слоя на основе низкомолекулярного соединения осуществлялось методом испарения в вакууме (vacuum thermal evaporation), обеспечивающим высокую чистоту пленки.

Для начала было необходимо подобрать температуру напыления. Для этого был проведен ряд экспериментов по выбору оптимальной температуры для металлокомплексов цинка и бериллия при помощи вакуумной установки ВУП-2К, где предусмотрена возможность регулируемого нагрева столика образцов.

Вакуумный универсальный пост ВУП-2К предназначен для осуществления операций электронно-микроскопического препарирования, связанных с распылением материалов в вакууме. Приготовление тонких слоев порошков $Zn(AM-TAZ)_2$, $Be(AM-TAZ)_2$ и $Be(TB-TAZ)_2$ методом термического напыления заключалось в конденсации распространяющихся в условиях высокого вакуума по законам Ламберта паров этих материалов на поверхности подложек, размещенных на пути их движения. Распыление производилось на двух видах подложек: кварцевая – для измерения спектров фотолюминесценции и подложка NaCl – для измерения ИК-спектров.

Исходя из полученных зависимостей были определены значения температуры напыления веществ на подложку для изготовления OLED-устройства: 340 °С для $Zn(AM-TAZ)_2$, 360 °С для $Be(AM-TAZ)_2$ и 350 °С для $Be(TB-TAZ)_2$. Выбранные значения температуры испаряемых порошков, размещаемых в испарителе, через который пропускался электрический ток,

позволяли разогревать материал до температуры парообразования. Стоит также учитывать, что от температуры поверхности, на которую производится осаждение распыленных частиц, зависит структура напыленного слоя.

Толщина слоя составила ~ 40 нм. Толщину эмиссионного слоя не рекомендуется наносить более 70 нм, так как это приведет к повышению сопротивления устройства и тем самым к увеличению подаваемого напряжения. Такая ситуация отрицательно скажется на эффективности и экономичности изготавливаемого устройства. Однако, слишком тонкие слои электролюминесцентного слоя (менее 30 нм) также снижают долговечность и могут привести к пробую.

Испарение материала осуществлялось при высоком вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ мбар). Также применялась специальная маска для создания рабочей зоны нужной конфигурации.

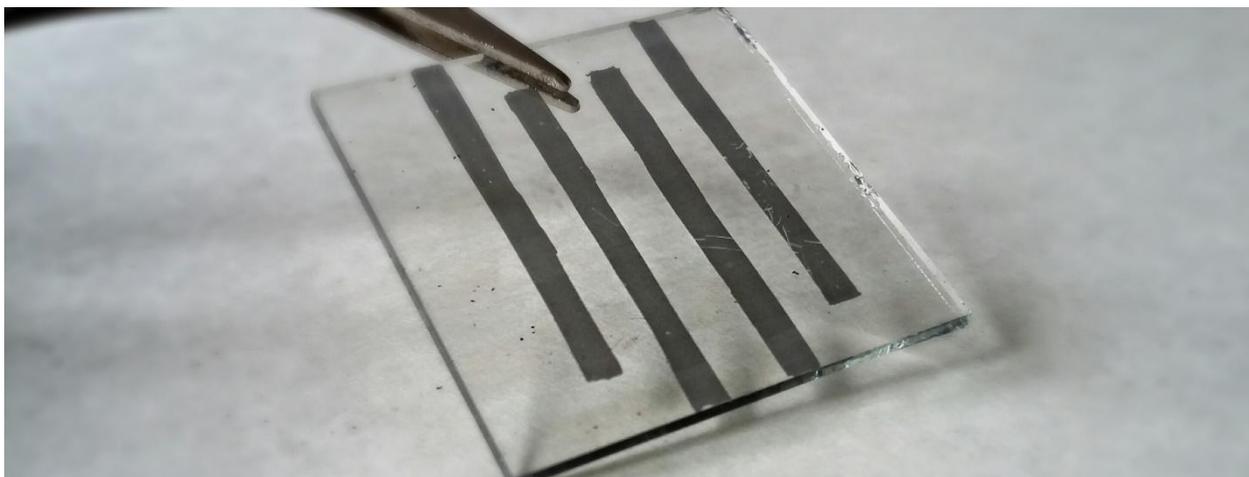


Рисунок 2.5 – Изготовленное OLED-устройство

IV. Нанесение катода.

Нанесение биметаллического катода Al:Ca (с содержанием 5% активного металла) осуществлялось испарением в вакууме заранее подготовленного сплава при давлении $6 \cdot 10^{-6}$ мбар, причем испарительная установка была размещена в камере заполненной азотом (glove box). В этом случае было возможно проведение спектральных и других физико-химических

измерений, не подвергая устройства разрушительному воздействию воздуха. Толщина катода составляла ~40 нм.

На рисунке 2.5 представлено изготовленное OLED-устройство с шестнадцатью пикселями, площадь которых составила 6 мм².

2.3 Методы исследования оптических свойств

Для исследования оптических свойств изготовленных OLED-устройств проводились измерения таких спектральных характеристик, как фотолюминесценция, спектры поглощения в УФ области спектра и ИК-спектры поглощения, а также измерения вольт-амперных и вольт-яркостных характеристик. Измерения спектральных характеристик проводились, как для исходных порошков, так и для напыленных пленок.

Фотолюминесценция (ФЛ) и электролюминесценция (ЭЛ).

Измерение ФЛ проводилось как для напыленных соединений, так и для их исходных порошков с помощью спектрометров:

- Спектрометр QE6500, разработанный компанией Ocean Optics, позволяет регистрировать даже слабые сигналы при флуоресцентном анализе. Источником возбуждения служил светодиод с максимумом спектра 370 нм и полушириной ~20 нм, питающегося от источника стабильного тока 10 мА

Также с помощью спектрометра QE6500 проводились измерения ЭЛ изготовленных OLED-устройств на основе цинкового и бериллиевых комплексов. Образец помещался в специальный держатель, и к нему прикладывался световод, с помощью которого излучение от образца поступало в спектрометр.

- Спектрофлуориметр Cary Eclipse, разработанный компанией Agilent Technology, имеет два сверхбыстрых сканирующих монохроматора Черни-Турнера, которые построены на основе пульсирующей ксеноновой лампы и оптики Шварцшильда. Спектры получали при оптическом возбуждении 330 нм и низкой скорости сканирования (120 нм/мин).

УФ Спектры поглощения.

Для измерения характеристик поглощения исследуемых соединений и работы в ультрафиолетовой (УФ) области использовался спектрометр Specord M40. Запись УФ спектра производилась для тонкой пленки, напыленной на кварцевое стекло.

Инфракрасная (ИК) спектрометрии.

- ИК фурье-спектрометр Perkin Elmer S100 позволяет получать ИК спектры порошков органических соединений методом нарушенного полного внутреннего отражения.

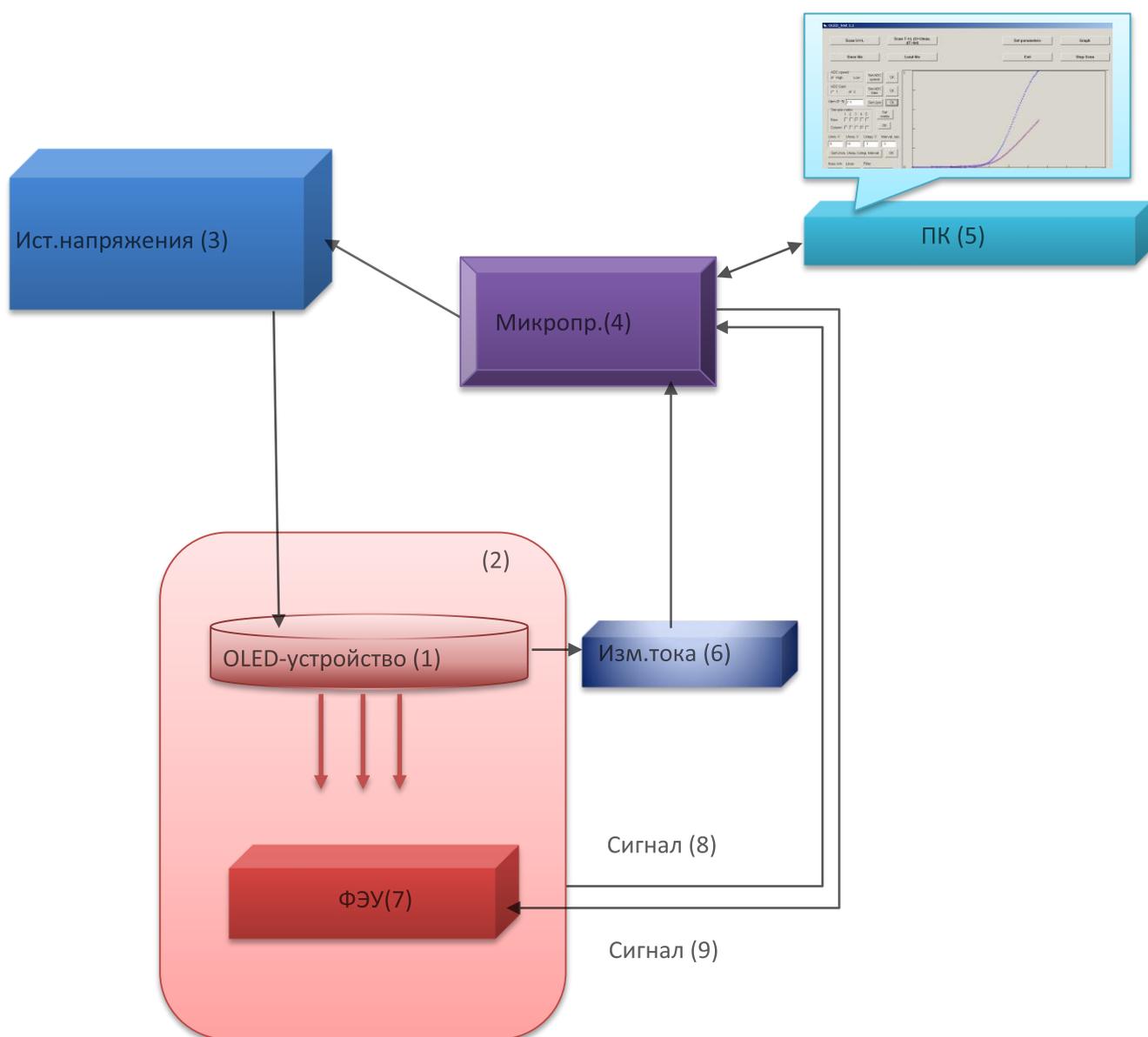


Рисунок 2.6 – Схема установки для измерения ВАХ и ВЯХ

Вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики.

Регистрация вольт-амперных зависимостей проводилась, удовлетворяя требованиям корректного измерения характеристик, внутри бокса, поддерживающего инертную атмосферу (N_2) с максимально низким содержанием кислорода, с целью исключить возможное влияние кислорода и следы воды на характеристики изготовленных устройств. Для измерений использовалась установка, созданная в лаборатории молекулярной спектроскопии ИПХФ РАН, схема устройства представлена на рисунке 2.6.

Приемные устройства соответствующих регистрирующих приборов находились внутри бокса. Сами приборы были расположены вне бокса на измерительном стенде сбора и обработки информации.

Вся информация с приемных устройств выводилась на стенд по электрическим кабелям. Для регистрации вольт-амперных характеристик (ВАХ) изготовленное OLED-устройство (1) (рисунок 2.6) помещалось в светонепроницаемую камеру (2). Использовался источник постоянного напряжения (3), позволяющий подавать напряжение от 0 до 50 В. На устройство, помещенное в измерительную ячейку, с помощью микропроцессора (4) подавалось ступенчатое напряжение, где число ступеней соответствовало количеству измеряемых точек. Время измерения между двумя точками составляло 0.05 сек. Ток, проходящий через устройство (1), регистрировался измерителем тока (6) и через микроконтроллер (6) поступал обратно на компьютер (5).

Одновременно с измерением ВАХ проводилась автоматическая регистрация вольт-яркостных характеристик (ВЯХ). Свет, излучаемый при подаче на образец ступенчато растущего напряжения, попадал на фотоумножитель (7), расположенный в блоке датчиков измерительного стенда, и напряжение которого управлялось сигналом (8) от компьютера. Свет регистрировался и преобразовывался в электрический сигнал пропорциональный анодному току фотоумножителя (световой энергии).

3 Экспериментальная часть

Для детального исследования новых металлокомплексов, синтезированных в лаборатории молекулярной спектроскопии, были изготовлены OLED-устройства и проведен ряд экспериментов с устройствами и с исходными порошками металлокомплексов и их лигандов. Для выявления оптоэлектронных свойств соединений были измерены спектральные, вольт-яркостные и вольт-амперные характеристики, результаты которых описаны ниже.

3.1 Спектральные характеристики исследуемых веществ

Измерения спектров ФЛ были проведены для исследуемых порошков $Zn(AM-TAZ)_2$, $Be(AM-TAZ)_2$ и $Be(TB-TAZ)_2$ и спектров УФ поглощения для напыленных пленок на кварцевую подложку этих же веществ. Результаты спектральных исследований приведены в таблице 3.1 и на рисунках 3.1 и 3.2.

Таблица 3.1 – Спектрально-люминесцентные свойства исследуемых металлокомплексов.

Исследуемое вещество	λ_{max} УФ поглощения, нм	λ_{max} ФЛ, нм	Стоксов сдвиг ($\Delta\nu$), 10^3см^{-1}
$Zn(AM-TAZ)_2$	329	463	8800
$Be(AM-TAZ)_2$	333	464	8570
AM-TAZ	326	455	8700
$Be(TB-TAZ)_2$	348	413 456 (плечо)	4500 6800
TB-TAZ	315	456	9800

Для исследования переходов между молекулярными уровнями, образованных электронами валентных оболочек в атомах молекул, в УФ области были построены графики зависимости оптической плотности (A , %) от

длины волны (λ , нм) при УФ поглощении и фотолюминесценции исследуемых металлокомплексов и их лигандов (рисунок 3.1).

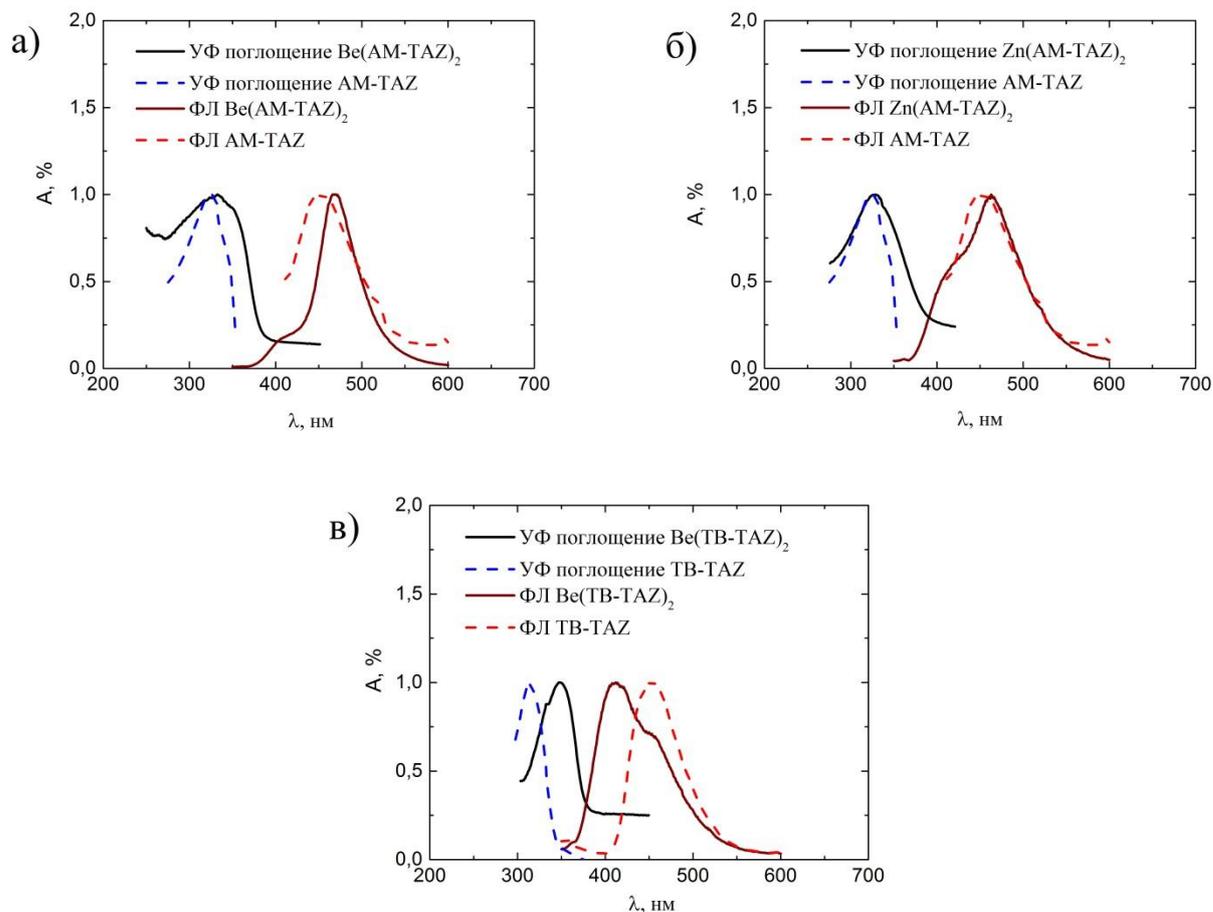


Рисунок 3.1 – Спектры поглощения и фотолюминесценции исследуемых металлокомплексов и их лигандов

Как видно из графика (рисунок 3.1) поглощение света органическими соединениями происходит в ближней (200-400 нм) области УФ спектра. На представленных графиках, спектры УФ поглощения состоят из широких полос в виде непрерывных кривых, так как каждому энергетическому уровню органических соединений отвечает несколько подуровней, которые связаны с колебаниями молекул. Максимумы спектров металлокомплексов мало изменяются при изменении металлического центра. Так, например, максимум спектра лиганда AM-TAZ лежит при длине волны 325 нм, а цинковый металлокомплекс при 329 нм и бериллиевый при 333 нм. Модификация

структуры лиганда AM-TAZ, замена атома азота на углерод и добавление метильной группы (таблица A2, приложение A) приводит к смещению максимума поглощения на 11 нм. Это незначительное смещение, по-видимому, связано с поглощением большей энергии за счет появления новой группы атомов (CH₃) и более тяжелого атома углерода. Влияние металлического центра бериллия в металлокомплексе Be(TB-TAZ)₂ наглядно прослеживается по сравнению со способностью поглощения лиганда TB-TAZ. Как видно из рисунка 3.1в и таблицы 3.1 максимум спектра лиганда отличается от металлокомплекса на 33 нм. Очевидно, что бериллиевый металлический центр вносит значительный вклад в характер колебания молекулярных орбиталей структуры Be(TB-TAZ)₂, и слабо влияет в структуре Be(TB-TAZ)₂ (при смещении максимума металлокомплекса, относительно его лиганда на 7 нм).

Из рисунка 3.1 видно, что прослеживается характерный для спектров ФЛ стоксов сдвиг по сравнению со спектрами УФ поглощения (то есть смещение в длинноволновую область спектра). Стоксов сдвиг наблюдается вследствие разных причин потери энергии возбуждения. Анализируя данные, представленные в таблице 3.1 важно отметить, что наименьшие потери наблюдаются в бериллиевом металлокомплексе Be(TB-TAZ)₂.

Наблюдаемые полосы ФЛ металлокомплексов характеризуются шириной 55-100 нм на полувысоте. Максимумы спектров ФЛ исходных порошков всех исследуемых металлокомплексов наблюдаются в диапазоне 413-464 нм, что определяет от светло-голубого с координатами $x=0.140$, $y=0.163$ у бериллиевого комплекса Be(AM-TAZ)₂ до фиолетово-синего при координатах цветности $x=0.175$, $y=0.117$ у Be(TB-TAZ)₂, а точки с соответствующими координатами лежат в левом нижнем углу диаграммы цветности (рисунок 3.5). Результаты расчетов координат цветности представлены в таблице 3.2 и наглядно продемонстрированы на рисунке 3.3, где синими точками отмечены цвета свечений исходных порошков исследуемых комплексов и их лигандов.

Таблица 3.2 – Координаты цветности исследуемых органических соединений

Соединение	x, см	y, см	Цвет
(1) AM-TAZ	0.170	0.166	голубой
(2) Zn(AM-TAZ) ₂	0.155	0.136	синий
(3) Be(AM-TAZ) ₂	0.140	0.163	светло-голубой
(4) TB-TAZ	0.151	0.118	темно-синий
(5) Be(TB-TAZ) ₂	0.152	0.109	темно-синий

Таким образом, координационное взаимодействие металл-лиганд вносит малые возмущения в электронную структуру последнего. Эти малые возмущения можно проследить невооруженным глазом при наблюдении оттенков свечения порошков в ультрафиолетовом свете (рисунок 2.1). Так, например, присутствие металла в комплексе с лигандом AM-TAZ смещает спектр ФЛ в длинноволновой диапазон на 8 нм в случае цинка и на 9 в случае бериллия.

Взаимодействие бериллия с лигандом TB-TAZ имеет отличительной характер при исследовании спектров ФЛ. Наблюдаемый спектр ФЛ бериллиевого комплекса Be(TB-TAZ)₂ имеет ярко выраженный максимум спектра в более коротковолновой области по сравнению с лигандом TB-TAZ и плечо, которое точно совпадает с последним при длине волны 456 нм. Что касается двух лигандов AM-TAZ и TB-TAZ, отличия между которыми заключается в появлении дополнительной метильной группы и замена атома азота на углерод в лиганде TB-TAZ (структурные формулы лигандов – таблица А2, приложение А), то, по-видимому, это структурное изменение не внесло большой роли (на колебание одних атомов относительно других) в перераспределение энергии на испусканием и диссипацию энергии, так как наблюдаемый максимум спектра лиганда AM-TAZ (455 нм) практически совпадает с лигандов TB-TAZ (456 нм).

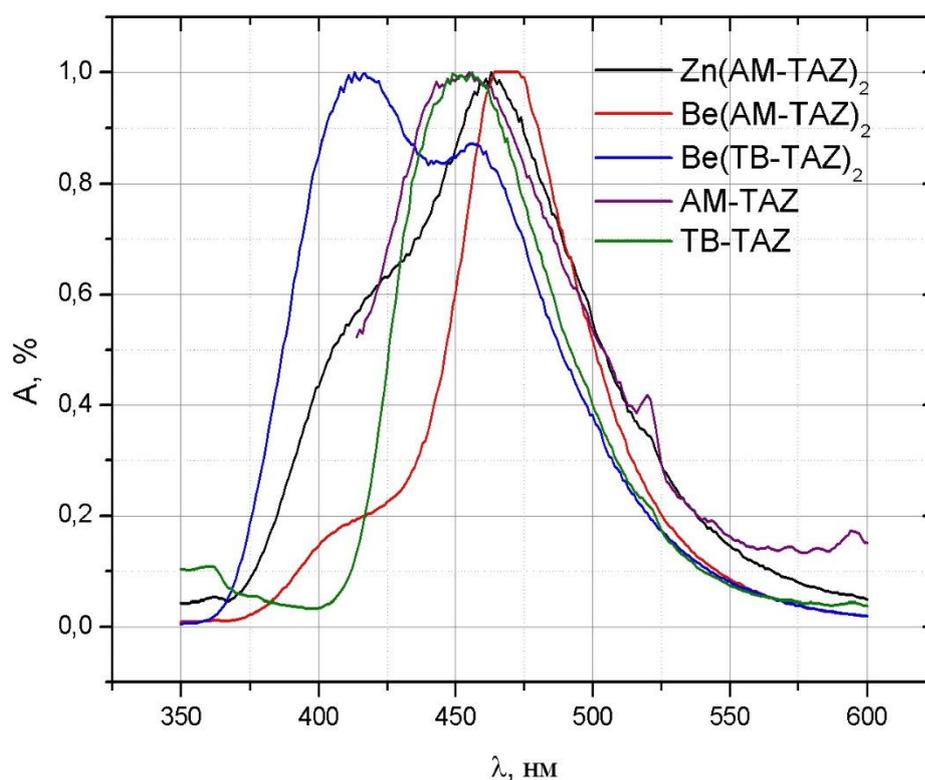


Рисунок 3.2 – Спектры ФЛ исходных порошков металлокомплексов и их лигандов

При прямом поглощении света, проходящего через слой вещества, получают инфракрасные (ИК) спектры. ИК спектры исследуемых органических соединений, представленные на рисунках А1-А5 (приложение А), позволяют идентифицировать эти соединения. Как видно из рисунков, полученные спектры всех металлокомплексов и их лигандов практически совпадают. В таблице А1 (приложение А) приведены характерные полосы ИК поглощения исследуемых веществ.

В области спектра, также называемой областью «отпечатков пальцев» ($700-1500\text{ см}^{-1}$), лежат полосы органических соединений, содержащих связи, С-С, С-О, С-N.

В диапазоне характеристических частот всех исследуемых органических соединений можно определить, что интенсивные линии при $1478.80-1485.94\text{ см}^{-1}$ и $1592.77-1608.16\text{ см}^{-1}$ (таблица А1, приложение А)

соответствуют валентным колебаниям связей C=C, C=N и C=O, что характерно для триазолов. Как у цинкового, так и у бериллиевых комплексов полосы в диапазоне 750-1400 см^{-1} обусловлены деформационными колебаниями CH_3 групп. Интенсивные полосы при 1337.86 см^{-1} и 1271.99 см^{-1} могут характеризовать третбутильную группы в металлокомплексе $\text{Be}(\text{TB-TAZ})_2$ и лиганде TB-TAZ при 1271.99 см^{-1} и 1260.17 см^{-1} соответственно. У лиганда AM-TAZ эти линии менее интенсивны. Также значительный вклад вносит соединение Be-O в бериллиевом комплексе при достаточно интенсивной полосе 913.14 см^{-1} в комплексе $\text{Be}(\text{TB-TAZ})_2$ и 917.23 в $\text{Be}(\text{AM-TAZ})_2$.

Как видно из результатов измерения спектральных характеристик, модификация металлокомплексов и их лигандов, введение разных заместителей или добавление еще одной группы позволяет манипулировать положениями максимумов полос люминесценции и спектров поглощения за счет изменения колебательных состояний атомов, входящих в состав исследуемых соединений.

3.2 Характеристики изготовленных OLED-устройств

При приложении электрического напряжения изготовленные OLED-устройства излучали свет в прямом направлении. Максимумы спектров ЭЛ наблюдаются при длине волны 425 нм при 5.2–8.0 В и 1–20 мА/см^2 . Спектры ЭЛ изготовленных устройств имеют сдвиг в коротковолновую область спектра на 39 нм и 38 нм для металлокомплексов $\text{Zn}(\text{AM-TAZ})_2$ и $\text{Be}(\text{AM-TAZ})_2$ соответственно и на 12 нм в длинноволновую область для бериллиевого металлокомплекса $\text{Be}(\text{TB-TAZ})_2$ по сравнению со спектрами ФЛ исследуемых соединений.

Также по результатам измерения спектров ЭЛ были рассчитаны координаты цветности изготовленных устройств. Результаты расчетов представлены в таблице 3.3 и продемонстрированы цвета свечений на рисунке 3.3 фиолетовыми точками.

Самой распространенной характеристикой OLED-устройств является яркость свечения, которая выражается в канделах в видимой области (кд/м^2) и зависит от плотности тока и приложенного напряжения. Напряжением при

максимальной яркости составляло 16 В. В таблице 3.3 приведено сравнение рабочих параметров изготовленных OLED-устройств.

Таблица 3.3 – Характеристики изготовленных OLED-устройств

OLED-устройство	$\lambda_{\text{э}}$, нм	CIE, нм/номер точки на диаграмме	Максимальная яркость, кд/м ²	Плотность тока при максимальной яркости, мА/см ²	Напряжение включения, В	Эффективность по току, кд/А
ITO/PTA/ Zn(AM-TAZ) ₂ /Al:Ca	425	x=0.193 y=0.175/(6)	60	83.3	5.0	0.072
ITO/PTA/ Be(AM-TAZ) ₂ /Al:Ca		x=0.220 y=0.216/(7)	120	150.0	4.7	0.080
ITO/PTA/ Be(TB-TAZ) ₂ /Al:Ca		x=0.175 y=0.115/(8)	175	248.3	3.9	0.071

Зависимость тока через изготовленное OLED-устройство и его яркость от приложенного прямого напряжения имели типичный диодный характер: при низких напряжениях ток мал, при повышении напряжения ток резко возрастал, причем яркость практически пропорциональна току. Такое поведение кривых связано с тем, что образование экситонов и рекомбинация с образованием света происходят при определенном количестве электронов и дырок и не зависит от напряжения. Небольшие отклонения от диодной характеристики проявляются за счет наличия дефектов в структуре устройства.

Максимальная яркость также является наглядным показателем для OLED-устройств, которая достигается при напряжениях близких к пробному. Были получены значения яркости свечения при анализе вольт-амперных и вольт-яркостных характеристик (рисунок 3.4) изготовленных OLED-устройств. Максимальная яркость для цинкового комплекса составила 60 кд/м² при достижении порога в 16 В. Интересно, что замена в комплексе металла цинка

на бериллий приводит к увеличению яркости в два раза, в то время как добавление метильной группы и замена атома азота на углерод в бериллиевом комплексе ведет к еще большему увеличению яркости до 175 кд/м^2 .

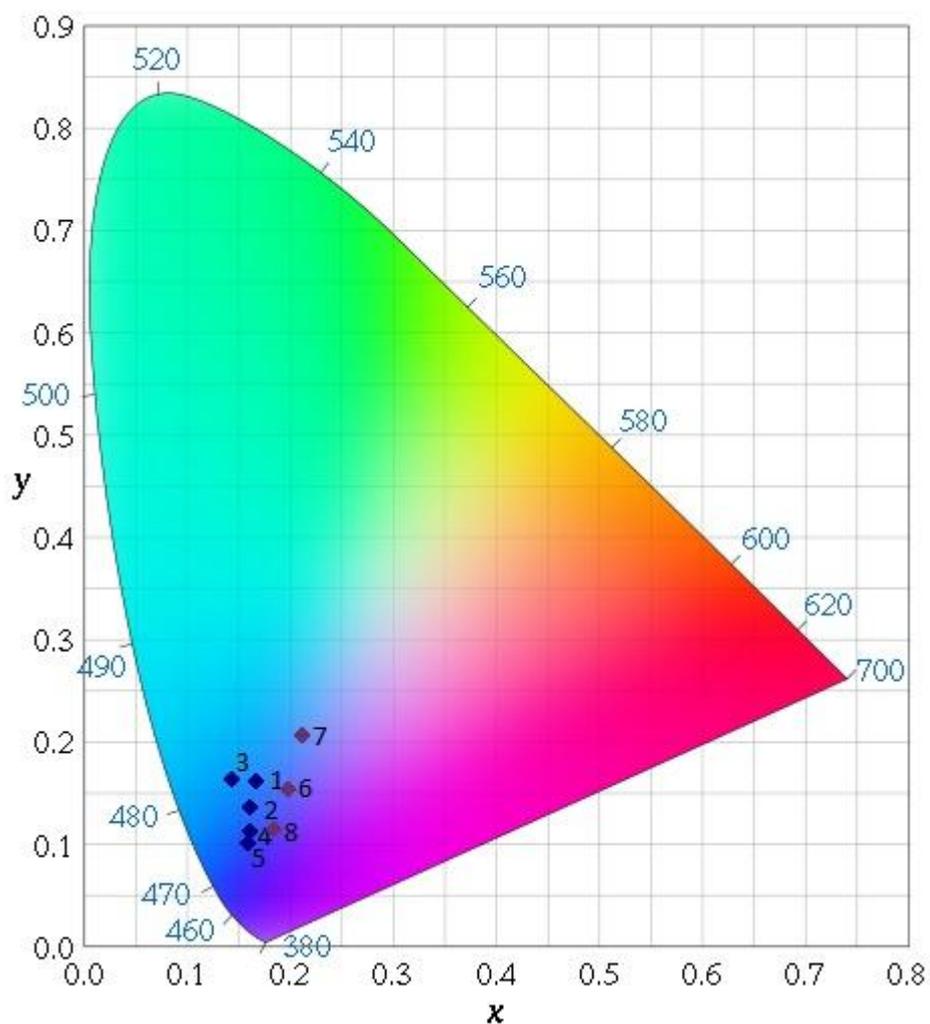


Рисунок 3.3 – Диаграмма цветности CIE

Напряжение включения для бериллиевого комплекса $\text{Be}(\text{TB-TAZ})_2$ составила 3.9 В при плотности тока 0.17 мА/см^2 , $\text{Be}(\text{AM-TAZ})_2$ – 4.7 В при плотности тока 3.33 мА/см^2 и 5 В для цинкового комплекса при 8.33 мА/см^2 , что является удовлетворительными значениями для коммерческих OLED-устройств, так как лежат в пределе 3-9 В. Также стоит отметить, что устройства проявляли хорошую устойчивость в рабочем режиме, то есть под током.

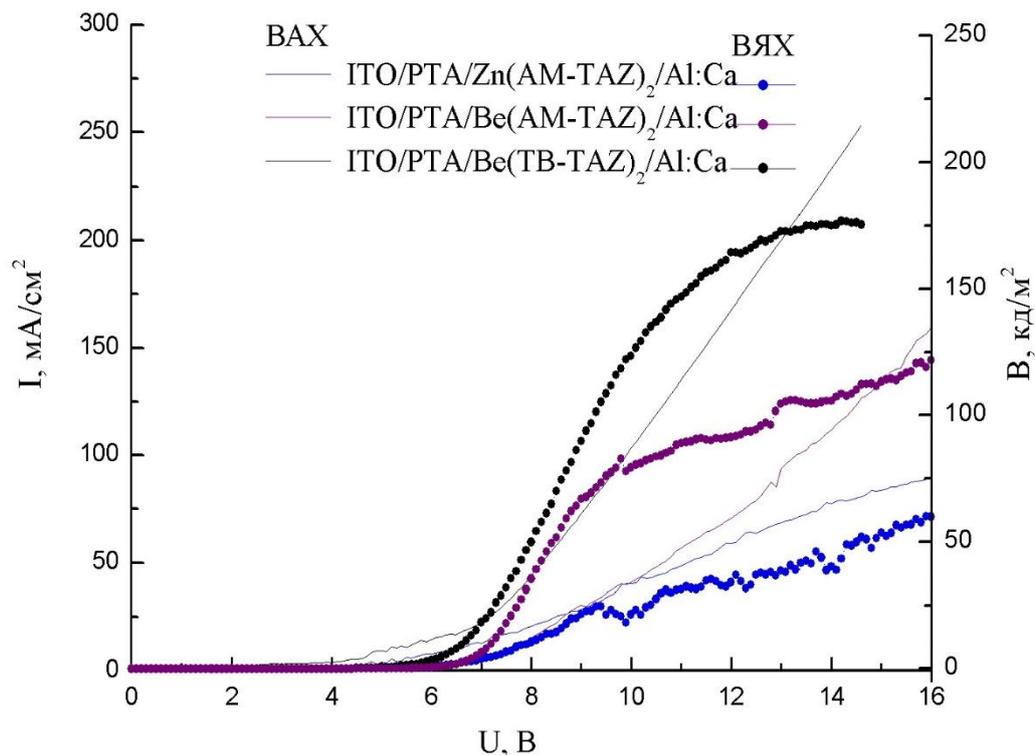


Рисунок 3.4 – Вольт-амперная и вольт-яркостная характеристики OLED-устройств на основе бериллиевого и цинкового комплексов

Вывод

Таким образом, были изучены цинковые и бериллиевые комплексы с производными триазолов, которые показали высокие показатели электронной проводимости и эффективной фотолюминесценции, что характерно для хелатных комплексов, содержащих цепочки азот-металл-кислород. Было установлено, что изготовленное OLED-устройство на основе соединения $\text{Be}(\text{TB-TAZ})_2$ показало наибольшую максимальную яркость 175 кд/м^2 (при 16 В). Однако стоит отметить, что данные показатели OLED-устройства не являются высокими, поэтому требуют дальнейшей оптимизации устройства. Например, среди цинковых металлокомплексов соединение Znq_2 в составе OLED-устройства $\text{ITO/TPD/ Znq}_2/\text{Al}$ показало максимальную яркость 16200 кд/м^2 (при 20 В) и эффективность 3.23 кд/А [36] или OLED-устройства с синим

цветом свечения на основе материала с бериллиевым металлическим центром дало свечение 6900 кд/м^2 (при 5 В) [36].

Полученные результаты позволяют расширить круг соединений в малоосвоенном диапазоне синего свечения, однако требуют дальнейшей проработки. Одним из путей решения повышения эффективности люминесценции может стать способ увеличения вероятности рекомбинации электронов и дырок за счет введения дырочно- и электронно-транспортных слоев, о свойствах которых было изложено в первой главе.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Введение

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.

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

Достижение цели обеспечивается решением задач:

1. планирование научно-исследовательских работ;
2. определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.

4.1 Анализ причинно-следственных связей проблемы

Для систематического определения причин возникновения проблемы и формирования причинно-следственных связей была сформирована диаграмма Исиковы (Cause-and-Effect-Diagramm). Общий вид графического представления диаграммы представлен на рисунке 4.1.

Для построения диаграммы была сформулирована следующая основная проблема темы научного исследования – повышение энергоэффективности синих светодиодов.

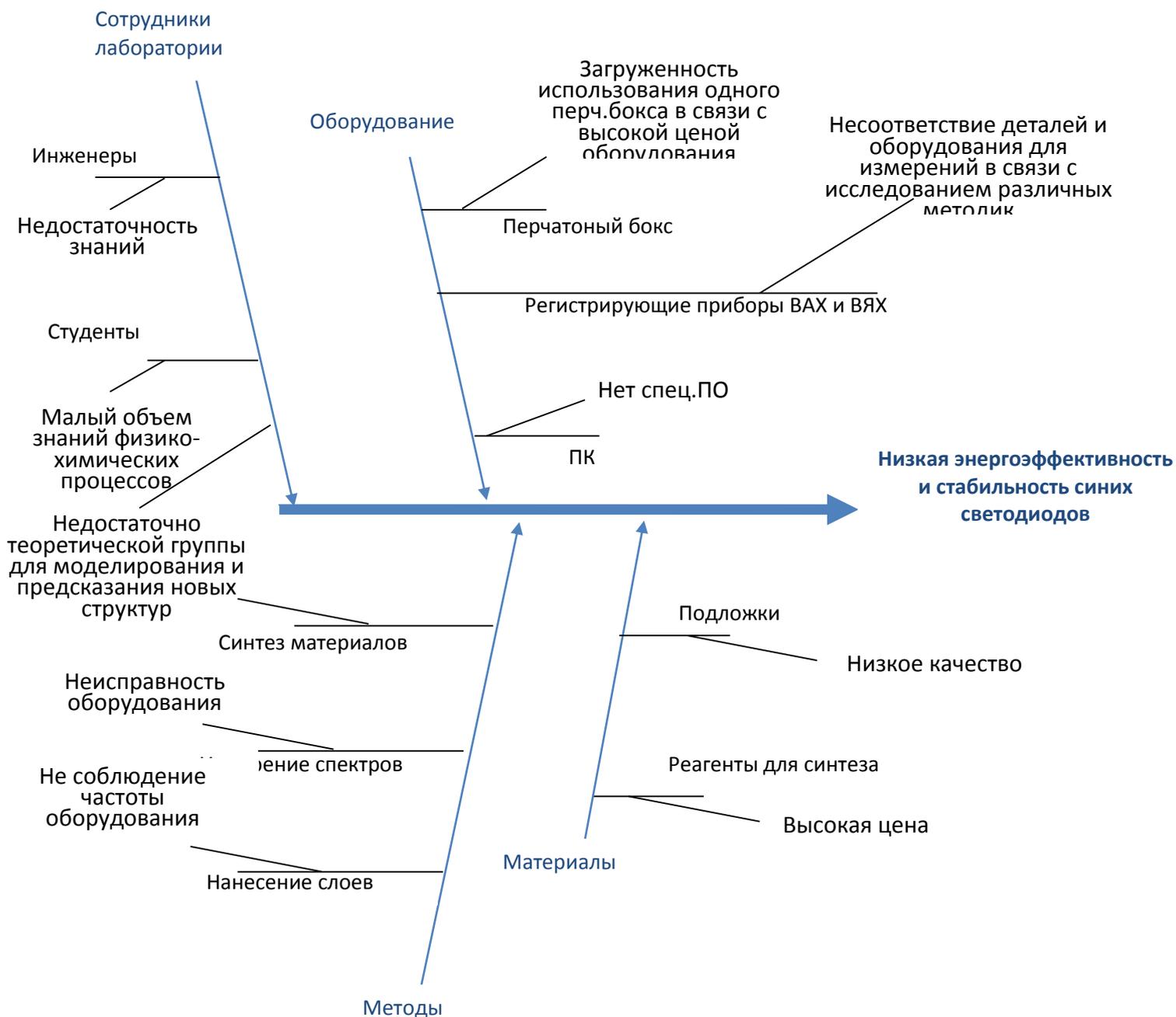


Рисунок 4.1 – Причинно-следственная диаграмма Исикавы

Для выявленной проблемы существуют такие факторы/группы факторов, как:

- сотрудники лаборатории (инженеры, студенты);
- оборудование (перчаточный бокс, ПК, регистрирующие приборы вольт-амперной (ВАХ) и вольт-яркостной (ВЯХ) характеристик)
- материалы (реагенты для синтеза, подложки);

- методы (измерение спектров, нанесение слоев, синтез материалов);

4.2 Планирование научно-исследовательских работ

Для выполнения научных исследований была сформирована рабочая группа, в состав которой входили научные сотрудники, преподаватели, инженеры, техники, лаборанты и студенты. Численность группы составляла 10 человек. По каждому виду работ устанавливалась соответствующая должность исполнителя. Порядок этапов, работ и распределение исполнителей по данным видам работ приведены в таблице Б.1 (приложение Б).

Рассчитаем трудоемкость работ каждого из участников научного исследования.

Ожидаемое значение трудоемкости:

$$t_{ож\ i} = \frac{3t_{min} + 2t_{max\ i}}{5}, \quad (4.1)$$

где $t_{ож\ i}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы;

t_{min} – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы;

$t_{max\ i}$ – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы.

Для обоснованного расчета заработной платы необходимо вычислить продолжительность каждой работы:

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

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

Построим диаграмму Ганта, так как она является наиболее наглядным и удобным графиком для проведения научных работ. Диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

Необходимо длительность каждого из этапов работ из рабочих дней перевести в календарные дни:

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

Коэффициент календарности:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{365}{365 - 52 - 14} = 1,22, \quad (4.4)$$

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.

Все рассчитанные значения представлены в таблице Б.2 (приложение Б).

По таблице Б.2 строится Диаграмма Ганта (таблица Б.3, приложение Б).

График строится для максимального по длительности работ в рамках научно-исследовательского проекта – 2 года.

4.3 Бюджет научно-технического исследования

В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям:

- материальные затраты НТИ;
- затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- затраты научные и производственные командировки;
- контрагентные расходы;
- накладные расходы.

Стоимость всех материальных затрат, используемых при разработке проекта приведена в таблице Б4 (приложение Б).

Расчет материальных затрат осуществляется по формуле:

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

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

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

$Ц_i$ – 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).

Таблица 4.1 – расчет основной заработной платы

Исполнители	$Z_{ТС}$, руб.	k_p	Z_M , руб.	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб.дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель темы	16751.29	1.3	21776.68	126.24	16	2019.84
Руководитель стажировки	35 740.56		35 740.56	207.19	25	5179.75
Руководитель преддипломной практики	24 346.25		24 346.25	141.14	26	3669.64
Студент	1200	1.3	1560	9.04	907	8199.28
Инженер-1	28 367.43		28 367.43	164.45	20	3289
Инженер-2	28 367.43		28 367.43	164.45	25	4111.25
Инженер-3	14584,32	1,3	18959,62	109,91	61	6704.51
Инженер-4	14584,32	1,3	18959,62	109,91	36	3956.76
Инженер-5	11843,55		11843,55	68.66	11	755.26
Инженер-6	11843,55		11843,55	68.66	7	480.62
Итого $Z_{осн} = 38\ 365.91$ руб.						

Расчет основной заработной платы:

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

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

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата (18 % от $Z_{осн}$, кандидату наук – 3 000 рублей).

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

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

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

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

где Z_m – месячный должностной оклад работника;

Таблица 4.2 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.
Руководитель темы	2019.84	3000
Руководитель стажировки	5179.75	3000
Руководитель преддипломной практики	3669.64	3000
Студент	8199.28	-
Инженер-1	3289	986.7
Инженер-2	4111.25	1233.38
Инженер-3	6704.51	2011.35
Инженер-4	3956.76	1187.03
Инженер-5	755.26	226.57
Инженер-6	480.62	144.19
		Итого: 14 789.22 руб.
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,3	
Всего отчислений во внебюджетные фонды: 4 436.77 руб.		

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года (при шестидневной неделе $M = 10,4$);

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала ($F_d = 1794$).

$$Z_m = Z_{тс} \cdot k_p, \quad (4.9)$$

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

k_p – районный коэффициент ($k_p = 1,3$ для Томска).

Таблица 4.3 – Расходы на научные и производственные командировки

Наименование мероприятия	Оплата, руб.
Научно-исследовательская стажировка в лаборатории гибридной оптоэлектроники	310 000
Производственная практика	28 300
Преддипломная практика	9 000
Заочное участие в конференции	300
Итого: 347 600 руб.	

Отчисления во внебюджетные фонды:

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

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды ($k_{\text{внеб}} = 0,3$).

$$Z_{\text{внеб}} = (3000 + 791,35 + 197,84 + 98,92 + 296,76 + 65,95 + 296,76 + 98,98 + 560,54) \cdot 0,3 = 7805,59 \cdot 0,3 = 2341,68$$

Таблица 4.4 – расчет бюджета затрат

Наименование статьи	Сумма, руб.
Материальные затраты	142 986.1
Затраты по осн. заработной плате исполнителей темы	38 365.91
Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	14 789.22
Затраты на научные производственные командировки	347 600
Отчисления во внебюджетные фонды	4 436.77
Накладные расходы	14.29
Бюджет затрат	548 192.29

Результаты определенных величин отчислений во внебюджетные фонды представлены в таблице 4.2.

Расчет затрат на научные и производственные командировки представлены в таблице 4.3.

Накладные расходы:

$$Z_{\text{накл}} = \left(\frac{\text{сумма статей}}{7} \right) \cdot k_{\text{нр}}, \quad (4.11)$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы ($k_{\text{нр}} = 100\%$).

Вывод: при планировании научно-исследовательской работы был произведен подсчет бюджета исследования. В процессе формирования бюджета были использованы группировки по материальным затратам (142 986.1 руб.), затратам по основной заработной плате исполнителей тем (38 365.91 руб.), затратам по дополнительной заработной плате (14 789.22 руб.), затратам на научные и производственные командировки (347 600 руб.), отчислениям во внебюджетные фонды (4 436.77 руб.) и накладным расходам (14.29 руб.). Всего бюджет составил 548 192.29 руб. Данная оценка коммерческой ценности необходима, чтобы представлять состояние и перспективы проводимых научных исследований.

4.3 Определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Для определения экономической и финансовой эффективности нет других вариантов исполнения данного научно-исследовательского проекта, так как работы выполняются линейно, что подтверждается ленточным графиком диаграммы Ганта (таблица Б.3).

Данный проект направлен на разработку метода изготовления органических светодиодов на основе новых металлокомплексов цинка и бериллия с производными триазолов. Важность проведения данных работ заключается в исследовании новых металлокомплексов, синтезированных в лаборатории молекулярной спектроскопии ИПХФ РАН, которые могут быть перспективными материалами для нового поколения органических светодиодов, более того поиск светодиодов с синим свечением является

актуальной задачей в наши дни для устранения недостатка значительной разницы в длительности свечения разных эмиттеров разного цвета. Время жизни синего люминофора на данный момент значительно отстает от красных и зеленых эмиттеров, что визуально искажает изображение и ограничивает производство органических светодиодов. Изготовление светодиодов на основе цинковых и бериллиевых комплексов может привести к улучшению электролюминесцентных характеристик и увеличению энергоэффективности. На данный момент существует несколько способов решения данной задачи, позволяющих работать стабильно органическим светодиодам в течение десятков и сотен тысяч часов, однако такой метод подходит только для малоразмерных экранов (мобильные телефоны, цифровые камеры, GPS-навигаторы, MP3-плееры и т.п.). Цинковые и бериллиевые металлокомплексы могут стать перспективными материалами для синих пикселей не только для больших экранов, но и для цифровых индикаторов, способных работать при очень низких и очень высоких температурах.

Еще одним немаловажным преимуществом, но в перспективе при дальнейшей разработке технологии органических светодиодов – низкая стоимость приборов. Например, материалы, используемые на данный момент на основе иридиевых металлокомплексов в 325 раз дороже по сравнению с металлокомплексами на основе бериллия и в 18106 цинка. Стоимость используемых металлокомплексов в данной работе – 82.73 руб. за грамм вещества (подробная стоимость описана в таблице материальных затрат – таблица Б4, приложение Б).

5 Социальная ответственность

Введение

Исследовательская работа по изучению электрических и оптических свойств органических светоизлучающих устройств на основе цинковых и бериллиевых металлокомплексов предполагает проведение работ на различных установках. Таких, как вакуумный пост для напыления органических и неорганических слоев устройства, перчаточный бокс для изготовления всего устройства, включающий в себя испарительную камеру и центрифугу, различные спектрометры для измерения спектров поглощения, фото- и электролюминесценции.

Основой работы, выделенной в отдельную главу выпускной квалификационной работы, является изготовление OLED-устройств. Поэтому рассмотрение безопасности и гигиены труда при осуществлении работ по нанесению органических и неорганических слоев при изготовлении устройства важно при проведении данного исследования. Вакуумный пост ВУП-2К использовался в лаборатории молекулярной спектроскопии в ИПХФ РАН (г. Черноголовка) для нанесения слоев органического светоизлучающего устройства.

Проектирование рабочего места заключается в создании целесообразного пространственного размещения в горизонтальной и вертикальной плоскостях функционально взаимосвязанных средств изготовления органических и неорганических слоев.

Работа вакуумного поста осуществлялась за счет трехфазной сети переменного тока 50 Гц и напряжением 220 или 380 В с нулем, обеспечивающая подключения мощности 3 кВт. В помещении располагалась шина защитного заземления, канализация, водопровод и трубопровод для отвода газа от насосов предварительного вакуума. При проведении работ на установке ВУП-2К возможно воздействие вредных факторов таких, как:

- Шум;

- Вибрация;
- Микроклимат;
- ПЭВМ;
- Промышленная санитария.

Также возможно воздействие следующих опасных производственных факторов, возникающих, как правило, при наличии избыточных материальных или энергетических потоков:

- Механическая опасность при повреждении насосов;
- Электрическое напряжение;
- Термическое воздействие;
- Внезапные пожары.

При неисправной работе вакуумного поста ВУП-2К или при воздействии других факторов окружающей среды возможно возникновение таких чрезвычайных ситуаций техногенного характера, как:

- Возгорание, взрыв;
- Поражение электрическим током;
- Грозы
- Диверсия

5.1 Анализ выявленных вредных факторов

Проанализируем более подробно выявленные вредные и опасные факторы рабочей зоны.

5.1.1 Шум

Продолжительное воздействие шума работы насосов может привести к повреждению слуха (потери остроты слуха), а также звону в ушах, утомляемости, стрессу и другим последствиям. Во избежание приведенных последствий рекомендуется контролировать уровень шума работы насосов вакуумного поста ВУП-2К при помощи шумомера 1 или 2-го класса точности по ГОСТ 17187-81. При возникновении ситуации повышенного уровня шума необходимо организовать мероприятия по устранению причин шума или

существенного ослабления или изоляции источника образования шума, а также предусмотреть средства коллективной (СКЗ) и средства индивидуальной защиты (СИЗ), которые способствуют снижению шума на пути их распространения, например:

СКЗ: рациональная планировка рабочего места, применение звукоизоляции или изменение направленности излучения шума.

СИЗ: наушники, беруши, шлемы, каски и другая спецодежда и спецобувь.

ПДН: Предельно допустимый уровень шума составляет 80 дБа в соответствии с ГОСТ 12.1.003-83 и СанПиН 2.2.4/2.1.8.10-32-2002.

5.1.2 Вибрация

При работе насосов возникает вибрация, которая может вызывать расстройства неврологического характера или сердечно сосудистых и других заболеваний. Нормирование вибраций производится в соответствии с ГОСТ 12.1.012-90 «ССБТ. Вибрационная безопасность. Общие требования» и СН 2.2.4/2.1.8.566-96 «Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий». При возникновении ситуации работы насосов с завышенными параметрами вибрации необходимо проведение мероприятий и организацию средств защиты для безопасной работы с прибором. Производят ограничения значений вибрации в рабочей зоне и на поверхностях контакта с конечностями оператора, которые снижают возможность возникновения вибрационной болезни исходя из физиологических требований. Вибрационная нагрузка нормируется для каждого направления действия вибрации. При ненарушении здоровья оператора установки устанавливается критерий «безопасность», который оценивается по объективным показателям. Основными методами защиты от вибрации являются:

СКЗ: воздействие на источник возбуждения, вибродемпфирование (превращение энергии механических колебаний в другие виды энергии, чаще

всего в тепловую), вибропоглощение, виброизоляция (на пути распространения вибрации вводят дополнительную упругую связь в виде виброизоляторов из резины, пробки, войлока, асбеста, стальных пружин) и т.д.

СИЗ: при контактных работах с вибрирующими деталями следует использовать рукавицы, перчатки с демпфирующими прокладками (порошок, резина пористая, вата).

ПДН: Критерии вибрации по санитарным нормам (ГОСТ 12.1.012-90. «ССБТ. Вибрационная безопасность. Общие требования» и ГОСТ 12.1.046-78. «ССБТ. Методы и средства вибрационной защиты. Классификация») для оператора, работающего с установкой ВУП-2К, является 3 тип «в», в соответствии с этой категорией нормативные значения вибрации составляют 83 дБ при 0.014 м/с^2 виброускорения и 75 дБ при $0.028 \cdot 10^{-2} \text{ м/с}$ виброскорости в направлении осей X, Y и Z.

5.1.3 Микроклимат

Для удобства работы в помещении необходима нормировка параметров микроклимата. Необходимо проведение защитных мероприятий по способам и средствам защиты от высоких и низких температур, системы отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха, искусственное освещение и т.п. Для оператора вакуумного поста, относящегося к категории легких работ, допустимые значения микроклимата приведены в таблице 5.1. Сырые и пыльные помещения для работы на приборе непригодны.

Таблица 5.1 – Допустимые значения микроклимата

Период года	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	19-24	15-75	≤ 0.1
Теплый	20-28	15-75	≤ 0.2

Для предотвращения неблагоприятных воздействий микроклимата используют СИЗ и СКЗ:

СКЗ: для профилактики рекомендуется проведение мероприятия по кондиционированию воздуха и установление регламента времени работы.

СИЗ: спецодежда, спецобувь, средства защиты рук, головные уборы.

ПДН: приведены в таблице 5.1.

5.1.3.1 Расчет искусственного освещения

Правильно спроектированное и рационально выполненное освещение производственных помещений оказывает положительное воздействие на работающих, способствует повышению эффективности и безопасности труда, снижает утомление и травматизм, сохраняет высокую работоспособность.

Таблица 5.2 Параметры для расчета искусственной освещенности

Параметры размещения светильников в помещении	
Длина помещения (a), м	6.0
Ширина помещения (b), м	4.2
Высота помещения (H), м	3.7
Расстояние светильников от перекрытия (h_c), м	0.3
Высота рабочей поверхности над полом (h_{pn}), м	0.8
Число ламп в помещении	4
Параметры светильников	
Тип светильников	ОД-2-40
Мощность, Вт	40
Длин светильника, м	1.230
Ширина, м	0.266
Тип лампы	ЛХБ
Световой поток лампы ($\Phi_{лд}$), лм	3100

Основной задачей светотехнических расчётов для искусственного освещения является определение требуемой мощности электрической осветительной установки для создания заданной освещённости.

Для производственных помещений всех назначений применяются системы общего (равномерного или локализованного) освещения и комбинированного (общего и местного) освещения. При учете особенностей процесса работ на установке ВУП-2К (не требует освещения для работ высокой точности) допускается применение системы общего равномерно освещения.

Высота светильника над полом, высота подвеса:

$$h_n = H - h_c = 3.7 - 0.3 = 3.4 \text{ (м)} \quad (5.1)$$

Расчетная высота, высота светильника над рабочей поверхностью:

$$h = h_n - h_{пр} = 3.4 - 0.8 = 2.6 \text{ (м)} \quad (5.2)$$

Для двухламповых светильников ОД при одиночной установке или при непрерывных рядах из одиночных светильников в соответствии с требованиями наименьшая допустимая высота подвеса над полом составляет 3.5 м. Рассчитанная величина $h = 2.6$ м не соответствует требованиям.

Интегральный критерий оптимальности расположения светильников является величина $\lambda = L/h$. При наиболее выгодном расположении светильников ОД величина λ должна составлять 1.1 (СНиП 23-05-95. Естественное и искусственное освещение.).

Таким образом, минимальное оптимальное расстояние между светильниками L должно составлять:

$$L = \lambda \cdot h = 1,1 \cdot 2.6 = 2.86 \text{ (м)} \quad (5.3)$$

Расстояние от крайних светильников до стены является оптимальным не менее:

$$\frac{L}{3} = \frac{2.86}{3} = 0.95 \text{ (м)} \quad (5.3)$$

Расчет общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока:

$$\Phi = \frac{E_H \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot \eta} \text{ (лм)}, \quad (5.4)$$

где нормируемая минимальная освещенность (по СНиП 23-05-95): $E_H = 300$ лк (разряд зрительной работы V: малой точности); площадь освещаемого освещения: $S = 25.2$ м²; коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, наличие в атмосфере дыма, пыли: $K_3 = 1.8$ (помещение с малым выделением пыли); коэффициент неравномерности освещения: $Z = 1.1$ (для люминесцентных ламп); коэффициент использования светового потока: $\eta = 0.42$;

Тогда, необходимое число ламп в помещении:

$$N = \frac{E_H \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{\Phi_{\text{лд}} \cdot \eta} = \frac{300 \cdot 25.2 \cdot 1.8 \cdot 1.1}{3100 \cdot 0.42} = 11.5 \quad (5.5)$$

Расчет искусственного освещения показал, что нужно 12 ламп для освещения, то есть 6 светильников ОД-2-40.

Для планирования расположения светильников нужно рассчитать расстояние между светильниками и расстояние от светильника до края помещения.

Расстояние между светильниками (L_a) по длине помещения a :

$$2 \cdot L_a + 3 \cdot 266 + \frac{2 \cdot L_a}{3} = 6 \text{ (м)} \quad (5.6)$$

Таким образом, получаем, что $L_a = 1.951$ м и $\frac{L_a}{3} = 0.650$ м, что не превышает оптимального расстояния между светильниками. Соответственно, $L_b = 1.044$ м, $\frac{L_b}{3} = 0.348$ м. В соответствии с полученными результатами был построен план размещения светильников на рисунке 5.1.

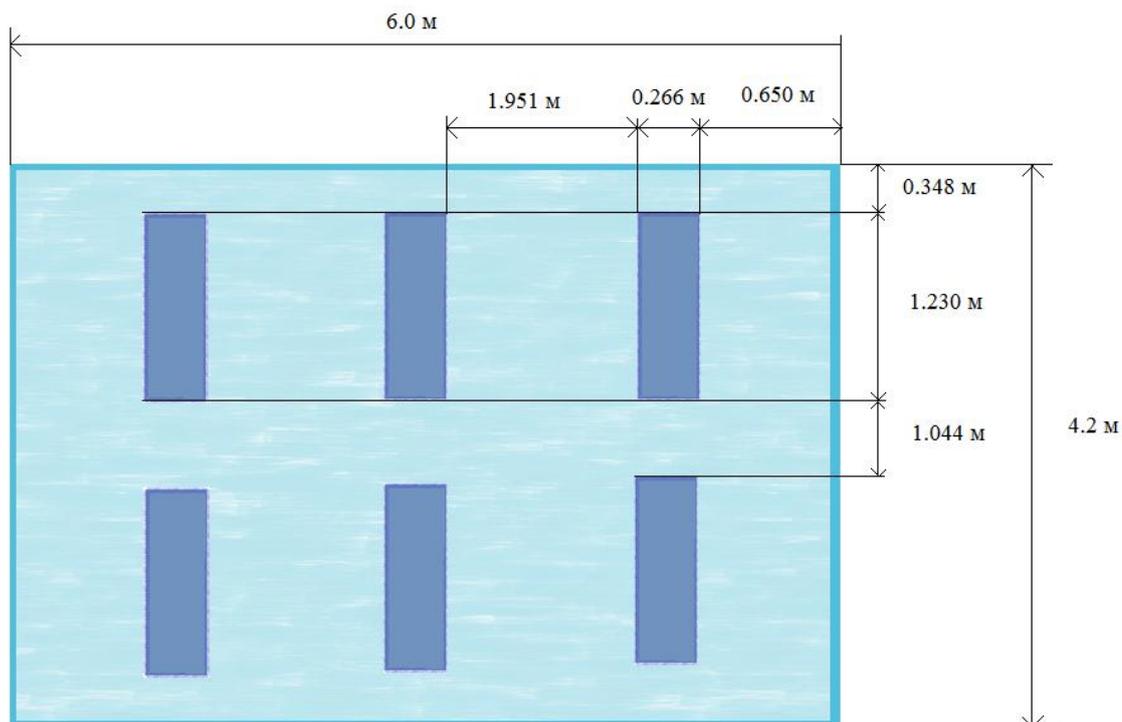


Рисунок 5.1 – План размещения искусственного освещения

5.1.4 Вредное воздействие ПЭВМ

При вредном воздействии ПЭВМ на организм человека происходит нагрузка на зрение, заболевание кожи лица, нервные и психические заболевания и т.д. Ориентация светопроемов должна быть северо-восточной или северной.

СКЗ: Для защиты от электромагнитных полей (ЭМП) используются различные фильтры (например, фирмы «Русский щит», «СИНКО» или другие зарубежные). Организация правильного расположения ПЭВМ в помещении (учитывая фоновые низкочастотные ЭМП, создаваемые электрическими кабелями, подстанциями и т.п.). Соблюдение регламента работы с организацией перерывов в соответствии с критериями руководства Р.2.2.755-99.

Таблица 5.3 – Допустимые нормы работы с ПЭВМ

Электромагнитное поле										
Параметры	Допустимый уровень в диапазоне частот									
	5 Гц-2кГц					2-400 кГц				
Напряженность электрического поля, В/м	25					2.5				
Плотность магнитного потока, нТл	250					25				
Напряженность электростатического поля, кВ/м	15									
Мягкое рентгеновское излучение в любой точке на расстоянии 0.05 м от экрана										
Мощность экспозиционной дозы, мкЗв/ч	1									
Освещенность в горизонтальной плоскости										
Общее освещение, лк	300									
Комбинированное освещение, лк	750									
При одновременной работе с документацией и видеотерминалом, лк	500									
Коэффициент пульсации, %	5									
Уровень аэроионизации в зоне дыхания оператора ПЭВМ в 1 см ³ воздуха										
Число положительных ионов	1500-3000									
Число отрицательных ионов	3000-5000									
Уровни звукового давления										
Уровни звукового давления в октавных полосах, дБ	31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
Среднегеометрические частоты, Гц	86	71	61	54	49	45	42	40	38	
Уровень звука, дБА	50									
Помещение на одного человека										
Площадь, м ²	6									
Объем при высоте 4 м, м ³	20-24									

СИЗ: Для защиты от ЭМП: спектральные компьютерные очки, специальная налобная повязка для частичной экранизации негативного

энергоинформационного воздействия. Правильная организация рабочего места с использованием ПЭВМ (правильная поза и положение рук оператора) для исключения нарушений в опорно-двигательном аппарате и возникновения синдрома постоянных нагрузок.

ПДН: В соответствии с гигиеническими требованиями СанПин 2.2.2/2.4.1340-03 предельно допустимые нормы по организации работ с ПЭВМ представлены в таблице 5.3.

5.1.5 Промышленная санитария

Вещества, вызывающие нарушение индивидуальной чувствительности при контакте с организмом человека, относятся к вредным веществам и соединениям. Используемые порошки в работе ($Zn(AM-TAZ)_2$, $Be(AM-TAZ)_2$, $Be(TB-TAZ)_2$), относятся к новому и неизученному классу веществ, поэтому необходимо определить класс вредных веществ. Идентификацию можно определить при помощи экспериментального метода биотестирования порошков растворенных в воде. Рекомендуется проводить оценку токсичности в отношении двух-трех видов животных или тест-культур. Вещества имели размер частиц ~ 1-10 мкм. Частицы размерами менее 5 мкм проникают в дыхательные пути и, частично или полностью растворяясь в лимфе, поступают в кровь, вызывая интоксикацию. Мелкодисперсные порошок трудно улавливается, поэтому рекомендуется использовать СИЗ и СКЗ:

СКЗ: местная вентиляция, улавливание пыли адсорбером. В абсорбере очищаемый поток пронизывает слой абсорбента, состоящего из зернистого вещества с развитой поверхностью, например, активированного угля (АУ-644), силикагеля, окиси алюминия, пиролюзита и т.п.

СИЗ: фильтрующие СИЗ – респираторы, фильтрующие полумаски первого класса, специальные очки; изолирующие СИЗ – противогазы с масками, полностью закрывающие лицо и с постоянной подачей

дыхательной смеси (при возникновении ситуации с содержанием в воздухе менее 16% кислорода).

5.2 Анализ выявленных опасных факторов

5.2.1 Механическая опасность при повреждении насосов

Механическая опасность при работе с насосами может возникнуть при выбросе фрагментов и частиц деталей из-за взрыва насоса или вакуумной системы за счет отсутствия охлаждения или повышения давления вследствие неправильного вращения ротора, неисправностей на впуске газа в вакуумную систему и насос или другим функциональным неисправностям. Выход из строя деталей вакуумного поста может быть вызван вследствие отключения электроснабжения (из-за несанкционированной остановки) или выхода из строя системы управления (неожиданный пуск). Основными средствами защиты от механического травмирования являются оградительные и предохранительные средства, тормозные и блокировочные устройства, устройства автоматического контроля и сигнализация.

5.2.2 Электрическое напряжение

Воздействие электрического напряжения на человека связано с протеканием через него тока при прямом или косвенно соприкосновении с токоведущими деталями, находящимися под напряжением. Прохождение тока может вызывать у человека раздражение и повреждение различных органов. Пороговый неотпускающий ток составляет 50 Гц (6-16мА). Помещение с рабочей зоной относится к особо опасному помещению, характеризующемуся наличием оборудования свыше 1000 В. Причиной несчастных случаев от электрического тока может являться напряжение на деталях электрооборудования, не находящиеся нормально под напряжением. Такое напряжение может появиться из-за повреждения изоляции токоведущих частей оборудования, падения провода, который находился под напряжением или замыкания наземного провода на землю.

СКЗ: изоляция токоведущих частей, выполнение ограждений и оболочек, заземление стационарных токопроводящих узлов; проведение инженерно-технических, организационных и лечебно-профилактических мероприятий, использование защитного автоматического отключения, изолирующие штанги, указатели напряжения, сигнализаторы наличия напряжения и т.п.

СИЗ: диэлектрические перчатки, галоши, боты, каски, очки, противогазы, рукавицы, предохранительный монтерские пояса.

ПДН: Нормы по электробезопасности приведены в таблице 5.4. Значение допустимого сопротивления заземляющего устройства для оборудования свыше 1000 В – 4 Ом.

Таблица 5.4 –Нормы по электробезопасности, при которых не требуется дополнительная защита

Напряжение в помещениях без повышенной опасности, В	
Для переменного тока	25
Для постоянного тока	60
Напряжение во всех случаях, В	
Для переменного тока	6
Для постоянного тока	15
Ток, мА	
Безопасное значение	0.1
Сопротивление тела человека, кОм	
Сопротивление переменному току 50 Гц	1

5.2.3 Термическое воздействие

При рассмотрении термических видов опасности на организм человека при работе с вакуумным постом важно отметить, что запрещается соприкасаться с охлаждающей жидкостью (азотом), вызывающей ожоги.

Ожоги – это повреждение тканей организма, возникающие при местном воздействии высокой или низкой температурами.

При работе с охлаждающей жидкостью рекомендуется одевать специальные защитные перчатки и маску. Соотношение объема жидкого азота к объему помещения, в котором проводится работа, должно составлять 1:7000 при естественной вентиляции помещения, так как жидкий азот является летучим компонентом, он обогащается кислородом и при контакте с органическими продуктами смесь может воспламениться. Максимально допустимое содержание жидкого кислорода составляет 15%. Контроль содержания кислорода контролируется газоанализатором типа ГХП-4.

5.2.4 Внезапные пожары

Пожары при выполнении научно-исследовательской работы в ИПХФ РАН представляют большую опасность для операторов и могут причинить большой материальный ущерб. Пожар в помещении с вакуумным постом ВУП-2К может возникнуть из-за наличия открытого огня около прибора, либо нарушения технологического режима работы прибора, перегрузки электрических сетей, применения неисправных осветительных приборов или курения в помещении. Помещение лаборатории, где проводятся работы с вакуумным постом ВУП-2К можно отнести к первой степени огнестойкости в соответствии с СНиП 2.01.02-85 (помещение выполнено из кирпича, которое относится к трудно сгораемым материалам) и к категории Г по взрыво- и пожароопасности.

Также возгорание возможно при утечке газа из баллона. Во избежание возгорания перед работой проверяется целостность газовых баллонов, прочность их крепления и отсутствие утечки газа. Вентиль и резьба должны быть исправны, манометр должен быть проверен и исправлен, а редуктор соответствовать газу в баллоне.

Во время работы с вакуумным постом возможно воспламенение или взрыв вследствие разложения смазочных материалов, находящихся при

высокой температуре или скачка давления из-за разложения перекачиваемых газов или паров.

Для прекращения пожара необходимо использовать огнегасительные вещества, то есть вещества, обладающие физико-химическими свойствами, которые позволяют создавать условия для прекращения горения. Например, огнетушитель ручной углекислотный ОУ-5 с огнетушительной способностью 1.08 м² с длиной струи не менее 3 м, либо порошковые огнетушители ОПУ-2, ОП-7Ф с огнетушительной способностью 2.81 м² и 3.9 м², соответственно, и другие.

Также для повышения пожарной безопасности следует проводить пожарную профилактику, изолировать горючую среду от источников зажигания, устроить эвакуационные пути и системы оповещения, обнаружения пожаров и управления эвакуацией людей при пожарах.

5.3 Охрана окружающей среды

При проектировании рабочей зоны для проведения научно-исследовательской работы по изготовлению органических светодиодов необходимо уделить внимание охране окружающей среды при работе с вакуумным постом ВУП-2К.

Для защиты операторов от вредных веществ, которые могут поступать в органы дыхания или кожные покровы от порошков, применяемых для изготовления органических слоев для светодиодов применяются СИЗ и лечебно-профилактические мероприятия. Как правило, опасность отравлений возрастает в аварийных ситуациях. В таких случаях рабочее пространство освобождается от вредных веществ путем продувки воздухом, промыванием или дегазацией. Также возможно уменьшение времени пребывания операторов в рабочей опасной зоне. Эффективная местная вентиляция способствует профилактике отравлений, которая улавливает токсичные вещества в зоне их образования. Для защиты атмосферного воздуха от выбросов и пыли также используют цилиндрические (ЦН-11, ЦН-15, ЦН-24, ЦП-2) и конические (СК-ЦН-34, СК-ЦН-34М и СДК-ЦН-33) циклонов

НИИОГАЗа, которые способны улавливать сухую пыль аспирационных систем.

Также необходим контроль клапанов вакуумных насосов во избежание повреждения клапанов, предотвращающих выбросы паров масла в атмосферу. Вода, используемая в технологическом процессе для охлаждения насосов, содержит механические примеси и маслопродукты, поэтому она должна быть очищена механическим, химическим или физико-химическим методом. Например, оставшееся масло может быть утилизировано по методу Каренгина А.Г.

Также немаловажным мероприятием по охране окружающей среды является переработка отходов. Необходимо наличие отдельных контейнеров на рабочем месте для стекла, бумаги, металлических отходов и пластика и организован вывоз мусора при договоренности со специализированными компаниями.

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Возникновение чрезвычайных ситуаций техногенного характера наиболее вероятно в ИПХФ РАН. В случае возникновения чрезвычайной ситуации должен быть организован комплекс мероприятий по рассредоточению и эвакуации, обеспечению СИЗ, организации медицинской помощи пострадавшим.

При возникновении возгорания из-за неисправной работы вакуумного поста ВУП-2К необходимо немедленно прекратить работу, закрыть баллон с газом, отключить электрооборудование, позвонить в подразделение пожарной охраны по телефону 01 или 010, сообщить о случившемся руководителю подразделения и приступить к тушению огня первичными средствами пожаротушения. Огнетушители необходимо располагать на видных местах около выходов из помещений на высоте не более 1,35 м. Для обеспечения успешной эвакуации необходимо составить план эвакуации, назначить лицо, ответственное за эвакуацию, ознакомить работающих

сотрудников в лаборатории с планом эвакуации, который должен висеть на видном месте (рисунок 5.2).

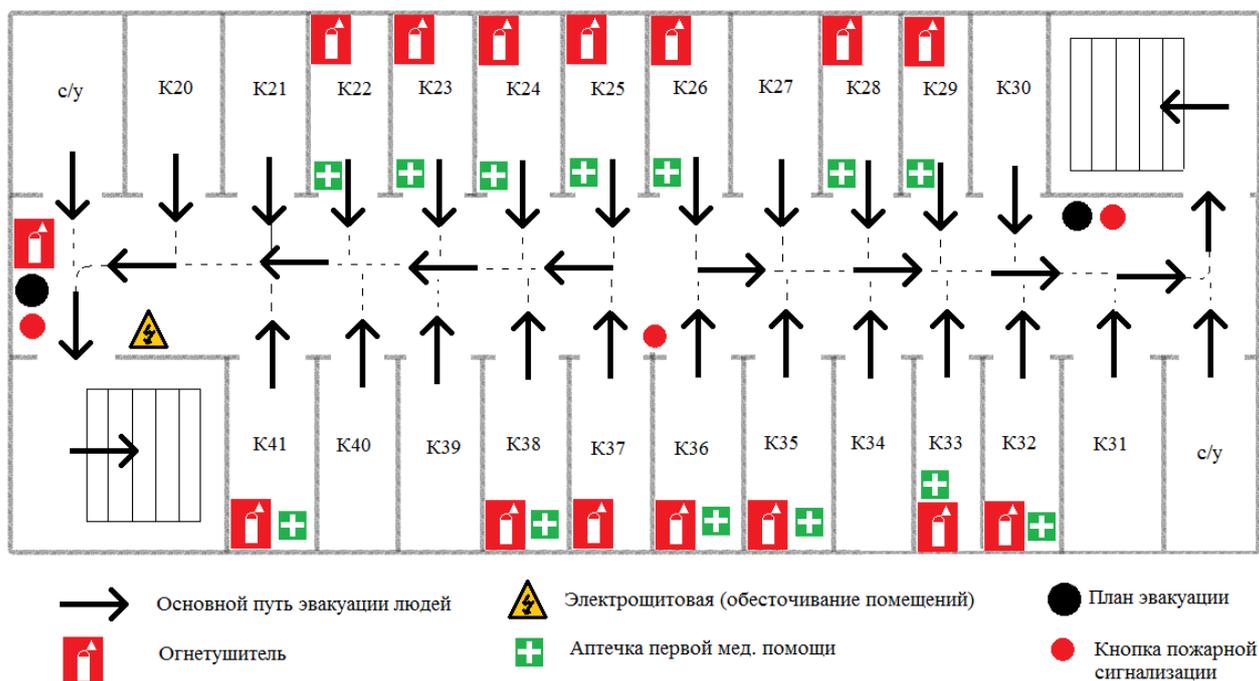


Рисунок 5.2 – План эвакуации из лаборатории молекулярной спектроскопии в ИПХФ РАН

В случае обнаружения утечки газа из баллона немедленно прекратить подачу газа из баллона и сообщить об аварийной ситуации непосредственному руководителю.

При поражении оператора электрическим током необходимо как можно скорее освободить пострадавшего от воздействия электрического тока, проверить состояние пострадавшего и вызвать при необходимости скорую помощь, до приезда скорой помощи оказать пострадавшему необходимую первую помощь или, при необходимости, организовать доставку пострадавшего в ближайшее лечебное учреждение, о произошедшем несчастном случае поставить в известность руководителя структурного подразделения.

Для обеспечения безопасности при эксплуатации установки корпуса приборов и блоков надежно заземляются, проводится откачка стеклянного

колпака на предварительный и высокий вакуум только с защитным кожухом, а также контролируется соединение шлангом выходного штуцера форвакуумного насоса со специальным трубопроводом для удаления газа из рабочего помещения.

Помимо техносферы, также стоит обратить внимание естественные стихийные опасности, например грозы. Разряд молнии является чрезвычайно опасным, вызывающим разрушения, пожары и гибель людей. В Подмосковье из-за грозных разрядов происходит около 50 пожаров ежегодно в летний период. Различают два вида воздействия молний на объект: прямой удар, при котором выделяется большое количество теплоты, вызывающее разрушения, и вторичные проявления молнии, при которых возникает разность потенциалов на металлических конструкциях, что может привести к взрыву при наличии взрывоопасной концентрации паров. В качестве молниезащиты проводится комплекс мероприятий согласно РД 34.21.122-87 «Инструкция по устройству молниезащиты зданий, сооружений и промышленных коммуникаций» или СО 153-24.21.122-2003. Здание должно быть защищено от прямых ударов, вторичных проявлений молнии и заноса от высокого потенциала с помощью наземных и подземных металлических коммуникаций. Для создания зон защиты применяется одиночный, двойной, многократный стержневой или тросовый молниеотводы.

Также для предотвращения терроризма (повреждение объектов, поджог, причинение вреда здоровью людей и т.д.) необходимо проведения комплекса мероприятий:

- Доведение до сотрудников требований федеральных законов и постановлений;
- Издание распоряжений о соблюдении установленных правил;
- Установка сигнализаций, аудио- и видео-записи, шлагбаумов и т.п.;
- Назначение круга лиц, ответственных за соблюдение пропускного режима, обходы территории объекта и т.д.

Также стоит отметить, что важными мерами защиты от терроризма являются регулярные осмотры территорий и помещений объектов с целью своевременного обнаружения посторонних пожаро- и взрывоопасных предметов.

5.5 Законодательные и нормативные документы

При работе с установкой ВУП-2К выполняется уход за вакуумной аппаратурой в полном соответствии с инструкцией завода-изготовителя, которая имеется в комплекте сопровождающей технической документацией на прибор. К работе с вакуумным постом ВУП-2К допускаются лица не моложе 18 лет, не имеющие медицинские противопоказания, прошедшие обучение безопасности труда и инструктаж на рабочем месте.

К самостоятельной работе допускаются операторы после изучения технического описания прибора, инструкции по эксплуатации и указаний по технике безопасности. Оператор, обслуживающий прибор должен знать правила технической эксплуатации и безопасности обслуживания электроустановок с напряжением выше 1000 В.

Повторная проверка знаний норм и правил электробезопасности, правил безопасной работы с газовыми баллонами проводится с работниками не реже 1 раза в 12 месяцев, повторный инструктаж на рабочем месте – не реже 1 раза в 3 месяца

Проведение всех видов инструктажа должно оформляться в Журнале регистрации инструктажа установленного образца, с обязательными подписями получившего и проводившего инструктаж, с указанием даты проведения инструктажа, наименования и номеров инструкции на виды работ, по которым проводится инструктаж.

По данной теме рассматриваются законодательный и нормативные документы:

– ГОСТ Р 52615-2006 (ЕН 1012-2:1996). Компрессоры и вакуумные насосы. Требования безопасности;

– ГОСТ 12.1.030-81. Электробезопасность. Защитное заземление.

Зануление;

- инструкция по эксплуатации вакуумного универсального поста ВУП-2К;
- инструкция по эксплуатации вакуумного насоса модели ВН-46ИМ;
- Паспорт, техническое описание и инструкция по эксплуатации кварцевого измерителя толщины типа КИТ-1;
- Выпускной аттестат, техническое описание и инструкция по эксплуатации вакуумметра ионизационного-термопарного типа ВИТ-2;
- Паспорт кислородного редуктора;
- Описание и инструкция по эксплуатации насоса паромаслянного Н-ИС-2;
- инструкция № 2-14 по охране труда при работе с электрооборудованием напряжением до 1000 В;
- инструкция № 2-07 по охране труда при работе с баллонами, работающими под давлением.

Документы по воздействию ПЭВМ:

- инструкция № 2-08 по охране труда при работе с ПЭВМ и ВДТ;
- СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организация работы;
- ГОСТ Р 50948-01. Средства отображения информации индивидуального пользования. Общие эргономические требования и требования безопасности;
- ГОСТ Р 50949-01. Средства отображения информации индивидуального пользования. Методы измерений и оценки эргономических параметров и параметров безопасности;

– ГОСТ Р 50923-96. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения.

Микроклимат:

– ГОСТ 30494-96 Здания жилые и общественные помещения. Параметры микроклимата в помещении;

– ГОСТ 12.1.005 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны;

– СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений;

– ГН 2.2.5.686-98 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны»;

– РД 34.21.122-87 «Инструкция по устройству молниезащиты зданий, сооружений и промышленных коммуникаций»;

– СО 153-24.21.122-2003.

Вывод

В ходе рассмотрения безопасности и гигиены труда при осуществлении работ по нанесению тонких пленок с помощью вакуумного поста ВУП-2К, были выявлены вредные и опасные факторы рабочей зоны, причины и средства защиты, рассмотрены чрезвычайные ситуации и поведение в них. Также был произведен расчет искусственного освещения и определены оптимальные параметры, оказывающие положительное воздействие на сотрудников и способствующие повышению эффективности и безопасности труда.

Заключение

Исследование органической электролюминесценции позволяет лучше понимать принципы создания OLED-устройств и оптимизации их характеристик, что дает толчок к развитию нового поколения высокоэффективных органических светоизлучающих устройств.

Проблема исследования и поиски новых материалов для эмиссионных слоев является одной из ключевых, так как именно в люминесцентном слое происходит акт перехода электрической энергии в световую.

Новые синтезированные металлокомплексы цинка и бериллия с производными триазолов способны возгоняться без разложения, обладают достаточной летучестью и термической стабильностью. Благодаря этому были подобраны значения температур для нанесения электролюминесцентных слоев и разработана методика изготовления OLED-устройств.

При измерении спектральных характеристик при фото- и электровозбуждении, было отмечено, что максимумы спектров люминесценции приготовленных пленок и исходных порошков всех исследуемых металлокомплексов наблюдаются при 411-462 нм, что определяет от голубого до фиолетово-синего цвета свечения, а координационное взаимодействие металл-лиганд не вносит существенного возмущения в электронную структуру последнего.

Также были измерены вольт-яркостные и вольт-амперные характеристики изготовленных OLED-устройств и установлено, что наилучшими рабочими характеристиками обладает устройство на основе бериллиевого металлокомплекса $\text{Be}(\text{TB-TAZ})_2$ с максимальной яркостью свечения 175 кд/м^2 при напряжении 16 В.

Стабильное поведение и устойчивость нанесенных пленок позволяют рассматривать синтезированные металлокомплексы цинка и бериллия как новые перспективные материалы для изготовления электролюминесцентных слоев, используемых в качестве эффективных источников освещения, базового

элемента (пикселей) в алфавитно-цифровых дисплеях и для других многоцелевых назначений, однако полученные данные нуждаются в дополнительной теоретической проработки и экспериментальном подтверждении.

Список литературы

1. White organic light-emitting diodes with Zn-complexes / D.E. Kim, H.K. Shin, N.K. Kim, B.J. Lee, Y.S. Kwon // *Journal of nanoscience and technology*. – Vol.14. – 2014. – P.1019-1032.
2. Zinc complexes exhibiting highly efficient thermally activated delayed fluorescence and their application to organic light-emitting diodes / Y. Sakai, Y. Sagara, H. Nomura, N. Nakamura, Y. Suzuki, H. Miyazaki, C. Adachi // *Chemical Community*. – №51. – 2015. – P.3181-3184.
3. Tsutsui T. Electroluminescence in small molecules // *Organic electroluminescence*. – USA, NW: CRC Press. – 2005. – P. 1-23.
4. Electrophosphorescent p-i-n organic light-emitting devices for very-high-efficiency flat-panel displays / M. Pfeiffer, S.R. Forrest, K. Leo, M.E. Thompson // *Advanced Materials*. – 2002. – V.14. – №22. P.1633-1636.
5. 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. Южный федеральный университет. Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2015. – 232 с.
6. D'Andrade B.W., Forrest S.R. White organic light-emitting devices for solid-state lighting // *Advanced Materials*. – 2004. – V.46. – №18. – P.1585-1595.
7. Органические светоизлучающий светодиоды (OLED). М.Н. Бочкарев, А.Г. Витухновский, М.А. Каткова. Нижний Новгород: ДЕКОМ, 2011. – 364 с.
8. Красникова С.С. Электролюминесценция новых органических материалов на основе хелатных комплексов цинка. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Черноголовка, 2011. – 115 с.
9. Srivastava R., Joshi L.R. The effect of substituted 1,2,4-triazole moiety on the emission, phosphorescent properties of the blue emitting heteroleptic iridium(III) complexes and the OLED performance: a theoretical study / *Physical Chemistry Chemical Physics*. – V.16. – 2014. P.17284-17294.

10. Efficient greenish-blue phosphorescent iridium(III) complexes containing carbene and triazole chromophores for organic light-emitting diodes / H. Li, Y.M. Yin, H.T. Chao // *Journal of Organometallic Chemistry*. – V.753. – 2014. – P.55-62.
11. Phosphorescent organic light-emitting devices (PhOLEDs) based on 1-methyl-3-propyl-5-(2,4,5-trifluorophenyl)-1H-1,2,4-triazole as the cyclometalated ligand: Influence of the ancillary ligand on the emissive properties / F. Dumura, M. Lepeltier, H.Z. Siboni, P. Xiao, B. Graff, F. Morlet-Savary, J. Lalevee, D. Gigmes, H. Aziz // *Synthetic Metals*. – V.195. – 2014. – P.312–320.
12. A novel electron transport material with triazole and diphenylphosphine oxide moieties for high efficiency OLEDs / J. Zhuang, W. Su, W. Wu, W. Li, Q. Shen, M. Zhou // *Tetrahedron*. – V.69. – 2013. – P.9038-9044.
13. Blue and blue–green PhOLEDs prepared with neutral heteroleptic iridium(III) complexes comprising substituted pyridine-1,2,4-triazoles as the ancillary ligands / F. Dumur, M. Lepeltier, B. Graff, E. Contal, G. Wantz, J. Lalevee, C.R. Mayer, D. Bertin, D. Gigmes // *Synthetic Metals*. – V.182. – 2013. P.13–21.
14. Oxadiazole- and triazole-based highly-efficient thermally activated delayed fluorescence emitters for organic light-emitting diodes / J. Lee, K. Shizu, H. Tanaka, H. Nomura, T. Yasuda, C. Adachi // *Journal of Material Chemistry C*. – Is.1. – 2013. – P.4599–4604.
15. Some Metal Complexes of 9-Hydroxyphenalenone as Novel Electron Transporting Materials for OLEDs / I.K. Yakuschenko, M.G. Kaplunov, S.S. Krasnikova // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. Special Issue: Proceedings of the Ninth International Conference on Electronic Processes in Organic Materials (ICEPOM-9). – V.590. – Is.1. – 2014. – P.24-28.
16. Kalinowski J. Electroluminescence in organics // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1999. – P.179-249.
17. Charge generation layers for solution processed tandem organic light emitting diodes with regular device architecture / S. Hofle, C. Bernhard, M. Bruns, C. Kubel,

T. Scherer, U. Lemmer, A. Coleman // *Applied materials and interfaces*. – V.7. – Is.15. – 2015. – P.8132-8137.

18. Polytriphenylamine derivatives as materials for hole transporting layers in electroluminescent devices / I.K. Yakushchenko, M.G. Kaplunov, O.N. Efimov, M.Y. Belov, S.N. Shamaev // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 1999. – №1. – P.1783-1785.

19. Photophysical Properties and OLED Applications of Phosphorescent Platinum(II) Schiff Base Complexes / C.M. Che, C.C. Kwok, S.W. Lai, W.J. Finkenzeller, N. Zhu, H. Yersin // *Chemistry. A European Journal*. – 2010. – V.16. – Is.1. – P.233-247.

20. Yang X., Yao C., Zhou G. Highly Efficient Phosphorescent Materials Based on Platinum Complexes and Their Application in Organic Light-Emitting Devices (OLEDs) // *Platinum Metals Review*. – V.57. – № 1. – 2013. – P.2-16.

21. Light-emitting devices based on organometallic platinum complexes as emitters / Y. Kalinowski, V. Factory, M. Cocchi, J.A. Gareth Williams // *Coordination Chemistry Reviews*. – V.255. – Is.21-22. – 2011. – P.2401-2425.

22. Highly Efficient Red Phosphorescent Osmium(II) Complexes for OLED Applications / Y.-L. Tung, P.-C. Wu, C.-S. Liu, Y. Chi, J.-K. Yu, Y.-H. Hu, P.-T. Chou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, Y. Tao, A.J. Carty, C.-F. Shu, F.-I. Wu // *Organometallic*. – 2004. – V.23. – P.3745–3748.

23. Rational Design of Charge-Neutral, Near-Infrared-Emitting Osmium(II) Complexes and OLED Fabrication / T.-C. Lee, J.-Y. Hung, Y. Chi, Y.-M. Cheng, G.H. Lee, P.-T. Chou, C.-C. Chen, C.C. Wu // *Advanced Functional Materials*. – V.19. – Is.16. 2009. – P.2639-2647.

24. Liu T.-H., Chen C.H. Organic light-emitting devices based on highly robust osmium(II) complex // *Journal of applied physics*. – V.100. – Is.9. – 2006.

25. Interfacial triplet confinement for achieving efficient solution-processes deep-blue and white electrophosphorescent devices with underestimated poly(N-vinylcarbazole) as the host / B. Zhang, L. Liu, G. Tan, B. Yao, C.-L. Ho, S. Wang,

- J. Ding, Z. Xie, W.-Y. Wong, L. Wang // *Journal of Chemistry*. – №1. – 2013. – P.4933-4939.
26. Dumur F. Zinc complexes in OLEDs: An overview // *Synthetic Metals*. – №195. – 2014. – P. 241-251.
27. Наноструктурированные материалы для запасаения и преобразования энергии / В.Ф. Разумов, В.В. Абляева, О.Н. Ефимов, М.Г. Каплунов, М.В. Ключев, М.Е. Ключева, Д.В. Конарев, С.С. Красникова, Т.Н. Ломова, Р.Н. Любовская, Д.К. Сусарова, Б.П. Тарасов, Л.И. Ткаченко, П.А. Трошин, А.Ф. Шестаков, Ю.М. Шульга, О.В. Ярмоленко; под ред. В.Ф. Разумова и М.В. Ключева. – Иваново: Иван.гос.ун-т, 2009. – 451 с.
28. Krasnikova S.S., Shestakov A.F., Kaplunov M.G. Experimental and Theoretical Study of Electroluminescence Spectra of the Light-Emitting Devices Based on Zinc Complexes of Amino-Substituted Ligands // *Molecular crystals and liquid crystals*. – V. 589. – 2014. – P.56-66.
29. Yakushchenko I.K., Kaplunov M.G., Efimov O.N., Belov M.Y., Shamaev S.N. Polytriphenylamine derivatives as materials for hole transporting layers in electroluminescent devices. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1, 1783-1785.
30. Kido J., Kimura M, Nagai M. Blue Electroluminescent 1,2,4-Triazole Derivative // *Chemistry Letters*. – 1995. – P.47-48.
31. Design of conjugated molecular materials for optoelectronics / T. Sano, Y. Nishio, Y. Hamada, H. Takahashi, T. Usukia, K. Shibataa // *Journal of material Chemistry*. – V.10. – 2000. – P.157-161.
32. Syntheses, structures, and electroluminescence of new blue/green luminescent chelate compounds: Zn(2-py-in)2(THF), BPh2(2-py-in), Be(2-py-in)2, and BPh2(2-py-aza) [2-py-in = 2-(2-pyridyl)indole; 2-py-aza = 2-(2-pyridyl)-7-azaindole] / S.-F. Liu, Q. Wu, H.L. Schmider, H. Aziz, N.-X. Hu, Z. Popovic, S. Wang // *Journal of American Chemical Society*. – V.122. – Is.45. – 2000. – P.3671–3678.
33. Wong W.-Y. Organometallics and Related Molecules for Energy Conversion. Green Chemistry and sustainable technology. Springer – 2015. 537 p.

34. Exciplex electroluminescence and photoluminescence spectra of the new organic materials based on zinc complexes of sulphanyl-amino-substituted ligands / M.G. Kaplunov, S.S. Krasnikova, N.L. Sermakasheva, I.K. Yakushchenko // *Nanoscale research Letters*. – 2012. – P.1-8.
35. Наноструктурированные материалы для запасания и преобразования энергии / В.Ф. Разумов, В.В. Абаляева, О.Н. Ефимов, М.Г. Каплунов, М.В. Ключев, М.Е. Ключева, Ломова, Р.Н. Любовская, Б.П. Тарасов, П.А. Трошин, А.Ф. Шестаков, Ю.М. Шульга, О.В. Ярмоленко; под ред. В.Ф. Разумова и М.В. Ключева. – Иваново: Иван.гос.ун-т, 2007. – 296 с.
36. Design of conjugated molecular materials for optoelectronics / T. Sano, Y. Nishio, Y. Hamada, H. Takahashi, T. Usuki, K. Shibata // *Journal of material chemistry*. – V.10. – I. 1. – 2000. – P.157-161.

Приложение А

В приложении представлены рисунки ИК спектров исследуемых веществ и структурные формулы исследуемых веществ.

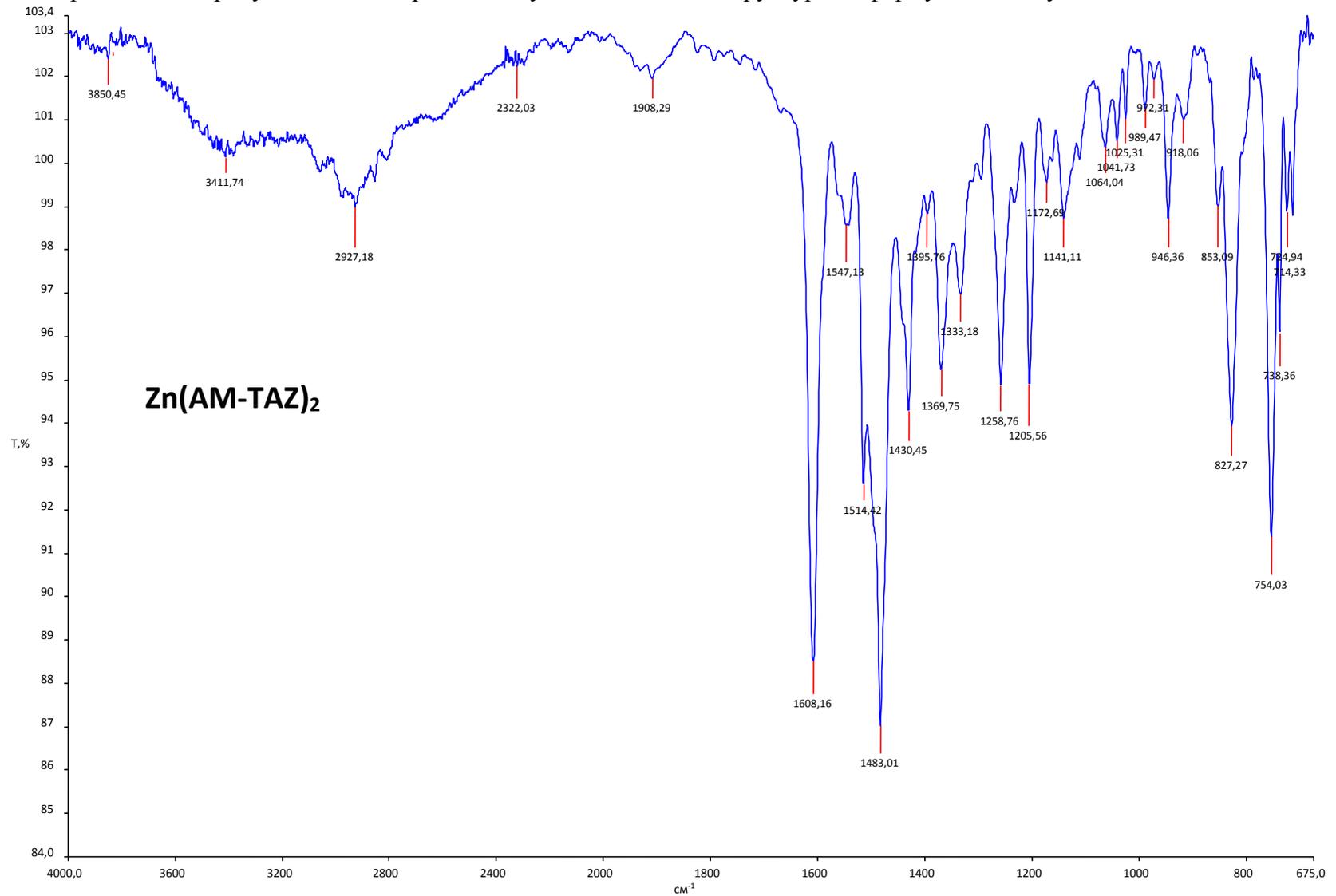


Рисунок А1 – ИК спектр Zn(AM-TAZ)₂

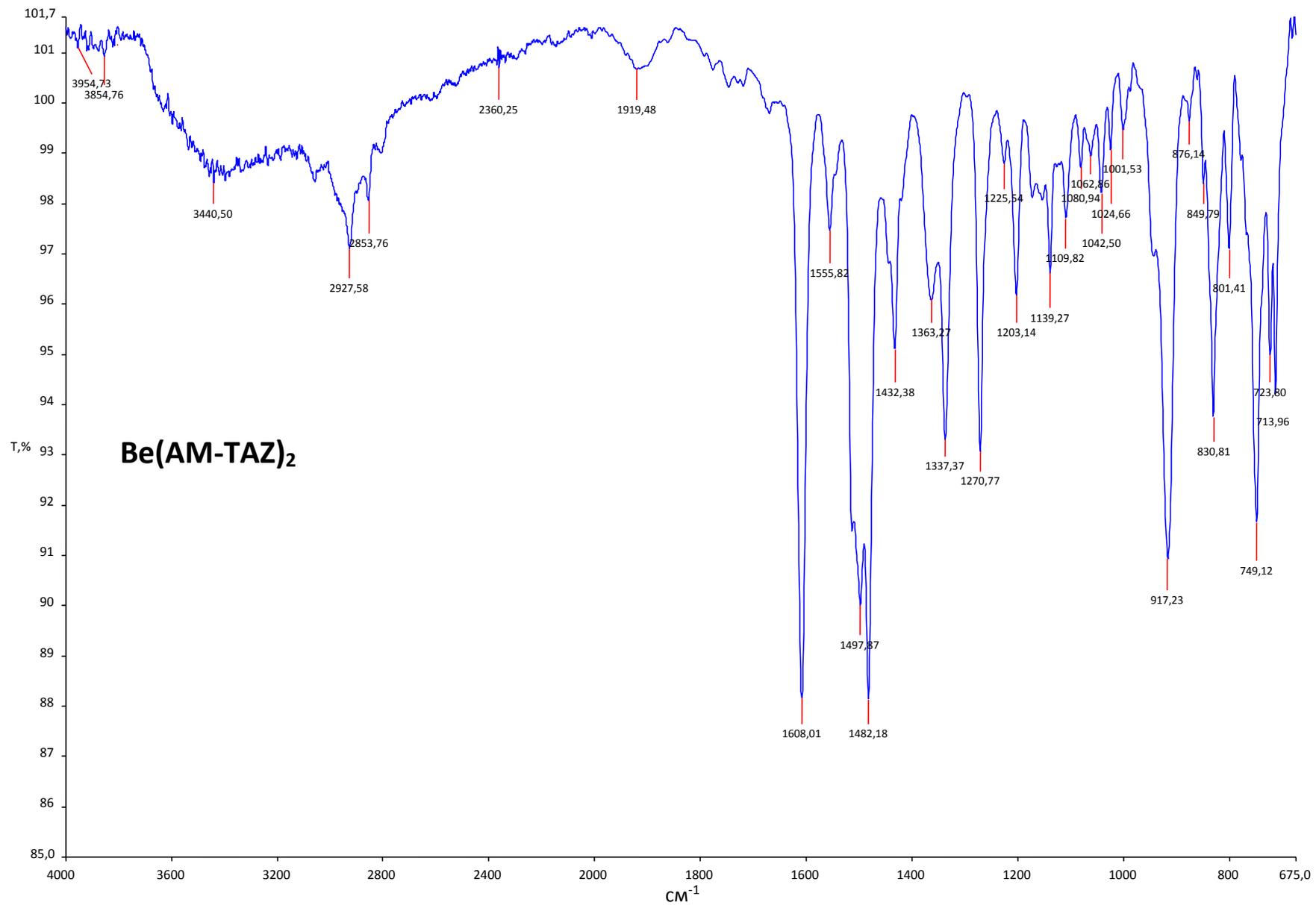


Рисунок А2 – ИК спектр Be(AM-TAZ)₂

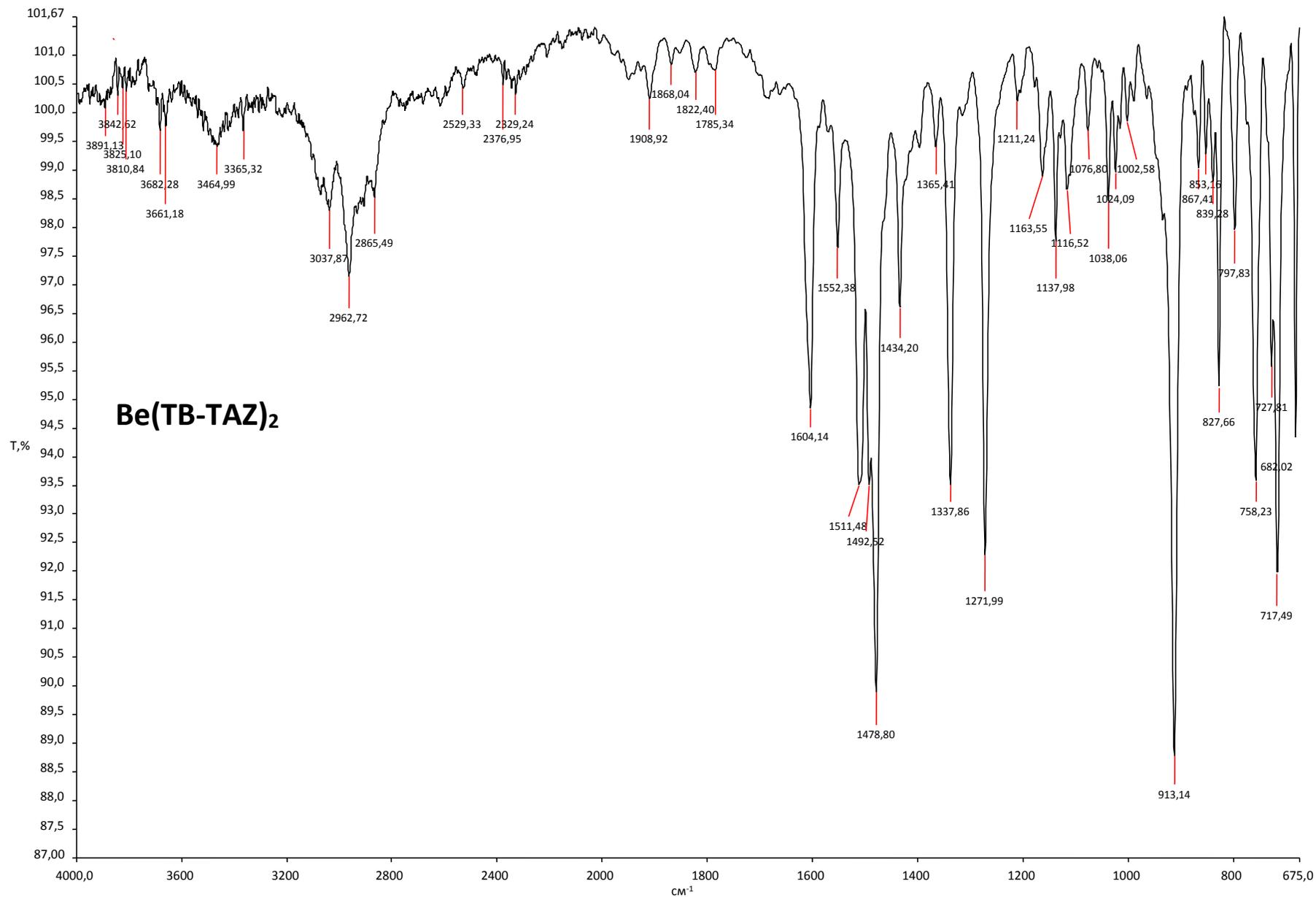


Рисунок А3 – ИК спектр Be(TB-TAZ)₂

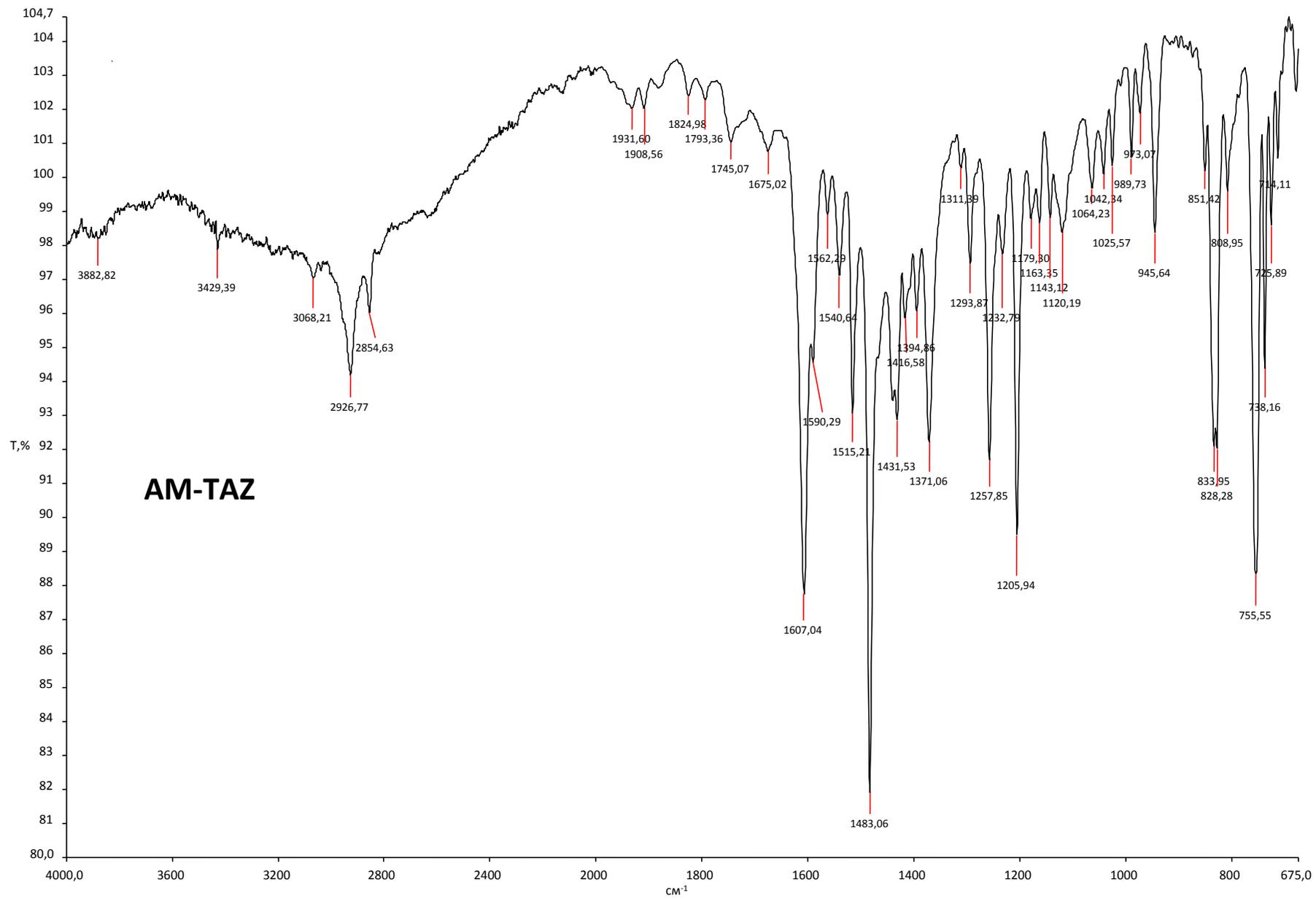


Рисунок А4 – ИК спектр AM-TAZ

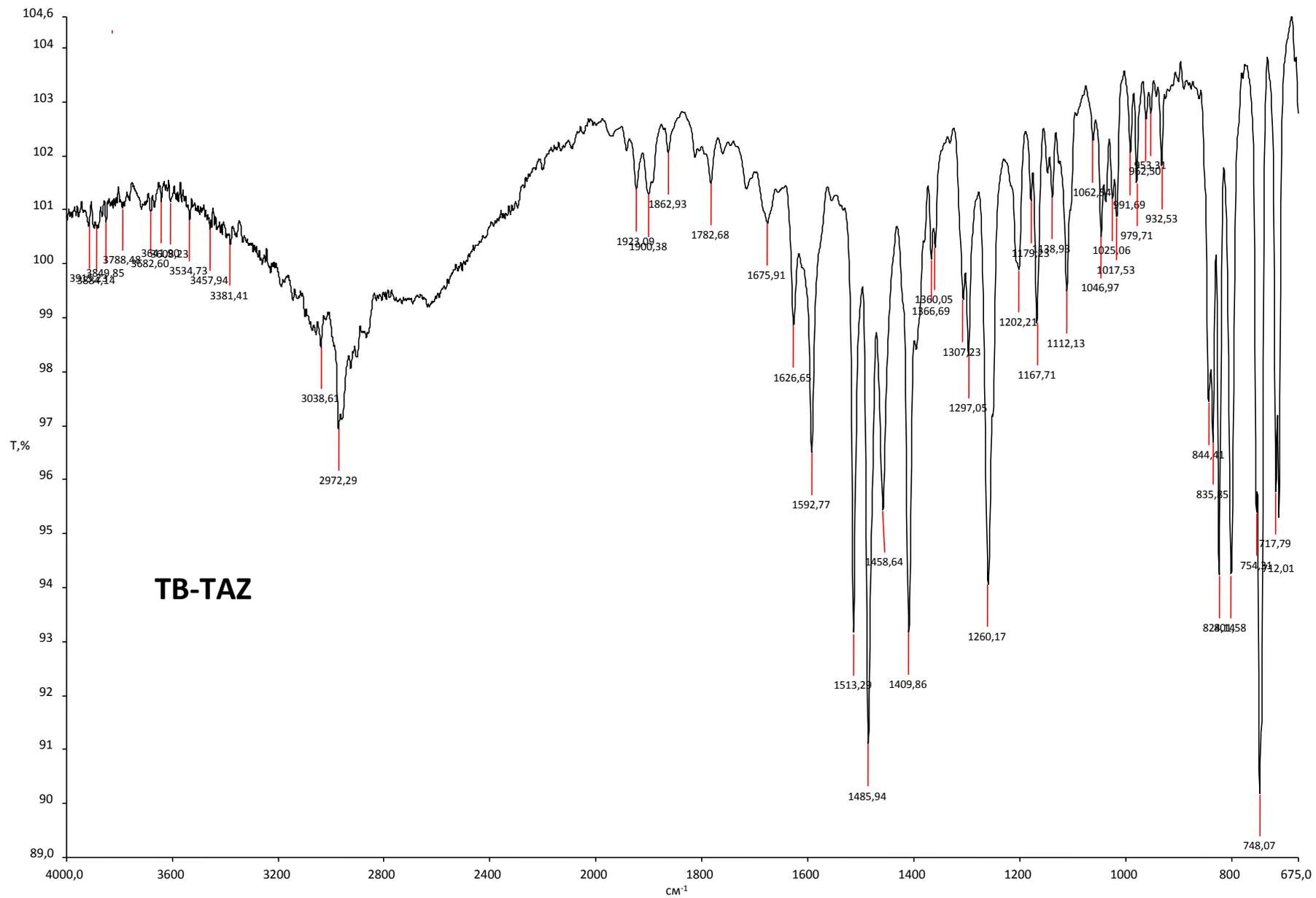


Рисунок А5 – ИК спектр ТВ-ТАЗ

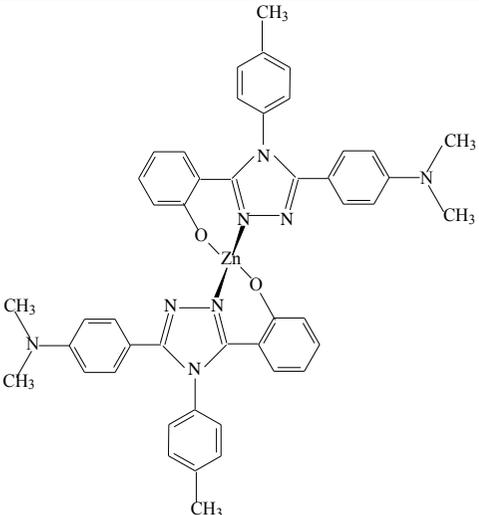
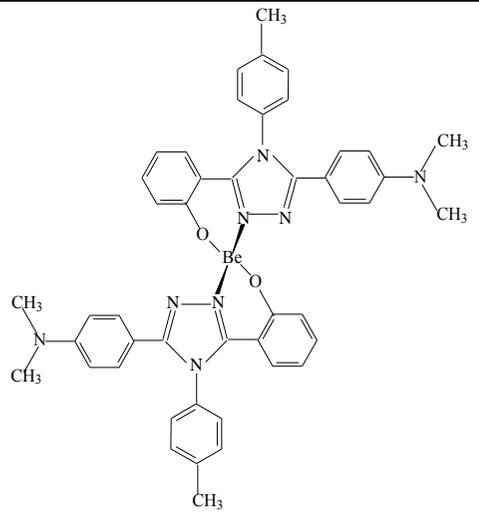
Таблица А.1 Характерные полосы ИК спектров поглощения исследуемых веществ.

Исследуемое вещество	Частота ν , см^{-1}	Соответствующее колебание
Zn(AM-TAZ)_2	1608.16 1483.01	C=C, C=N
	1258.76 1205.56	CH_3
	827.27 754.03	C-C, C-O, C-N
Be(AM-TAZ)_2	1608.01 1482.18	C=C, C=N
	1337.37 1270.77	CH_3
	917.23	Be-O
	830.81 749.12	C-C, C-O, C-N
AM-TAZ	1607.04 1483.06	C=C, C=N
	1257.85 1205.94	CH_3
	828.28.81 755.55	C-C, C-O, C-N
Be(TB-TAZ)_2	1604.14 1478.80	C=C, C=N
	1337.86 1271.99	CH_3
	913.14	Be-O
	758.23 717.49	C-C, C-O, C-N

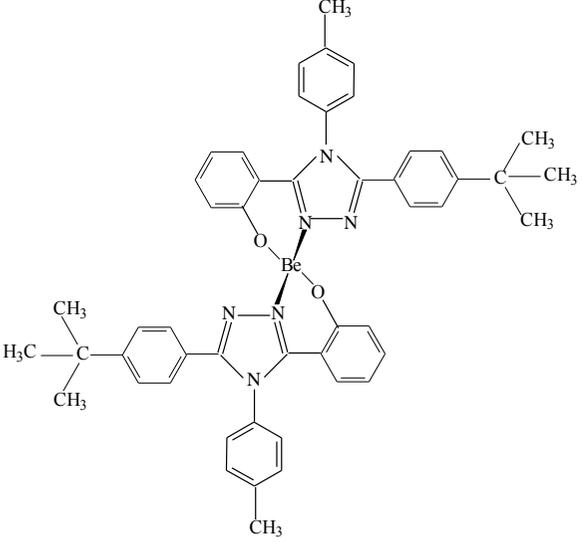
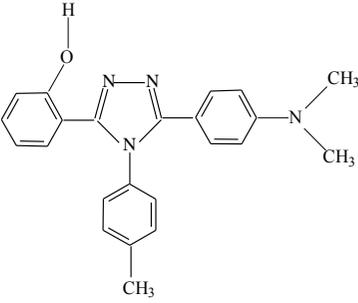
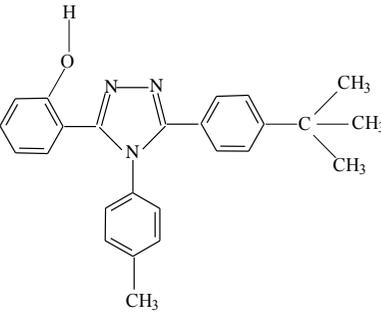
Продолжение таблицы А.1

Исследуемое вещество	Частота ν , см^{-1}	Соответствующее колебание
ТВ-TAZ	1592.77 1485.94	C=C, C=N
	1297.05 1260.17	CH ₃
	828.01 748.07	C-C, C-O, C-N

Таблица А2 – Структурные и химические формулы исследуемых веществ

Структурная формула	Химическая формула	Название
	<p style="text-align: center;">$Zn(AM-TAZ)_2$</p>	<p style="text-align: center;">бис(3-(4-диметиламинофенил)-5-(2-гидроксифенил)-4-(4-метилфенил)-1,2,4-триазолат) цинка</p>
	<p style="text-align: center;">$Be(AM-TAZ)_2$</p>	<p style="text-align: center;">бис(3-(4-диметиламинофенил)-5-(2-гидроксифенил)-4-(4-метилфенил)-1,2,4-триазолат) бериллия</p>

Продолжение таблицы А2

	<p>Be(TB-TAZ)₂</p>	<p>бис(3-(4-третбутилфенил)-5-(2-гидроксифенил)-4-(4-метилфенил)-1,2,4-триазолат) бериллия</p>
	<p>AM-TAZ</p>	<p>3-(4-диметиламинофенил)-5-(2-гидроксифенил)-4-(4-метилфенил)-1,2,4-триазол</p>
	<p>TB-TAZ</p>	<p>3-(4-третбутилфенил)-5-(2-гидроксифенил)-4-(4-метилфенил)-1,2,4-триазол</p>

Приложение Б

(обязательное)

Таблицы к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Таблица Б.1 – Перечень этапов работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб.	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель темы
Выбор направления исследований	2	Подбор и изучение материалов по теме	Студент
	3	Проведение патентных исследований	Студент
	4	Выбор направления исследований	Руководитель темы
	5	Календарное планирование работ по теме	Руководитель темы
Теоретические и экспериментальные исследования	6	Поиск центров коллективного пользования и лабораторий для проведения исследований	Руководитель темы
	8	Обучение работы с установками для изготовления и исследования фотовольтаических устройств	Инженер-1, инженер-2, руководитель стажировки, студент
	9	Изготовление фотовольтаических устройств	Студент
	10	Исследование эффективности изготовленных устройств, измерение фоточувствительности	Студент
	11	Моделирование дрейф-диффузионного процесса в фотовольтаическом устройстве	Студент
	12	Обучение работы со спектрометрами	Инженер-3, студент

Продолжение таблицы Б.1

Основные этапы	№ раб.	Содержание работ	Должность исполнителя
Теоретические и экспериментальные исследования	13	Обучение работы с вакуумным постом ВУП-2К	Инженер-4
	14	Обучение изготовления OLED-устройств	Руководитель преддипломной практики, инженер-4
	15	Подготовка и очистка подложек	Студент
	16	Изготовление OLED-устройств	Студент
	17	Измерение фотолюминесценции	Руководитель преддипломной практики, Студент
	18	Измерение электролюминесценции	Инженер-5, студент
	19	Получение спектров УФ поглощения	Студент
	20	Получение спектров ИК-поглощения	Руководитель преддипломной практики, инженер-6, студент
Обобщение и оценка результатов	21	Обработка полученных результатов	Студент
	22	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Студент
	23	Стажировка в лаборатории гибридной оптоэлектроники	Студент
	24	Научно-исследовательская практика	Студент
	25	Производственная практика	Студент
	26	Преддипломная практика	Студент
Оформление отчета по НИР (комплекта документации по ОКР)	27	Написание тезисов, статей на конференции	Студент
	28	Составление отчетов	Студент
	29	Написание выпускной квалификационной работы	Студент

Таблица Б.2 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Трудоёмкость работ										Длительность работ, T_{ki}									
	$t_{ожи}$, чел-дни																			
	Р	Р.С	Р.П	С	И-1	И-2	И-3	И-4	И-5	И-6	Р	Р.С	Р.П	С	И-1	И-2	И-3	И-4	И-5	И-6
Составление тех. задания	3										4									
Изучение материалов				15										18						
Патентные иссл-я				7										9						
Выбор направления исследований	2										3									
Календарное планирование работ	2										3									
Поиск центров коллективного пользования	7										9									
Обучение работы с установками для ФВ устройств		51		28 2	33	41					31			86	20	25				
Изготовление ФВ устройств				33										40						
Исследование эффективности изготовленных ФВ устройств				16										19						
Моделирование дрейф-диффузионного процесса				75										92						

Продолжение таблицы Б.2

Название работы	Трудоемкость работ										Длительность работ, T_{ki}									
	$t_{ожи}$, чел-дни																			
	Р	Р.С	Р.П	С	И-1	И-2	И-3	И-4	И-5	И-6	Р	Р.С	Р.П	С	И-1	И-2	И-3	И-4	И-5	И-6
Обучение работы со спектр-ми				100										61			61			
Обучение работы с ВУП-2К				48				48						29				29		
Обучение изготовления OLED-устройств			27	27					27				11	11					11	
Подготовка и очистка подложек				22										14						
Изготовление OLED-устройств				17										21						
Измерение фотолюминесценции			11	11									7	7						
Измерение электролюминесценции			11	11									7	7						
Получение спектров поглощения УФ				11				11						7				7		
Получение спектров поглощения ИК-			17	17						17			7	7						7
Обработка полученных результатов				7										8						

Продолжение таблицы Б.2

Название работы	Трудоемкость работ										Длительность работ, T_{ki}									
	$t_{ожи}$, чел-дни																			
	Р	Р.С	Р.П	С	И-1	И-2	И-3	И-4	И-5	И-6	Р	Р.С	Р.П	С	И-1	И-2	И-3	И-4	И-5	И-6
Сопоставление результатов				1										2						
Стажировка в лаборатории гибридной оптоэлектроники				18 5										22 5						
Научно-исследовательская практика				26										31						
Производственная практика				24										29						
Преддипломная практика				75										92						
Написание тезисов, статей на конференции				1										2						
Составление отчетов				39										48						
Написание выпускной квалификационной работы				34										42						

Таблица Б.3 – Календарный план-график проведения НИОКР

№	Вид работ	И с п - л и	Т _к , кал, дн.	Продолжительность выполнения работ																																																	
				сен.		окт.		ноя брь		дек.	ян в.	фев.		мар т		апр.		май		ию нь		ию ль		сен т		окт		ноя брь		де		янв		фев		ма рт		ап р		май		ию нь											
				1	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2							
1	Составление технического задания	Р	4	■																																																	
2	Изучение литературы	С	18	■																																																	
3	Патентный поиск	С	9	■																																																	
4	Выбор направления исследований	Р	3	■																																																	
5	Календарное планирование работ по теме	Р	3	■																																																	
6	Поиск центров коллективного пользования	Р	9	■																																																	
7	Стажировка в лаборатории гибридной оптоэлектроники	С	225	■																																																	
8	Обучение работы с уст-ми для ФВ	С И И	45			■		■																																													
9	Обучение изготовления ФВ устройств	С Р	31			■		■																																													

-  – Руководитель темы
-  – Руководитель стажировки
-  – Руководитель преддипломной практики
-  – Студент
-  – Инженер-1
-  – Инженер-2
-  – Инженер-3
-  – Инженер-4
-  – Инженер-5
-  – Инженер-6

Таблица Б4 – Материальные затраты

Наименование материала	Единица измерения	Количество	Цена за ед C_i , руб	Затраты на материалы Z_M , руб
Основные материалы				
Реагенты для синтеза 33 г. порошков $Zn(AM-TAZ)_2$, $Be(AM-TAZ)_2$ и $Be(TB-TAZ)_2$:				
4-трет-бутилбензойная кислота	г	89.0	10.1	1038.6
2-метоксибензойная кислота	г	22.8	6.3	165.1
Гидразин-гидрат	мл	25.0	0.8	23.0
Тионилхлорид	мл	18.0	0.2	5.2
Триэтиламин	мл	8.5	0.4	3.9
Фосфора трихлорид	мл	1.44	0.8	1.4
4-метиланилин	г	9.63	4.6	50.9
1,2-дихлорбензол	мл	50.0	3.0	172.5
Метанол	г	50.0	0.1	5.8
1,2-дихлорэтана	мл	160.0	0.3	55.2
Серная кислота	мл	9.0	0.1	1.0
Этанола	мл	50.0	0.2	11.5
Безводный бензол	мл	30.0	0.5	17.3
Безводный тетрагидрофуран	мл	70.0	0.1	8.1
Бензол	мл	100.0	0.2	11.5
Гексан	мл	80.0	12.6	1159.2
Органическое вещество $PC_{70}BM$	мг	45	96.9*	5 014.1
Неорганическое вещество Perovskite	мл	0.3	3895.2*	1 343.9
PEDOT:PSS	мл	1.19	145.8*	199.5
P3HT	г	0.03	32199.2*	1110.9
РТА	мг	10	93.2	1071.8
Алюминий	г	5	0.1	0.6
Кальций	г	0.3	0.03	0.01
Подложки с ITO	шт	55	415.9*	26 309.4

Продолжение таблицы Б4

Вспомогательные материалы				
Кварцевые стекла	шт	10	180.0	2070
Туолен	мл	50	62.5	3 593.7
Хлоробензол	мл	50	83.8	4 818.5
Спирт	мл	1000	0,096	110.4
Ацетон	мл	1375	0.04	63.3
Изопропанол	мл	6000	0.04	276
Концентрат «Hellmanex»	мл	400	11.94*	5 492.4
Дионизированная вода	л	83	60.0	5 727
NaOH	г	320	0.15	55.2
Азот	л	16	16.8	309.6
Аргон	л	1	17.4	20
Стекла для покрытия	шт	32	48*	1 766.4
Эпоксидный клей	шт	1	4 795.6*	5 514.9
Соединительные ножки	шт	64	28.9*	2 127
Дополнительные материалы				
Перчатки	шт	10	2.71	38
Халат	шт	9	459	5 795.8
Шапки	шт	6	153	1 055.7
Шприц	шт	5	29.4*	169
Stir bar	шт	2	8.8*	20.2
Перчатки для работы с азотом	шт	2	3 768	8 666.4
Маска для работы с азотом	шт	2	2 570	5 911
Маска для работы с токсичными веществами, защита 3М	шт	1	38.6	44.4
Маска для напыления катода для ФВ	шт	1	19 476.1*	22 397.5

Продолжение таблицы Б4

Чашка для очистки подложек	шт	4	160	736
Пинцет	шт	5	108	621
Amber Vials	шт	30	23.5*	810.7
Держатель для образцов	шт	3	414*	1 428.3
Фильтры 0.45 PVDF filter	шт	10	33.3*	382.9
Дозатор	шт	4	5 406	24 867.6
Наконечник для дозатора	шт	38	2.3	100.5
Вата	г	300	0.16	55.2
Ватные палочки	шт	100	1.4	161
Итого:				142 986.1 руб

*с учётом курса валюты £1 = 97.87 рублей на 30.03.2016 г. Цены, представленные в таблице, соответствуют ценам на официальном сайте компании Ossila – поставщика лаборатории гибридной оптоэлектроники.

Приложение В

(обязательное)

Раздел
Обзор литературы

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ41	Залогина Анастасия Сергеевна		

Консультант – лингвист кафедры _____ ИЯФТ:

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

Introduction

Small-size color displays based on organic light-emitting diodes (OLEDs) have recently penetrated the commercial market. The attraction with this new technology is based on the bright, full-color light emission from OLEDs, which originates from the radiative relaxation of the electronic excited states of π -conjugated molecular systems [1]. The size of the OLED displays is expected to expand in the near future and will include large TV screens, other information displays, and even state lighting.

OLEDs based on small molecules are very attractive because of their biggest advantage lied in the variety of chemical structures that can be designed and synthesized.

OLED device based on small organic molecules

The operation of OLEDs involves charge injection from the electrodes, transport of charge carries, recombination of holes and electrons to generate electronically excited states, followed by the emission of either fluorescence or phosphorescence.

Electronic properties of thin solid films composed of small molecules can simply be given in terms of their molecular orbitals, in particular the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). Thus, charge transport across the molecular solid can be described as a hopping process among localized π -electron systems, where the location for opposite charge recombination and light emission is assumed to be on specified molecules.

The development of stable solid state contacts with good injection characteristics for both electrons and holes is an important area deserving further attention. Further improvements will not only lead to better efficiency but also to overall improved device stability.

OLEDs based on single crystal are not useful for practical applications. The high voltages, the small light-emitting areas, and the difficulty of single crystal processing are some of the shortfalls that would prevent their use as pixel elements in displays and solid state lighting. The structure of OLEDs containing two organic layers consists of a transparent indium-tin-oxide (ITO) anode, an organic hole transport layer (HTL), an organic electron transport layer (ETL), and a metal cathode (Al:Ca alloy film, for example). The HTL fulfills the roles of assisting the injection of holes from ITO and transporting them to the boundary of the two organic layers, while the ETL has the function of assisting the injection of electrons from a metal cathode and their transport throughout the bulk film. Recombination of holes and electrons occurs at the boundary regions between the two organic layers. When the recombination region is located within an ETL, the ETL behaves as emissive layer (EML). When the recombination occurs within the HTL, on the other hand, the HTL can behave as an EML. Thus these devices are classified into two types: ITO/HTL/ETL(EML)/Metal and ITO/HTL(EML)/ETL/Metal (Figure B.1).

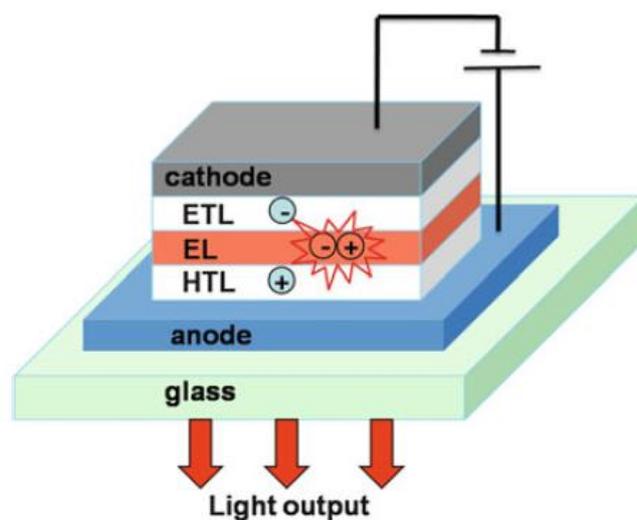


Figure B.1 – Typical architecture of multilayer OLEDs [2]

A three-layer structure may be also used where an independent thin EML is sandwiched between HTL and ETL (ITO/HTL/EML/ETL/Metal), in case bipolar materials (which have the ability to transport both electrons and holes) are available.

Layered devices consisting of charge-transporting and charge-emitting layers can achieve higher charge injection efficiency and better charge balance than can single-layer devices using emitting materials alone. This is because a suitable combination of charge transporting and emitting materials in layered devices reduces the energy barrier for the injection of charge carriers from the electrodes into the organic layer and blocking charge carriers from escaping from the injected holes and electrons.

Apparently, OLEDs made of small molecules behave very similar to conventional inorganic LEDs, albeit the fundamental difference that exists between conventional inorganic semiconductors and the “so-called” molecular semiconductors. This difference originates primarily from two intrinsically different electronic and optical characteristics between conventional inorganic and organic semiconductors. First, all solid films made of small molecules useful for OLEDs are wide-energy-gap semiconductors. As early studies on electroluminescence (EL) in anthracene single crystals clearly indicate, anthracene has a high resistivity of 10^{20} Ω cm. Vacuum-sublimed films have resistivity typically on the order of 10^{15} Ω cm. This means that no charges are present in OLED devices without charge injection and attention should be paid only to the behavior of injected charges from the electrodes. In other words, OLEDs are not treated under electrostatic equilibrium when device are in operation. All charges are assumed to behave as space charges in solid molecular films, and no local charge neutrality is expected within the films. Second, neutral molecules in the excited states, singlet and triplet excitons, are produced by charge recombination, and emission is due to radiative transitions from the neutral excited states to the ground states. There is no experimental evidence on the radiative recombination of positive and negative charges in OLEDs, which typically occur in inorganic LEDs.

The external EL quantum and internal EL quantum efficiencies are connected by the extraction efficiency of photons. An external EL quantum efficiency, $\eta_{\Phi}(ext)$ is defined as the ratio of numbers of emitted photons outside a device divided by the number of charges injected into a device. The internal quantum efficiency, η_{Φ} is the ratio of the number of photons produced within a device divided by the number of charges injected. Hence the ratio of $\eta_{\Phi}(ext)$ to η_{Φ} is equal to the extraction efficiency of photons outside an OLED device, which is named the light output coupling factor χ [1]:

$$\eta_{\Phi}(ext) = \chi\eta_{\Phi}. \quad (B.1)$$

Using the charge balance factor γ , the production efficiency of emissive excitation β , and the fluorescence quantum yield Φ_f , the internal quantum EL efficiency η_{Φ} is given by [1]:

$$\eta_{\Phi} = \gamma\beta\Phi_f. \quad (B.2)$$

The charge balance factor γ is defined by Equation B.3 using the number of injected charges experimentally obtained from the measured current density, J , and electron-hole recombination current J_r [1]:

$$\gamma = \frac{J_r}{J}. \quad (B.3)$$

The amounts of holes and electrons injected from an anode and a cathode are expressed by J_h and J_e , respectively. The amounts of holes crossing through the organic layer/cathode interface and that of electrons crossing through organic layer/anode interface are given by J_h' and J_e' , respectively. The following two equations are thus derived [1]:

$$J = J_h + J_e' = J_e + J_h' \quad (1.4)$$

$$J_r = J_h - J_h' = J_e - J_e' \quad (1.5)$$

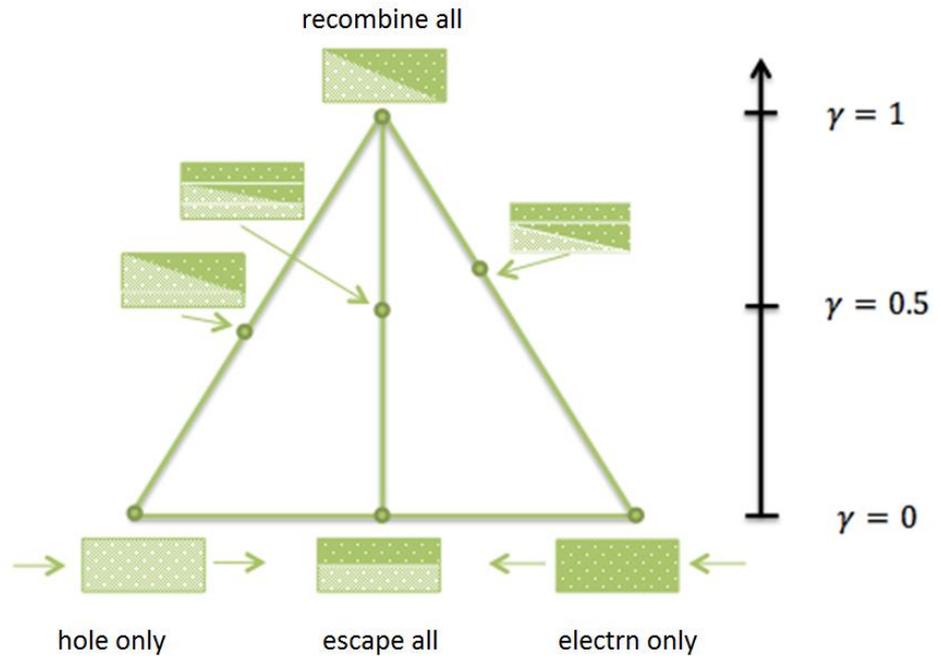


Figure B.2 – A diagram illustrating the charge balance factor γ for different types of hypothetical OLED structures [1]

The scheme shown in Figure B.2, introduced by J.C.Scott, is quite helpful in understanding the meaning of the charge balance factor. The left and right corners of the triangle represent “hole-only” and “electron-only” devices, respectively. Even when equal numbers of holes and electrons are injected, γ remains zero if all the injected holes and electrons escape to the respective counter electrodes. Thus, any points on the bottom line of the triangle represents $\gamma = 0$. The apex of the triangle represents the case when equal numbers of holes and electrons are injected from the respective electrodes, and they all recombine inside the OLED device, which leads to a charge balance factor γ of 1.0.

To increase the charge balance factor (efficient charge recombination), attention must be paid not only to attaining balanced injection of holes and electrons but also to confining them within the device emissive region. In the case of single layer devices, optimization of the charge balance factor is only possible through adjusting the energy barrier to charge injection at the electrode/organic

layer interface, or balancing the electron and hole mobilities. By using multilayer structures, a charge blocking function can be introduced at the organic/inorganic interfaces to improve the efficiency of the charge recombination and in turn the charge balance factor.

The most important key issues for understanding the EL quantum efficiency in charge –injection type OLEDs: the applied voltage is only included explicitly in the expression of the power conversion efficiency and the term of the EL quantum efficiency is not directly related to the applied voltage. In other word, the “so-called” energy barriers for charge injection have no direct effect on the EL quantum efficiency. It is the balance of injected holes and electrons that governs the EL quantum efficiency, and the applied voltage needed for injection of electrons and holes determines the power conversion efficiency.

Organic emissive layers

Light-emitting materials can be classified into two main categories i.e. fluorescent and phosphorescent materials by the difference of light emission principle. complexes were also studied. Light-emitting materials can be classified into two main categories i.e. fluorescent and phosphorescent materials by the difference of light emission principle. For fluorescent materials, only the single state is emissive in contrast to phosphorescent materials where both triplet and singlet states can be both harvested for light emission. Considering the 25% probability of forming a singlet state and 75% probability of forming a triplet state, phosphorescent materials can theoretically achieve 100% internal quantum efficiency.

Numerous fluorescent small molecules with high photoluminescence quantum yield have been used as emissive centers in OLEDs. However, only a handful of dyes are robust enough to be promising candidates for applications. Such dyes as 4-dicyanomethylene-2-methyl-6-*p*-dimethylaminostryryl)-4*H*-pyran (DCM), dimethylquinacridone (QA), and ruberene (Rub) have been successfully

used for both increasing the EL quantum efficiency and modifying the emission spectra.

The morphological stability of sublimed low-molar-mass materials in their “as deposited” amorphous states is dependent on their tendency to crystallize. Glass-forming materials can now be produced by suitable molecular design including the addition of bulky substituents, the generation of asymmetric skeletal structures, and the dendritic networks. All these promote the formation of the material of interests.

Doping is an important and useful tool for device improvement as well as property characterization. It has been used to improve the emission efficiency and intensity of OLED materials [3].

To reach high luminances, metal complexes and especially transition-metal complexes have been widely investigated as exemplified by the numerous devices fabricated with Pt, Os and Ir complexes [4].

The criterion of fluorescence or phosphorescence is thus of crucial importance for the choice of the emitter since only 25% or 100% internal conversion of excitons to photons can be obtained. To achieve mass-market, the second factor to consider is the nature of the metal precursors used to prepare the lightemitting material. To clarify ideas, Zn-precursor is approximately 1400 times cheaper than the standard $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ precursor, and 1000 times cheaper than Os and Pt-precursors.

In [5] pioneer work, a series of zinc complexes was used to design white OLEDs (WOLEDs). Notably, zinc(II) *bis*(8-hydroxyquinoline) Znq_2 found to have a strong yellow fluorescence, *bis*(*N*-methylsalicylideneamino)zinc(II) 2AZM-Me and (*N,N'*-disalicylidenehexane-1,6-diaminato)zinc(II)1AZM-Hex to exhibit a blue fluorescence and zinc *bis*-2-(hydroxyphenyl)benzothiazole $\text{Zn}(\text{BZT})_2$ to have a greenish white fluorescence were studied as single emitters in bilayer structures (ITO/HTL (50 nm)/EML (50 nm)/Al) where two different materials i.e. the hole (*N,N'*-*bis*(3-methylphenyl)-*N,N'*-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD)) and the emissive layer were sandwiched between the electrodes.

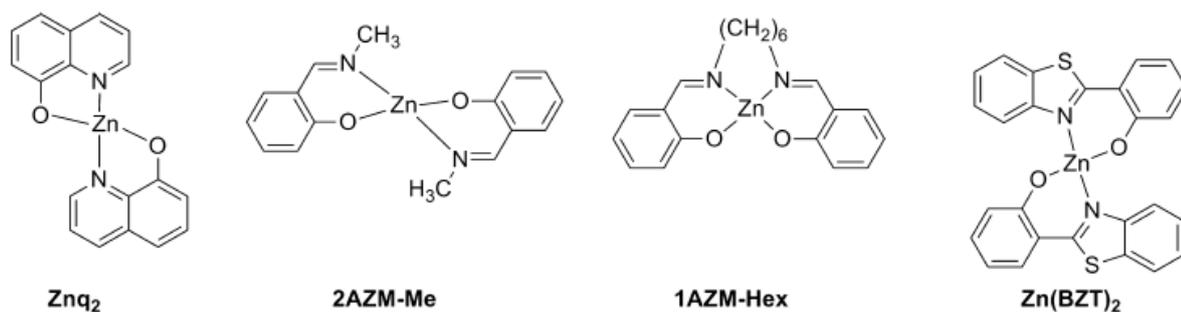


Figure B.3 – Chemical structure of Zn complexes used for light emission [5]

Using this device structure, a maximum brightness of 420 cd/m²(at 22 V), 1460 cd/m²(at 16 V) and 10,190 cd/m² (at 8 V) were respectively obtained for 2AZM-Me, 1AZM-Hex and Zn(BZT)₂. Znq₂ was the most brilliant, showing intense yellow emission of 16200 cd/m² at 20 V. The molecular structure of emitters described above are depicted in Figure B.3.

Schiff-base complexes (1AZM-Hex and 2AZM-Me), phenolato-based complexes (Znq₂ and Zn(BZT)₂) and this second series proved to be the most emissive. Especially, Zn-based complexes were determined as being the most emissive complexes that can be designed with these ligands, as clearly evidenced in two studies comparing the EL and PL properties with different metal cations. As specificity, Zn(BZT)₂ furnished green-white OLEDs that does not originate from exciplex emission and was simply issued from a single compound with a broad emission. Higher performances of this second family of complexes can also be assigned to the good electron-transport ability of these complexes.

Buffer layers and cathodes materials

Good HTL materials should satisfy one or more of the general requirements given below [1]:

1) Materials are morphologically stable and form uniform vacuum-sublimed thin films;

2) Materials have small solid state ionization potential;

3) Materials have high holes mobility;

4) Materials have small solid state electron affinity.

Typical HTL material is one of the aromatic diamines N,N' -bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD) due to its excellent hole injection and transport properties and its good electron blocking capability at the HTL/ETL boundary. Although TPD has superior characteristic for HTL, the stability of vacuum-sublimed thin TPD films is not so high due to its low glass transition temperature (63°C). Other diamine derivatives, including N,N' -diphenyl- N,N' -(2-naphthyl)-(1,1'-phenyl)-4,4'-diamine (NPD) and spiro-TPD, have been proposed and used as HTL materials.

Several metal chelates have been proposed and used as ETL materials. Tris(quinolin-8-olato) aluminum (Alq_3) and its analogues are known to be one of the most robust ETL materials. An oxadiazole derivative, 2-4'-biphenyl)-5-(4'-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (*t*-Bu-PBD) was used as an ETL material in blue-emitting OLEDs, where light emission from the hole transporting layer was demonstrated. However, vacuum-sublimed *t*-Bu-PBD thin-films are not morphologically stable and cannot be used for high-performance OLED devices. Several attempts were made to design and synthesize ETL materials with improved morphology based on electronic properties of *t*-Bu-PB, named OXD-7, has been found to be a suitable material for ETL, and has similar electron transport and light emission properties to those of *t*-Bu-PBD. Vacuum deposition of OXD-7 yields uniform glassy films. However, OLED devices based on oxadiazole derivatives degrade much faster when compared with those using the Alq_3 family. Also ETL materials are used such as 1,2,4-triazole derivative (TAZ) and 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-phenanthroline (BCP), DPVBi, etc.

For a typical bilayer structure, TPD/ Alq_3 , for example, the hole transporting layer TPD layer imposes an energy barrier of about 0.7 eV to the

electrons coming from Alq₃, and on the other hand, the Alq₃ layer has a barrier of about 0.3 eV to the holes in TPD. The 0.7 eV barrier effectively blocks the electrons and confines them to the TPD/Alq₃ interface. The 0.3 eV hole barrier, however, is relatively small and thus can still allow significant amount of hole injection into the Alq₃ layer. This configuration apparently improves the EL efficiency by forcing the recombination to occur in the Alq₃ and limiting the electron leakage current [6, 7].

Chemical interactions between the ITO surface and the adjacent organic layer may cause degradation of the OLED device. Thus, the insertion of a thin buffer layer between the ITO and the HTL has been found very useful for both lowering the drive voltage and improving the device durability. The same is also true for the metal/organic interface between the metal cathode and the ETL. The thickness of the buffer layer used varies depending on the material's resistivity. It is usually less than 10 nm for high-resistivity buffer layers. When doped semiconductor materials are used for the buffer layer may reach 1000 nm.

Electroluminescence in small molecules

The various ways light is generated by applying an electric field to organic materials, without involving any intermediate energy forms – the phenomenon known as organic electroluminescence (EL).

The mechanism for charge injection EL in covalently bonded molecular materials is common and is found among many molecular systems, including main-chain π -conjugated polymers [1].

Three types of EL can be distinguished based on the mode of excitation of the radiative system [8]:

I. High field EL. An external electric field (F) excites emitting states directly. In quantum-mechanical terms, this excitation mode is described by the probability of excitation of localized (atomic or molecular) states or by field ionization from the valence band (VB), when developed (Zener effect).

II. Impact EL. At high electric fields, the charge carries (either generated in the bulk or injected from outside) can gain a substantial amount of energy from the field, E_m , required to impact, excite, or ionize a molecule already over its mean free path, $l_c = E_m/eF$.

III. Recombination (or combination) EL. This is emission of light by a luminescent material, resulting from the fusion of oppositely charged carries at a semiconductor p - n junction or in its bulk where they are introduced by injection at electrodes.

All the above-described mechanism can participate in the generation of light from the early powder-type EL cells since a high electric field occurs at the contact between small conducting and insulating luminescent material particles, enabling charge injection into the emitting components of the EL system.

To attain high quantum efficiency for EL, it is necessary to attain high charge injection efficiency and good charge balance, and to confine charge carries within the emitting layer to lead to an enhanced recombination probability of the charge carriers [9].

Heterojunctions play a crucial role in improving the EL efficiency in OLEDs [2]. When Tang and VanSlyke incorporated a bilayer structure consisting of a hole transporting layer (HTL) and an electron transporting (ELT) and light emitting layer (EML), the EL efficiency was improved several orders of magnitude [10,11].

It is well known that the EL spectra of the most organic materials are similar to their photoluminescence (PL) spectra. This is due to the fact that the same energy levels are involved in the EL and PL processes. Kaplunov M.G. and coworkers found that electroluminescent materials based on the zinc complexes of sulphanyl-amino-containing ligands exhibit the significant difference between the EL and PL spectra because of the exciplex formation between the excited states of the molecules of the hole-transporting and the luminescence materials [12]. One may suppose that the interaction of the amine-like nitrogen atoms of the hole-transporting molecules and sulphanyl-amino groups of the zinc complexes

determines the exciplex formation in the studied systems. In particular, the devices with PEDOT:PSS (not containing nitrogen atoms) as the hole-transporting layer exhibit the EL spectra without the exciplex bands.

Also electroplex can be generated at heterojunction. This is another one sort of bimolecular complex that was excited. Although electroplex emission is not observed under photo-excitation and forming just at high electric field, but exciplex emission is observed at electric field excitation and photoexcitation [13].

Conclusion

OLEDs have attracted a great deal of attention, both academic interest and interest their practical applications. The low-cost approach consisting in using Zn(II) complexes as emitters for OLEDs thus deserves a deeper insight from researchers.

Over the years, zinc complexes were studied in OLEDs for three main applications: as first point, zinc complexes were mostly investigated as single emitters and/or emitters for bilayer devices. Using this approach, it is conceivable that the over-all cost can be reduced by a more simplified device fabrication. However, all reports clearly evidence that devices made by single-emitting component still suffer from a low efficiency. As second and more promising application, zinc complexes were only recently studied as hosts for fluorescent and phosphorescent dopants. The recent results obtained in terms of improvement of EQE definitely proved the viability of this approach. Metal complexes by their rigid molecular structures and improved thermal stabilities make these hosts of higher interests than conventional purely organic hosts. As the third and last field of applications, zinc complexes proved their higher electron-transport ability over conventional ETL such as Alq₃. Considering the record-breaking EQE achieved with zinc complexes when used as hosts for phosphorescent dopants and the recent interest of the community for this new use, the future field of applications

References

1. Tsutsui T. Electroluminescence in small molecules // Organic electroluminescence. – USA, NW: CRC Press. – 2005. – P. 1-22.
2. Liu D. Organometallics and Related Molecules for Energy Conversion // Green Chemistry and Sustainable Technology. – 2015. – V.11. – P. 241-284.
3. Shein J., Cao Z. Physical properties of organic light-emitting diodes in space charge-limited conduction regime // Organic electroluminescence. – USA, NW: CRC Press. – 2005. – P. 113-146.
4. Dumur F. Zinc complexes in OLEDs: An overview // Synthetic Metals. – №195. – 2014. – P. 241-251.
5. T. Sano, Y. Nishio, Y. Hamada, H. Takahashi, T. Usuki, K. Shibata, J. Design of conjugated molecular materials for optoelectronics // Journal of materials chemistry. –2000. – V.10. – P.157-161.
6. Khromtchenkov D.V., Bassler H., Arkhipov V.I. Journal of applied physics, 79, 9283, 1996.
7. Staudigel J., Stobel M., Steuber F., Simmerer J. A quantitative numerical model of multilayer vapor-deposited organic light emitting diodes // Journal of applied physics. – V.86. – 1999. – P.3895-3910.
8. Kalinowski J. Emission mechanism in organic light-emitting diodes // Organic electroluminescence. – USA, NW: CRC Press. – 2005. – P. 23-112.
9. Shirota Y. Amorphous molecular materials for carriers injection and transport // Organic electroluminescence. – USA, NW: CRC Press. – 2005. – P. 147-178.
10. Tang C.W., VanSlyke S.A., Chen C.H. Electroluminescence of doped organic thin films // Journal of applied physics. – V.65. – №9. – 1989. – P.3610-3616.
11. Tang C.W., VanSlyke S.A. Organic electroluminescent diodes // Applied Physical Letters. – V.51. – №12. – 1987. – P.913-915.

12. Exciplex electroluminescence and photoluminescence spectra of the new organic materials based on zinc complexes of sulphanyl-amino-substituted ligands / M.G. Kaplunov, S.S. Krasnikova, N.L. Sermakasheva, I.K. Yakushchenko // *Nanoscale research Letters*. – 2012. – P.1-8.

13. Granlund T, Pettersson LAA, Anderson MR, Inganas O. Interference phenomenon determines the color in an organic light emitting diode // *Journal of applied physics*. – 1997. – V.81. – №12. – P.8097-8104.