

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

**ІВАНЮК ХРИСТИНА БОГДАНІВНА**

УДК 537.311.322

**РОЗРОБЛЕННЯ НАНОРОЗМІРНИХ  
СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИХ СТРУКТУР НА  
ОСНОВІ АМБІПОЛЯРНИХ  
КАРБАЗОЛОВМІСНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ**

05.27.01 – твердотільна електроніка

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Науковий керівник:  
д.т.н., проф. Стахіра П.Й.

Львів – 2015

## ЗМІСТ

### ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ РОЗВИТКУ ВИСОКОЕФЕКТИВНИХ ОСВС ТЕХНОЛОГІЙ.....	16
1.1. Основні передумови до виготовлення високоефективних ОСВС .....	17
1.2. Конструктивно-технологічні особливості базових структур ОСВС .....	25
1.3. Вплив вибору технології формування органічних плівок на структурування молекул у високоефективних ОСВС .....	33
1.4. Розрахунок колірних характеристик ОСВС.....	36
Висновки до першого розділу та постановка задач досліджень.....	39
РОЗДІЛ 2. РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ЯСКРАВІСНИХ І КОЛІРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОСВС.....	40
2.1. Розроблення методики вимірювання яскравісних характеристик ОСВС.....	40
2.2. Розроблення програмної реалізації методик розрахунку яскравісних та колірних характеристик ОСВС.....	45
2.3. Розроблення електричної принципової схеми регулювання яскравості ОСВС.....	48
2.4. Вимірювання рухливості носіїв заряду в органічних нанорозмірних плівках часопрольотним методом (time of flight - TOF).....	49
2.5. Модернізація установки УВР-3М для формування функціональних шарів приладів органічної електроніки.....	57
Висновки до другого розділу.....	62

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ НАНЕСЕННЯ ТОНКИХ ОРГАНІЧНИХ ПЛІВОК НА ЕЛЕКТРООПТИЧНІ ТА ІМПЕДАНСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСВС.....	63
3.1. Порівняльний аналіз електрооптичних характеристик розроблених світловипромінювальних структур в залежності від технологічних особливостей нанесених функціональних структур.....	63
3.2. Особливості імпедансних характеристик світловипромінювальних структур, отриманих в залежності від різних технологічних методів термовакуумного осадження.....	77
Висновки до третього розділу.....	84
РОЗДІЛ 4. РОЗРОБЛЕННЯ ВИСОКОЕФЕКТИВНИХ ОСВС ЗЕЛЕНОГО КОЛЬОРУ СВІЧЕННЯ НА ОСНОВІ АМБІПОЛЯРНИХ ОРГАНІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ.....	86
4.1. Дослідження електрохімічних властивостей та іонізаційного потенціалу амбіполярних органічних напівпровідників.....	87
4.2. Дослідження термічних властивостей PCz-13, PCz-19, PCz- 12 матеріалів .....	92
4.3. Дослідження оптичних та електрофізичних властивостей сполук N-анельованих періленових і карбазоловмістних похідних.....	95
4.4. Формування ОСВС та дослідження їх вольт-амперних та світловипромінювальних характеристик.....	101
Висновки до четвертого розділу .....	107
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	109
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	112

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

OCBC	органічні світловипромінювальні структури
OLED	органічний світловипромінювальний діод
HOMO	найвища зайнята молекулярна орбіталь
TADF	термоактивована довготривала флуоресценція
LUMO	найнижча вакантна молекулярна орбіталь
m-MTDATA	4,4',4"-трис(Н-(3-метилфеніл) –Н-фениламіно) трифениламін
THCA	три(9-гексилкарбазол-3-іл)амін
Bphen	4,7-дифеніл-1,10-фенантролін
PCz-13	1-(2-етилгексил)-3,10-біс(9-ізопентил- 9Н-карбазол-3-іл)-1Н-енантро(1,10,9,8)карбазол
PCz-19	3,10-ди(9Н-карбазол-9-іл)-1-(2-етилгексил)- 1Н-фенантро(1,10,9,8)карбазол
PCz -12	1- (2-етилгексил)-3,10-біс 2-(9-ізопентил-9Н-карбазол-2-іл)-1Н- фенантро(1,10,9,8)карбазол
TOF	часопролітний метод визначення рухливості фотогенерованих носіїв заряду
ВАХ	вольт-амперна характеристика
ITO	оксид індію та олова
CuI	йодид міді
Ca	кальцій
LiF	фторид літія
Al	алюміній
Alq <sub>3</sub>	трихінолінат алюмінію
TTA	триplet-триpletна анігіляція
ISC	безвипромінювальний перехід
RISC	випромінювальний перехід

TCSTA	трис (4-карбазол-9-ілфеніл) амін
NPB	Н,Н'-ди-((1-нафталеніл)-Н,Н'-дифеніл)-(1,1'-біфеніл) -4,4'-діамін
ВЯХ	вольт-яскравісна характеристика
ШИМ	широотно-імпульсний модулятор
NDR	негативний диференціальний опір
Ag	срібло
AgNO <sub>3</sub>	нітрат срібла(азотнокисле срібло)
Os(II)	осмій
Ir(III)	іридієвий комплекс
Pt	платинум
УФ	ультрафіолетове світло
ТГА	термогравіметричний аналіз
ДСК	диференціальна скануюча калориметрія
THF	тетрагідрофуран
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	сульфатна кислота
ФЛ	флуоресценція
ЕЛ	електролюмінісценція
DMAC36	3,6-ди(ди(4-метилфеніл)аміно)-9-етилкарбазол
ЦВА	циклічна вольтамперометрія
IP	потенціал іонізації
L <sub>v, o</sub>	яскравість ОСВС
A <sub>OLED</sub>	площа ОСВС
A <sub>діода</sub>	площа фотодіода
Фe(λ)	спектральна функція ОСВС
V(λ)	фотонна функція (крива спектральної чутливості ока)
FF	коефіцієнтом заповнення
Sr <sub>діода</sub> (λ)	спектр фоточутливості фотодіода

$v$	швидкість розгортання потенціалу
$E_{\text{onset}}$	початок першої хвилі оксидації
$K_{\text{рад}}$	коефіцієнт радіаційного розпаду
$E_{\text{T}}$	енергія триплетного стану
$\Delta E_{\text{st}}$	різниця енергії між триплетним та синглетним рівнями

## ВСТУП

Поява на світовому ринку на початку 21 століття органічних світловипромінювальних структур (ОСВС) створила передумови для їх використання в якості складових компонентів новітніх плоских панелей відображення інформації та систем освітлення. Конкурентоздатність останніх обумовлена притаманними їм унікальними характеристиками, такими як гнучкість, можливість друку, широкий кут огляду, висока роздільна здатність, чіткість зображення, висока контрастність, низьке енергоспоживання, прозорість і легка вага. Зараз широкого розвитку набули фосфоресцентні світловипромінювальні структури на основі металоорганічних комплексів рідкоземельних металів, які за рахунок участі триплетних екситонів характеризуються високим квантовим виходом електролюмінесценції. Необхідно зауважити, однак, що переваги використання таких комплексів значною мірою нівелюються внаслідок їхньої високої вартості. Альтернативою до них можуть стати ОСВС, в яких задіяний механізм термоактивованої довготривалої флуоресценції (TADF). Вони характеризуються широким спектром електролюмінесценції, високою квантовою ефективністю співмірною до типових фосфоресцентних пристроїв.

Високоєфективні ОСВС, в яких задіяний TADF механізм, можна реалізувати як шляхом підбору відповідних донорних та акцепторних органічних напівпровідників, так і з використанням амбіполярних напівпровідників. Визначальними факторами при цьому, крім спектрів поглинання, часів загасання флуоресценції, квантового виходу, є рухливість носіїв заряду базових матеріалів, їхні енергетичні параметри та можливі внутрішньомолекулярні та міжмолекулярні взаємодії.

Аналіз сучасного літературного огляду за тематикою ОСВС технологій демонструє той факт, що дослідження переважно

зосереджені на фізико-хімічних властивостях і явищах в органічних структурах. Проте з ряду причин, зокрема комерційного характеру, майже відсутня інформація стосовно впливу технологічних факторів на залежності ефективності світловипромінювання від варіювання технологічних підходів до формування композиційних структур у системі гість-господар та ексиплексних інтерфейсів.

У цьому контексті дисертаційна робота спрямована на створення високоефективних світловипромінювальних структур ексиплексного типу емісії, дослідження впливу технологічних підходів формування функціональних амбіполярних плівок, донорно-акцепторних гетероструктур та композитів, на квантову та світлову ефективність розроблених структур за рахунок архітектури пристрою та розширення зони рекомбінації носіїв заряду.

#### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота виконана на кафедрі електронних приладів Національного університету «Львівська політехніка» в рамках держбюджетної науково-дослідної роботи: «Розробка нових елементів та пристроїв електронної техніки на основі нанорозмірних органічних структур», (номер держреєстрації 0113U003196), а також у рамках спільного проекту FP7-PEOPLE-2013-IRES «Кольорові амбіполярні електропровідні полімери для однокомпонентних полімерних оптоелектронних приладів» (7-ма Рамкова угода). Наукові положення та висновки використані в навчальному процесі Національного університету «Львівська політехніка».

**Мета і задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є розроблення високоефективних ОСВС на основі амбіполярних органічних напівпровідників та донорно-акцепторних гетероструктур, композитів з урахуванням різних технологічних підходів до їх формування.



Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

- провести аналіз сучасних підходів до виготовлення високоефективних флуоресцентних нанорозмірних структур.
- розробити та оптимізувати структури ексиплексного типу білого кольору свічення на основі донорних 4,4',4"-трис(Н-(3-метилфеніл)-Н-фениламіно)трифениламін (m-MTDATA), три(9-гексилкарбазол-3-іл)амін (THCA) та акцепторних 4,7-дифеніл-1,10-фенантролін (Bphen) органічних напівпровідників.
- розробити високоефективні ОСВС зеленого кольору свічення на основі амбіполярних молекул 1-(2-етилгексил)-3,10-біс(9-ізопентил-9Н-карбазол-3-іл)-1Н-фенантро[1,10,9,8]карбазол (PCz-13), 3,10-ди(9Н-карбазол-9-іл)-1-(2-етилгексил)-1Н-фенантро [1,10,9,8]карбазол (PCz-19) і 1-(2-етилгексил)-3,10-біс(9-ізопентил-9Н-карбазол-2-іл)-1Н-фенантро[1,10,9,8]карбазол (PCz-12 ).
- дослідити вплив технології формування органічних структур на генераційно-рекомбінаційні процеси сформованих структур ексиплексного типу.

**Об'єктом дослідження** є ОСВС на основі донорних (m-MTDATA, THCA) та акцепторних (Bphen) органічних матеріалів, а також світловиpromiнювальні структури на основі нових амбіполярних флуоресцентних сполук PCz-13, PCz-19 і PCz-12.

**Предметом дослідження** є явище TADF, інжекційні процеси та процеси перенесення заряду, амбіполярне перенесення зарядів в одній молекулярній структурі, внутрішньо-молекулярна та міжмолекулярна взаємодії.

**Методи досліджень:** комплекс вимірювального та вакуумного технологічного обладнання, часопротітний метод (TOF), метод

екстракцій носіїв заряду при лінійному зростанні напруги (CELIV), вольтамперометрія, імпедансна спектроскопія, комп'ютерне моделювання.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в наступному:

- Розроблено високоефективні ОСВС зеленого кольору свічення на основі нових амбіполярних органічних матеріалів PCz-13, PCz-19 і PCz-12 з напругою ввімкнення 2,0-2,2 В та яскравістю до 62000 кд/м<sup>2</sup> і зовнішнім квантовим виходом до 4,2%. Порівняно висока рухливість обох типів носіїв заряду (близько 10<sup>-4</sup>-10<sup>-3</sup> В·см<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>) сприяє генерації та рекомбінації екситонів у світловипромінювальному шарі.
- Розроблено високоефективні багат шарові ОСВС жовтого та білого кольору свічення на основі органічних донорних (m-MTDATA, THCA) та акцепторних (Vrhen) матеріалів. Виявлено, що часи загасання фотолюмінесценції розроблених ОСВС містять сповільнену складову (182 нс), що є підтвердженням наявності TADF механізму світловипромінювання.
- Показано, що ОСВС, сформований пошаровим термовакuumним осадженням плівок m-MTDATA та Vrhen демонструє набагато нижчу напругу ввімкнення (2,6 В), значно вищу струмову ефективність (19,32 кд/А) і яскравість (8900 кд/м<sup>2</sup> при 6 В) порівняно з об'ємною структурою (4,9 В, 2,55 кд/А, 1070 кд/м<sup>2</sup> при 10 В), що пояснюється низькими потенціальними бар'єрами для обох типів носіїв заряду на катоді й аноді пошарової структури.
- Показано, що ОСВС, яка формувалася методом одночасного осадження THCA та Vrhen матеріалів характеризується втричі вищою яскравістю (3332 кд/м<sup>2</sup>) та струмовою ефективністю (2,75

кд/А) порівняно з пошарово сформованою ОСВС ( $1480 \text{ кд/м}^2$ ,  $0,9 \text{ кд/А}$ )

- Вперше показано ефективність використання імпедансної спектроскопії для аналізу міжфазного струмопроходження в органічних світловипромінювальних гетеро структурах ексиплексного типу, отриманих з використанням різних технологічних підходів. Виявлено відсутність енергетичних бар'єрів на інтерфейсах анод/донор і акцептор/катод у пошарових гетероструктурах, в той час, як у випадку композитних структур існують міжфазні просторові органо/органічні, анод/акцептор і донор/катод енергетичні бар'єри, що спричинені технологічними особливостями формування структур.
- Виявлено ділянку негативного диференційного опору в області малих зміщень ВАХ ( $3,0\text{-}3,4\text{В}$ ) в ІТО/CuI/THCA/Vrphen/Ca/Al структурі, яка є результатом біполярної інжекції носіїв заряду з електродів, що зумовлено резонансним тунелюванням електронів у шар THCA через бар'єр Vrphen/THCA і генераційно-рекомбінаційними процесами в емісійному шарі, що пояснює появу низькочастотної індуктивної вітки на діаграмі Найквіста. У разі використання технології одночасного осадження органічних матеріалів THCA та Vrphen явище резонансного тунелювання відсутнє.

**Достовірність наукових результатів** та запропонованих автором рішень, висновків, рекомендацій підтверджується обґрунтуванням базових положень, результатами апробації, отриманими експериментальними результатами на сучасному технологічному та вимірному обладнанні, доброю відтворюваністю параметрів органічних плівкових нанорозмірних

структур на основі відпрацьованих технологічних режимів їх формування, а також результатами в цій галузі інших авторів.

**Практичне значення одержаних результатів:**

- Для систем освітлення створено ОСВС білого (0,34;0,43) та жовтого (0,39; 0,47) кольорів свічення ексіплексного типу емісії методом пошарового та композитного термовакuumного осадження органічних матеріалів THCA, m-MTDATA та Vphen.
- Для повноколірних і монохромних дисплеїв створено високоефективні органічні світлодіоди зеленого кольору свічення на основі нових амбіполярних матеріалів PCz-13, PCz-19 і PCz-12 з яскравістю до 62000 кд/м<sup>2</sup> і зовнішнім квантовим виходом до 4,2 %.
- Реалізовано новий програмний комплекс для розрахунку яскравісних та колірних характеристик ОСВС.
- для контрольованого одночасного осадження двох матеріалів із двох різних випарників та вакуумного шлюзування зразків у робочу камеру зі збереженням залишкового тиску в робочій камері проведено модернізацію установки термовакuumного осадження тонких плівок.

**Особистий внесок здобувача.** У роботі наведено аналіз науково-технічної літератури, представлено основні результати експериментальних досліджень, проведених дисертантом особисто та у співпраці з науковцями кафедри електронних приладів НУ «Львівська політехніка». Автором сформовано нанорозмірні тонкі плівки m-MTDATA, THCA, Vphen методом пошарового та композитного термовакuumного осадження[101,102] та досліджено вплив технології формування плівок на світлові характеристики й ефективність структури[87,90,106,109]. На основі імпедансних спектрів виявлено ділянку негативного диференційного опору в

області малих зміщень ВАХ, яка є результатом біполярної інжекції носіїв заряду з електродів у пошарових гетероструктурах ITO/CuI/m-MTDATA/Vphen/Ca/Al та ITO/CuI/THCA/Vphen/Ca/Al [84,86-89,93,140].

Також на основі нових синтезованих амбіполярних напівпровідників PCz-13, PCz-19 і PCz-12 сформовано високоефективні світловипромінювальні структури зеленого кольору свічення [140]. Отримано спектри поглинання, фотолюмінесценції, електролюмінесценції, проведено аналіз фотофізичних і кінетичних властивостей сполук PCz-13, PCz-19 і PCz-12 і реалізовано гетеро структури зі структурою: ITO/DMAC36/PCz-13/Vphen/Ca/Al, ITO/DMAC36/PCz-19/Vphen/Ca/Al, ITO/DMAC36/PCz-12/Vphen/Ca/Al та досліджено їхні електрооптичні характеристики [89,91,93,140].

**Апробація роботи:** Основні результати роботи представлено на таких конференціях:

Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки: II-а Міжнародна науково-практична конференція. – Чернівці (Україна). - 2012.

Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки: III-я Міжнародна науково-практична конференція. – Чернівці (Україна). – 2013.

XII-th International conference TCSET. – Славське (Україна). – 2014.

13th International Conference Electrical and Related Properties of Organic Solids. – Świeradów Zdrój (Poland). – 2014.

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковано в 11 наукових публікаціях, що включають 7 статей, з них 3 статті у фахових виданнях України (2 з яких у виданнях, що входять до науко-метричних баз даних), 2 статті у закордонних

виданнях, що входять до науко-метричних баз даних та 2 статті в виданнях України, що входять до науко-метричних баз даних України, 4 тези доповідей на наукових регіональних і міжнародних конференціях і симпозіумах, новизна отриманих результатів підтверджена 2-ма патентами України на корисні моделі.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 4 розділів, списку використаної літератури. Загальний обсяг дисертації становить 129 сторінок та містить 58 рисунків, 11 таблиць. Список використаних джерел складається зі 140 найменувань.

## РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ РОЗВИТКУ ВИСОКОЕФЕКТИВНИХ ОСВС ТЕХНОЛОГІЙ

За останні десятиліття досягнуто значного прогресу в створенні високоефективних систем освітлення на основі ОСВС, які в найближчому майбутньому замінять енергозатратні лампи розжарювання та екологічно небезпечні люмінесцентні лампи. Зростання ринку систем освітлення безпосередньо пов'язане з конкурентоздатністю ОСВС білого кольору випромінювання, що є базовим елементом таких систем. Основними технологічними досягненнями було створення білої ОСВС з ефективністю  $90 \text{ лм} \cdot \text{Вт}^{-1}$  при яскравості  $1000 \text{ кд} \cdot \text{м}^{-2}$  у 2009 році групою Лео [1] та білої ОСВС з ефективністю  $128 \text{ лм} \cdot \text{Вт}^{-1}$  фірмою Panasonic, що значно перевищує ефективність флуоресцентних ламп (близько  $60\text{-}80 \text{ лм} \cdot \text{Вт}^{-1}$ ) або люмінесцентних ламп (близько  $80 \text{ лм} \cdot \text{Вт}^{-1}$ ).

На комерційному ринку високоефективні ОСВС використовуються також у численних портативних пристроях і деяких елементах побутової електроніки: смартфонах, годинниках, цифрових камерах, планшетних персональних комп'ютерах і телевізорах надвисокої чіткості зображення. Так, у 1997 році Pioneer використали перший монохроматичний OLED дисплей для стереосистеми автомобіля [2]. Через рік SK Display (спільне підприємство SANYO і Kodak) розробили перший повноколірний OLED дисплей 2,4" [3]. У 2004 році Sony оголосила масове виробництво 3,8" OLED дисплеїв для кишенькового комп'ютера [4] і згодом у 2007 розробила перший у світі 11' XEL-1 OLED телевізор [5]. За останні кілька років значно покращилася ефективність дисплеїв на основі ОСВС, проте на сучасному етапі їм притаманні декілька істотних недоліків один з яких – порівняно малий термін служби при високій вартості. Ці недоліки, пов'язані з недосконалістю базових органічних матеріалів та технологічними

підходами до створення ОСВС структури, кінець кінцем стають основною перешкодою для успішної конкурентоспроможності ОСВС на світовому ринку.

Ефективність ОСВС визначається переважно технологією їх виготовлення. ОСВС найчастіше виготовляються методами термічного осадження і нанесення з розчину органічних матеріалів. Термічне осадження дає змогу досягти високої ефективності з такими перевагами як: пряме осадження та точний контроль товщини шару. Процес нанесення з розчину виявляється більш ефективним у разі використання таких методів, як покриття або друк, воно високорентабельне та уможлиблює масове виготовлення, що є перспективним для дисплеїв великої площі [6,7]. Проте існують серйозні недоліки процесу нанесення з розчину. Основними проблемами залишаються: розчинність деяких органічних матеріалів у різних органічних розчинниках, небажане змішування двох органічних шарів під час подальшого нанесення шарів, а також розчинення органічним розчинником попереднього шару, внаслідок чого виникають морфологічні та композиційні дефекти органічних шарів [6].

### **1.1. Основні передумови до виготовлення високоефективних ОСВС**

Відомо, що високоефективні світловипромінювальні пристрої повинні володіти трьома найважливішими характеристиками [10-13]:

- високою квантовою ефективністю;
- низьким енергоспоживанням;
- високою світловою ефективністю.

Перші дві властивості безпосередньо пов'язані з властивостями органічних матеріалів, отже численні дослідження фокусуються саме на розробці нових світловипромінювальних матеріалів із



максимальним квантовим виходом фотолюмінесценції та високою квантовою ефективністю [14]. Що стосується світлової ефективності, то вона визначається насамперед технологічними підходами до виготовлення ОСВС, а саме, підбором матеріалів за кінетичними та електрофізичними характеристиками, розробленням структури пристрою та вибором технологічної реалізації пристрою.

Після створення першого ефективного електролюмінісцентного пристрою на флуоресцентному матеріалі з низькою робочою напругою на Kodak у 1987 [2] році стало зрозумілим, що необхідно зосередити увагу на властивостях світловипромінювальних матеріалів і допоміжних шарів.

На відміну від неорганічних напівпровідників, у яких за нерівноважних умов виникають вільні носії струму, в органічних матеріалах на першому етапі виникають збуджені стани (екситони, ексимери, ексиплекси тощо.) Молекулярні збуджені стани мають синглетний або триплетний характер. Випромінювання світла у флуоресцентних органічних матеріалах відбувається за рахунок релаксації синглетних екситонів, типовий час релаксації яких в основний стан становить одиниці наносекунд. Триплетні екситони мають порівняно довгий час життя, оскільки випромінювальний перехід з триплетного в основний стан заборонений. У фосфоресцентних матеріалах у випромінюванні світла крім синглетних беруть участь і триплетні екситони завдяки спінорбітальній взаємодії в металоорганічних комплексах. Співвідношення синглетних і триплетних екситонів становить 1:3. Фосфоресцентні матеріали приблизно вчетверо ефективніші ніж флуоресцентні матеріали [23]. Типові матеріали та структури для реалізації білих ОСВС [9] наведено в табл.1.1.

Таблиця 1.1 Типові матеріали для флуоресцентних, фосфоресцентних та гібридних ОСВС [15-22]

Назва матеріалу	Тип емісії	Ефективність світлового потоку, лм/Вт	СІЕ кордінати	Квантова ефективність, %
Ir <sub>ppy</sub>	P*	12.2	0.36;0.44	6.4
(CF <sub>3</sub> ppy) <sub>2</sub> Ir <sub>pic</sub> /btp <sub>2</sub> Ir <sub>acac</sub>	P*	10.0	0.35;0.36	12
PQIr/Ir <sub>ppy3</sub> /Fir <sub>6</sub>	P*	14.0	0.38;0.45	-
BANE/DCM2/C545T	F**	7.5	0.42;0.42	-
DSB/DSM2	F**	14.8	0.42;0.44	4.8
Rubrene/NPB/DPASN	F**	17.1	0.30;0.34	8.3
BCzVbi/Ir <sub>ppy3</sub> /PQIr	P*+F**	37.6	0.40;0.41	18.7
FIr <sub>pic</sub> /PQ <sub>2</sub> Ir	P*	53.0	0.34;0.39	26
(F-bt) <sub>2</sub> Ir <sub>acac</sub> / FIr <sub>pic</sub>	P*	34	0.35;0.44	26.2
Ir <sub>(ppy)<sub>2</sub>(acac)</sub> /[Ir(MDQ) <sub>2a</sub> <sub>cac</sub> ]/DSA-Ph	P*+F**	32.0	0.43;0.43	13.4
DPAVBi/ Rubrene	F**	37.2	0.32;0.42	-
Ir(dbfmi)/BT <sub>2</sub> Ir <sub>acac</sub>	P*	55.2	0.40;0.40	23.3
DPAVBi/Alq <sub>3</sub>	F**	2.9	0.28;0.34	-
PQIr/ Ir <sub>ppy3</sub> /Fir <sub>6</sub>	P*	68	0.34;0.42	34
Тандем структура	P*	63.1	0.34;0.43	49.2
DCJTB	F**	2.3	0.33;0.39	2

P\* -фосфоресцентний тип емісії

F\*\* -флуоресцентний тип емісії

Автори [24,25] показали, що в ОСВС на основі Alq<sub>3</sub> з фосфоресцентною домішкою 2,3,7,8,12,13,17,18-октаетил-21Н23Н,-порфін-платини (II) одержано зовнішню та внутрішню квантову ефективність 4 і 23% відповідно. Тим самим було переконливо

доведено перспективність використання матеріалів на основі перехідних металів, таких як Ir(III) Os(II) і Pt(II), для реалізації триплетної випромінювальної релаксації при кімнатній температурі [26]. На сьогодні вивчена значна кількість фосфоресцентних матеріалів, у яких внутрішня квантова ефективність досягла 100% [23].

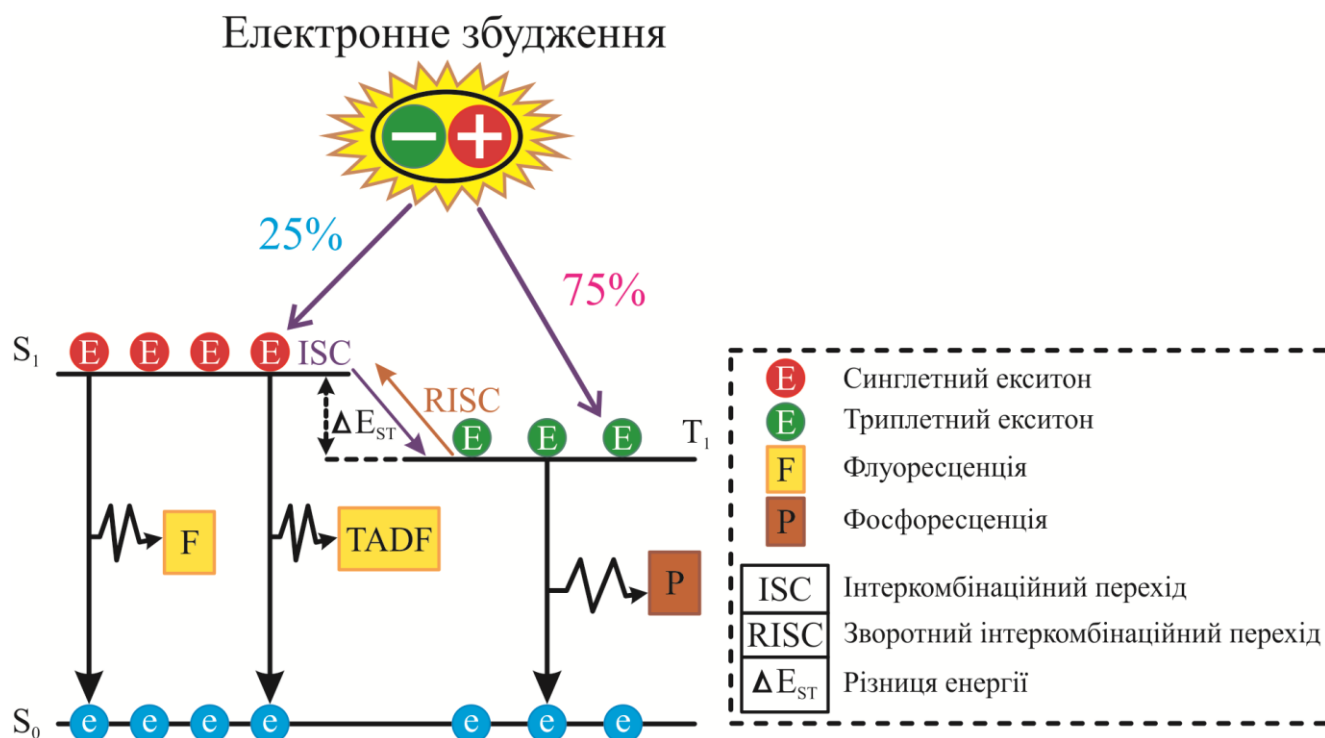


Рис.1.1. Схематичне зображення механізмів передавання енергії та шляхи випромінювальних і безвипромінювальних переходів [23].

Хоча фосфоресцентні матеріали широко використовуються для досягнення оптимальних значень ефективності, проте, внаслідок використання рідкоземельних металічних комплексів, вартість ОСВС на основі цих матеріалів є значною [27, 28]. Крім того, в деяких фосфоресцентних ОСВС з довготривалим триплетним часом життя при високих густинах струму в результаті триплет-триплетної анігіляції (ТТА) відбувається зниження ефективності пристрою [29].

Перспективними підходами до реалізації високої ефективності та низької робочої напруги ОСВС без наявності фосфоресцентних

матеріалів є використання міжмолекулярної взаємодії донорних і акцепторних молекул (ексиплексу) [30,31]; міжмолекулярного триплет-синглетного перенесення енергії від матеріалу-господаря (матриця) до матеріалу-гостя (домішки); висока синглет-триплет перехресна взаємодія в спряжених низькомолекулярних і полімерних матеріалах. Зупинимося докладніше на вищезгаданих механізмах передавання енергії.

**Термоактивована довготривала флуоресценція (TADF).** Для реалізації TADF механізму необхідною є наявність трьох умов. Перша умова – із синглетного збудженого стану ( $S_1$ ) повинне відбуватися передавання енергії на триплетний збуджений стан ( $T_1$ ) (безвипромінювальний перехід – ISC). Друга умова – забезпечення можливості переходу  $T_1 \rightarrow S_1$  (випромінювальний перехід – RISC), що трапляється за наявності різниці енергій ( $\Delta E_{ST}$ ), не більшої ніж 1 eV (рис.1.1). Третя умова – цикл  $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1$  може повторюватися кілька разів, перш ніж приведе до випромінювального розпаду  $S_1 \rightarrow S_0$  [32].

Зрозуміло, що для здійснення механізму TADF значення квантових виходів синглетів і триплетів мають бути доволі високі, що зумовлює незначну різницю  $\Delta E_{ST}$  і довготривалий час життя збудженого стану [33]. Малого значення  $\Delta E_{ST}$  можна досягти, розробляючи та синтезуючи молекули з невеликим перекриттям між основним станом найвищої зайнятої молекулярної орбіталі (HOMO) і збудженим станом найнижчої вакантної молекулярної орбіталі (LUMO). Оскільки  $\Delta E_{ST}$  пропорційна до інтеграла обмінної взаємодії між просторовими хвильовими функціями HOMO і LUMO рівнів, то за рахунок делокалізації HOMO і LUMO енергетичних рівнів під час переносу заряду може бути ефективно реалізована  $\Delta E_{ST} \leq 1$  eV, при цьому зберігається великий дипольний момент переходу [34].

**Ексіплексна емісія** є іншим ефективним механізмом для використання триплетних і синглетних збуджених станів. Як показано на рис.1.2, у ході перенесення заряду збудженого стану комплексу, утвореного внаслідок переходу електрона з НОМО акцепторної на LUMO донорної молекули, утворюється ексіплекс [35].

Для реалізації синглетних і триплетних ексіплексів та стабільного ексіплексного випромінювання міжмолекулярна відстань повинна перевищувати 0,4 нм, крім того, внутрішньомолекулярні та міжмолекулярні збуджені стани повинні мати незначну різницю  $\Delta E_{ST}$  і, як результат, близьке розташування триплетних і синглетних рівнів [36].

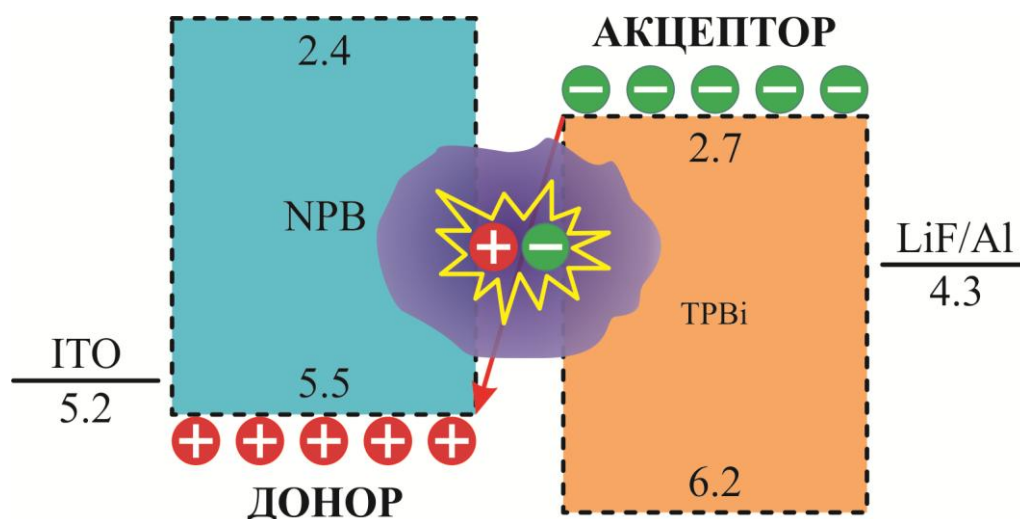


Рис.1.2. Схема утворення збудженого стану ексіплексного типу [35].

**Механізм передавання енергії гість – господар.** Використовуючи підхід гість-господар, потрібно розглянути два питання: перше – передавання енергії та друге – перенесення зарядів від матриці до домішки.

Можливі декілька механізмів передавання енергії для синглетного та триплетного екситонів, як показано на рис.1.3.

Передавання енергії в збудженій молекулі може відбуватися через безвипромінювальні переходи в сусідні молекули однакової чи різної природи [37]. Для синглетного типу випромінювання передавання енергії може здійснюватися як через фєстерівський (диполь-дипольна взаємодія), так і через декстерівський механізми (електронний обмін), а для триплетного – тільки через декстерівський, оскільки фєстерівський механізм дипольно заборонений.

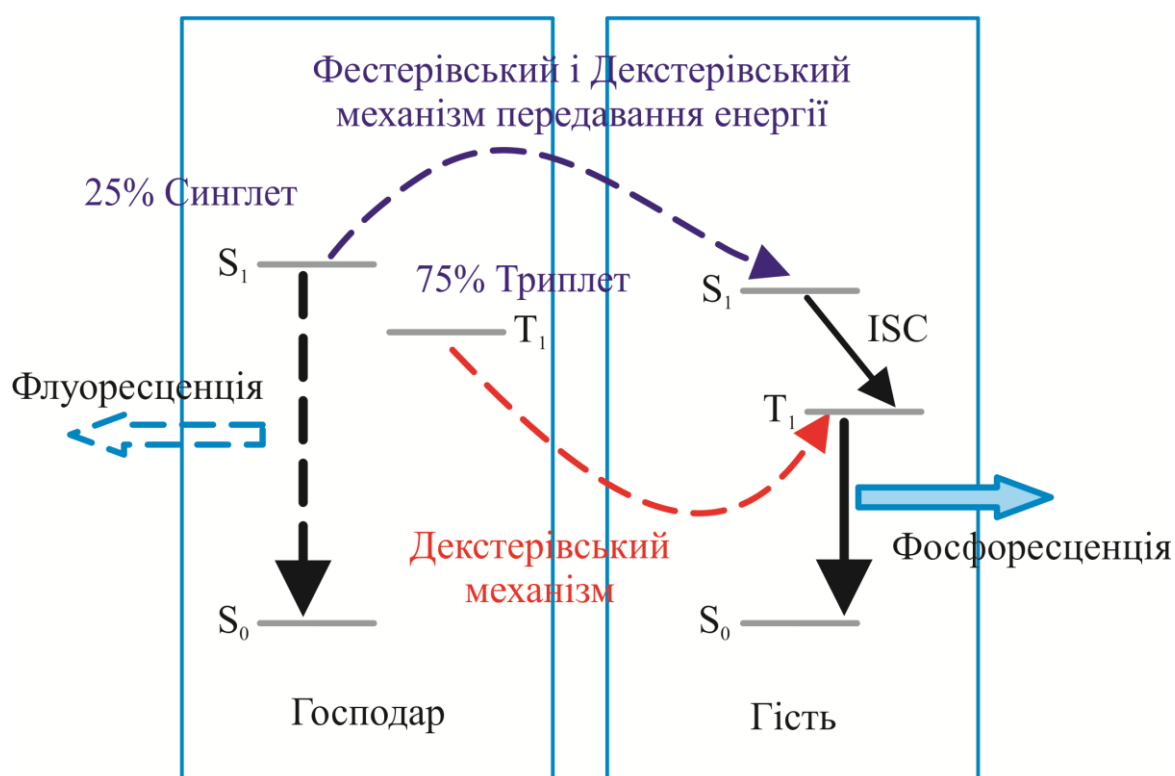


Рис.1.3. Механізми передавання енергії гість-господар [39].

Зрозуміло, що передавання енергії за Фєстером є більш ефективним порівняно з передаванням енергії за Декстером. Для досягнення внутрішньої квантової ефективності 100% важливим залишається зниження втрат на матеріалі - гості та значення безвипромінювального розпаду синглетних екситонів або триплетних екситонів [38,39].

Значно покращити ефективність ОСВС на основі системи гість-господар можна, синтезуючи та підбираючи матеріали, в яких

відомо, що екситони утворюються безпосередньо на гостьових молекулах, а також за рахунок зниження триплет-триплетної анігіляції та гасіння триплет-носіїв [9,40] (рис.1.4).

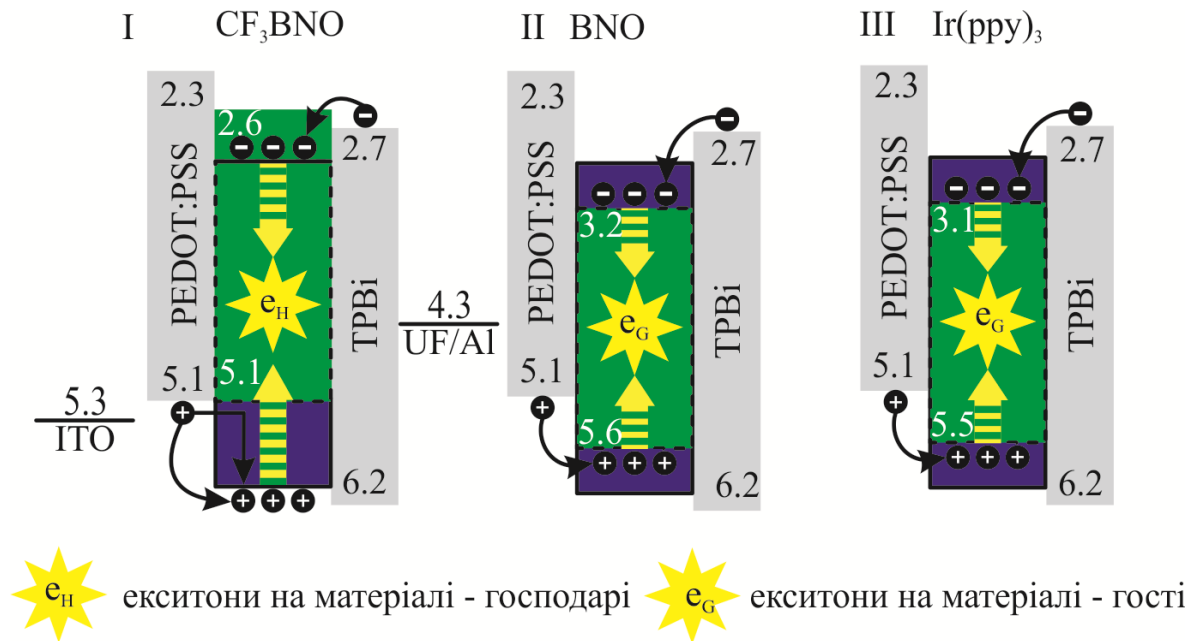


Рис.1.4. Енергетичні діаграми ОСВС з формуванням екситонів на матеріалі-господарі та на матеріалі-гості [40].

Використання проміжного шару з високим триплетним енергетичним рівнем носіїв між емісійними шарами може ефективно розширити зону рекомбінації та покращити рекомбінацію [9,40-42]. Автори роботи (група Лео) [42] сформувавши шар ТСТА завтовшки 2 нм на інтерфейсі гість-господар, в результаті чого вдалося знизити ТТА, та істотно скоротити ролл-офф ефективність. Група Ма [43] повідомила про зниження впливу ролл-офф ефекту у високоефективних гібридних білих світлодіодах з використанням проміжного шару NPВ завтовшки 3 нм на інтерфейсі емісійних шарів. За допомогою проміжних шарів можна досягти ефективного балансу інжекції носіїв і утримання триплет/синглетних екситонів у межах емісійних шарів, внаслідок чого досягається висока ефективність ОСВС.

Добре відомо, що велику роль у подальшому підвищенні ефективності пристрою відіграє раціональна конструкція емітерів, домішок і матеріалів для функціональних шарів. Останнім часом кілька дослідницьких груп розглянули використання електронно-інжекційних матеріалів, електронно-транспортних матеріалів [44], флуоресцентних [45] і фосфоресцентних матеріалів [44,46], дірково-інжекційних і дірково-транспортних матеріалів [44,47].

## 1.2. Конструктивно-технологічні особливості базових структур ОСВС

Крім вибору матеріалу, не менш важливим для створення високоефективних ОСВС є формування структури пристрою. Базова структура пристрою найпростішого ОСВС складається з трьох шарів, у ній тонкий світловипромінювальний органічний шар міститься між двома електродами, як показано на рис.1.5 [34].

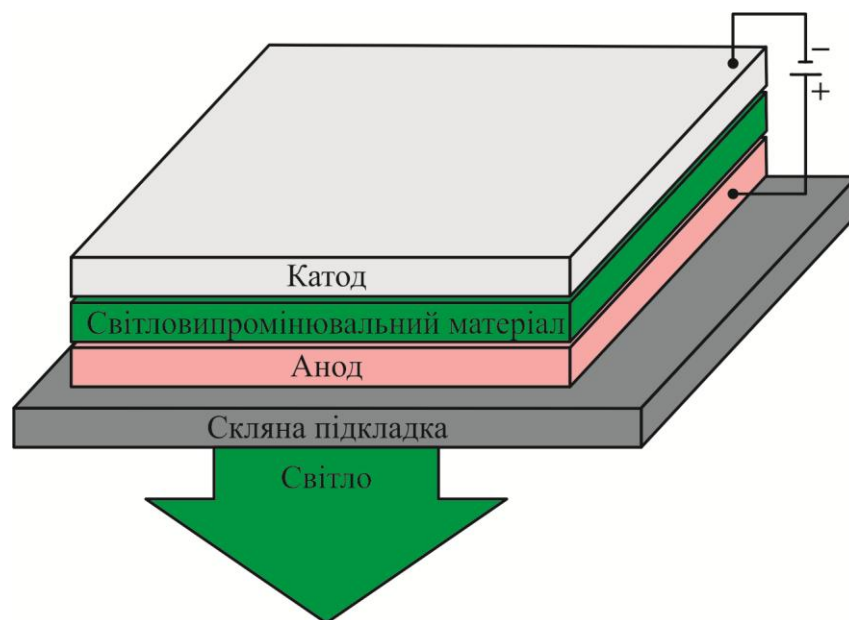


Рис.1.5. Базова структура найпростішої ОСВС [48].

Технологічно такий OLED формують так: на скляну підкладку з ІТО провідним прозорим електродом (анод) наносять шар органічної чи неорганічної речовини для перенесення дірок - дірково-



транспортні шари. Матеріали, з яких формують дірково-транспортні шари, забезпечують морфологічну стабільність, мають низький потенціал іонізації та високу діркову рухливість. Наступний шар – це електронно-блокуючий шар, який використовують для перешкоджання проходженню електронів (які не брали участь у рекомбінації) з емісійного шару до анода. Емісійний шар – це органічна напівпровідникова плівка, яка є ефективним джерелом світлового випромінювання після прикладення до неї електричного зміщення та забезпечує високі експлуатаційні характеристики приладу [48,49]. Сучасна типова структура ОСВС може складатися з 7-9 шарів [50], проте наявність багат шаровості структури зумовлює приблизно 50-60% втрат від загального випромінювання ОСВС через зміну показника заломлення різних органічних матеріалів (внутрішніх мод), що не виводяться з пристрою [51,52], а також 20-30% втрат на скляній підкладці та на інтерфейсах органічних шарів (режими підкладки) [51,53]. Запобігти цим втратам можна за рахунок використання шорсткуватої поверхні, мікропорожнин, використання двовимірних фотонних кристалів, наноструктурованих і нанопористих плівок [54]. Автори роботи [9] (Група Форест та ін.) показали ефективність використання матеріалу з низьким показником заломлення в органічному шарі, в поєднанні з масивом мікролінз на основі полідиметил силоксану (PDMS), в результаті чого вдалося збільшити в 2,3 рази інтенсивність світлового випромінювання. Іншим прикладом покращення світловиведення є нанесення на скляну підкладку з покриттям із оксиду індію та олова (ІТО) кристалічної 4,7-дифеніл-1,10-фенантроліна (Bphen) сполуки (група Гровера) [20].

Не менш важливе значення для роботи ОСВС має товщина як світловипромінювальних, так і функціональних шарів у пристрої, тому визначення оптимальної товщини шарів є однією з умов

створення високоефективного ОСВС. Відомо, що довжина вільного пробігу екситонів обмежена десятками чи сотнями нанометрів, що накладає обмеження на товщини функціональних шарів. Зі збільшенням товщини пристрою погіршується інжекція носіїв, що, своєю чергою, веде до підвищення напруги "ввімкнення" ОСВС і зменшення енергетичної ефективності. Використання оптимальної тонкої шаруватої структури плівки забезпечує низькі робочі напруги, збільшення концентрації носіїв заряду, тим самим покращуючи баланс носіїв і ефективність світловипромінювання (рис.1.6.) [55].



Рис.1.6. Розподіл електричного поля в об'ємі плівки органічного напівпровідника [55].

Іншим напрямком покращення ефективності роботи ОСВС є зниження інжекційних бар'єрів. Структура пристрою з високими інжекційними бар'єрами між різними органічними шарами й анодними та катодними метал/органічними переходами приводить до небажаного накопичення носіїв на інтерфейсах, що, в свою чергою, знижує ефективність пристрою.

Зазвичай для створення ефективних ОСВС (за винятком TADF і ексиплексних типів) значну увагу приділяють сумісності енергетичних параметрів допоміжних і світловипромінювальних шарів (положення HOMO та LUMO), значенням роботи виходу

електронів і дірок відповідно катода й анода, для забезпечення мінімальних значень бар'єрів на інтерфейсах [56]. Зниження інжекційного бар'єра для дірок та електронів ефективно зменшує напруги живлення пристрою за рахунок кращої інжекції носіїв у матеріал, що дає змогу підвищити ефективність пристрою, як показано на рис.1.7 [18-19].

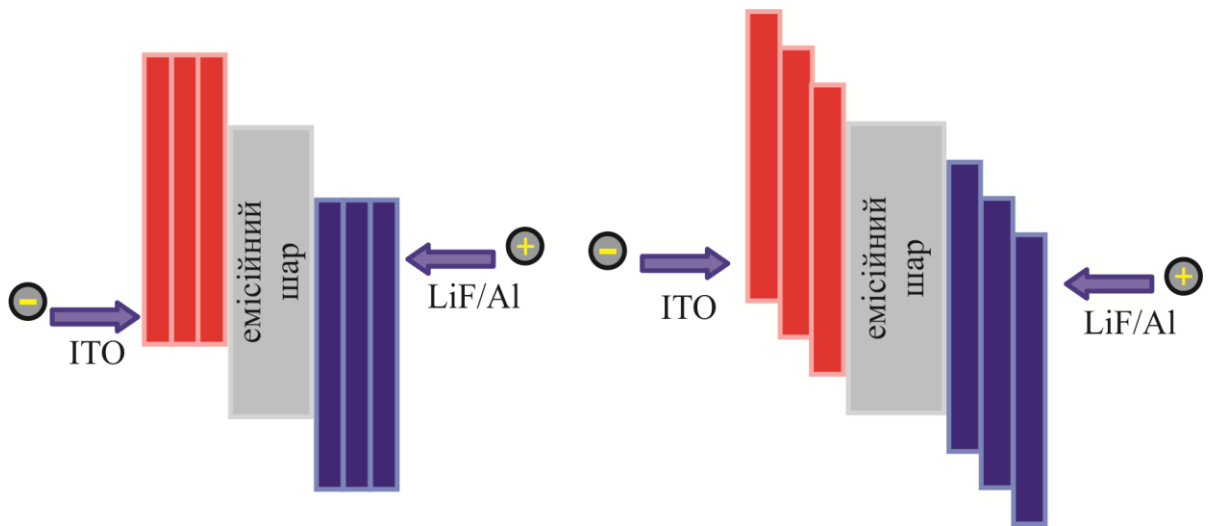


Рис.1.7. Використання поступового зниження інтерфейсних бар'єрів для покращення інжекції носіїв [18-19].

Наступним важливим етапом для реалізації високоефективного пристрою ОСВС є ефективно перенесення носіїв заряду. Низька рухливість носіїв приводить до низької густини струму [57], а також впливає на рекомбінацію носіїв заряду у випромінювальному шарі [42]. Дірково-транспортні матеріали повинні володіти дірковою провідністю, низьким потенціалом іонізації, мати високе значення енергетичного рівня LUMO, для блокування інжекції електронів в анодну область та низьке положення рівня HOMO для ефективної інжекції дірок. На рис.1.8 показано структурні схеми типових дірково-транспортних матеріалів, параметри яких наведені в табл.1.2.

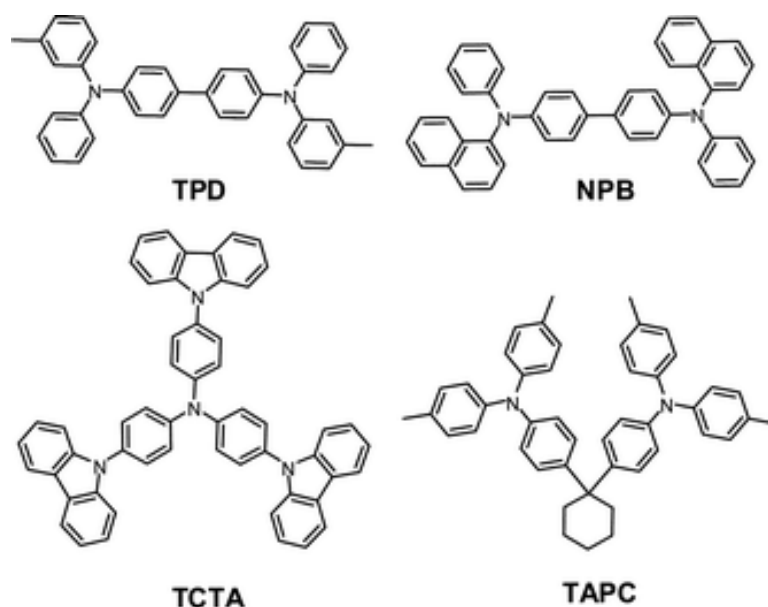


Рис.1.8. Типові дірково-транспортні матеріали для створення ОСВС [42].

Таблиця.1.2 Положення енергетичних рівнів дірково-транспортних матеріалів [42]

Назва матеріалу	HOMO, eV	LUMO, eV	$E_T$ , eV	Рухливість дірок, $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
TAPC	5.5	2.0	2.87	$1 \cdot 10^{-2}$
TCTA	5.7	2.3	2.79	$3 \cdot 10^{-3}$
TPD	5.4	2.4	2.34	$1.1 \cdot 10^{-3}$
4P-NPD	5.7	2.3	2.3	$6.6 \cdot 10^{-4}$
A-NPD	5.43	2.33	2.29	$3.7 \cdot 10^{-4}$
NPD	5.5	2.4	2.3	$8.8 \cdot 10^{-4}$
m-MTDATA	5.1	2.0	2.67	$4.9 \cdot 10^{-4}$

Для реалізації ефективних електронно-транспортних властивостей матеріал повинен мати високу сполучену  $\pi$ -систему. Проте це ускладнюється тим, що розширення таких систем кінець кінцем зменшує триплетну енергію матеріалу, що в подальшому

може привести до погіршення утримання екситонів у емісійному шарі [59].

Для ефективного електронно-транспортного матеріалу характерні такі властивості: висока рухливість електронів; низьке положення LUMO рівня енергії, що сприяє ефективній інжекції електронів до емісійного шару; високий рівень HOMO енергії для ефективної локалізації дірок; висока триплетна енергія для ефективного обмеження екситонів; висока термічна стабільність, що забезпечує тривалу стабільність роботи при електричному збудженні.

На рис.1.9 наведено структурні схеми типових електронно-транспортних матеріалів, параметри яких наведені в табл.1.3.

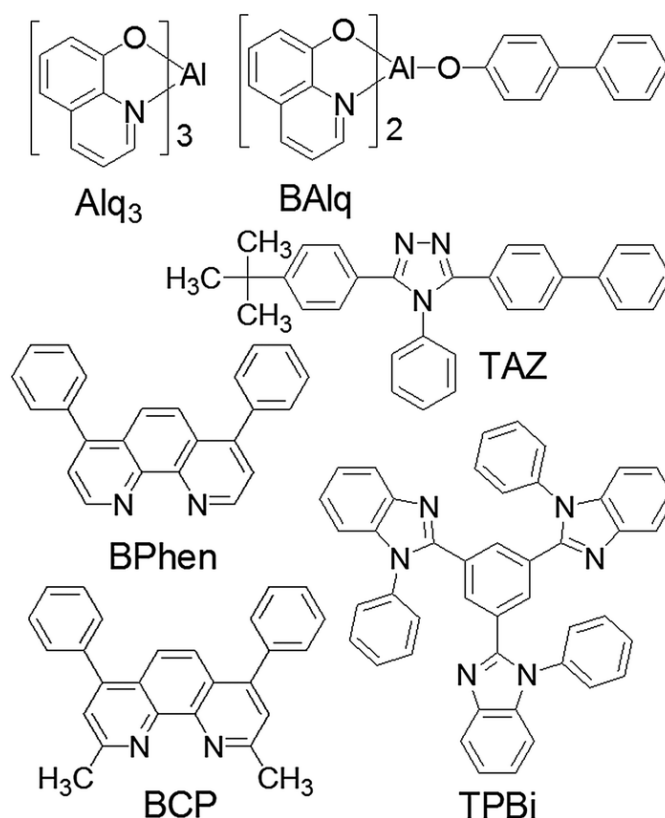


Рис.1.9. Типові електронно-транспортні матеріали для створення ОСВС [47].

Для забезпечення балансу електронів і дірок необхідно контролювано зменшувати інжекцію дірок або підвищувати інжекцію електронів [9,65,66]. Поєднання більш високій інжекції

електронів з одночасним блокуванням дірок, який реалізується за допомогою використання електронно-інжекційних матеріалів, дірково-блокуючих матеріалів, а також використання амбіполярних гостьових матеріалів забезпечує баланс носіїв у емісійному шарі [9,67,68]

Таблиця 1.3. Положення енергетичних рівнів електронно-транспортних матеріалів [48]

Назва матеріалу	HOMO, eV	LUMO, eV	$E_T$ , eV	Рухливість електронів, $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
Alq <sub>3</sub>	5.7	2.6	2.05	$1.4 \cdot 10^{-6}$
BAIq	5.57	2.58	2.18	$3.1 \cdot 10^{-5}$
TPBi	6.2	2.7	2.73	$3.3 \cdot 10^{-5}$
TAZ	6.3	2.7	3.3	$10^{-4}$
BCP	6.1	2.6	2.6	$4.6 \cdot 10^{-5}$
Bphen	6.3	2.9	2.5	$5.2 \cdot 10^{-4}$
DPyPA	5.9	2.8	1.8	$1 \cdot 10^{-3}$
TrPyPB	6.66	3.04	2.57	$7.9 \cdot 10^{-3}$
TMQB	6.25	2.55	-	$4.2 \cdot 10^{-4}$
TQB	6.13	2.65	-	$6.9 \cdot 10^{-4}$

При високих напругах живлення відбувається спад ефективності в багатьох ОСВС, що приводить до погіршення світлових характеристик. Як показано на рис.1.10, зменшення густини струму носіїв обох типів провідності при високих напругах зміщення приводить до значного зменшення концентрації інжекттованих носіїв, які утворюють екситони [67]. Обмеження носіїв заряду у функціональних шарах, особливо при високих напругах, вирішує проблему підвищення ефективності за рахунок використання

дірково-транспортного шару з низьким рівнем LUMO енергії для блокування електронів і електронно-транспортного шару з високим рівнем енергії НОМО для блокування дірок [69].

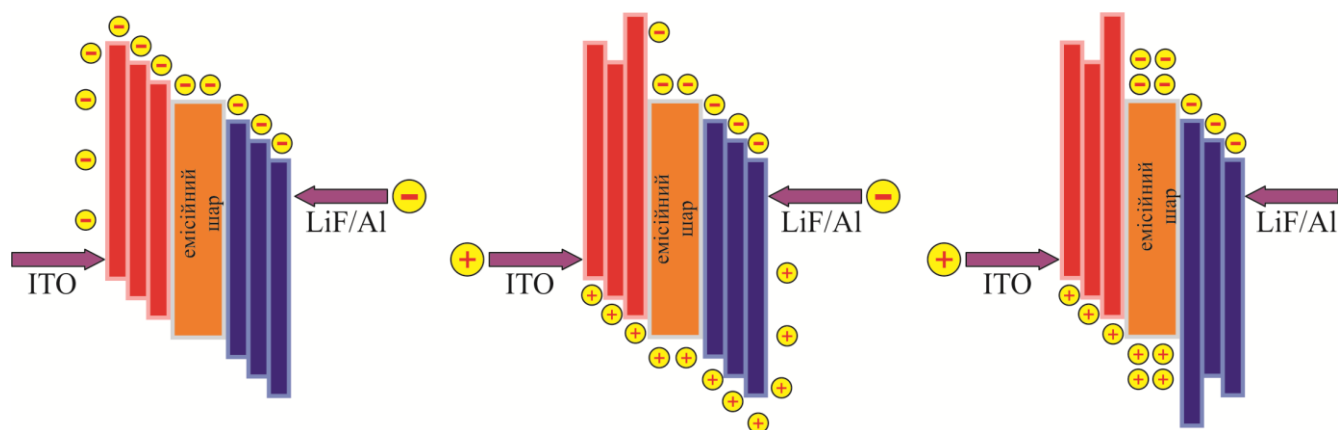


Рис.1.10. Використання блокуючих шарів для утримання екситонів [69].

У фосфоресцентних ОСВС ефективне пакування екситонів в емісійному шарі також може бути реалізоване з використанням матеріалу-господаря з високим триплетним рівнем [70]. Відомо, що покращення пакування екситонів можна досягти, використовуючи тонкий проміжний шар між подвійними емісійними шарами або використовуючи композиційні емісійні шари [71,72]. Останні характеризуються ширшою зоною випромінювальної екситонної рекомбінації за рахунок розширення інтерфейсу між емісійними шарами [73,74]. Обидва підходи забезпечують ефективну локалізацію екситонів у необхідному шарі.

### 1.3. Вплив вибору технології формування органічних плівок на структурування молекул у високоефективних ОСВС

Як показують атомно-силова мікроскопія та рентгеноструктурний аналіз органічних нанорозмірних плівок [75], наявність структурування молекул у плівці функціональних шарів ОСВС (горизонтальна орієнтація диполів) може ефективно

підвищити їхню світлову ефективність та покращити оптичні й електричні характеристики структур. На сьогодні практично відсутня інформація про вплив орієнтації молекул органічних напівпровідників на роботу ОСВС, сформованих методом термовакuumного осадження. Проте відомо, що дезорієнтація органічних молекул в аморфних тонких плівках погіршує оптичні й електричні характеристики органічних матеріалів через небажане заломлення та розсіювання світла, а також рознесення носіїв струму на неоднорідностях плівки. Отже, дезорієнтація дипольних молекул обмежує світловипромінювальну ефективність ОСВС.

Автори роботи [76], досліджуючи кутову залежність фотолюмінесценції, спостерігали 92% горизонтальних диполів у вакуумно осадженій плівці. У разі використання такої структурованої плівки в якості емісійного шару відбувається підвищення ефективності до 31,3% за рахунок світловиведення.

Деякі фосфоресцентні матеріали також демонструють значення зовнішньої квантової ефективності до 30%, яке досягається за рахунок виключно горизонтальної орієнтації диполів у площині підкладки. Також встановлено, що, використовуючи органічну плівку з 95% структуруванням молекул, можна реалізувати максимальну зовнішню квантову ефективність – понад 40% [77].

Дослідження на молекулярному рівні відмінностей вакуумно осаджених плівок та плівок, отриманих із розчину органічних низькомолекулярних напівпровідників, автори [77] проводили на прикладі трис (4-карбазол-9-ілфеніл) аміну (ТСТА) – типового дірково-транспортного матеріалу.

Порівняльний аналіз вакуумно осаджених та нанесених із розчину плівок з використанням атомно-силової мікроскопії (рис.1.11) показав, що плівки з розчину мають більш згладжену поверхню порівняно з вакуумно осадженими [78].



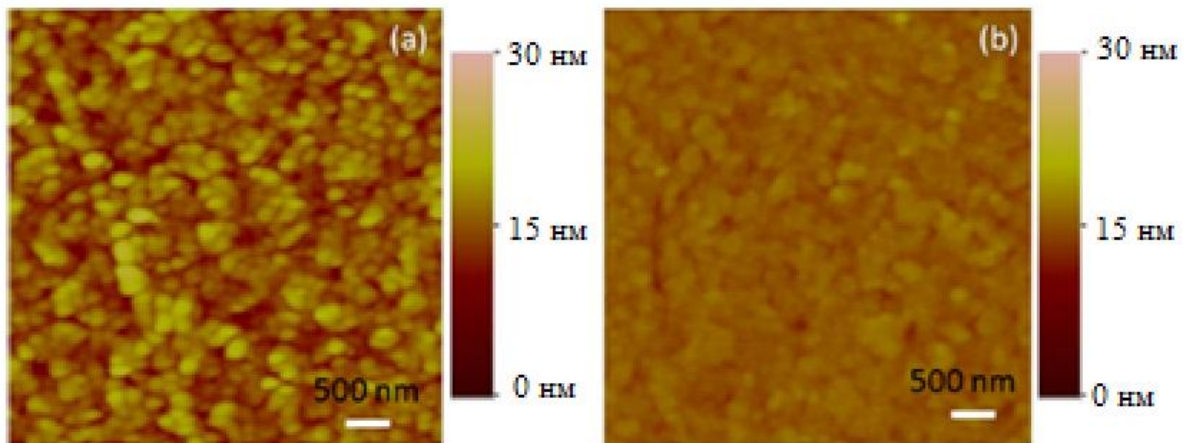


Рис.1.11. Світлини АСМ вакуумно осадженої (а) та осадженої з розчину (б) плівки ТСТА [78].

Для порівняння цього впливу на роботу пристрою було виготовлено ОСВС з такими структурами ІТО/ТСТА(50 нм)/Alq<sub>3</sub> (10 нм) /PBD (40 нм) / LiF (0,8 нм)/Al (150 нм). Усі органічні речовини були нанесені методом термовакuumного осадження, за винятком ТСТА, який був сформований обома способами.

Очікувалося, що плівка з гладкішою поверхнею повинна привести до більшої ефективності пристрою [79]. Однак було виявлено, що пристрій, виготовлений за допомогою термовакuumного нанесення, з високою шорсткуватістю поверхні плівки показав вищу ефективність, ніж аналог, виготовлений із розчину.

Для дослідження впливу технології формування ТСТА плівки на діркову провідність проводилися вимірювання сформованої структури ІТО/ТСТА(50нм)/MoO<sub>3</sub>(2нм)/Au(100нм). Вакуумно осаджена плівка ТСТА характеризувалася більшою рухливістю, ніж плівка з розчину. Відносно високе значення рухливості сприяє збільшенню довжини вільного пробігу носіїв заряду, а отже, покращується їх «постачання» в зону генерації екситонів, що, в кінцевому результаті, приводить до збільшення ефективності

пристрою, сформованого з використанням виключно термовакuumної технології осадження [80,81].

Для дослідження причин відмінності в рухливості носіїв заряду у пристроях, виготовлених з використанням різних технологічних підходів, методом рентгеноструктурного аналізу досліджувалося молекулярне структурування. Аналіз показав, що дифракційні піки для вакуумно нанесеної плівки є гостріші і чіткіше виражені, ніж для нанесеної з розчину (рис. 1.12). Можна припустити, що рухливість у першому випадку (рис.1.12.а) зумовлена більшим порядком структурування та ступенем кристалічності.

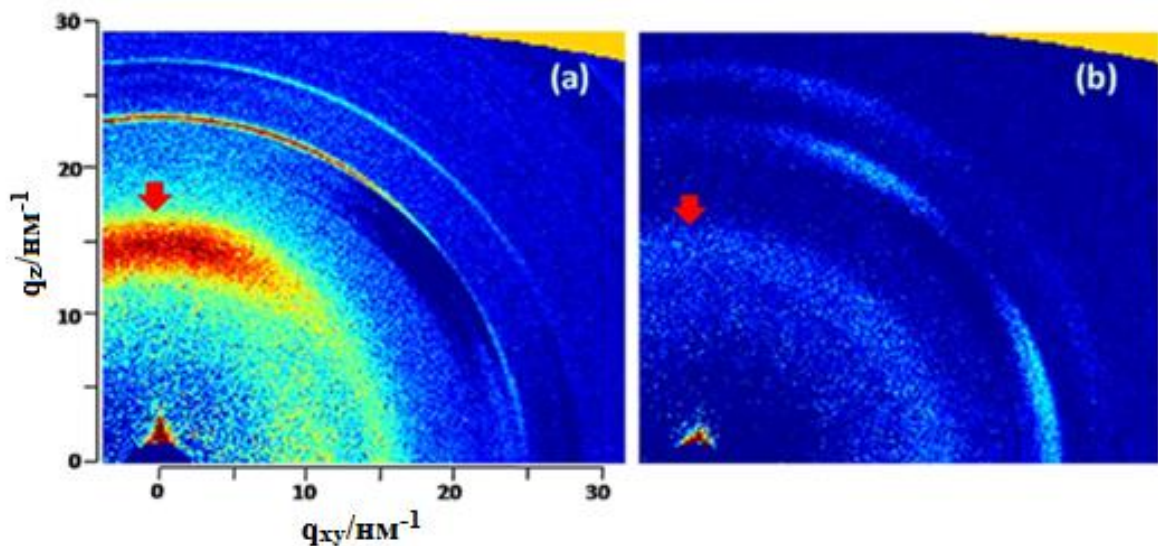
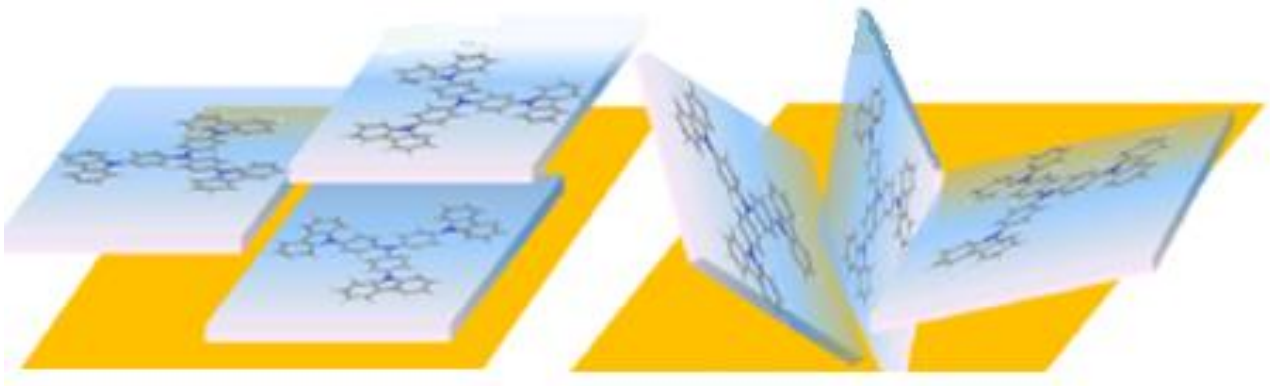


Рис.1.12. Світлина рентгеноструктурного аналізу вакуумно осадженої (а) та осадженої з розчину (б) плівок ТСТА [78].

Значення міжплощинної відстані  $d$  (рис.1.12.а) для вакуумно осадженої плівки становить  $4,0 \text{ \AA}$  і є близьким до відстані шар на шар  $\pi$ - $\pi$  взаємодії (упакування) ( $3,8 \text{ \AA}$ ) [82], а для плівки з розчину (рис.1.12,б), дифракція відображається у вигляді однорідного кільця, що вказує на відсутність переважної орієнтації й аморфну фазу (рис.1.13,б.).



а)

б)

Рис.1.13. Світлина схематичного зображення пакування молекул у вакуумно осадженій (а) та осадженій з розчину(б) плівках [78].

Загалом,  $\pi$ - $\pi$  пакування приводить до більшої рухливості зарядів [82-84] у зв'язку з утворенням делокалізованих станів з перекриттям  $\pi$ -орбіталей у сильно орієнтованих молекул. Ця істотна відмінність у плівці, утвореній різними способами, призводить до вищої ефективності пристрою, сформованого винятково термовакuumним осадженням.

#### 1.4. Розрахунок колірних характеристик ОСВС

Як відомо, око людини неоднаково реагує на оптичне випромінювання різного кольору. Два світлодіода із різними спектральними характеристиками будуть мати однаковий колір свічення при наявності однакової домінуючої довжини хвилі. З цієї причини для коректної візуальної колірної індикації випромінювання потрібно враховувати спектральну чутливість людського ока до трьох основних кольорів ( $V_x, V_y, V_z$ , рис.1.14.) [85], що є кількісною мірою кольорового сприйняття ока.

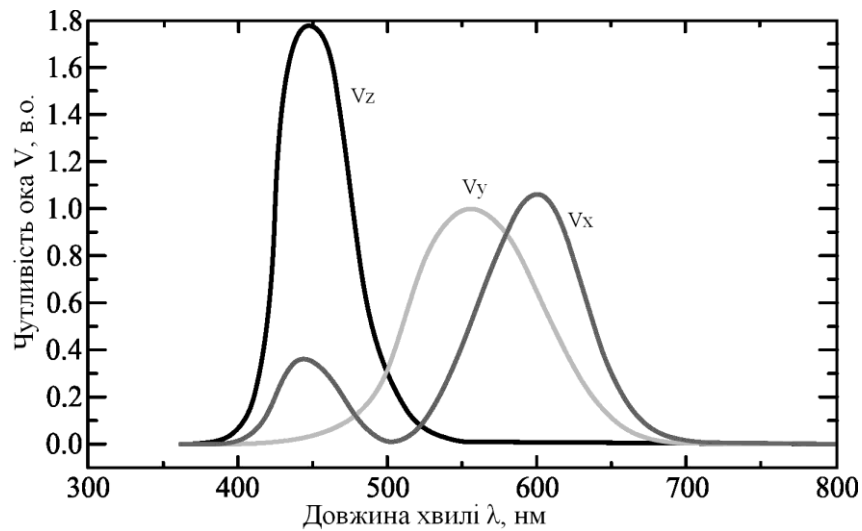


Рис.1.14.Спектри кольорової чутливості людського ока [86]

Колірні координати визначаються зі співвідношення (1.1) [86]:

$$\begin{aligned}
 x &= \frac{X}{X+Y+Z} \\
 y &= \frac{Y}{X+Y+Z}
 \end{aligned}
 \tag{1.1}$$

де  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  :

$$\begin{aligned}
 X &= \int \frac{d\Phi}{d\lambda} V_x d\lambda \\
 Y &= \int \frac{d\Phi}{d\lambda} V_y d\lambda \\
 Z &= \int \frac{d\Phi}{d\lambda} V_z d\lambda
 \end{aligned}
 \tag{1.2}$$

де  $\Phi(\lambda)$ - нормована спектральна характеристика випромінювання ОСВС.

Колір джерела світла задається за допомогою координат на двовимірному графіку (рис.1.15, 1.16) [87]. Крім координат колірності, для стандартизації ОСВС необхідна інформація про колірну температуру.

Колірна температура вказує лише на спектральний розподіл енергії випромінювання та виражається в Кельвінах [70]. Лінії постійної колірної температури в площині (x,y-координати кольору ) кольорової діаграми показано на рис.1.16.

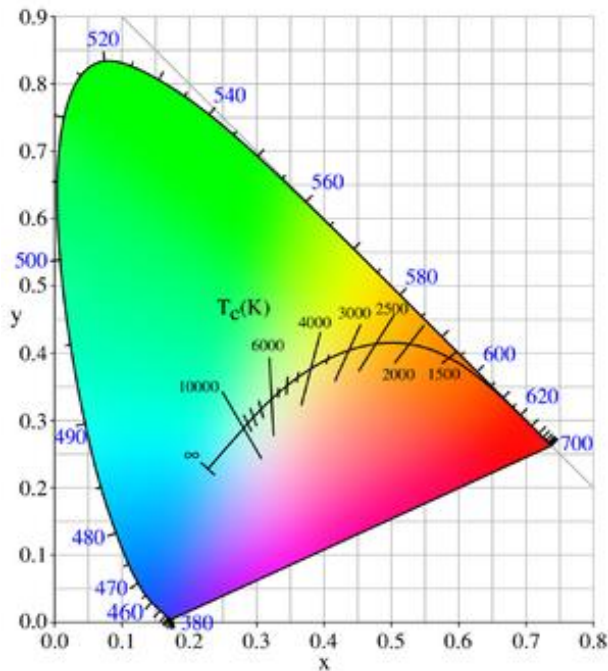


Рис.1.15. Діаграма колірності СІЕ 1931 [87].

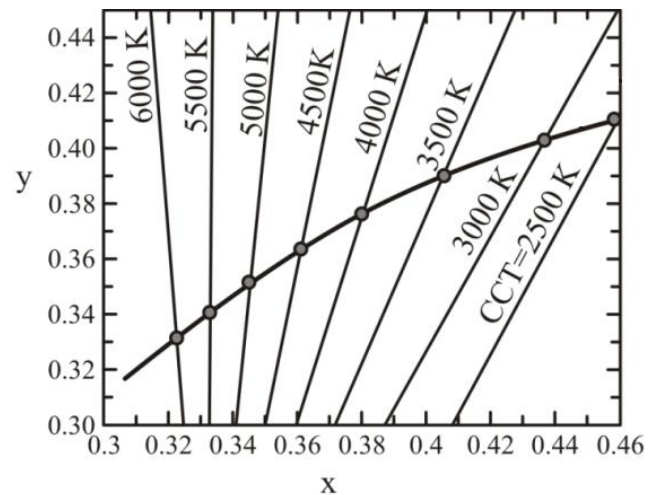


Рис.1.16. Лінії постійної колірної температури в площині кольорової діаграми [87].

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1.

Детальний огляд новітніх літературних джерел в області створення високоефективних ОСВС, в основу функціонування яких покладено механізми внутрішньомолекулярної та міжмолекулярної донор-акцепторної взаємодії продемонстрував їхню значущу конкурентоздатність порівняно з флуоресцентними та фосфоресцентними ОСВС. Реалізована обмежена кількість ОСВС як на основі низькомолекулярних органічних амбіполярних напівпровідників, так і світловипромінювальних пристроїв ексіплексного типу, тому подальший прогрес у цій області вимагає пошуку та комплексного дослідження нових амбіполярних матеріалів і підбору донорно-акцепторних гетероструктур ексіплексного типу випромінювання.

Крім того, враховуючи, що в літературних джерелах вкрай мало інформації стосовно впливу технологічних факторів на залежності ефективності світловипромінювання від варіювання технологічних підходів до формування композиційних структур у системі гість-господар та ексіплексних інтерфейсів, необхідно вирішити такі задачі:

- провести обґрунтований вибір складових органічних світловипромінювальних і допоміжних шарів з підвищеною стабільністю до зовнішніх чинників;
- розробити, оптимізувати структури ексіплексного типу для широкоспектральних ОСВС, зокрема білого кольору свічення;
- реалізувати високоефективні ОСВС зеленого кольору свічення на основі нових амбіполярних напівпровідників;
- дослідити вплив технологічних підходів до формування органічних структур на генераційно-рекомбінаційні процеси сформованих структур ексіплексного типу.

## РОЗДІЛ 2. РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ЯСКРАВІСНИХ І КОЛІРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОСВС

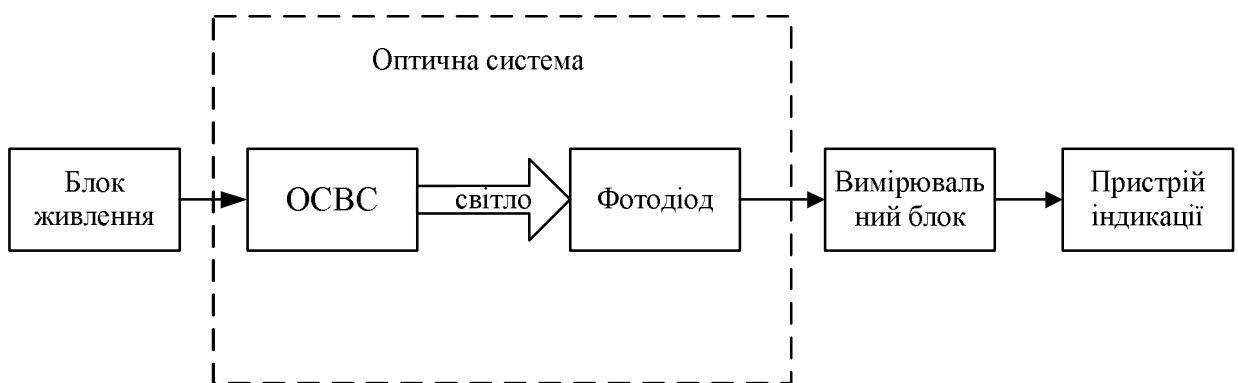
На відміну від неорганічних світловипромінювальних структур, які є точковими джерелами світла, ОСВС – це площинні джерела світла, в яких емісія світла здійснюється з усієї поверхні, що вимагає дещо іншого метрологічного підходу до вимірювання енергетичних і спектральних характеристик ОСВС [71]. У зв'язку з цим, сертифікація дисплейної продукції та джерел світла на основі ОСВС вимагає використання спеціалізованого обладнання, яке зазвичай високовартісне для науковців. Це зумовлює необхідність розробок недорогих експрес-методів вимірювань, альтернативних до вищезгаданих[93].

У цьому розділі продемонстровано результати розроблення методики визначення вольт-яскравісних(ВЯХ) та колірних характеристик ОСВС, а також розроблено програмне забезпечення для розроблених методик вимірювання характеристик ОСВС. Також наведено дані експериментальних досліджень рухливості обох типів носіїв заряду в досліджуваних амбіполярних органічних напівпровідникових нанорозмірних плівках, отриманих методом термовакuumного осадження.

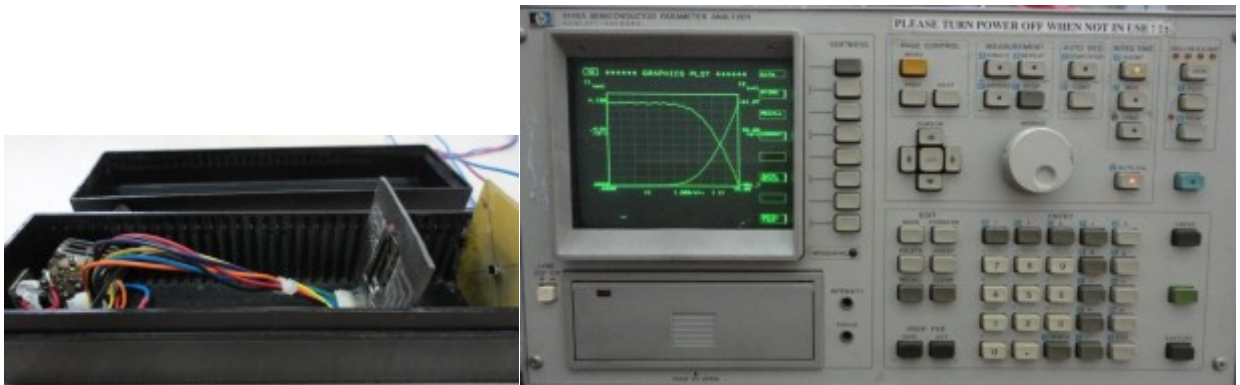
### **2.1. Розроблення методики вимірювання яскравісних характеристик ОСВС**

Схема експериментального вимірювального пристрою для визначення яскравості ОСВС показана на рис.2.1 (а, б). Вимірювальний пристрій складається з блока живлення, оптичної системи, вимірювального блока та пристрою індикації, які розміщені в темному середовищі, що мінімізує вплив довкілля.

Вимірювальний блок характеризується високою чутливістю (мінімальний струм фотодіода становить одиниці нА) при малій інтенсивності випромінювання та високим опором із вхідним струмом зміщення близько 4 пА. Вимірювальний блок побудований на основі мікросхеми типу Rail to Rail AD8544, яка характеризується низьким струмом живлення – 45мкА, широкою смугою пропускання (близько 1 МГц), низькою температурною залежністю вихідного струму[89].



а)



б)

Рис.2.1. Світлина схеми (а) та експериментального вимірювального пристрою(б) для визначення яскравості свічення ОСВС[98].



Оптична система містить ОСВС фотодіод ВРW34b з широким спектром фоточутливості, від 350 нм до 1100 нм і часом увімкнення  $\approx 25$ нс. Схема увімкнення фотодіода показана на рис.2.2.

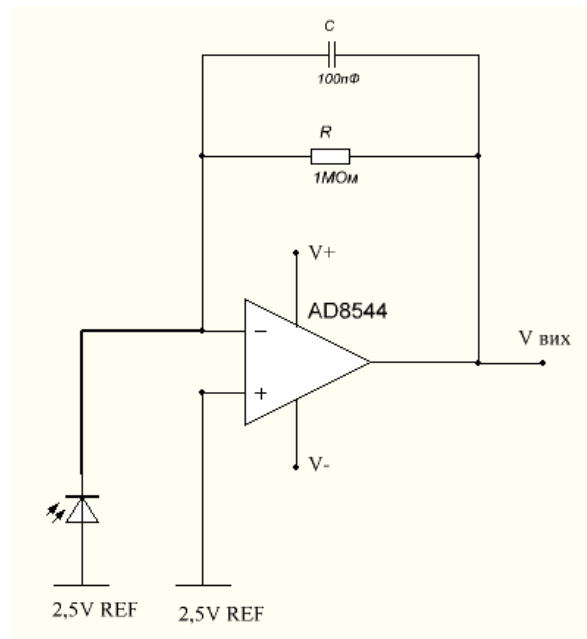


Рис.2.2. Схема увімкнення фотодіода[92].

Досліджуваний ОСВС кріпиться на тримачі, комутаційні з'єднання формуються за допомогою мідних провідників і срібної пасти. Електричне живлення ОСВС здійснюється постійною складовою напруги від 0 до 15В. Робочу напругу живлення вибирають вищою від порогової напруги увімкнення ОСВС (див. розділ 1.). Зазвичай робочу напругу вибирають у межах 1-14В. Режим керування визначають відповідно до характеристик досліджуваної структури. Після прикладання напруги на ОСВС світловий потік генерує нерівноважні носії у фотодіоді, що спричиняє зростання фотоструму. Після попереднього підсилення (прямолінійного) значення фотоструму відображається на пристрої індикації (4145А– напівпровідниковий параметричний аналізатор). За допомогою світло-напругової характеристики фотодіода отримані значення напруг переводяться в потужність світлового

поток для подальших розрахунків яскравості. Світло-напругова характеристика фотодіода з підсилювачем наведена на рис.2.3.

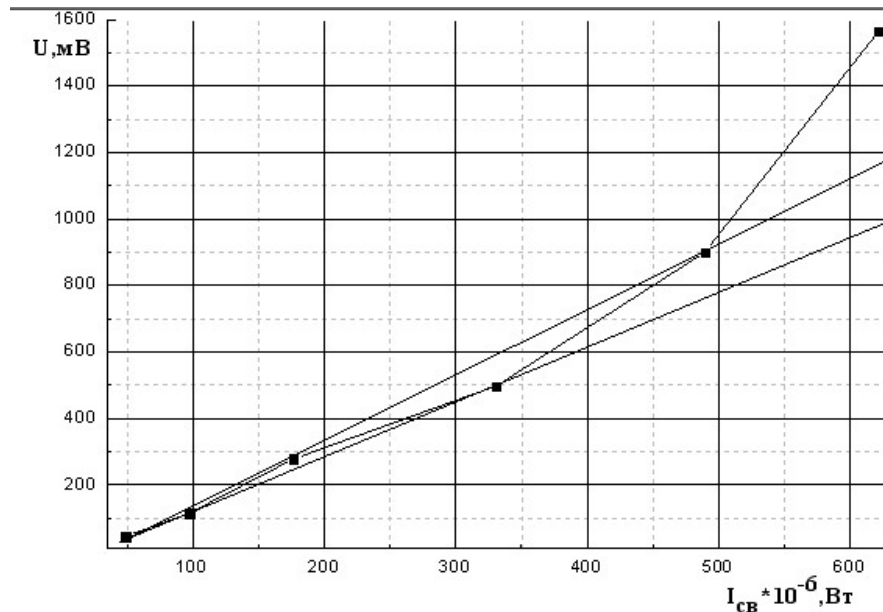


Рис.2.3. Світло-напругова характеристика фотодіода з підсилювачем[93].

Фотодіод тестується за допомогою радіометра РТН-20 КГМ-150 і калібрується експериментально(рис.2.3). Калібрування проводиться на довжині хвилі максимальної чутливості  $S_{\max}$  фотодіода, що визначається в одиницях потужності випромінювання (Вт) на напругу фотодіода  $V_{\text{діода}}$ .

Яскравість при прямому зміщенні фотодіода розраховується [90]:

$$L_{v,0} = KrV_{\text{діода}} \frac{S_{\max}}{FF} \frac{D^2}{\tau A_{\text{ОСВС}} A_{\text{діода}}}, \quad (2.1)$$

де  $A_{\text{ОСВС}}$ – площа ОСВС;  $A_{\text{діода}}$ – площа фотодіода BPW34b;  $\tau$  – вікно прозорості (приймається за 1);  $D$ – відстань між фотодіодом і ОСВС;  $Kr$ – складова для перетворення радіометричної величини у фотометричну, розраховується за формулою[91]:

$$K_r = \frac{\Phi_v}{\Phi_e} = K_m \frac{\int_{380}^{770} \Phi_e(\lambda) V(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} \Phi_e(\lambda) d\lambda}, \quad (2.2)$$

де  $\Phi_e(\lambda)$  – спектральна функція ОСВС, яка попередньо вимірюється експериментально спектрометром USB2000, є змінною величиною та залежить від спектра випромінювання ОСВС;  $V(\lambda)$  – фотонна функція (крива спектральної чутливості ока, рис.2.4)[91];  $K_m$  – константа, максимальна спектральна світлова ефективність 683 лм/Вт.

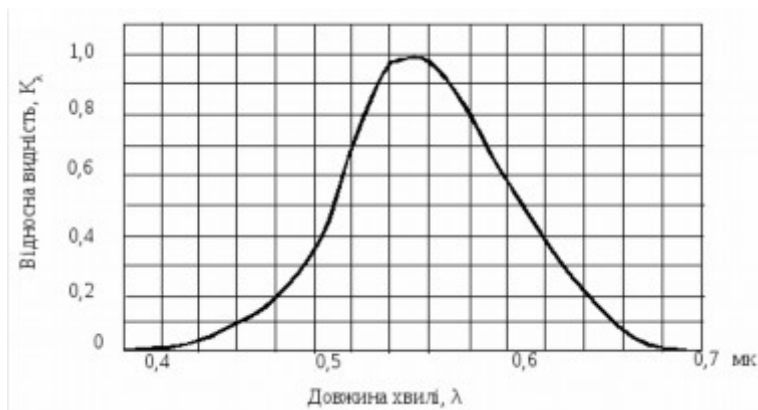


Рис.2.4. Крива спектральної чутливості ока[91].

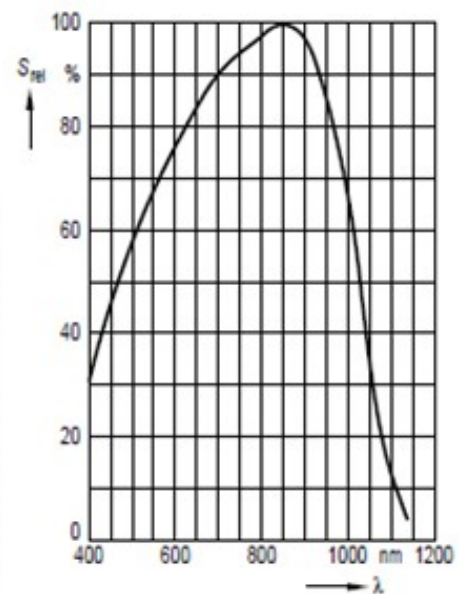


Рис.2.5. Спектр фоточутливості фотодіода BPW34b[92].

FF є коефіцієнтом заповнення (fill-factor), який порівнює спектр випромінювання ОСВС зі спектральною залежністю чутливості фотодіода:

$$FF = \int \Phi_e(\lambda) S_{r_{\text{діода}}}(\lambda) d\lambda / \int \Phi_e(\lambda) d\lambda \quad (2.3)$$

де  $S_{r_{\text{діода}}}(\lambda)$  – спектр фоточутливості фотодіода BPW34b (рис.2.5).

Значення  $K_r$  і  $FF$  залежить від спектра випромінювання вимірюваного ОСВС. Формула (2.1) використовується тільки тоді, коли  $D \gg A_{\text{діода}}$  і  $D \gg A_{\text{ОСВС}}$ .

## **2.2. Розроблення програмної реалізації методик розрахунку яскравісних і колірних характеристик ОСВС**

Програмна реалізація розрахунків яскравісних і колірних характеристик ОСВС розроблена для операційної системи Windows[93]. Програма забезпечує коректність і точність розрахунків, а також має зручний інтерфейс для ефективного проведення обчислень для цієї платформи. Для ефективного роботи програми було встановлено табличний редактор MS Office Excel 2003-2010, який дає змогу швидко завантажувати вхідні дані, використовуючи буфер обміну у файл (.xls) Excel. Вхідними даними є спектр електролюмінесценції ОСВС. За відсутності встановленої програми Excel є можливість відкрити файл (.xls) програмою розрахунків безпосередньо за вказаним шляхом на комп'ютері. Для цього змодельовано поля для введення шляху до файлу на диску та поле для введення потрібного «аркуша». Константні дані (спектр чутливості ока, спектр чутливості фотодіода, константа для переведення величин із радіометричних у фотометричні одиниці) реалізуються автоматично після запуску програми, що зменшує навантаження на користувача продукту. Також є можливість введення в кодї програми, що робить програму більш гнучкою під час розрахунків. Вибравши потрібну операцію, розрахунок яскравісних чи колірних характеристик, програма розраховує їх та виводить результати на екран у вигляді результуючих значень. Програма має можливість згортати чи розгортати таблиці з константами та результатами проміжних обчислень, що підвищує зручність інтерфейсу.

Структурна схема програмного забезпечення розрахунку вимірювань яскравісних і колірних характеристик ОСВС зображена на рис.2.6.



Рис.2.6. Структурна схема програми[93].

Для створення програмної реалізації використано мову С# – об'єктно-орієнтовану мову програмування з безпечною системою типізації для платформи .NET [94]. Як технологію для розробки інтерфейсу, було вибрано Windows Forms (інтерфейс програмування додатків (API)), що відповідає за графічний інтерфейс користувача і є частиною Microsoft.NET Framework [95]. У якості технології для завантаження вхідних даних було вибрано клас OleDb Connection [96], що забезпечує унікальне підключення до джерела даних. Засобом розробки використано середовище MS Visual Studio 2013.

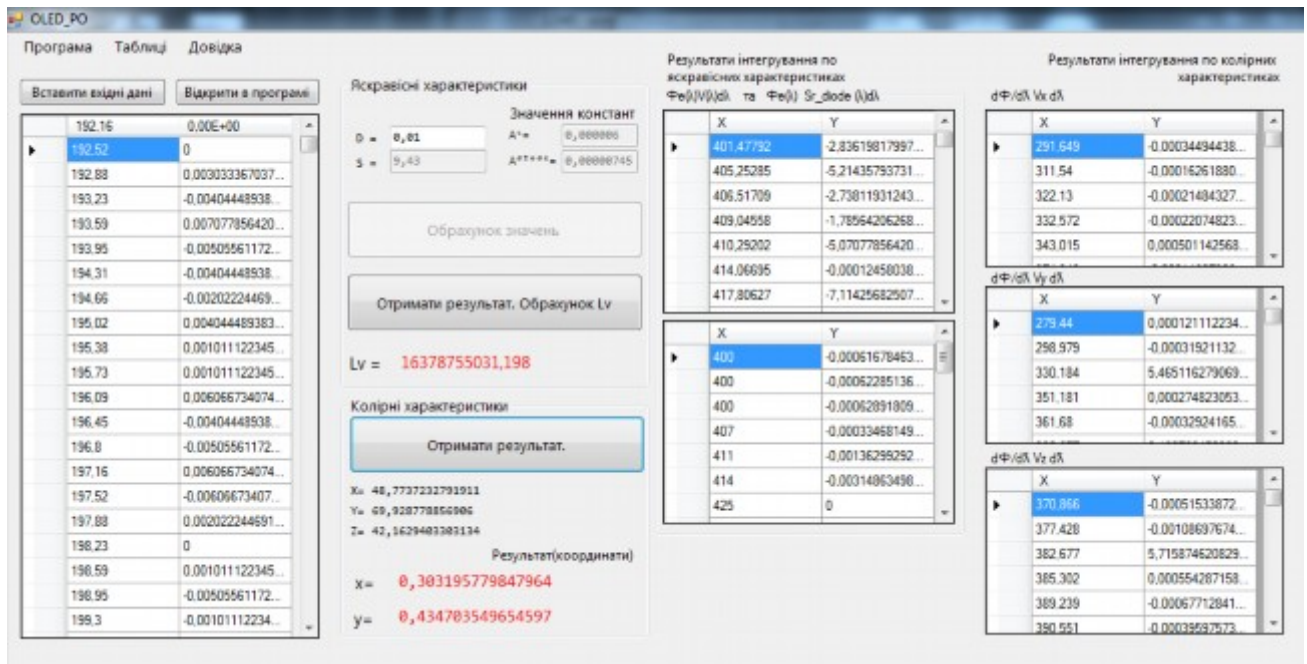


Рис 2.7. Світлина екрану з виконанням програми[93].

Приклад вікна програми із завантаженими вхідними даними та результатами обчислень наведено на рис.2.7. Програмне рішення передбачає можливість експортування, зберігання та відображення сукупності результатів на графіках. Завантажуючи вхідні дані (графік спектра електролюмінісценції ОСВС), проводиться обрахунок яскравості згідно з формулами(2.1), (2.2) та (2.3) з використанням попередньо прописаних у кодї програми спектрів fotocутливості фотодіода, спектральної чутливості ока людини, константи для переведення величин із радіометричних у фотометричні одиниці. Для отримання графіка залежності яскравості ОСВС від напруги необхідно здійснити операцію перемноження обчисленого значення на фотострум, знятий експериментально за вищеописаною методикою (п. 2.1). Колірні координати обчислюються та виводяться на екран у вигляді числових значень і графічного позначення на колірній діаграмі. Такий програмний продукт уможливує швидкий і якісний

розрахунок основних оптичних характеристик ОСВС з точністю до 8 знака після коми.

### 2.3. Розроблення електричної принципової схеми регулювання яскравості ОСВС

Для збільшення терміну служби ОСВС необхідно здійснювати регулювання яскравості свічення в залежності від зовнішнього освітлення. Для цього нами була розроблена схема електрична принципова для автоматичного регулювання яскравості свічення ОСВС.

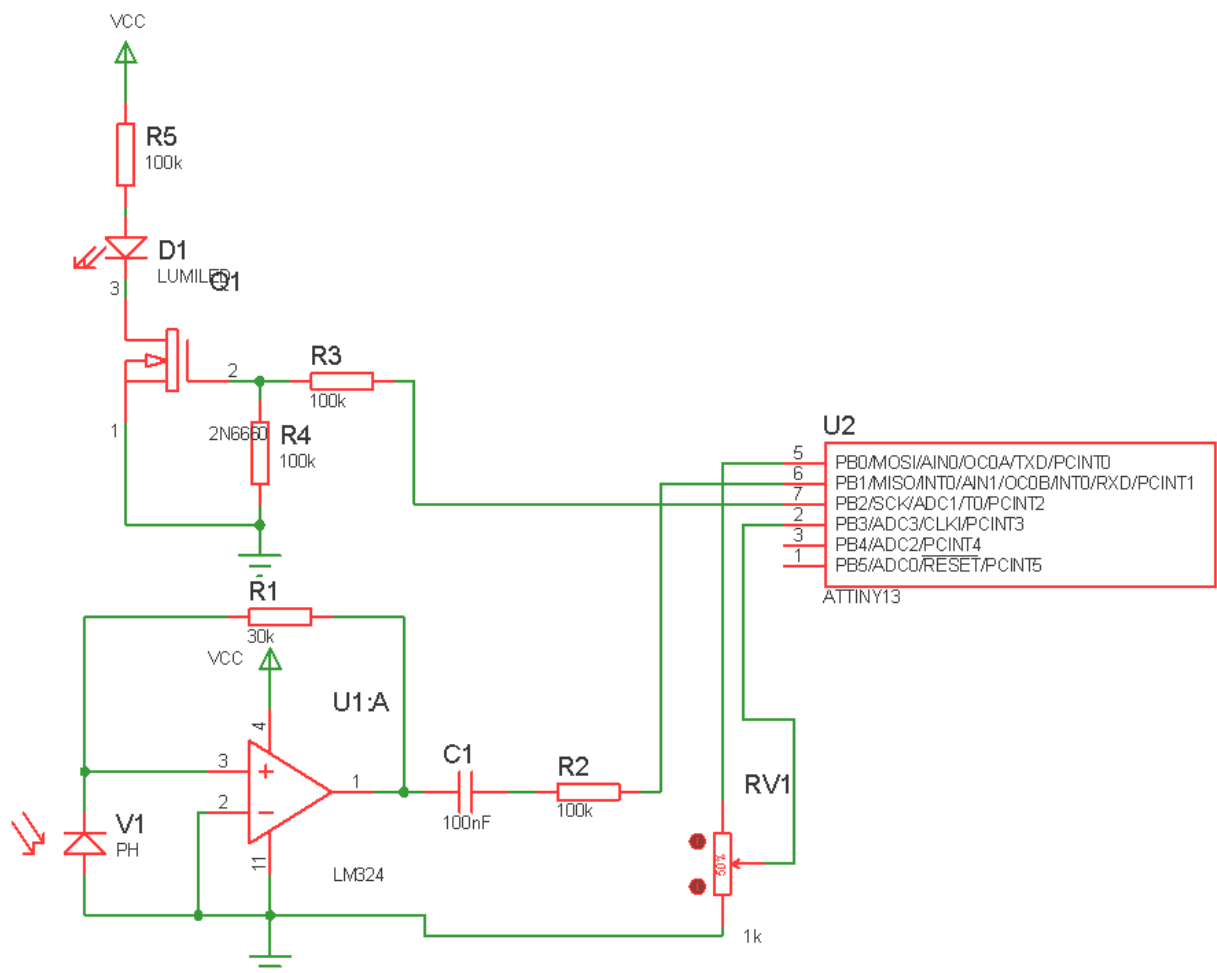


Рис.2.8. Зображення схеми електричної принципової для автоматичного регулювання яскравості свічення світлодіода у програмному середовищі Proteus[97].

Схема(рис.2.8) реалізована на основі мікроконтролера ATtiny 13, який складається з одного 8-розрядного таймер/лічильника, двоканального широкоімпульсного модулятора(ШІМ)[87,89,100]. Зі зменшенням величини освітленості, яка реєструється фотодіодом із подальшим підсиленням(LM324), сформований сигнал надходить на вхід мікроконтролера, на якому відбувається аналого-цифрове перетворення. Отриманий у такий спосіб цифровий код використовується для регулювання шпаруватості імпульсів ШІМа. Таблиця співвідношень вхідних і вихідних параметрів програмується у вбудованій «пам'яті». Вихідний сигнал з мікроконтролера через відповідний цифровий порт і силовий ключ на основі польового транзистора здійснює керування ОСВС. За необхідності рівень інтенсивності світлового потоку регулюється змінним резистором(RV1). Параметри резистора й алгоритм роботи внутрішньої програми вибрано так, щоб не допустити перевантаження за струмом ОСВС.

#### **2.4. Вимірювання рухливості носіїв заряду в органічних нанорозмірних плівках часопролітним методом (time of flight - TOF)**

Одними з основних параметрів, які характеризують напівпровідникові матеріали є рухливість носіїв заряду та густина струму. Залежність густини струму та рухливості носіїв заряду від електричного поля та температури відображає інформативність про фізичне походження провідності та просторовий розподіл носіїв заряду. Ці параметри є важливими при підборі транспортних та інжекційних матеріалів для подальшої оптимізації та формування світловипромінювальної структури. Рухливості носіїв заряду є одним з ключових параметрів, які використовуються для кількісної оцінки струмопровідних



властивостей органічних напівпровідників. При використанні величини рухливості можна оцінити струм, який може протікати через органічний напівпровідник та відповідно на основі цього можна прогнозувати характеристики, механізм передачі енергії та ефективність структури[121].

У дисертаційній роботі визначалися рухливості нових синтезованих амбіполярних напівпровідників(1-(2-етилгексил)-3,10-біс(9-ізопентил-9Н-карбазол-3-іл)-1Н-фенантро(1,10,9,8) карбазол (PCz-13), 3,10-ди(9Н-карбазол-9-іл)-1-(2-етилгексил)-1Н-фенантро(1,10,9,8) карбазол (PCz-19) і 1-(2-етилгексил)-3,10-біс(9-ізопентил-9Н-карбазол-2-іл)-1Н-фенантро(1,10,9,8) карбазол (PCz-12)). Оскільки передбачалося, що нові сполуки амбіполярні, то проводилися вимірювання рухливості носіїв заряду методом TOF, який дає змогу визначати рухливість як електронів, так і дірок.

Для проведення TOF вимірювання(рис.2.9, 2.10) органічні плівки формувалися методом термовакуумного осадження, товщина шару варіюється від 1,0 до 4,2 мкм. Вимогами до досліджуваного матеріалу є фоточутливість та низька темнова електропровідність.

Методи TOF ґрунтується на проходженні фото-інжектів носіїв заряду через плівку досліджуваного матеріалу в сильному електричному полі ( $\sim 10^5$  В/см). На електроди дослідних зразків подається висока напруга постійного струму в зворотному зміщенні з метою встановлення зовнішнього однорідного сильного електричного поля. Під час вимірювання, до прозорого електрода (ITO) прикладався позитивний потенціал (для вимірювання рухливості електронів – негативний потенціал) відносно землі, а інший електрод заземлявся через опір R.

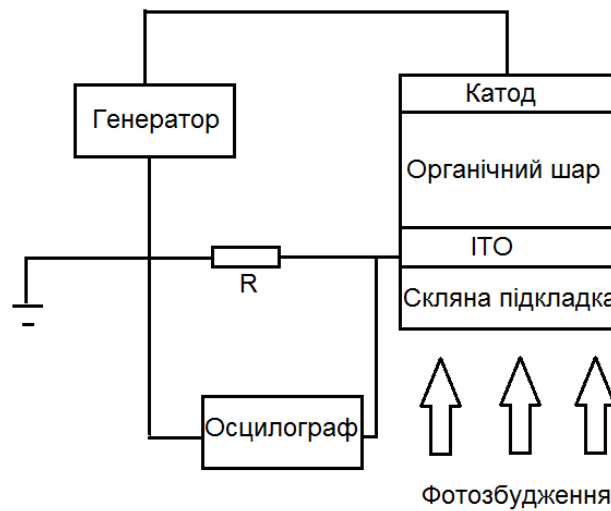


Рис.2.9. Схематичне зображення вимірювання рухливості методом TOF [98].

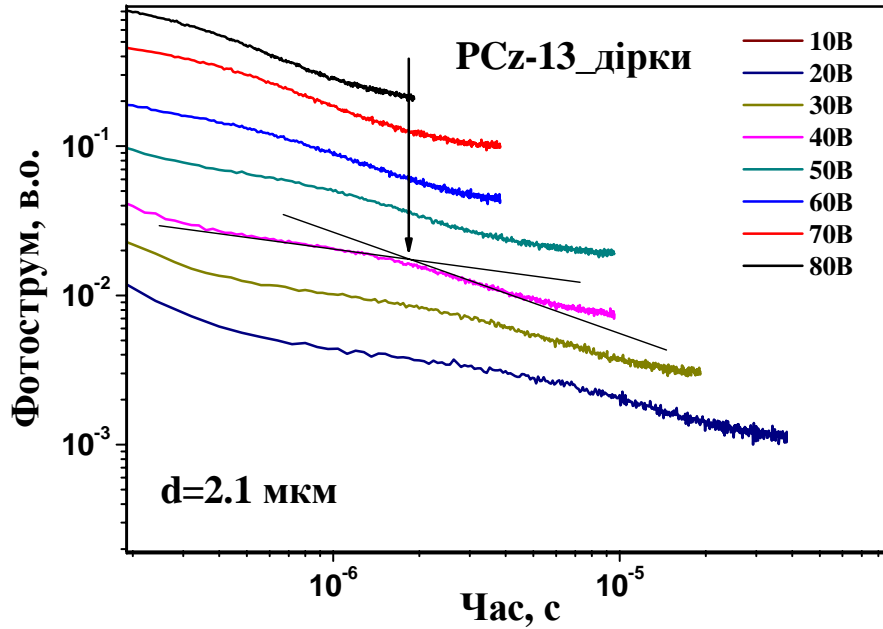


Рис.2.10. Практична реалізація вимірювання TOF[98].

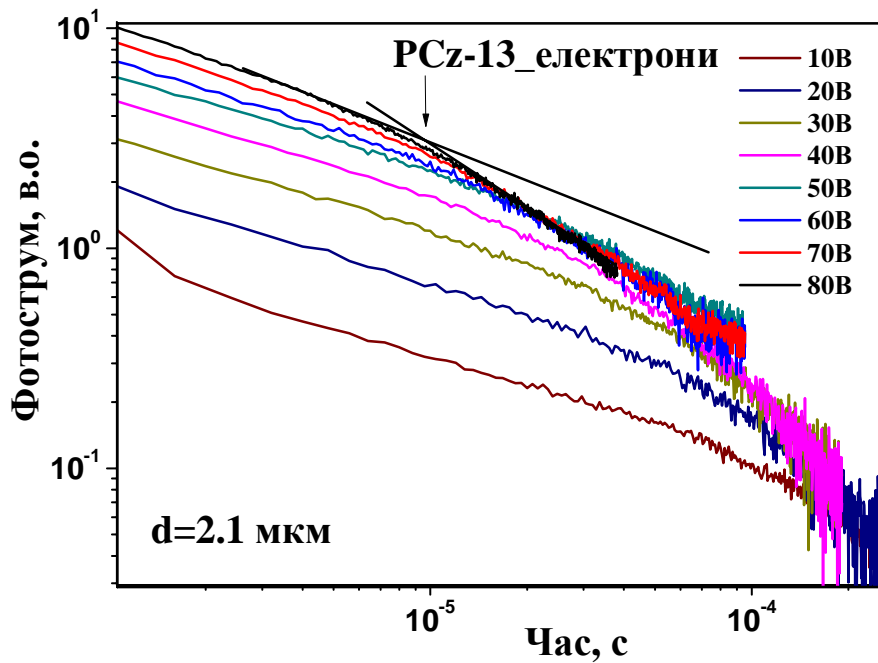
Зворотне включення використовується для уникнення інжекції носіїв заряду в плівку з електродів. Також використовується імпульсний лазер для поверхневої генерації вільних носіїв заряду поблизу одного з електродів.

Під дією лазерного імпульсу Nd:YAG (тривалість імпульсу 25 пс, довжина хвилі випромінювання 355 нм) відбувається фотозбудження носіїв заряду в плівці, які під дією електричного

поля дрейфують до відповідних електродів(у випадку дірок – до катода), за рахунок чого виникає фотострумівий сигнал (рис.2.11-2.13).

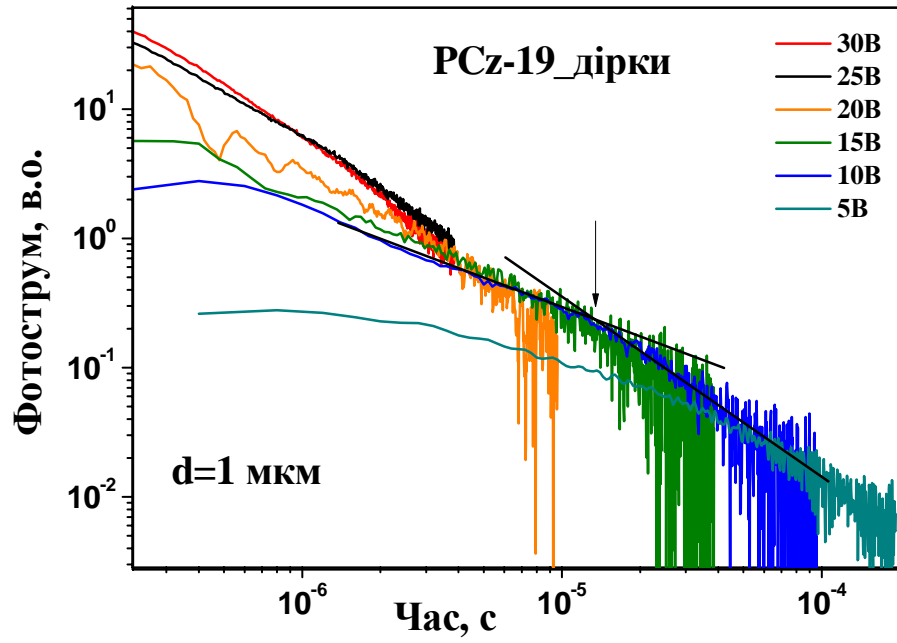


а)

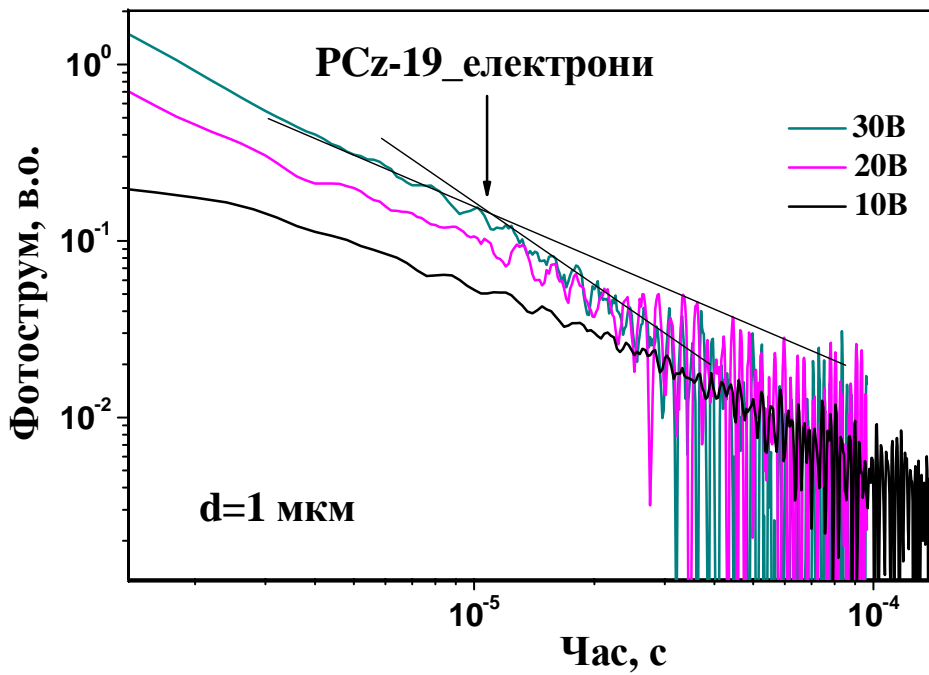


б)

Рис.2.11. TOF перехідні характеристики в логарифмічних масштабах рухливості дірок (а) та електронів (б) для вакуумно нанесеної PCz-13 плівки[140].

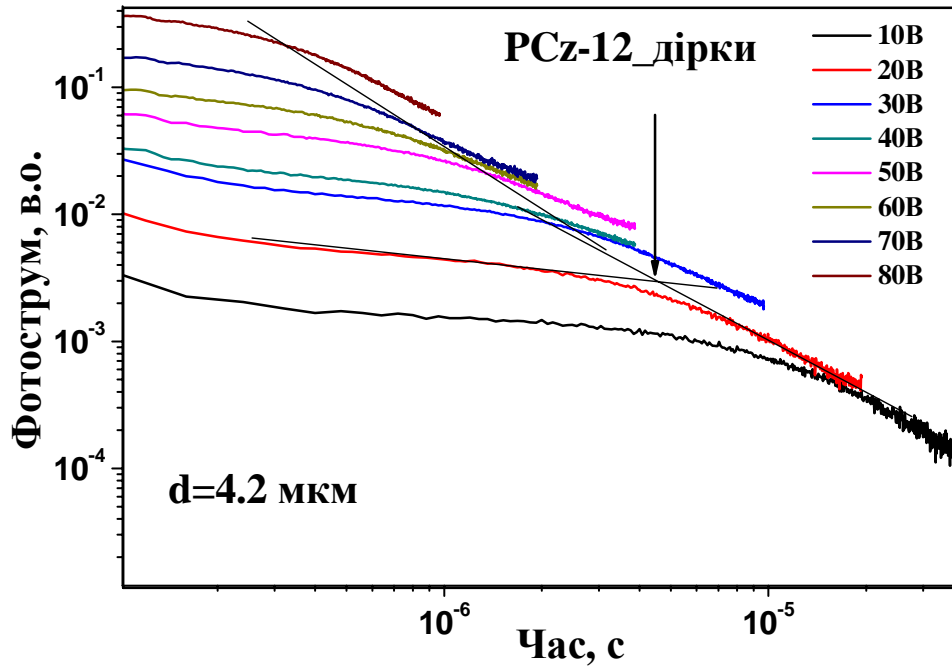


а)

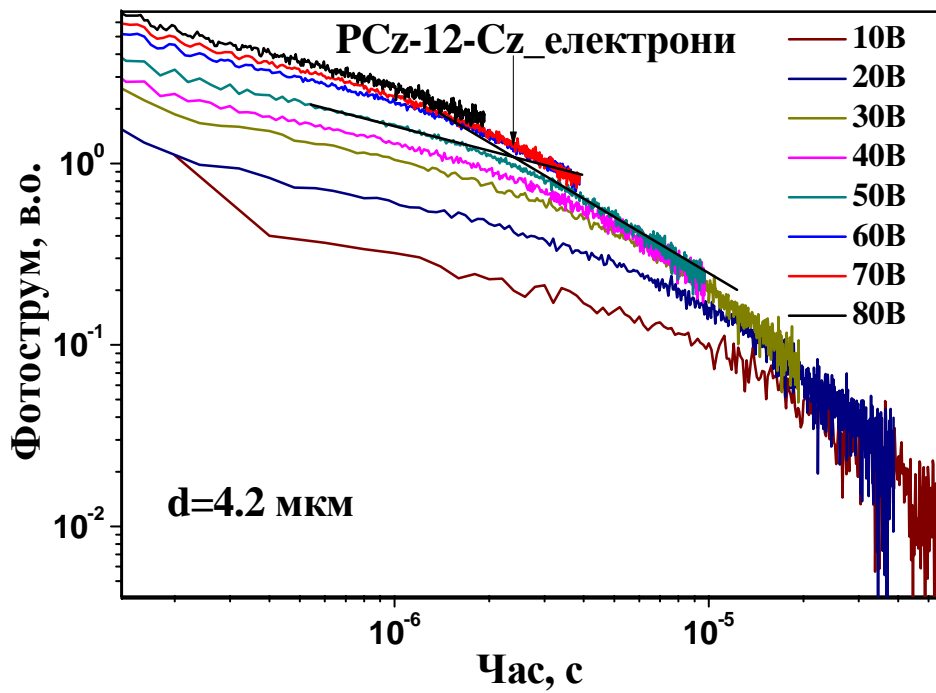


б)

Рис.2.12. TOF перехідні характеристики логарифмічних масштабах рухливості дірок (а) та електронів (б) для вакуумно нанесеної PCz-19 плівки [140].



а)



б)

Рис.2.13. TOF перехідні характеристики в логарифмічних масштабах рухливості дірок (а) та електронів (б) для вакуумно нанесеної PCz-12 плівки [140].

Довжина хвилі збудження вибиралася так, щоб глибина поглинання  $\delta(\lambda) \ll d$ . Для встановлення постійної напруги на електродах у момент імпульсу світла використовувалися генератор Tektronix AFG3011, цифровий запам'ятовуючий осцилограф Tektronix DPO4032 та резистори з різними величинами опору R (від 50 Ом до 20 кОм).

Рухливість носіїв заряду розраховувалася за формулою [99]:

$$\mu = \frac{d^2}{V_0 \tau_t} \quad (2.4)$$

де  $d$  – товщина досліджуваної плівки,  $V_0$  – прикладена напруга,  $\tau_t$  – час прольоту електронів(дірок).

Залежності діркової рухливості ( $\mu$ ) від кореня квадратного електричного поля для досліджуваних матеріалів зображені на рис. 2.14

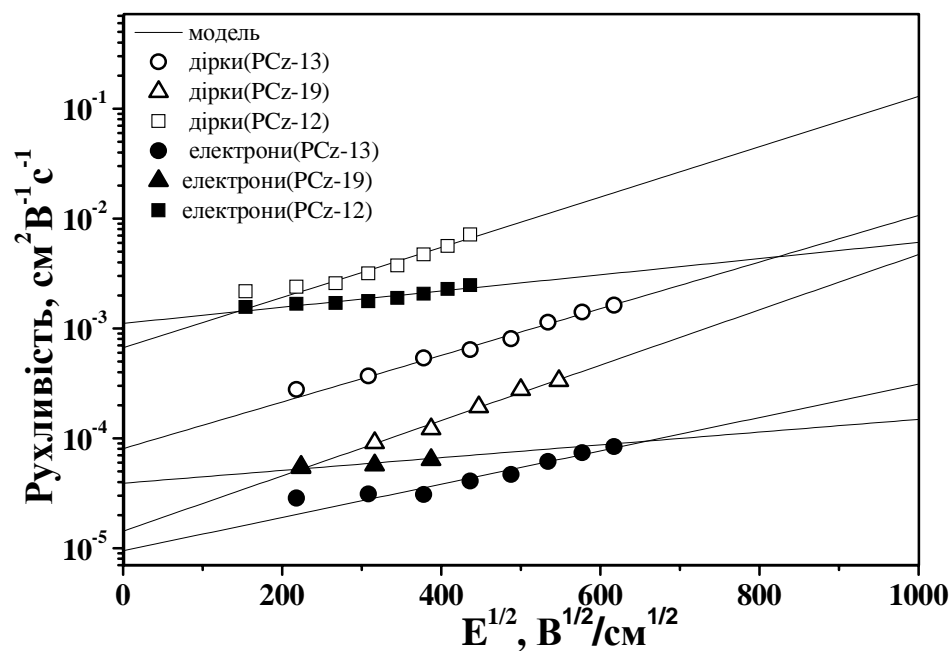


Рис. 2.14. Залежності рухливості дірок і електронів від електричного поля в плівках PCz-13, PCz-19, PCz-12 [140].

Значення рухливості зарядів у нульовому електричному полі ( $\mu_0$ ) та залежність параметра поля ( $\alpha$ ) були розраховані з використанням відношення Пула-Френкеля:  $\mu = \mu_0 \exp(\alpha\sqrt{E})$ , а дані діркової та електронної рухливості для всіх сполук (PCz-13, PCz-19, PCz-12) наведено в табл.2.1.

Таблиця 2.1. Дірково-електронна рухливість для PCz-13, PCz-19 і PCz-12 сполук [140].

Назва сполуки	d, мкм	$\mu_{0d}$ , $\text{см}^2/\text{В}\times\text{с}$	$\mu_{0e}$ , $\text{см}^2/\text{В}\times\text{с}$	$\mu_d$ , $\text{см}^2/\text{В}\times\text{с}$	$\mu_e$ , $\text{см}^2/\text{В}\times\text{с}$	$\alpha \times 10^{-3}$ , $\text{см}/\text{В}$
PCz-13	2,1	$8,2 \times 10^{-5}$	$9,4 \times 10^{-6}$	$9,1 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-5}$	4,9/3,5
PCz-19	1,0	$1,4 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-4}$	5,8/1,4
PCz-12	4,2	$6,6 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$9,3 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$	5,3/1,7

d- товщина зразка;  $\mu_{0d}/\mu_{0e}$  - діркова та електронна дрейфова рухливість у нульовому електричному полі;  $\mu_d/\mu_e$  - рухливість носіїв в електричному полі  $2,5 \times 10^5 \text{ В}/\text{см}$ ;  $\alpha$  - параметр електричного поля.

Вимірювання TOF показали, що значення рухливості дірок і електронів сполуки PCz-12 майже на порядок вищі порівняно з іншими сполуками. За відсутності електричного поля при кімнатній температурі рухливість електронів вакуумно осадженого шару PCz-12 виявилася вищою, ніж  $10^{-3} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ . Під впливом електричного поля ( $2,5 \times 10^5 \text{ В}/\text{см}$ ) значення рухливості дірок сполук PCz-13, PCz-19, PCz-12 становить  $9,1 \times 10^{-4}$ ,  $2,5 \times 10^{-4}$ ,  $9,3 \times 10^{-3} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ , водночас значення рухливості електронів дорівнюють  $5,4 \times 10^{-5}$ ,  $1,3 \times 10^{-4}$ ,  $2,6 \times 10^{-3}$ ,  $2,6 \times 10^{-3} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  відповідно [140].

## 2.5. Модернізація установки УВР-3М для формування функціональних шарів приладів органічної електроніки

Модернізація серійної установки термовакуумного осадження тонких плівок УВР-3М проводилася, по-перше, для досягнення контрольованого одночасного нанесення двох матеріалів із двох різних джерел[101]; по-друге, для вакуумного шлюзування зразків у робочу камеру зі збереженням режиму роботи установки та тиску вакуумного середовища[102].

Швидкість і товщина нанесених матеріалів контролювалася за допомогою вбудованих в робочу камеру установки УВР-3М кварцових резонаторів. Зміна частоти фіксувалася за допомогою частотоміра ЧЗ-34А. Вимірювання товщини ґрунтується на відхиленні резонансної частоти кварцового кристалічного резонатора, зумовленому зміною маси кварцової пластини. Зі збільшенням маси пластини механічного резонатора, внаслідок осадження речовини на його поверхню, резонансна частота зміщується [103].

Залежність між зсувом частоти  $\Delta\omega$  та зміною маси  $\Delta m$  кварцового резонатора

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{\Delta m}{m_0} \quad (2.5)$$

Якщо маса напиленої плівки  $\Delta m$ , її густина  $\rho$ , площа, яку займає плівка на кварцовій пластині,  $S$ , товщина  $h$  становить[103]:

$$h = \frac{m_0 \Delta\omega}{\omega_0 S \rho} \quad (2.6)$$

В установці УВР-3М не передбачено можливості одночасного нанесення кількох матеріалів із різних тиглів, тому для проведення технологічного процесу (одночасного осадження



плівки з двох різних випарників) нами були проведені роботи по модернізації установки УВР-3М, що полягають у розробці та реалізації електричної схеми для здійснення контрольованого нагріву вмонтованого додаткового випарника, зображеного на світлині. Фрагмент принципової схеми електричної керування нагрівом випарника зображена на рис. 2.15.

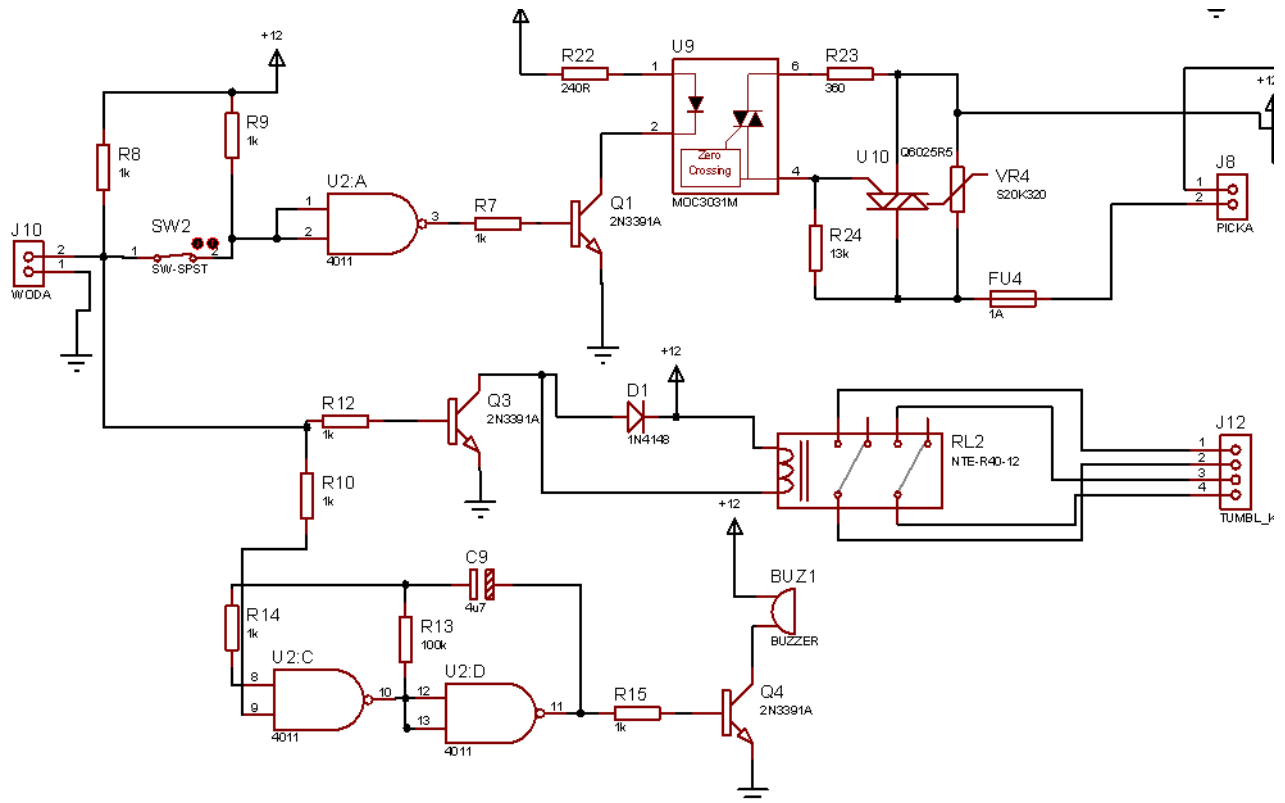


Рис.2.15.Фрагмент принципової електричної схеми нагрівача-випарника[101].

Блок складається з трансформаторного перетворювача напруги, стабілізатора, блока керування та напівпровідникових ключових елементів. Випрямлена напруга з трансформатора стабілізується за допомогою інтегрального параметричного стабілізатора, виконаного на елементах U1 та Q2, і використовується для живлення схеми керування.

Схему керування реалізовано на логічних КМОН елементах мікросхеми U2, які використовуються для побудови керованого ШІМ. Підсилення вихідного сигналу з модулятора здійснюється за допомогою транзистора, в навантаження якого ввімкнено оптопару U9, яка забезпечує гальванічну розв'язку навантаження та блока керування. Ввімкнення навантаження здійснюється за допомогою тиристорного ключа U10 із завадообмежувачим елементом VR4, призначеним для придушення викидів імпульсів у моменти ввімкнення/вимкнення навантаження. Керування температурним режимом здійснюється потенціометром, розташованим на панелі керування, і дає змогу змінювати коефіцієнт заповнення імпульсів ШІМ. Експериментальний зразок плати для розробленого блока керування установкою УВР-3М представлений на рис.2.16.

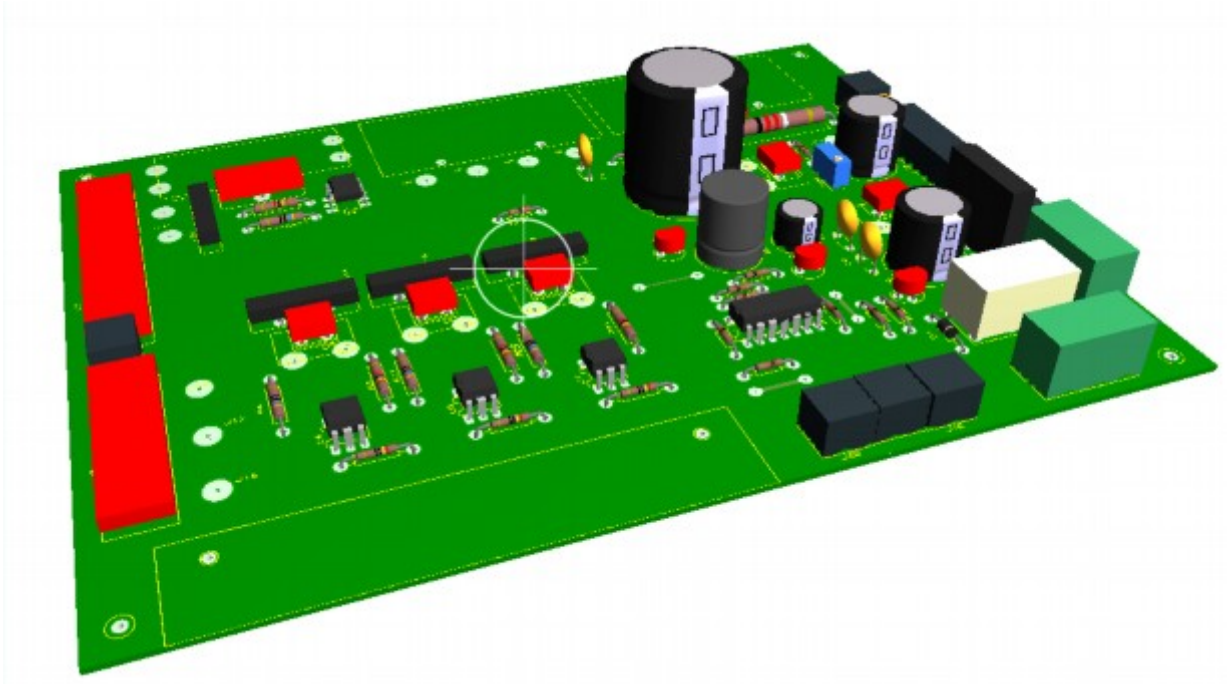


Рис. 2.16. Експериментальний зразок плати для розробленого блока керування установкою УВР-3М.

Такий режим забезпечує плавне регулювання температури від 50°C до 400°C. У робочій камері розміщується додатковий випарник, що складається з мідних стрижнів, між якими прикріплений додатковий молібденовий випарник. Отже, ми можемо проводити нанесення композиту двох матеріалів одночасно з двох різних випарників.

Для зменшення впливу кисню на деградаційні процеси органічної плівки під час транспортування зразків з установки термовакуумного осадження органічних плівок в установку нанесення металічних контактів нами проведена розробка герметичного перекривання вакуумних об'ємів. Для вакуумного шлюзування зразків зі збереженням рівня вакууму в робочій камері установки УВР-3М було проведено демонтування вікна візуального огляду робочої камери, на місце якого за допомогою вакуумного з'єднання була змонтована система шлюзування, яка складається зі шлюзової камери з бічними отворами, перекриваючими вакуумними затворами з вакуумними прокладками, транспортером, який встановлений у шлюзовій камері, елементами кріплення зразків, встановленими на транспортері, і додатково елементами кріплення змінних масок, при необхідності їх використання[102].

На елементи кріплення зразків і змінних масок закріплюють скляні підкладки і змінні маски відповідно, після чого герметичне перекриття вакуумних об'ємів кріпиться до вакуумної установки і відкриваються перекриваючі вакуумні затвори. Степінь вакууму та температура в герметичному перекритті та в установці стають однаковими, утворюючи спільне середовище для подальшого процесу створення тонкоплівкової структури. Рухомим транспортером зразки та змінні маски вносяться в робочу камеру, після чого відбувається подальше формування тонких плівок.

Після процесу термовакuumного осадження готові ОСВС за допомогою транспортера переміщують у шлюзову камеру і перекриваються вакуумні затвори, герметичне перекриття вакуумних об'ємів роз'єднують із вакуумною камерою, не порушуючи параметрів роботи установки УВР-3М. Шлюзування установки осадження органічних матеріалів дозволяє мінімізувати вплив навколишнього середовища на плівки до осадження на них металічних контактів, тим самим підвищуючи ефективність готової структури.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.

1. Розроблено методику вимірювання яскравості та колірних характеристик з програмною реалізацією обчислень для неточкових джерел світла. Програмна реалізація обчислень розроблена для загальноживаної операційної системи Windows. Ця методика адаптована для вимірювання характеристик ОСВС.

2. Запропоновано та розроблено схемотехнічне рішення автоматичного регулювання яскравості свічення ОСВС у залежності від освітленості приміщення для оптимізації режимів роботи та зниження енергоспоживання.

3. Методом TOF визначено рухливості носіїв заряду в PCz-13, PCz-19, PCz-12 матеріалах. Результати вимірювань показали, що всі дослідні матеріали характеризуються амбіполярною провідністю, рухливість дірок перебуває в межах  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  см<sup>2</sup>/В·с, електронів –  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  см<sup>2</sup>/В·с.

4. Проведено монтаж системи шлюзування в установці УВР-3М, що забезпечило можливість завантаження та вилучення робочих зразків без порушення герметичності робочої камери установки.

5. З метою технічної реалізації контрольованого одночасного осадження плівок проведено модернізацію установки УВР-3М, для чого в робочій камері було змонтовано додатковий випарник із розробленою індивідуальною системою нагрівання та контролю температури.

## РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ НАНЕСЕННЯ ТОНКИХ ОРГАНІЧНИХ ПЛІВОК НА ЕЛЕКТРООПТИЧНІ ТА ІМПЕДАНСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСВС.

### **3.1. Порівняльний аналіз електрооптичних характеристик розроблених світловипромінювальних структур у залежності від технологічних особливостей нанесених функціональних шарів**

Прогрес в розвитку сучасних систем освітлення на основі органічних світловипромінювальних структур вимагає оптимізації системи, підвищення світлової ефективності та реалізації нових механізмів випромінювання. Одним з методів отримання високоефективних ОСВС є задіювання у емісії світла не тільки синглетних але й триплетних збуджених станів. У двокомпонентних та багатоконпонентних молекулярних матеріалах, особливо для донорних та акцепторних молекул ефективним є реалізація ексиплесного типу емісії світла. В даному розділі представлені результати розробки ОСВС білого та жовтого кольору свічення ексиплексного типу емісії.

Для з'ясування відмінностей електрооптичних характеристик розроблених ОСВС ексиплексного типу на основі донорного 4,4,4 "трис 3-метилфеніл (феніл)- аміно трифіламіну (m-MTDATA), зіркоподібної похідної карбазолу-три(9-гексилкарбазол-3-іл)аміну (THCA) [104] і акцепторного 4,7-дифеніл-1,10-фенантроліну (Vphen)[105,106](рис.3.1), були сформовані світловипромінювальні шари двома різними технологічними підходами, а саме, пошарово й одночасним осадженням обох матеріалів з різних випарників.

Як вже зазначалося раніше(в розділі 1),вибір цих матеріалів обумовлений можливістю утворення ексиплексів між: m-MTDATA, THCA і Vphen[106]. Крім того,такі ексиплексні утворення характеризуються наявністю термічно активованої довготривалої флуоресценції (як синглетні, так і триплетні екситони беруть участь у генерації світловипромінювальної емісії)[106].

Такі ОСВС формувалися в такий спосіб: на попередньо очищені скляні підкладки з ІТО покриттям термовакuumним осадженням ( $10^{-5}$ Торр) наносили інжекційний та дірково-транспортний шар Си завтовшки  $\approx 8$ нм.

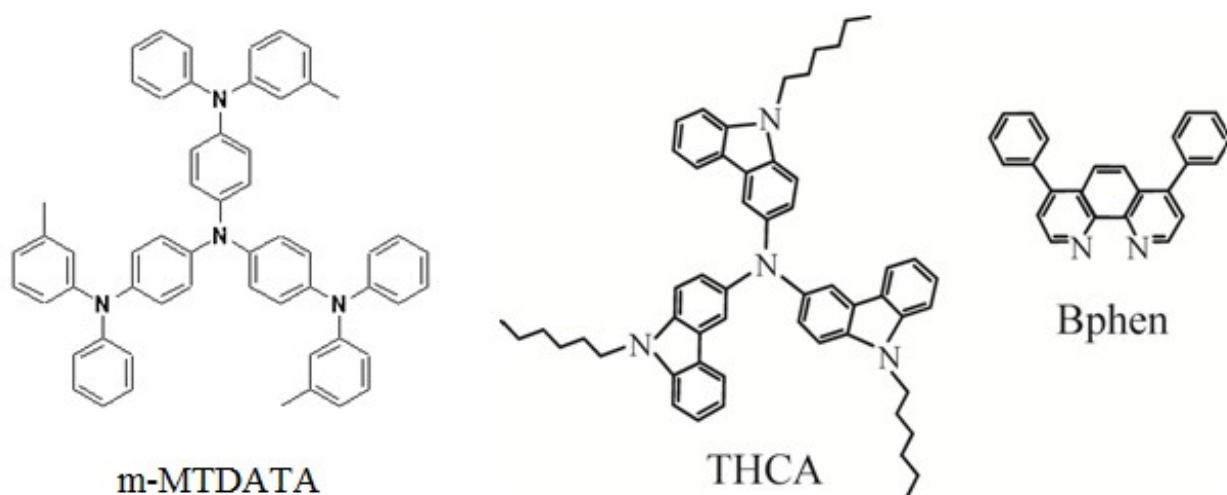


Рис. 3.1. Хімічна структура органічних матеріалів для світловипромінювальних шарів [104-106]

Ексиплексні світловипромінювальні шари m-MTDATA-Vphen і THCA-Vphen наносилися пошарово(рис.3.2,а,в) та одночасним осадженням у співвідношенні 1:1(рис.3.2,б,г). У якості катода були використані пошарово осаджені тонкі металеві плівки Са та Al. Зауважимо, що формування металевих контактів здійснювалося на установці ВУП-4.

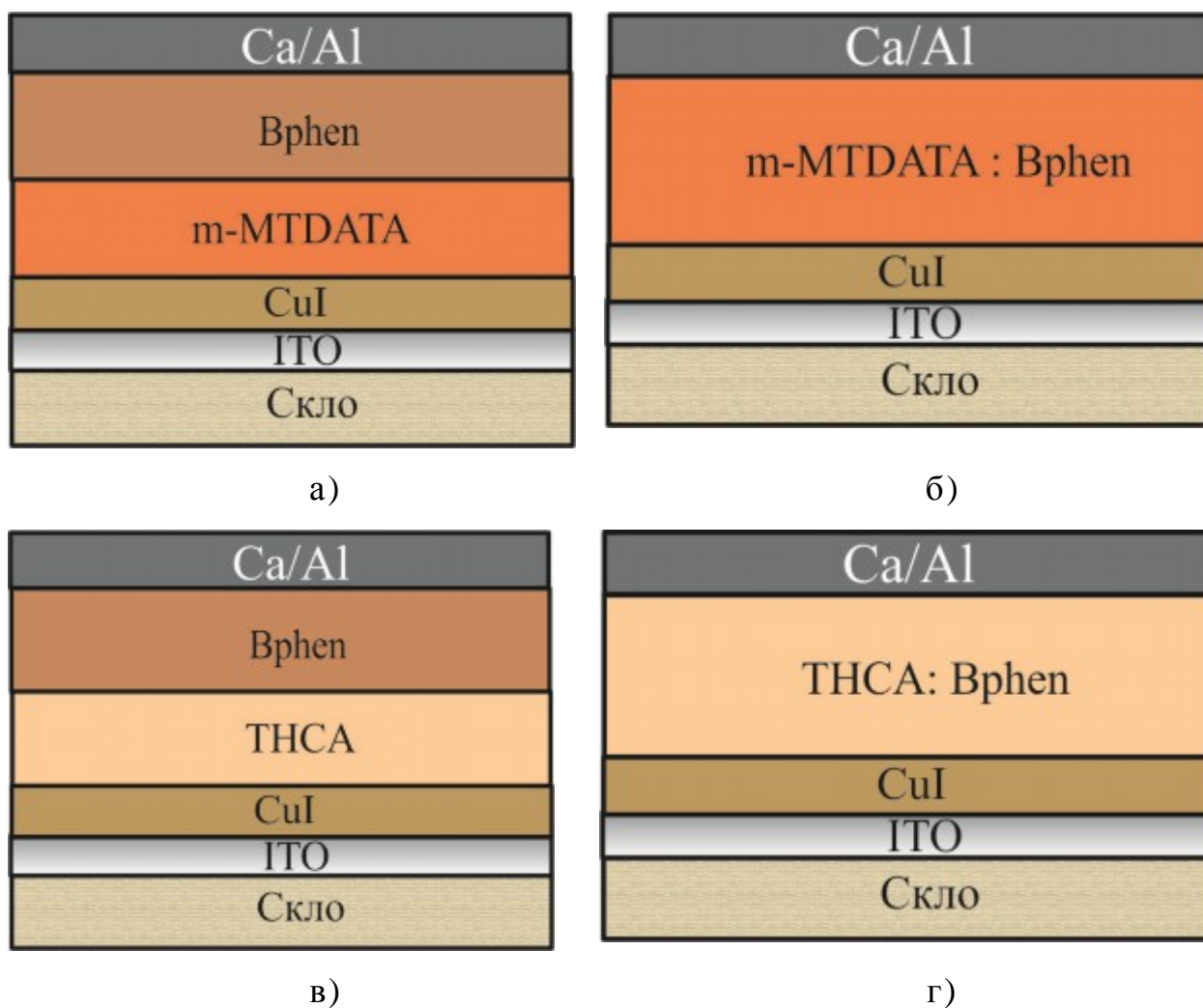


Рис.3.2.Схематичне зображення пошарової(а) та композитної(б) m-MTDATA-Bphen структур і пошарової(в) та композитної(г) THCA-Bphen структур.

Були сформовані такі структури:

- (А) ITO/CuI(8нм)/m-MTDATA(30нм)/Bphen(30нм)/Ca(50нм)/Al(200нм)  
 (Б) ITO/CuI(8нм)/m-MTDATA:Bphen(80нм)/Ca(50нм)/Al(200нм)  
 (В) ITO/CuI(8нм)/THCA(30нм)/Bphen(30нм)/Ca(50нм)/Al(200нм)  
 (Г) ITO/CuI(8нм)/THCA(30нм):Bphen(80нм)/Ca(50нм)/Al(200нм)

Активна область отриманих структур становила 3х6 мм<sup>2</sup>. Залежності густини струму та яскравості від напруги було визначено з використанням аналізатора параметрів



напівпровідників (НР 4145А) та методики розрахунку яскравісних характеристик. Вимірювання проводилися на повітрі без пасивації, відразу після формування структур. Яскравість електролюмінесценції визначалася за допомогою каліброваного фотодіода[107,108]. Спектри електролюмінесценції реєстрували спектрометром Ocean Optics USB 2000.

На рис. 3.3. показано спектр електролюмінесценції (ЕЛ) структур А і Б та спектри фотолюмінесценції (ФЛ) складових структур m-MTDATA і Vphen.

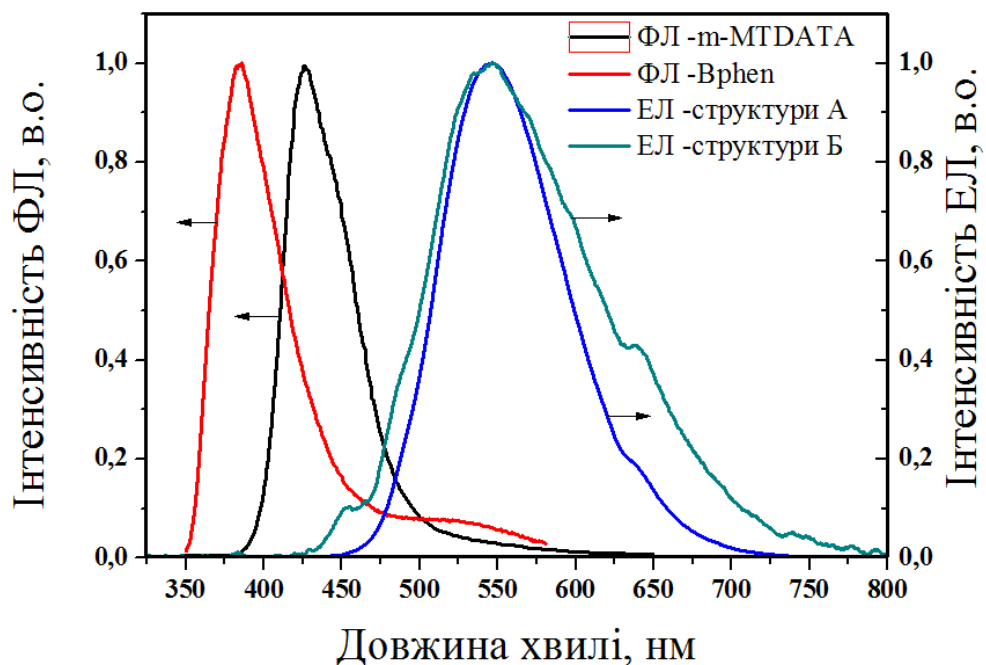


Рис.3.3. Нормований спектр електролюмінесценції структур А і Б та фотолюмінесценції матеріалів m-MTDATA і Vphen[106]

Як бачимо, спектри електролюмінесценції ексіплекса m-MTDATA і Vphen, сформованого пошаровим та одночасним осадження дещо відрізняються. З енергетичної діаграми сформованих структур (рис.3.4.) видно, що в композитній структурі Б виникають бар'єри для електронів (1,0 eV) та дірок (1,3 eV) між m-MTDATA і Vphen.

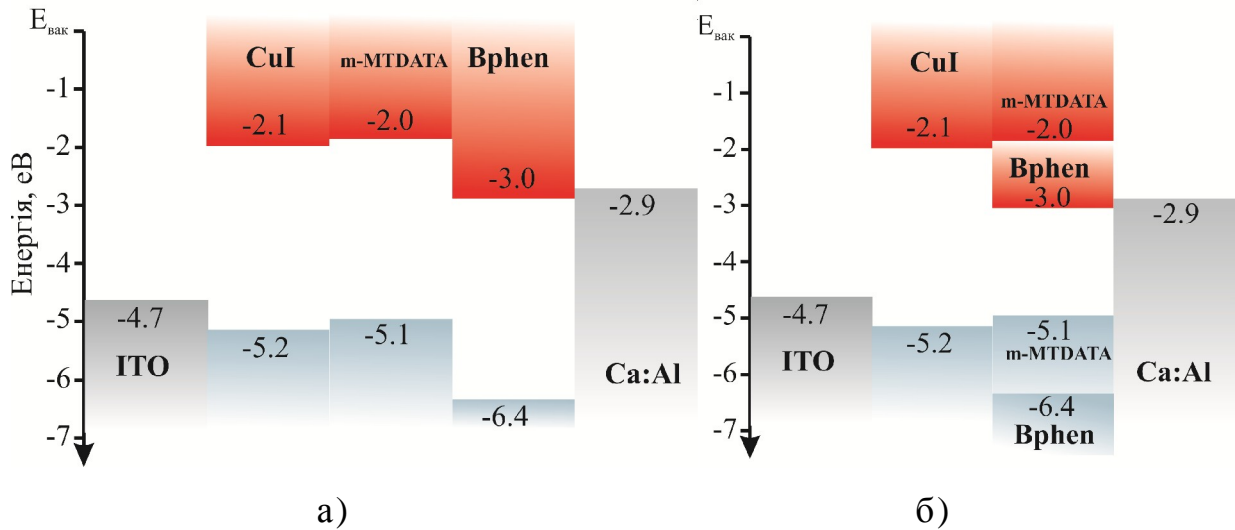
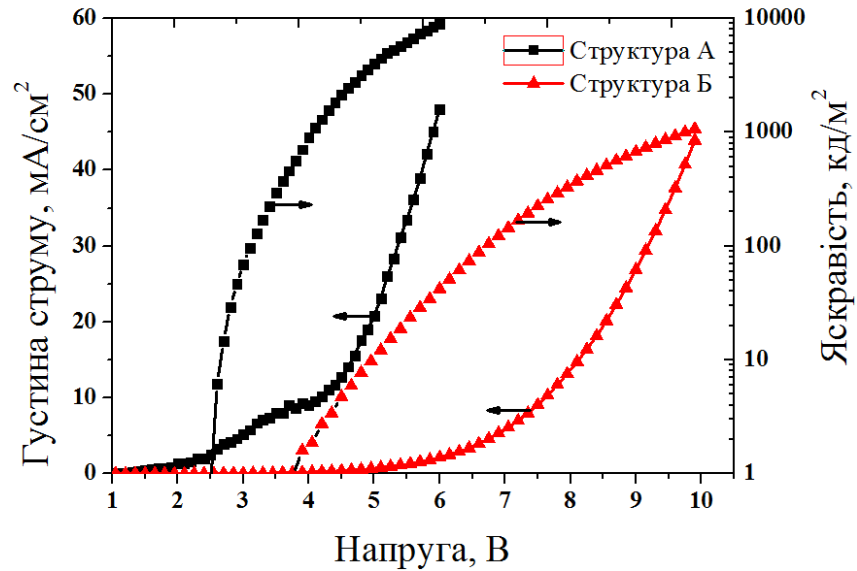


Рис.3.4. Енергетичні діаграми сформованих структур А(а) і Б(б) [105,106].

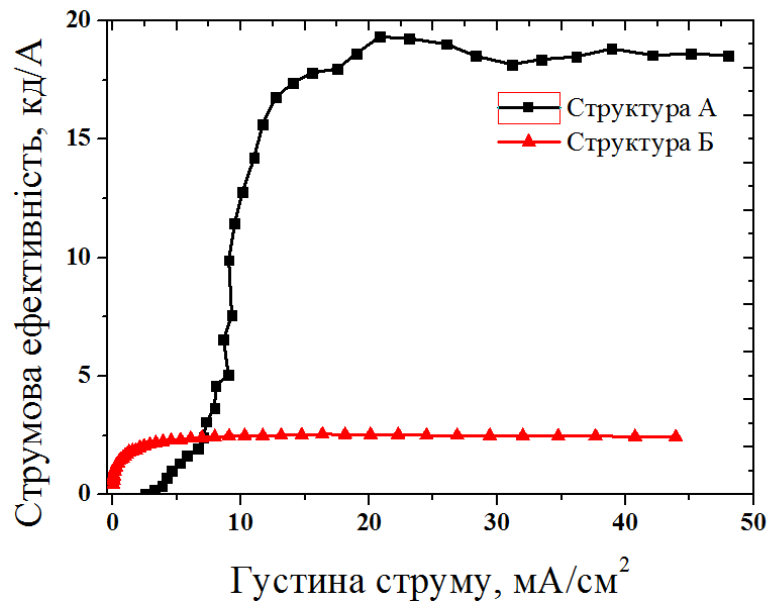
Різницю ширини спектрів ЕЛ структур А і Б можна пояснити на підставі наступних міркувань: у результаті одночасного нанесення двох матеріалів ми маємо справу з розширеною інтерфейсною взаємодією плівок m-MTDATA і Bphen та присутнього екситонного випромінювання m-MTDATA.

На рис.3.5 показано характеристики залежності густини струму від напруги та вольт-яскравісні характеристики структур А і Б(а) та наведені залежності струмової ефективності від густини струму. Напруги ввімкнення для структур А і Б становлять 2,6В і 4,9В відповідно (рис.3.5,а) та максимальна струмова ефективність - 19,32 та 2,55 відповідно [106]. Основні електрофізичні та світлові параметри ОСВС наведено в таблиці 3.1. Низькі напруги ввімкнення для структури А ми пояснюємо низькими потенціальними бар'єрами (рис.3.4) для обох типів носіїв заряду інтерфейсу органічний напівпровідник/електрод [110].

Координати колірності (x, y) структур А і Б становлять (0,39; 0,51) (колірна температура 4100 К) і (0,39; 0,47) (колірна температура 3800 К), відповідно (рис.3.6).



а)



б)

Рис.3.5. Вольт-амперна та вольт-яскравісна характеристики(а), залежність струмової ефективності від густини струму(б)

Таблиця 3.1. Параметри сформованих структур[106]

Тип ОСВС	Напруга ввімкнення, В	Максимальна яскравість, кд/м <sup>2</sup>	Максимальна струмова ефективність, кд/А	Максимальна ефективність світлового потоку, Лм/Вт	Максимальна зовнішня квантова ефективність, %	при 1000кд/м <sup>2</sup>		
						Струмова ефективність, кд/А	Ефективність світлового потоку, Лм/Вт	Зовнішня квантова ефективність, %
А	2.65	8900 при 6 В	19,32	12,13	5,28	11,44	8,76	3,14
Б	4.92	1070 при 10 В	2,55	1,07	0,86	2,45	0,79	0,82

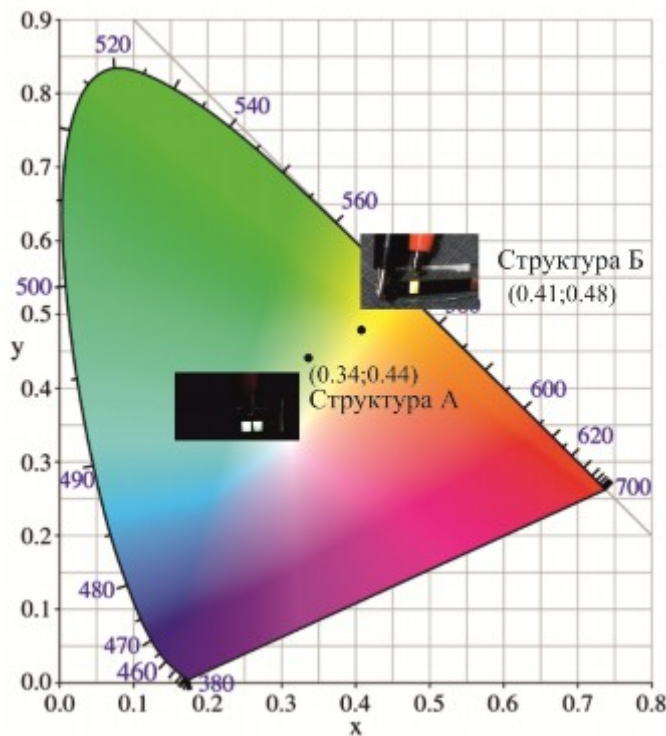


Рис. 3.6. Колірна діаграма СІЕ з координатами спектра електролюмінесценції для структур А і Б [106].

Порівнюючи характеристики світловипромінювальних структур А і Б можна зауважити, що перевагою композитної структури Б є розширений спектр випромінювання, в той час, як

основні світловипромінювальні характеристики, зокрема напруга ввімкнення, яскравість, струмова та квантова ефективність є вищими для пошарових структур А.

Перш ніж розглянути особливості різних технологічних підходів до формування структур ексіплексного типу ТНСА і Врhen, більш детально зупинимося на фотоелектричних властивостях ексіплексів ТНСА і Врhen. Така необхідність зумовлена тим, що цей ексіплекс був досліджений нами вперше [111]. Для вивчення його фотолюмінесценції композитний шар ТНСА:Врhen отримували шляхом лиття на чисту кварцову підкладку з ТНФ розчину суміші, що складається з 50% ТНСА і 50% Врhen. Окремо плівки ТНСА і Врhen були отримані термовакuumним нанесенням на кварцову підкладку. Спектри фотолюмінесценції показано на рис.3.7 [109].

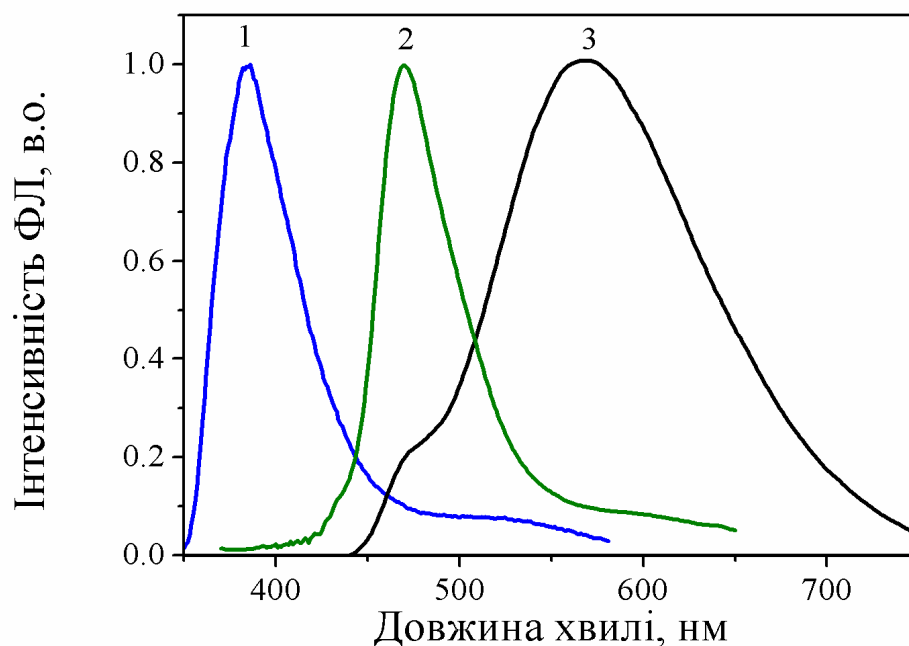


Рис.3.7.Спектр фотолюмінесценції плівки Врhen (1), ТНСА (2) та молекулярної суміші ТНСА і Врhen (3) [109].

Спектри фотолюмінесценції та криві загасання фотолюмінесценції було записано Edinburgh Instruments FLS 980

спектрометром при кімнатній температурі з використанням низької швидкості проходження  $\mu\text{F920H}$  та ксенонової лампи як джерела збудження. Довжина хвилі збудження 330 нм.

Спектр ФЛ плівки молекулярної суміші складається з піка на довжині хвилі 567 нм і плеча при 470 нм (рис.3.7, крива 3). Смуга короткохвильового випромінювання спостерігається на 470 нм і характерна для чистого THCA синглетного випромінювання (рис.3.7, крива 2) [104,112].

Очевидно, що спектр ФЛ нанесеної плівки молекулярної суміші THCA і Bphen не є простим накладанням спектрів флуоресценції окремих компонентів (рис.3.7, крива 1 і 2). Беручи до уваги наявність високих енергетичних бар'єрів для електронів (1.02 eV) і дірок (1.77eV) між THCA і Bphen (рис.3.8.), можна припустити формування електронно-діркового комплексу на інтерфейсі ексіплексу [109].

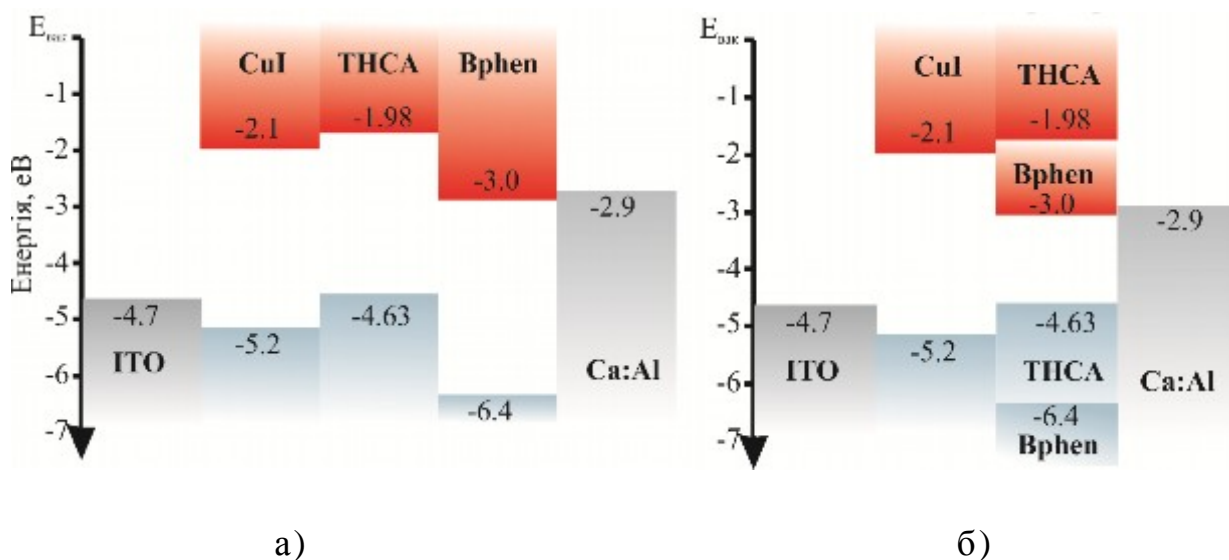


Рис.3.8. Енергетичні діаграми сформованих структур В(а) і Г(б) [109].

Щоб отримати більш повне уявлення про механізм фотолюмінесценції в довгохвильовій області було визначено часи

загасання фотолюмінесценції плівки молекулярної суміші THCA і Vphen на довжині хвилі 567 нм (рис.3.9). Час загасання випромінювання становить 182 нс, що є підтвердженням присутності TADF [113,114] та вказує на наявність переходів з T1 на S1 ексиплексу.

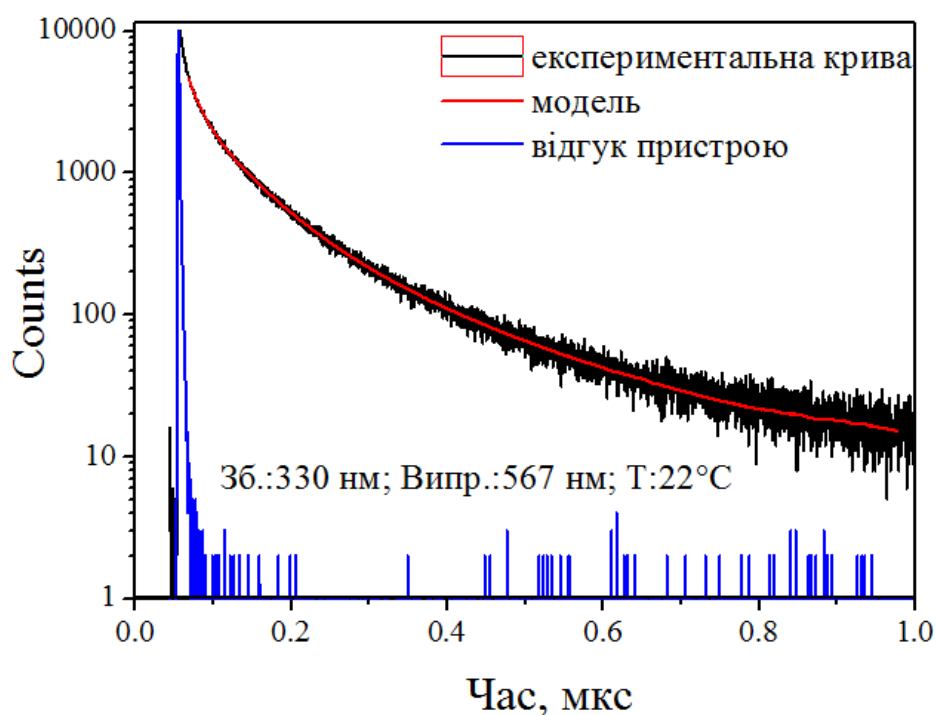


Рис.3.9. Крива загасання ФЛ плівки молекулярної суміші THCA і Vphen на 567 нм [109].

Проаналізуємо спектри електролюмінесценції пошарової і композитної структури: довжина хвилі максимуму інтенсивності електролюмінесценції структури Г (567 нм) близька до довжини хвилі максимуму інтенсивності спектра фотолюмінесценції плівки молекулярної суміші THCA і Vphen, різниця між ними менша ніж 10 нм (рис.3.10). Основними відмінностями між спектрами ЕЛ структури Г і спектрами фотолюмінесценції молекулярної суміші є «вужчий» спектр електролюмінесценції та відсутність високоенергетичної складової [106].

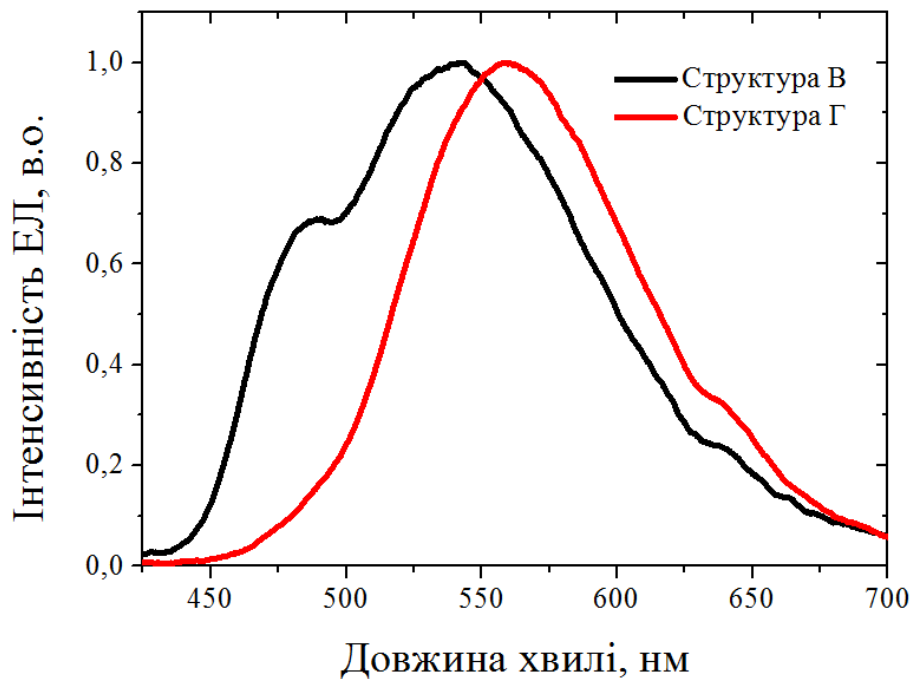


Рис.3.10. Нормовані спектри електролюмінесценції структур В і Г [109].

В той час, як спектр електролюмінесценції структури Г практично повністю збігається зі спектром фотоліумінесценції суміші з розчину (рис.3.7) і, очевидно, має ексиплексну природу, спектр електролюмінесценції структури В значною мірою відрізняється від спектра структури Г (рис.3.10). Для пояснення цієї відмінності необхідно взяти до уваги, що в структурі ТНСА і Врhen виконують функції електронно-транспортного та дірково-блокуючого шарів відповідно (рис.3.8). Крім того, беручи до уваги порівняно товстий шар ТНСА (30нм), з цим матеріалом можна пов'язати високоенергетичне плече (максимум на 480нм) (рис.3.9), що характеризується флуоресцентною екситонною рекомбінацією [113]. Другий низькоенергетичний пік (540нм) дещо зміщений відносно ексиплексного піка (560нм) структури Г. Таке зміщення ми пояснюємо суперпозицією між спектрами електролюмінесценції ТНСА екситонної природи[85,92] та спектрами електролюмінесценції ексиплексного типу[85,89] на інтерфейсі



ТНСА/Vphen (рис 3.10). Ми вважаємо, що відсутність смуг випромінювання Vphen у спектрі ЕЛ структури В можна пояснити високими енергетичними бар'єрами для дірок на ТНСА інтерфейсі Vphen (1,77 еВ) (рис.3.8,а). Тим не менш, трохи нижчий енергетичний бар'єр для електронів (1,02 еВ) уможливило проникнення інжекттованих електронів в шар ТНСА з подальшим утворенням екситонів і випромінювальної релаксації.

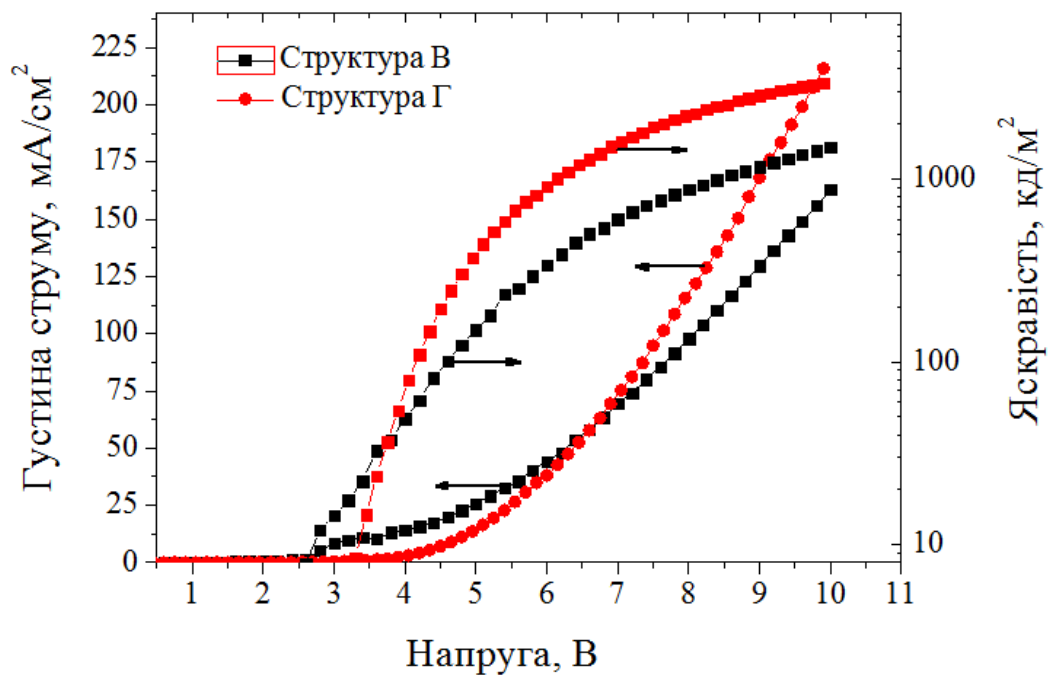


Рис.3.11. Вольт-амперна та вольт-яскравісна характеристика ОСВС [109].

Цікавою особливістю вольт-амперних характеристик пошарової структури є наявність негативного диференціального опору (NDR) на залежності густини струму від напруги (рис.3.11). NDR явище можна пояснити резонансним тунелюванням [115] електронів у шарі ТНСА через потенціальні бар'єри Са/Vphen та Vphen/ТНСА з подальшими генераційно-рекомбінаційними процесами в шарі ТНСА (утворення й анігіляція екситонів).

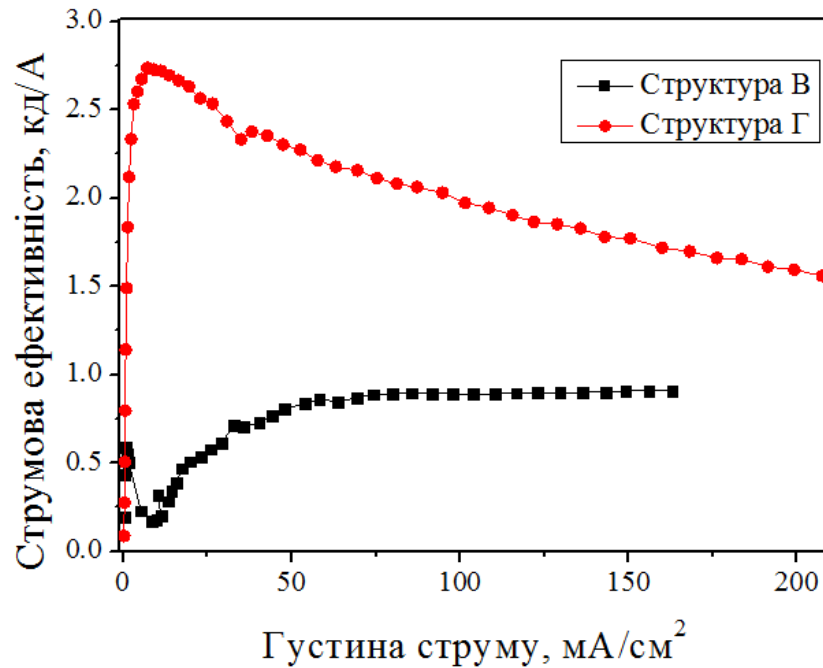


Рис.3.12. Залежність струмової ефективності від густини струму структур В та Г [109].

Таблиця 3.2. Основні параметри структур В та Г

Тип ОСВС	Напруга ввімкнення, В	Максимальна яскравість, кд/м <sup>2</sup>	Максимальна струмова ефективність, кд/А	Максимальна ефективність світлового потоку, лм/Вт (лм/Вт)	Максимальна зовнішня квантова ефективність, %	при 1000кд/м <sup>2</sup>		
						Струмова ефективність, кд/А	Ефективність світлового потоку, лм/Вт	Зовнішня квантова ефективність, %
В	2.65	1480	0,9	0,28	0,3	0,89	0,33	0,29
Г	4.35	3331	2,35	0,48	0,46	2,35	1,2	0,71

Як наслідок, виникає зворотний до дрейфового дифузійний струм. З ростом напруги починає домінувати надбар'єрне проходження струму через діодну структуру, що нівелює

дифузійний струм, зумовлений резонансним тунелюванням (рис. 3.12). Через ефект NDR спостерігається ділянка спадання струмової ефективності (рис.3.12) на залежності густини струму від напруги. На практиці цей ефект не має великого значення, оскільки спостерігається тільки при дуже низькій яскравості (до  $30\text{кд/м}^2$ ). Параметри структур В та Г наведено в таблиці 3.2.

Координати колірності (x, y) структур В і Г становлять (0,39; 0,51) (колірна температура 4100 К) і (0,39; 0,47) (колірна температура 3800 К), відповідно (рис.3.13).

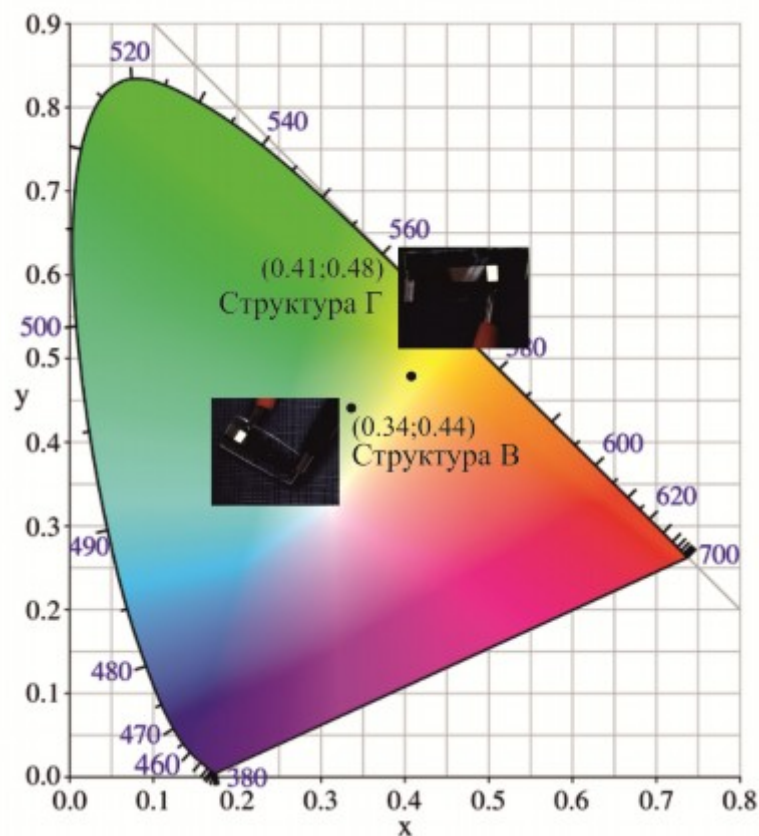


Рис. 3.13. Колірна діаграма СІЕ з координатами спектра електролюмінесценції для структур В і Г [109].

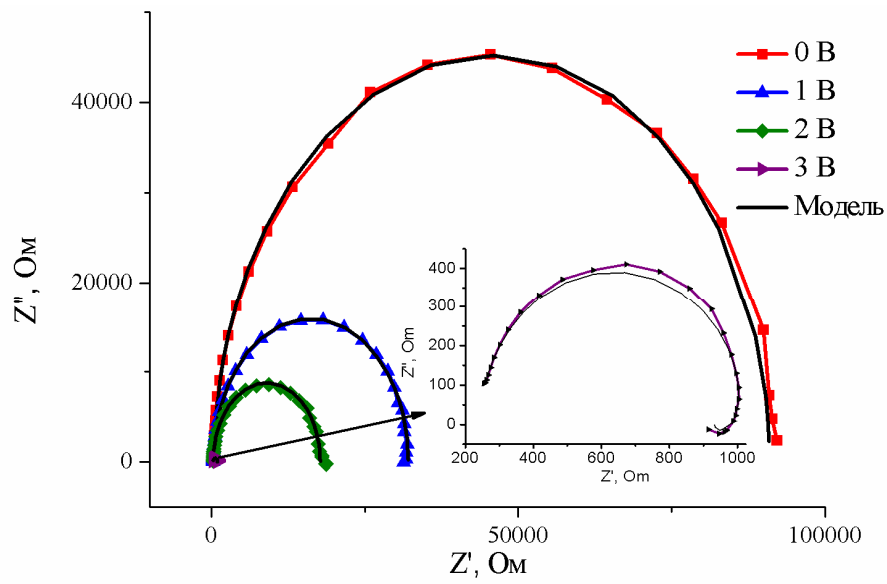
Як можна зауважити з таблиці 3.2, напруга ввімкнення світловипромінювальної пошарової структури В, як і для світловипромінювальної структури А, є нижчою, ніж для світловипромінювальних композитних структур. Проте яскравість свічення, квантова ефективність, струмова ефективність є значно вищими для композитної структури Г.

Отже, аналізуючи вплив технології формування світловипромінювальних структур на електрооптичні характеристики ОСВС, можна стверджувати, що технологічні методи осадження не мають вирішального впливу. Вибираючи технологію осадження необхідно брати до уваги особливості та енергетичні параметри функціональних матеріалів.

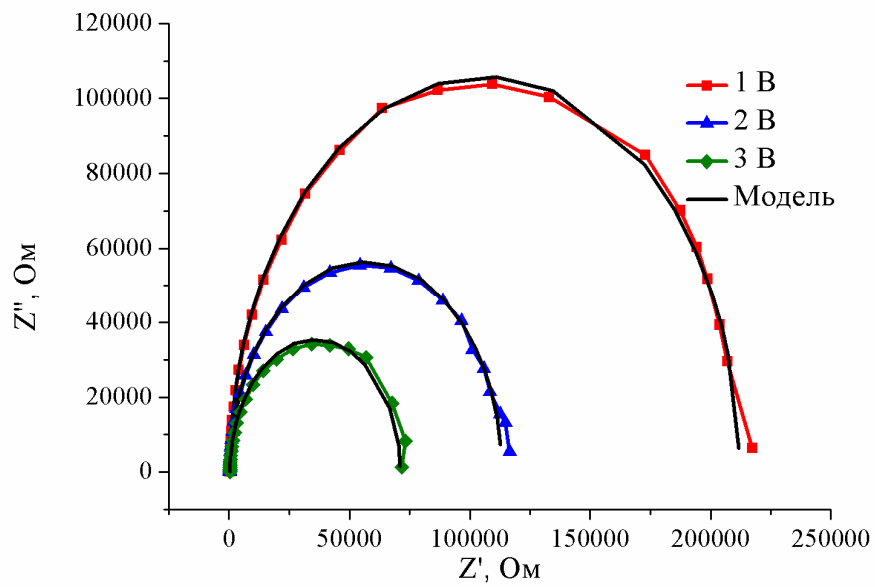
### **3.2. Особливості імпедансних характеристик світловипромінювальних структур, отриманих за різних технологічних умов термовакuumного осадження**

Додаткову інформацію щодо генераційно-рекомбінаційних процесів, які відбуваються в органічних світловипромінювальних структурах та між фазного струмопроходження в гетероструктурах, можна отримати, аналізуючи імпедансні характеристики. [105,116]. Для вивчення об'ємних та інтерфейсних характеристик пошарових (А,В) та композиційних (Б,Г) структур ми провели імпедансні дослідження в діапазоні частот  $10 \div 10^6$  Гц при постійних напругах зміщення 0, 1,0, 2,0, 3,0 В, використовуючи прилад "AUTOLAB" (Eco Chemie) з програмним забезпеченням FRA-2 і GPES. Частотну залежність опорів  $Z'$  і  $Z''$  було проаналізовано графічно-аналітичним методом з використанням програмного забезпечення ZView 2.3 (Scribner Associates). Похибка не перевищувала 6%.

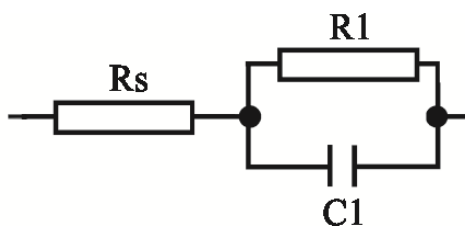
На рис. 3.14 зображена діаграма Найквіста пошорої та композитної структур А та Б відповідно при прямих зміщеннях від 0 до +3В та їх змодельовані еквівалентні схеми.



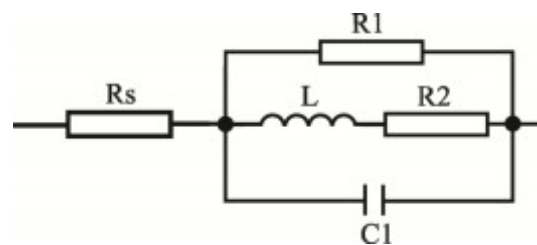
а)



б)



в)



г)

Рис 3.14. Діаграма Найквіста для структур А(а) та Б(б) і їх еквівалентні схеми (в,г) відповідно [106].

Залежність між реальною  $Z'$  та уявною  $Z''$  складовими комплексного імпедансу (діаграма Найквіста) має вигляд півкола, що моделюється за допомогою еквівалентної схеми, яка складається з послідовно ввімкненої R-C ланки та контактної опору  $R_S$  (рис.3.14), в якій R1 і C1 характеризують об'ємні та бар'єрні параметри гетероструктур А і Б. Зазначимо, що така еквівалентна схема (рис.3.14,в) є характерною для більшості світловипромінювальних органічних гетероструктур [117].

У випадку планарної гетероструктури зі збільшенням напруги до 3В на діаграмі Найквіста в четвертому квадранті комплексного опору (рис.3.14,а.) спостерігається індуктивний відгук, або так звана «негативна ємність» (рис.3.15) [118,119]. Еквівалентна схема такої структури показана на рис.3.13,г.

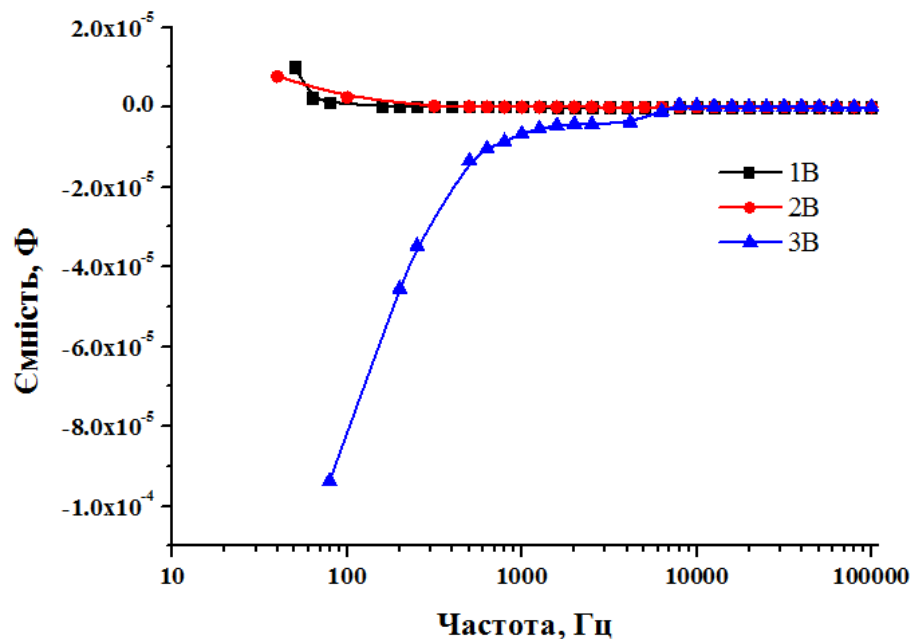


Рис.3.15. Залежність ємності від частоти для різних напруг змщення (1В, 2В, 3В) для структури А.

Якщо напруга змщення перевищує порогову, відбувається «розсмоктування» акумульованих зарядів і, як наслідок, спостерігається зменшення ємності (табл. 3.3). Стосовно опорів,

ми спостерігаємо монотонне падіння опору, якщо напруга зміщення менша ніж напруга ввімкнення гетероструктури А, та різке падіння опору коли вона більша ніж напруга ввімкнення, що добре узгоджується з ВАХ на рис.3.9,а. Як видно з рис.3.9,а саме при такій напрузі виникає електролюмінісценція ( $1.9\text{кд/м}^2$  при 2,6 В).

Таблиця 3.3. Розрахункові параметри еквівалентних схем структур А і Б (рис.3.13)

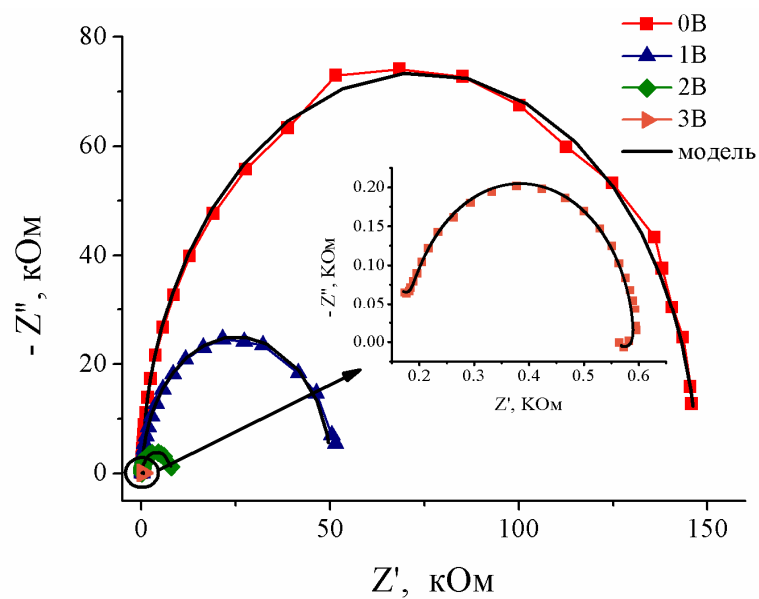
Напруга , В	$R_s$ , Ом		$R_1$ , КОм		$C_1$ , нФ		$R_2$ , КОм	L, Гн
	Структура	Структура	Структура	Структура	Структура	Структура	Структура	Структура
	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б
0	299.6	351,1	90	275	3.49	1,8	-----	-----
1	284.9	326.7	32	211	3.46	1.80	-----	-----
2	272.8	322.1	17	112	3.45	1.83	-----	-----
3	247.5	357.6	0.8	70	2.84	1.81	5.5	0.18

Зазначимо, що у випадку композитного гетеропереходу індуктивний відгук не спостерігається (рис.3.14,в). Таку відмінність можна пояснити, проаналізувавши енергетичні зонні діаграми, оскільки в композитній гетероструктурі (рис.3.14,б) збільшується висота енергетичних бар'єрів на органо-неорганічних інтерфейсах (Ca/Al-m-MTDATA – близько 0,9eВ, CuI-Vphen – близько 1,2 eВ), що приводить до значного зростання напруги ввімкнення порівняно з планарною гетероструктурою (А). Додатковим підтвердженням такої гіпотези є наявність

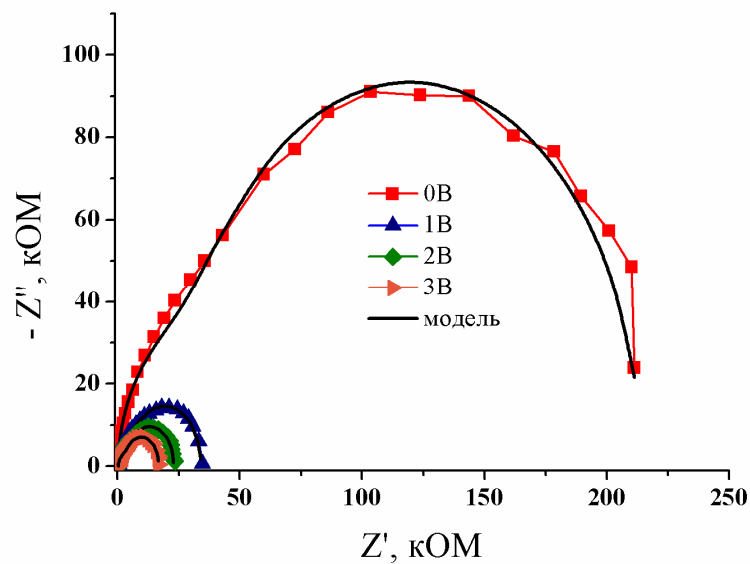
короткохвильової смуги в спектрі електролюмінесценції гетероструктури Б, характерної для екситонної рекомбінації  $m$ -MTDATA, що вимагає додаткових енергетичних затрат для інжекції електронів(рис.3.8). Як видно з таблиці 3.3, розраховані параметри опорів еквівалентної схеми є лінійною функціональною залежністю від прикладеної напруги зміщення, оскільки напруга вмикання гетероструктури Б становить 4.9 В і значно перевищує лімітоване значення максимального зміщення напруги під час вимірювання імпедансних характеристик ЗВ.

Для ексиплексних структур В і Г залежності між реальною  $Z'$  та уявною  $Z''$  частинами комплексного імпедансу (діаграма Найквіста) (рис.3.16,а,б) також мають форми півкругів, еквівалентні схеми структур наведено на рис. 3.16,в,г [118]. Присутність  $R_1$ - $C_1$  ланки характеризує перенесення заряду через сформований бар'єр матеріалу ТНСА,  $R_2$ - $C_2$  ланка – процеси перенесення заряду через бар'єри на інтерфейсі двох матеріалів,  $R_s$  являє собою незалежний частотний опір контактів. [117-119]. У пошаровій структурі В після збільшення напруги до 3В спостерігається індуктивна складова, або так звана "негативна ємність" [119] на ділянці діаграми Найквіста в четвертому квадранті комплексного імпедансу на малих частотах (рис.3.16,а.). Ймовірна еквівалентна схема такої структури наведена на рис. 3.16,г.

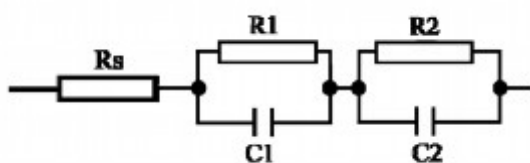




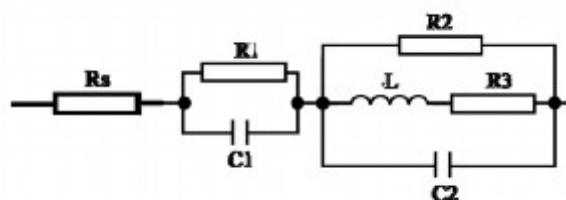
а)



б)



в)



г)

Рис. 3.16. Діаграма Найквіста для структур В (а) та Г (б) та їхні еквівалентні схеми (в,г) відповідно [109].

Ця "негативна ємність" пов'язана з ефектом негативного диференціального опору, як видно на графіку залежності густини струму від напруги структури В (рис.3.12), її природа пояснюється в попередньому параграфі. Відсутність цієї індуктивної складової в структурі Г пояснюється вищими ніж 3В напругами ввімкнення за рахунок збільшення висоти енергетичних бар'єрів на інтерфейсах світловипромінювальної структури (для електронів (1.02 eV) і дірок (1.77eV) між THCA і Vphen).

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.

1. Встановлено, що формування ОСВС ексиплексного типу з використанням одночасного термовакуумного осадження органічних донорних (m-MTDATA) та акцепторних (Bphen) матеріалів забезпечує розширення спектральної смуги електролюмінесценції порівняно з пошаровою структурою. Це зумовлено, по-перше, тим, що основну частину інтерфейсу складають контактуючі молекули, що збільшує ймовірність формування ексиплексних станів з різною енергією активації, а по-друге, присутністю в m-MTDATA екситонної емісії. Тим не менш, пошарові структури демонструють нижчий поріг ввімкнення ОСВС (2,6 В для пошарової структури та 4,9 В для композитної структури) і значно вищу струмову ефективність порівняно з композитною структурою (11,44 кд/А для пошарової структури та 2,45 кд/А для композитної).

2. Встановлено, що формування світловиpromінювальних структур ексиплексного типу з використанням пошарового термовакуумного осадження органічного донорного (THCA) й акцепторного (Bphen) матеріалів розширює спектральний діапазон електролюмінесценції порівняно з композиційною структурою, що пояснюється присутністю екситонної емісії THCA. Проте яскравість свічення, квантова ефективність, струмова ефективність є значно вищими для композитної структури (1450 кд/м<sup>2</sup>, 0,9 кд/А для пошарового та 3331 кд/м<sup>2</sup>, 2,35 кд/А для композитного). Час загасання фотолімінесценції ексиплексу становить 182 нс, зумовлений триплет-синглетним переходом, що вказує на присутність TADF.

3. Імпедансна спектроскопія пошарової структури в обох випадках (як експеримент так і моделювання) однозначно

вказують на відсутність енергетичного бар'єра на анод/донор і акцептор/катодних інтерфейсах, тоді як у композитних структурах додатково з'являються міжфазні просторові орґано/орґанічні, анод/акцептор і донор/катодні енергетичні бар'єри. Виникнення негативної ємності при низьких частотах у пошаровій структурі, коли напруга перевищує порогову, викликане дрейфовим струмом, що виникає в результаті випромінювальної рекомбінації.

4. Виявлена ділянка негативного диференціального опору в припорогових ділянках залежності густини струму від напруги пошарової структури, що викликано резонансним тунелюванням електронів у шарі ТНСА через бар'єр Вр<sub>phen</sub>/ТНСА і генераційно-рекомбінаційними процесами у ТНСА. Це припущення підтверджується виникненням негативної ємності при низьких частотах на діаграмі Найквіста для пошарової структури.

## РОЗДІЛ 4. РОЗРОБЛЕННЯ ВИСОКОЕФЕКТИВНИХ ОСВС ЗЕЛЕНОГО КОЛЬОРУ СВІЧЕННЯ НА ОСНОВІ АМБІПОЛЯРНИХ ОРГАНІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

Амбіполярні органічні напівпровідники PCz-13, PCz-19 і PCz-12 на основі похідних перилену та карбазолу були синтезовані з метою використання в якості базових матеріалів для високоефективних ОСВС. Вибір похідних перилену був зумовлений притаманним йому  $\pi$ -типом спряженості, що забезпечує хороше перенесення заряду. За рахунок високої рухливості електронів похідні перилену широко використовуються в електронних і оптоелектронних пристроях [120, 121]. Крім того, вони характеризуються хімічною, термічною та фотохімічною стійкістю [122, 123], що є визначальною передумовою, яка впливає на довговічність і безперебійну роботу ОСВС. Другою складовою синтезованих молекул є похідні карбазолу, які характеризуються високою дірковою провідністю та квантовим виходом фотолюмінесценції, що зумовлює їх використання як світловипромінювальних (червоний, зелений, синій) та транспортних шарів в ОСВС. Очікується, що поєднання на молекулярному рівні похідних карбазолу і перилену приведе, по-перше, до реалізації нових донорно-акцепторних молекулярних сполук, які поєднують у собі дірково-транспортні властивості карбазолу та електронно-транспортні властивості перилену. По-друге, враховуючи високий квантовий вихід люмінесценції обох базових складових сполук, вірогідно отримати високоефективне електролюмінесцентне випромінювання в ОСВС на їх основі. По-третє, підвищення хімічної та термічної стійкості сполук забезпечить сповільнення деградаційних процесів ОСВС.

У цьому розділі наведено результати експериментальних досліджень термічних властивостей сполук, проаналізовано спектри

поглинання та фотолюмінесценції нових вперше синтезованих N-анельованих периленових і карбазоловмісних похідних. На основі проведених комплексних досліджень PCz-13, PCz-19 і PCz-12 сполук проведено підбір дірково- та електронно-транспортних шарів для побудови структури пристрою.

Для ефективної роботи гетероструктури необхідно враховувати енергетичні параметри матеріалів, щоб мінімізувати енергетичні бар'єри на орґано-орґанічних та орґано-неорґанічних інтерфейсах і забезпечити ефективну інжекцію носіїв заряду з катода й анода та транспортування електронів і дірок у світловипромінювальний шар. Для формування структур використовувався метод термовакuumного осадження. Сформовано високоефективні ОСВС зеленого кольору свічення та досліджено спектри електролюмінесценції, яскравісні та колірні характеристики сформованих структур.

#### **4.1. Дослідження електрохімічних властивостей та іонізаційного потенціалу амбіполярних орґанічних напівпровідників**

Для визначення положення енергетичних рівнів НОМО та LUMO в матеріалах PCz-13, PCz-19, PCz-12 було використано метод циклічної вольтамперометрії. Класична техніка вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу була використана для дослідження електродних процесів і первинної характеристики окислювально-відновних процесів на різних електродах. Принцип методу полягає в накладенні на стаціонарний робочий електрод потенціалу, змінного в часі за лінійним законом  $E = E_{\text{поч.}} \pm vt$  ( $E_{\text{поч.}}$  – початковий потенціал,  $v$  – швидкість розгорнення потенціалу в В/с або мВ/с) в межах вибраного діапазону потенціалів. Для циклічної вольтамперометрії використовувалося багаторазове повторювання циклів лінійної розгортки потенціалу між заданими значеннями початкового та

кінцевого потенціалу робочого електрода та реєстрація прямого та зворотного ходу кривої в одному циклі вимірювань [124,125].

Циклічні вольт-амперні (ЦВА) характеристики PCz-13, PCz-19, PCz-12 матеріалів наведено на рис. 4.1.

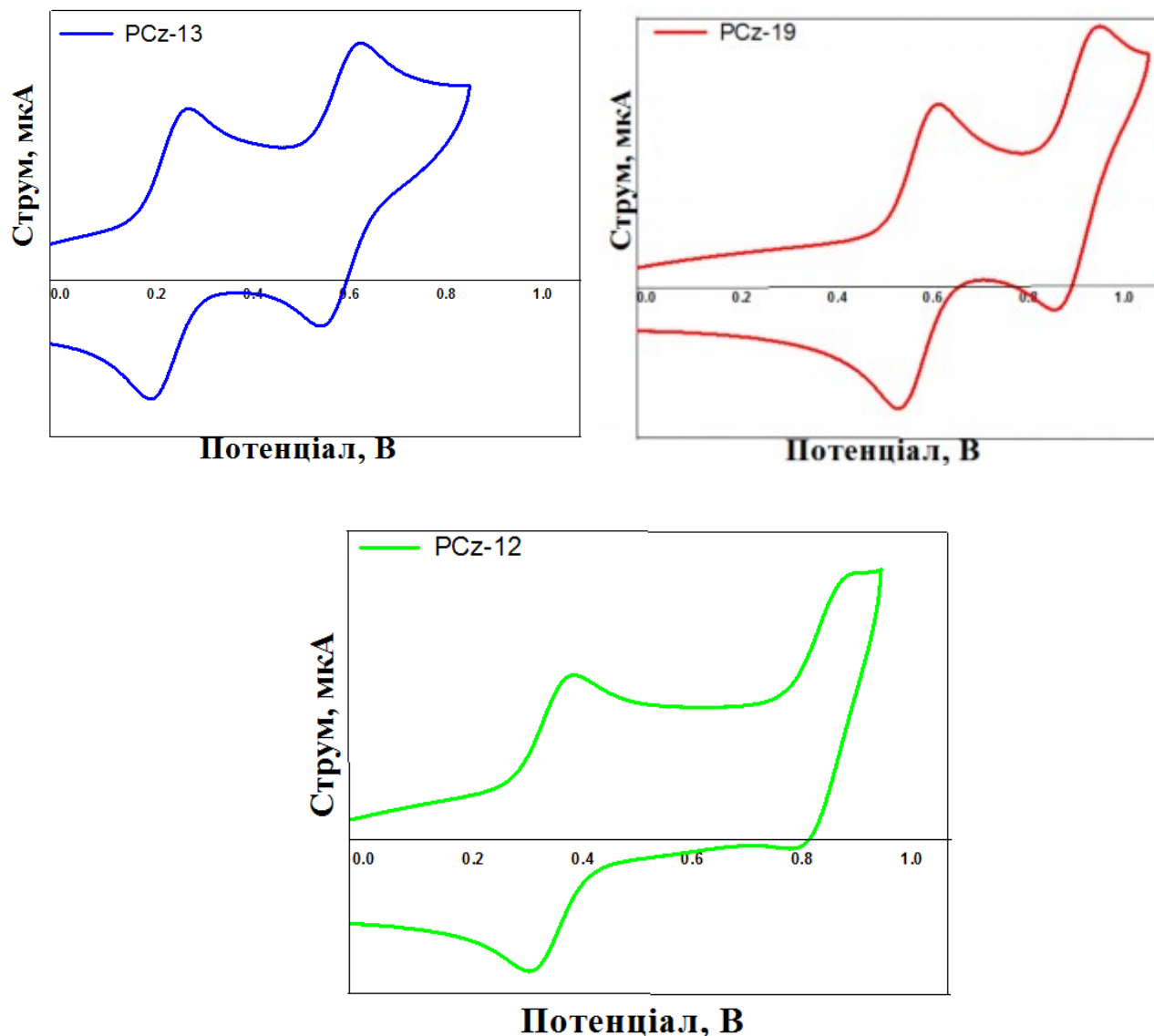


Рис.4.1. ЦВА PCz-13, PCz-19, PCz-12 в  $10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup> у розчині, при аргон-продуванні тетрабутиламоніуму перхлорату (0,1 М) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.  
 $v = 50$  мВ/с [100].

Вимірювання циклічних вольтамперограм проводилися з використанням вуглецевого електрода та розчину дихлорметану тетрабутиламоніуму перхлорату концентрацією 0,1 М в якості електроліту, Ag/AgNO<sub>3</sub> як електрода порівняння та Pt електрода як

робочого електрода. Потенціали окислення та відновлення, положення енергетичних рівнів НОМО, LUMO та інші електрохімічні властивості наведено в табл. 4.1.

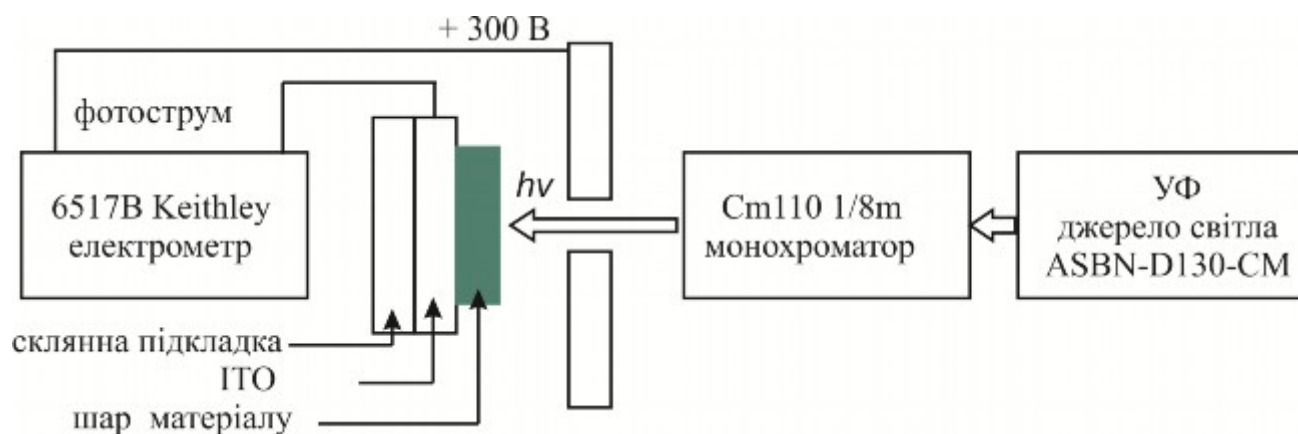
Як видно з циклічних вольтамперограм сполук PCz-13, PCz-19, PCz-12, існують дві оборотні хвилі оксидації з піками при 0,29, 0,63, 0,41 В першої хвилі та 0,64, 0,97, 0,91В другої хвилі, відповідно. Окислювально-відновні процеси розчинів були стабільними, без будь-яких очевидних змін впродовж повторного сканування (понад 5 циклів). Положення вищої зайнятої молекулярної орбіталі (НОМО) PCz-13, PCz-19, PCz-12 становить близько -4,95; -5,43; -5,12 eV відповідно до[124]:

$$E_{\text{НОМО}}(\text{eV}) = -1,4E_{\text{onset}}(\text{V}) - 4,6 \quad (4.1.)$$

де  $E_{\text{onset}}$ —початок першої хвилі оксидації [125]. Теоретично розраховані енергетичні рівні НОМО узгоджуються з експериментально визначеними значеннями (Табл. 4.1).

Потенціал іонізації (IP) корелює з положенням НОМО, а електронна спорідненість зв'язана з енергією LUMO, тому оцінка положення цих двох енергетичних рівнів має важливе значення для формування структури. Зараз для визначення та розрахунку потенціалу іонізації використовуються методи фотоелектронної спектроскопії та квантової хімії. Методи квантових розрахунків дають значну похибку в багатоатомних квантових системах, оскільки не враховують[126] повною мірою обмінні взаємодії між електронами та ядрами. Типово метод фотоелектронної емісії здійснюють у вакуумі, проте потенціал іонізації плівок синтезованих сполук вимірювався за допомогою електронної фотоемісії на повітрі[127], оскільки ці органічні матеріали доволі стабільні по відношенню до кисню.





а)



б)

Рис.4.2. Схема вимірювання потенціалу іонізації(а)  
та експериментальна реалізація вимірювання потенціалу іонізації(б).

Зразки для вимірювання потенціалу іонізації формувалися методом термовакuumного осадження органічної плівки й Al контакту [128]. Для вимірювання потенціалу іонізації як джерело монохромного світла було використано УФ лампу з монохроматором.

Для вимірювання фотоструму використовувався електрометр 6517B Keithley (рис.4.2). Спектри фотоелектронної емісії PCz-13, PCz-19, PCz-12 наведено на рис.4.3.

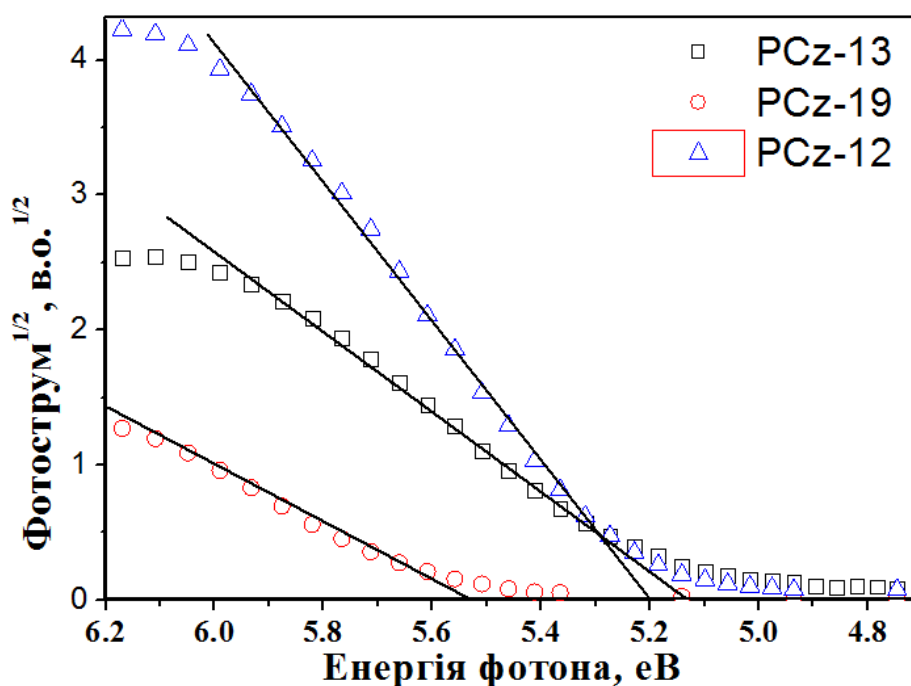


Рис. 4.3. Край спектрив фотоелектронної емісії плівок PCz-13, PCz-19, PCz-12 [140].

Таблиця 4.1. Електрохімічні характеристики PCz-13, PCz-19, PCz-12 [140]

Назва матеріалу	$E_{ox}^{onset}$ , В <sup>a</sup>	$E_{НОМО}^{b/}$ $E_{НОМО}^{теор. c}$ еВ	$E_{LUMO}^{теор. c}$ еВ	IP, еВ
PCz-13	0,19	-4,95/-4,73	-1,62	5,14
PCz-19	0,52	-5,43/-5,16	-2,00	5,53
PCz-12	0,31	-5,12/-4,82	-1,62	5,20

Усі вимірювання калібрувалися з ферценом (Fc); <sup>a</sup> $E_{ox}^a$ ,  $E_{ox}^c$  – перший пік відновлення; <sup>b</sup>  $E_{НОМО}(eV) = -1.4E_{onset,ox}(V) - 4.6$ ; <sup>c</sup> Теоретичні дані  $E_{НОМО}$  та  $E_{LUMO}$  були розраховані за допомогою B3LYP/6-31G(d) розрахунків.

Значення IP були отримані від перетину лінійних ділянок фотоелектронних спектрів з віссю абсцис. Значення іонізації різняться в діапазоні від 5,14 до 5,53 еВ. Значення для PCz-19 на 0,39 та 0,23 еВ перевищують значення для PCz-13, PCz-12 сполук відповідно.

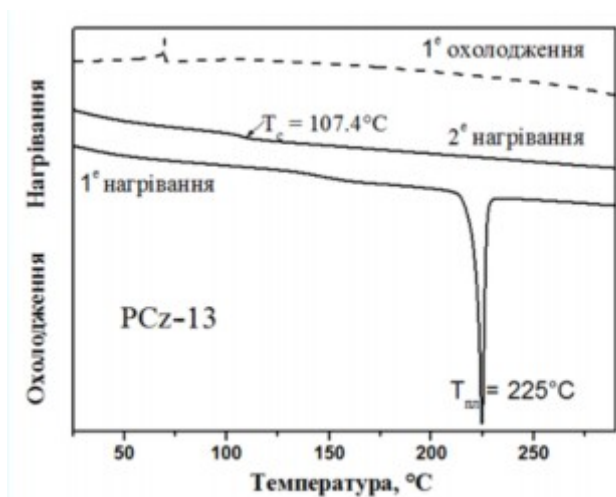
#### **4.2. Дослідження термічних властивостей PCz-13, PCz-19, PCz-12 матеріалів**

Термічні властивості сполук PCz-13, PCz-19, PCz-12 були досліджені за допомогою термогравіметричного аналізу (ТГА) та диференціальної скануючої калориметрії (ДСК).

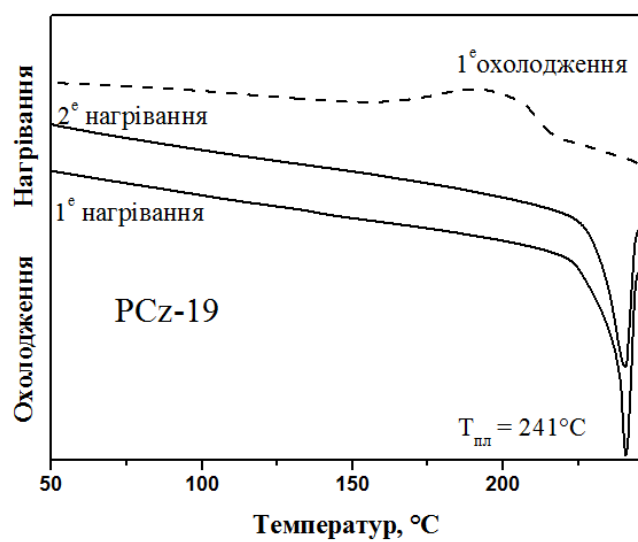
Для аналітичних цілей великий інтерес становлять термогравіметричні методи аналізу, за допомогою яких процеси, що відбуваються в речовині, визначають за зміною маси при зміні температури на термогравіметричних залежностях. Всі фазові перетворення відображаються у вигляді особливостей на кривих охолодження або нагрівання зразка — залежності температури від часу. Метод дає змогу проаналізувати термостабільність матеріалу як у початковій, проміжній, так і в кінцевій стадії (для залишку матеріалу)[125].

ДСК дає змогу реєструвати тепловий потік, що характеризує фізичні та хімічні зміни, які відбуваються в матеріалі внаслідок його нагрівання чи охолодження. Особливістю під час проведення ДСК є те, що зразок (досліджуваний матеріал) та еталон нагрівають чи охолоджують з однаковою швидкістю та температурою.

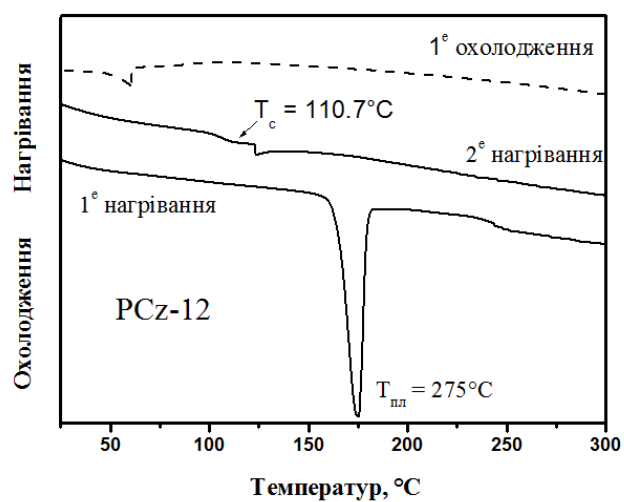
Криві ДСК показано на рис. 4.8,а, термічні характеристики наведено в таблиці 4.2. Було встановлено, що всі сполуки (PCz-13, PCz-19, PCz-12), характеризуються дуже високою термічною стабільністю. Температурні втрати ваги в діапазоні від 400°C до 457°C становлять 5%. Точки плавлення  $T_{пл}$  (гострі піки на ендотермічних термограмах ДСК) становлять 225°C, 241°C, 175°C для PCz-13, PCz-19, PCz-12 відповідно.



а)



б)



в)

Рис.4.4. Криві ДСК для PCz-13 (а), PCz-19 (б), PCz-12 (в)  
(швидкість нагрівання  $10^\circ\text{C}/\text{хв}$  в атмосфері  $\text{N}_2$ ) [140]

Нижча термостабільність PCz-19, очевидно, може бути пов'язана з тим, що C-N зв'язки між карбазольними та фенантрокарбазольними фрагментами менш стабільні, ніж відповідні C-C зв'язки.

Таблиця 4.2. Термічні характеристики PCz-13, PCz-19, PCz-12 матеріалів

Назва матеріалу	$T_{пл}, ^\circ C^a$	$T_c, ^\circ C^a$	$T_d, ^\circ C^b$
PCz-13	225	107	457
PCz-19	241	–	400
PCz-12	175	111	457

<sup>a</sup>–DSC криві, швидкість нагрівання  $10\ ^\circ C/хв$ ,  $N_2$  атмосфера; <sup>b</sup> – 5% втрата ваги швидкість нагрівання  $10\ ^\circ C/хв$ ,  $N_2$  атмосфера;  $T_{пл}$ - точка плавлення матеріалу;  $T_c$ - точка склування матеріалу;  $T_d$  – точка деструкції.

Пік переходів, пов'язаних зі зворотною кристалізацією для PCz-13 і PCz-12 матеріалів відсутній, оскільки їхні розплавлені зразки під час охолодження до кімнатної температури залишаються аморфними. У ході охолодження спостерігався широкий екзотермічний пік кристалізації в матеріалі PCz-19 приблизно при  $215\ ^\circ C$ . Під час повторних циклів нагрівання PCz-13 і PCz-12 матеріалів спостерігається склування при  $107\ ^\circ C$  і  $111\ ^\circ C$ , відповідно, а PCz-19 продемонстрував ендотермічний пік плавлення при тій самій температурі, що й у першому циклі нагрівання ( $241\ ^\circ C$ ). Більша схильність до кристалізації у PCz-19, пов'язана з розгалуженими алкільними ланцюгами на карбазолі порівняно з PCz-13 і PCz-12 сполуками.

### 4.3. Дослідження оптичних та електрофізичних властивостей сполук N-анельованих переленових і карбазоловмістних похідних

Для дослідження спектрів поглинання та фотолюмінесценції органічних напівпровідників PCz-13, PCz-19 і PCz-12 були приготовлені їхні розчини з використанням тетрагідрофурану (ТНФ) як розчинника (розчини досліджувалися в кварцових кюветах), а також сформовані плівки на кварцових підкладках. Оптичні спектри поглинання досліджуваних органічних напівпровідників було отримано на спектрофотометрі AvenesAvaSpec-2048XL. Як джерело світла використовувалася ртутна та дугова ксенонова (Xe) лампи; подвійний ґратковий монохроматор застосовувався для розкладання випромінювання у спектр; кремнієвий фотоприймач – у якості детектора випромінювання. Дослідження матеріалів проводилися в ближній ультрафіолетовій та видимій області електромагнітного випромінювання. Спектри флуоресценції, квантові виходи та криві загасання флуоресценції розчинів і твердих плівок досліджувалися за допомогою FLS980 спектрометра. Значення квантового виходу фотолюмінесценції досліджуваних зразків отримували з використанням методу на основі інтегруючої сфери [129] та порівнювали фотолюмінесценцію досліджених матеріалів з контрольним зразком – Quinine сульфат у 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> квантовий вихід якого становить  $\Phi_L = 0.53 \pm 0.023$  [130].

Спектри фотолюмінесценції та поглинання розчинів PCz-13, PCz-19 і PCz-12 і твердих плівок (останні досліджувалися як при кімнатній, так і при азотних температурах) показано на рис.4.5 і 4.6, оптичні та електрофізичні характеристики наведено в таблиці 4.3.

Смуги поглинання, що спостерігаються в спектрах розчинів PCz-13, PCz-19 і PCz-12 в області 285-310 нм, можуть бути віднесені до  $\pi\pi^*$  переходів між фрагментами карбазолу [131, 132]. Ці смуги

поглинання можна віднести до  $\pi$ - $\pi^*$  переходів в анельованих ядрах, що добре узгоджується з квантово-хімічними розрахунками [113].

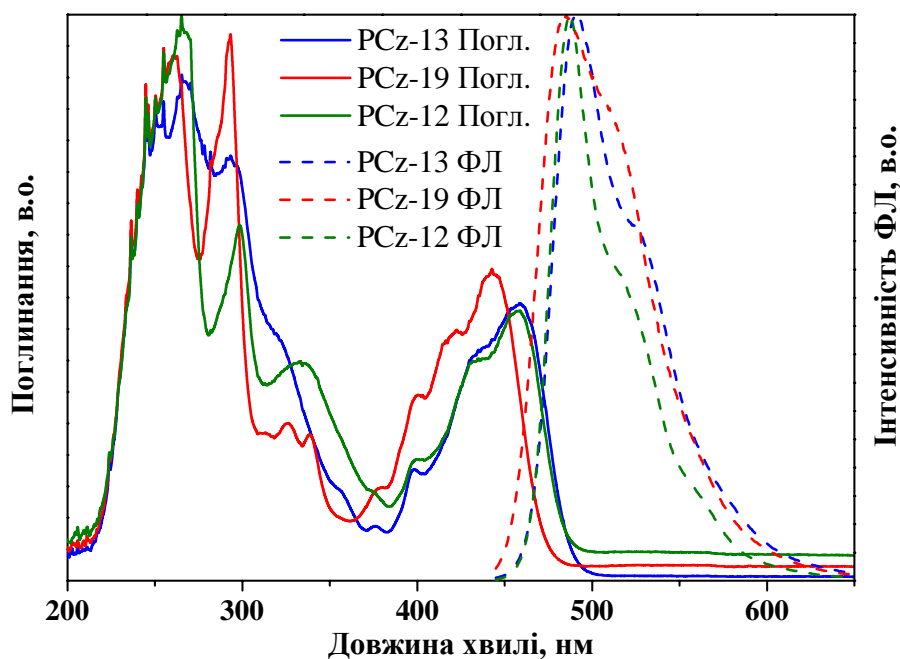


Рис.4.5. Нормовані спектри поглинання та флуоресценції ( $\lambda_{36}=350$  нм) розчинів у THF розчиннику ( $10^{-5}$  М) сполук PCz-13, PCz-19 і PCz-12 [140].

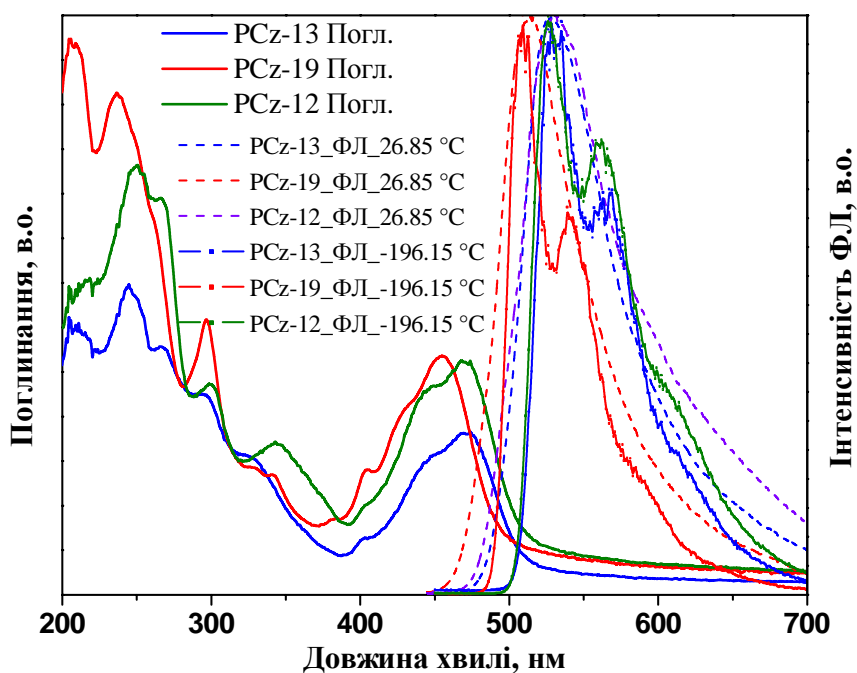


Рис.4.6. Нормовані спектри поглинання та флуоресценції плівок із розчину PCz-13, PCz-19 і PCz-12 [140].

Табл.4.3. Оптичні та фотоелектричні характеристики сполук PCz-13, PCz-19 і PCz-12 [140]

Назва матеріалу	$\lambda_{\text{погл. макс. розчин, нм}}$	$\lambda_{\text{погл. макс. плівка нм}}$	$\lambda_{\text{фл. макс. розчин нм}}$	$\lambda_{\text{фл. макс. плівка нм}}$	$\Phi$ розчин %	$\Phi$ плівка %	$S1^a$ eV	$S1^b$ eV	$T1^b$ eV	$\tau$ , нс	$\chi^2$
PCz-13	458	472	491	528	76	33	2.5	2.6	1.7	3.1	1.1
PCz -19	443	455	485	514	68	51	2.5	2.7	1.8	4.0	1.0
PCz -12	457	471	487	528	61	42	2.5	2.7	1.7	2.6	1.1

<sup>a</sup> прийняті як максимальні зі спектрів ФЛ.

<sup>b</sup> обчислені за допомогою методу TD-DFT / B3LYP / 6-31G (d) з використанням РСМ розчинника (ТНФ був використаний як модель розчинника відповідно до експериментальних вимірювань).

На рис.4.6 наведено спектри поглинання та фотолюмінесценції твердих плівок цих сполук. Низькоенергетична смуга фотолюмінесценції PCz-13, PCz-19, PCz-12 спостерігалася при 528, 514 і 528 нм, відповідно. Найнижчі енергетичні смуги фотолюмінесценції PCz-13, PCz-19, PCz-12 сполук показали зміщення близько 30 нм у тонких плівках порівняно з розчинами, що, ймовірно, є результатом міжмолекулярної взаємодії у твердому стані.

Як видно з рис. 4.7, і НОМО і LUMO орбіталі локалізовані в центральній частині молекули бН-фенантрокарбазольного ядра [134-137], з невеликими зміщеннями на сусідні карбазоловмісні фрагменти. Зазначимо, що незначне перенесення заряду з фрагмента карбазолу до фрагмента фенантрокарбазолу відбувається при переході НОМО-LUMO для всіх сполук. Крім того, частково збільшується конфігурація переносу заряду в ряді PCz-13, PCz-19 і PCz-12 молекул, що відповідає зниженню сили осцилятора ( $f_{s0s1}$ ) першого синглет-синглетного переходу. Цей результат відповідає



нижній константі швидкості люмінесценції PCz-19 сполуки через  $f_{s0s1}$  і є сумірним зі значенням коефіцієнта радіаційного розпаду (Крад) відповідно до рівняння:

$$\text{Крад} = \nu^2 f_{s0s1} / 1.5003 \quad (4.2.)$$

де  $\nu$  – хвильове число для відповідного  $S_0 \rightarrow S_1$  переходу ( $\text{cm}^{-1}$ ). Ці результати свідчать про більшу ефективність спряженості  $\pi$ -електронів молекул PCz-13 і PCz-12 порівняно з PCz-19. Сполуки PCz-13, PCz-19 і PCz-12 показали інтенсивне зелене випромінювання з максимумами інтенсивності в діапазоні між 485 і 491 нм і квантовим виходом флуоресценції в діапазоні від 61 до 76% у розчині. Максимуми інтенсивності випромінювання твердих плівок мають зсув у червону область до 40 нм і нижче на 20-40% значення квантових виходів.

Зазначимо, що глобальні мінімуми основного стану ( $S_0$ ) і першого збудженого синглетного ( $S_1$ ) майже збігаються через мале зміщення, що може впливати на контури спектральних характеристик поглинання та флуоресценції. Ще одне непряме підтвердження цього висновку випливає з UB3LYP і TD DFT розрахунків триплетного стану ( $T_1$ ) та їх порівняння з властивостями  $S_0$ ,  $S_1$  станів. Геометричні характеристики  $T_1$  і  $S_1$  станів схожі й утворюються в результаті збудження HOMO-LUMO (рис.4.7). З іншого боку, оптимізація геометрії структури  $T_1$  забезпечує цілком аналогічні параметри для основного стану.

Отже, розраховані значення сили осцилятора для першого синглет-синглетного електронного переходу безпосередньо відповідає інтенсивності зворотного емісійного переходу  $S_1 \rightarrow S_0$ . Цей факт дає змогу пояснити високі значення квантових виходів для PCz-13, PCz-19 і PCz-12.

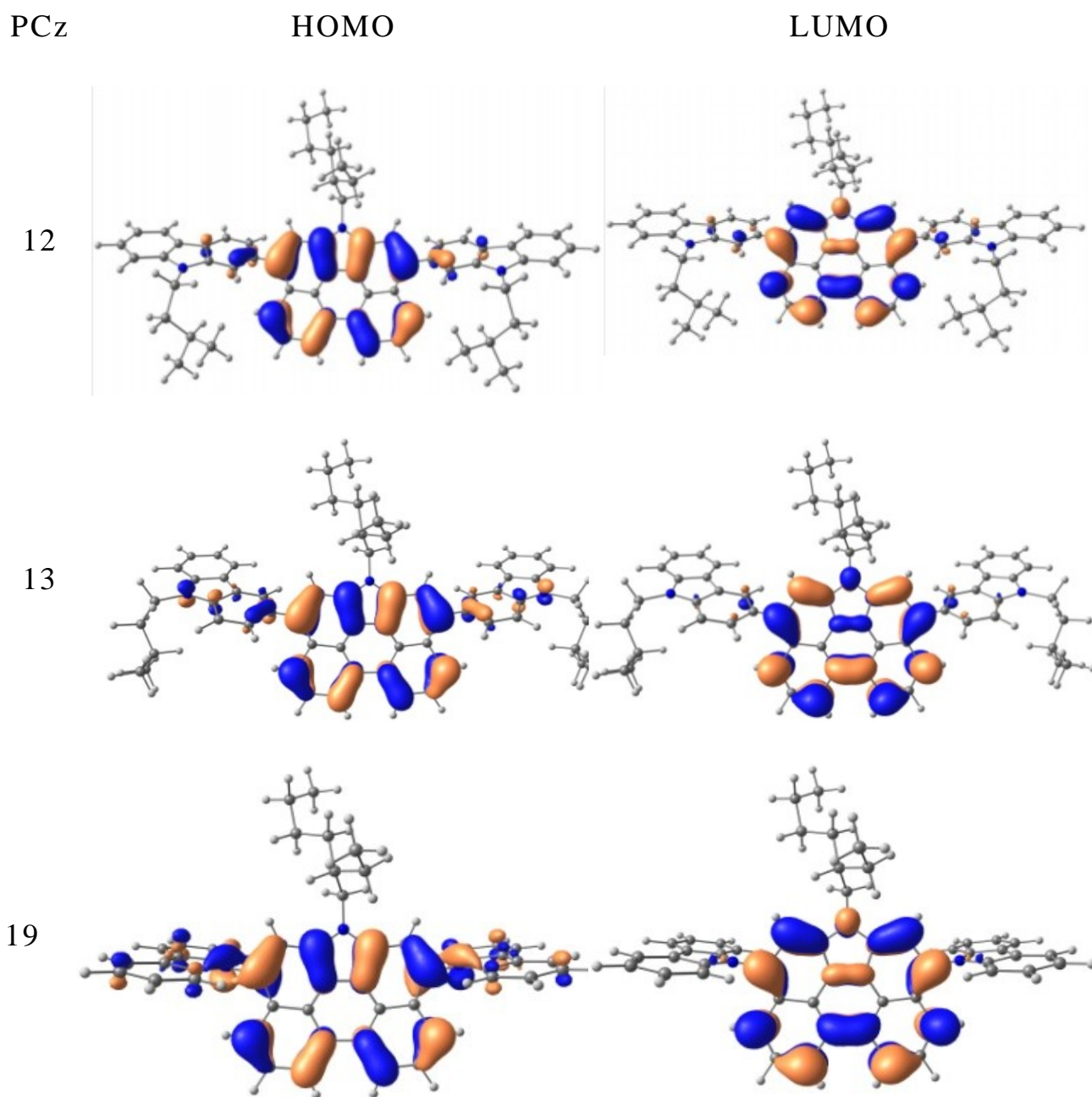


Рис. 4.7. Пограничні молекулярні орбіталі PCz-19, укладання димерів PCz-13, PCz-12 і розрахунок (візуалізація) за допомогою методу B3LYP/6-31G(d) [100].

Для з'ясування природи механізму люмінесценції в матеріалах PCz-13, PCz-19 і PCz-12 плівок, визначалися часи загасання фотолюмінесценції, з використанням часо-кореляційної системи PicoHarp 300 (PicoQuant). У якості оптичного збудження використано випромінювання напівпровідникового лазерного діода з довжиною хвилі випромінювання 375нм, швидкістю повторення 1МГц та тривалістю імпульсу 70пс. Детектором слугував Edinburgh Instruments FLS980 спектрометр.

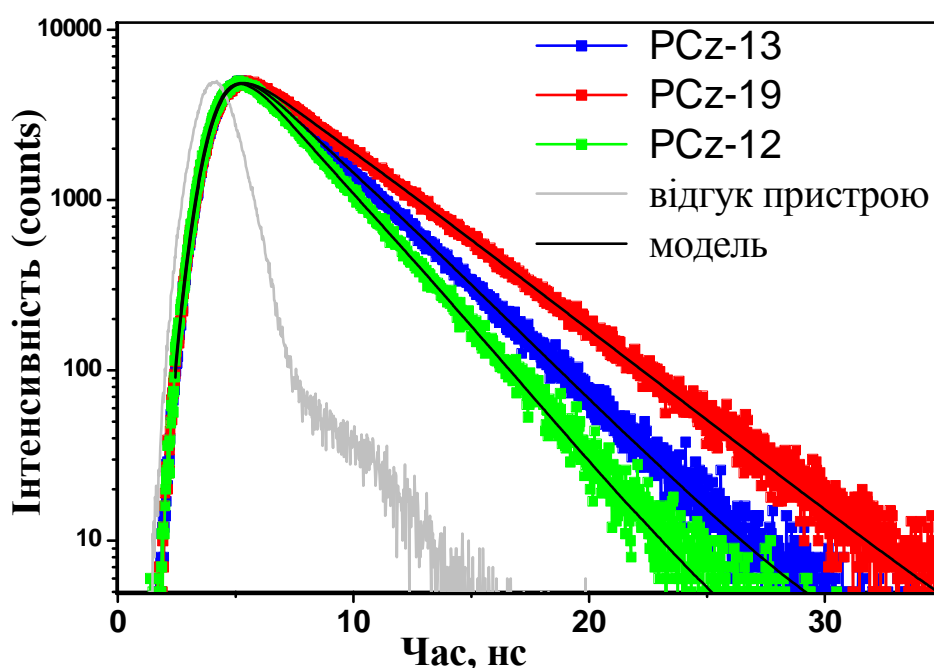


Рис.4.8. Криві загасання флуоресценції PCz-13(блакитна), PCz-19(червона), PCz-12(зелена) сполук у THF( $10^{-5}$ М) розчині [140].

Матеріали PCz-13, PCz-19 і PCz-12 показали часи загасання фотолюмінесценції ( $\tau$ ) (рис.4.8) 3.15, 4.07 і 2.62 нс, відповідно (коефіцієнт  $\chi^2 \approx 1$ ), які близькі до значень часу життя флуоресценції.

Проведені розрахунки випромінювальної ( $k_r$ ) і безвипромінювальної ( $k_{nr}$ ) константи швидкості розпаду синглетного збудженого стану, що розраховуються за формулами[138]:

$$k_r = \Phi / \tau \quad (4.3)$$

$$k_{nr} = (1 - \Phi) / \tau \quad (4.4)$$

Всі розрахункові значення для матеріалів PCz-13, PCz-19 отримали практично однакові значення, крім значення константи безвипромінювальних процесів сполуки PCz-12, яке майже в 2 рази вище в порівнянні зі значеннями констант інших сполук. Внаслідок чого PCz-12 розчин має приблизно на 15% нижчий квантовий вихід флуоресценції, ніж PCz-13 чи PCz-19.

#### **4.4. Формування ОСВС та дослідження їхніх вольт-амперних і світловипромінювальних характеристик**

Після проведення досліджень термічних, спектральних та фотоелектричних властивостей PCz-13, PCz-19 і PCz-12 матеріали були реалізовані для виготовлення ОСВС з такою структурою:

ITO/DMAC36/PCz-13/Vphen/Ca/Al (структура Д);

ITO/DMAC36/PCz-19/Vphen/Ca/Al (структура Е);

ITO/DMAC36/PCz-12/Vphen/Ca/Al (структура Є)(рис.4.9.).

Структури було виготовлено методом пошарового термовакуумного осадження органічних плівок і металевих контактів на скляну підкладку з нанесеним покриттям ІТО при залишковому тиску  $10^{-5}$ Торр. Перед осадженням органічної плівки проводилося очищення скляних підкладок у дистильованій воді, ацетоні та ізопропиловому спирті за допомогою ультразвукової ванни. Товщина плівок контролювалася кварцовим резонатором. DMAC36 (3,6-ди(ди(4-метилфеніл)аміно)-9-етилкарбазол) [139] та Vphen використано в якості дірково- та електронно-транспортного шару відповідно. Активна область отриманих структур становить  $3 \times 2 \text{ мм}^2$ .

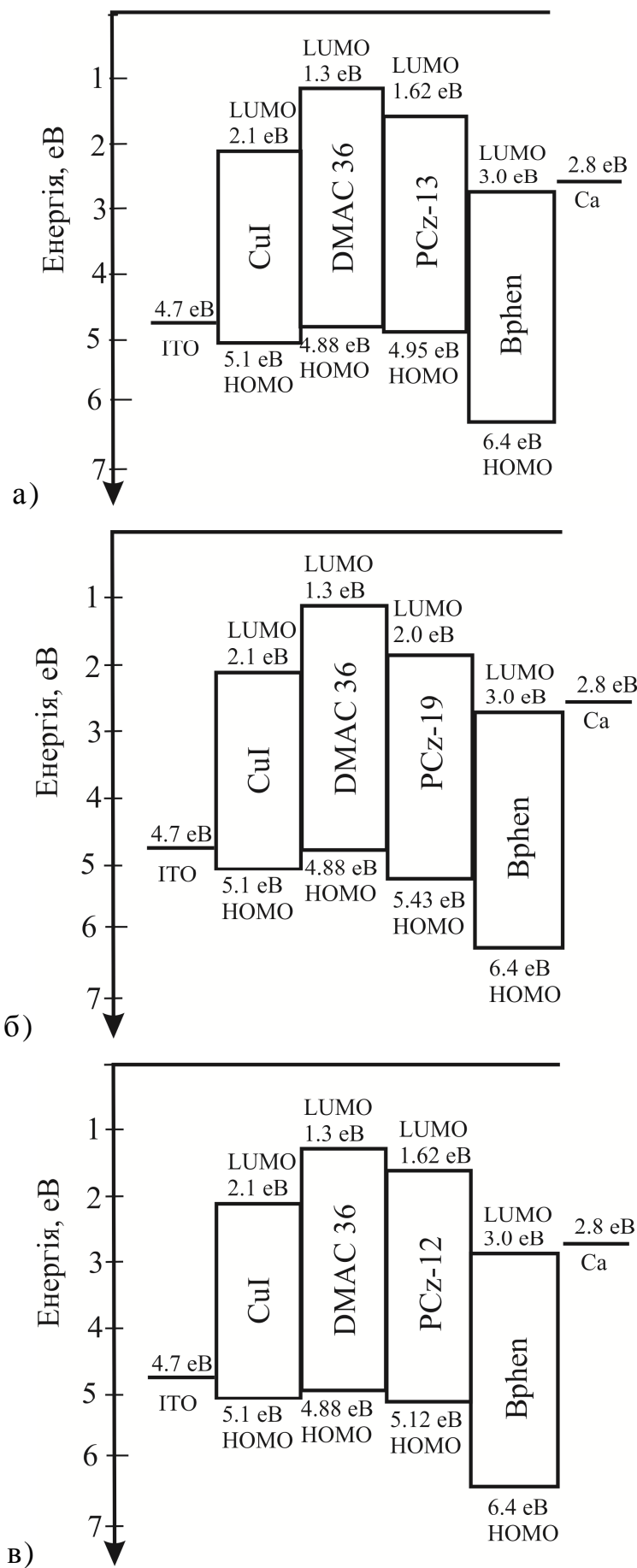


Рис.4.9. Енергетичні діаграми структур Д(а), Е(б), Є(в).

Густина струму та вольт-яскравісні характеристики вимірювалися з використанням аналізатора параметрів напівпровідників (НР 4145А) в повітрі без пасивації відразу після формування структури. Вимірювання яскравості проводилися за допомогою каліброваного фотодіода [116]. Спектри електролюмінесценції реєстрували спектрометром OceanOptics USB2000.

Спектри електролюмінесценції ОСВС (рис 4.10) дуже схожі на спектри ФЛ плівок (рис. 4.6), проте спектр ЕЛ структури Е ширший і має максимум у низькоенергетичній ділянці при 490 нм.

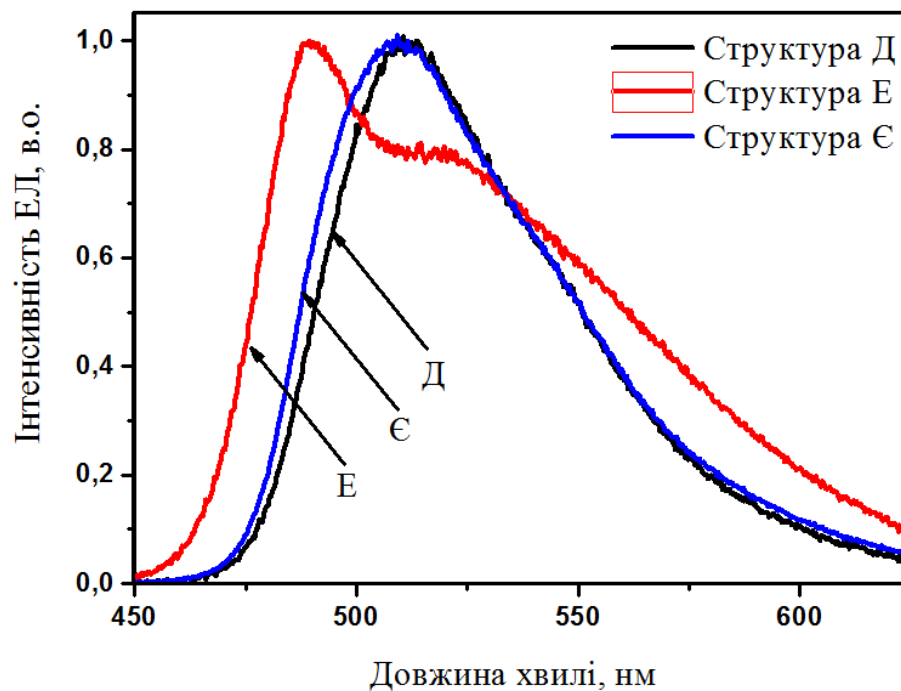
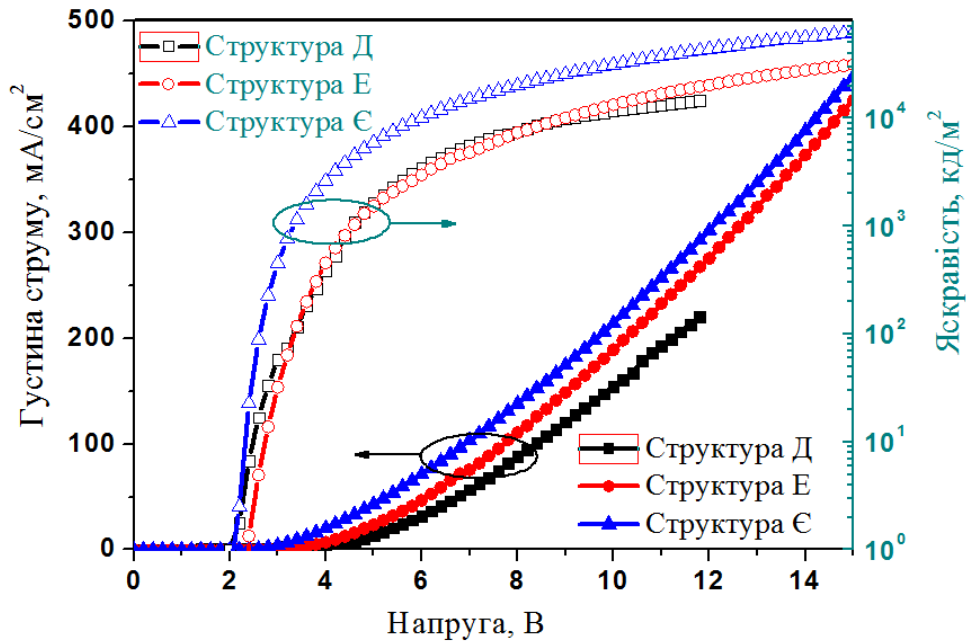


Рис.4.10. Спектри електролюмінесценції структур Д, Е і Є [100].

На рис.4.11. представлені вольт-амперні, яскравісні характеристики та залежність квантової ефективності від густини струму сформованих структур. Основні світловиpromінювальні характеристики наведені в таблиці 4.4.



a)

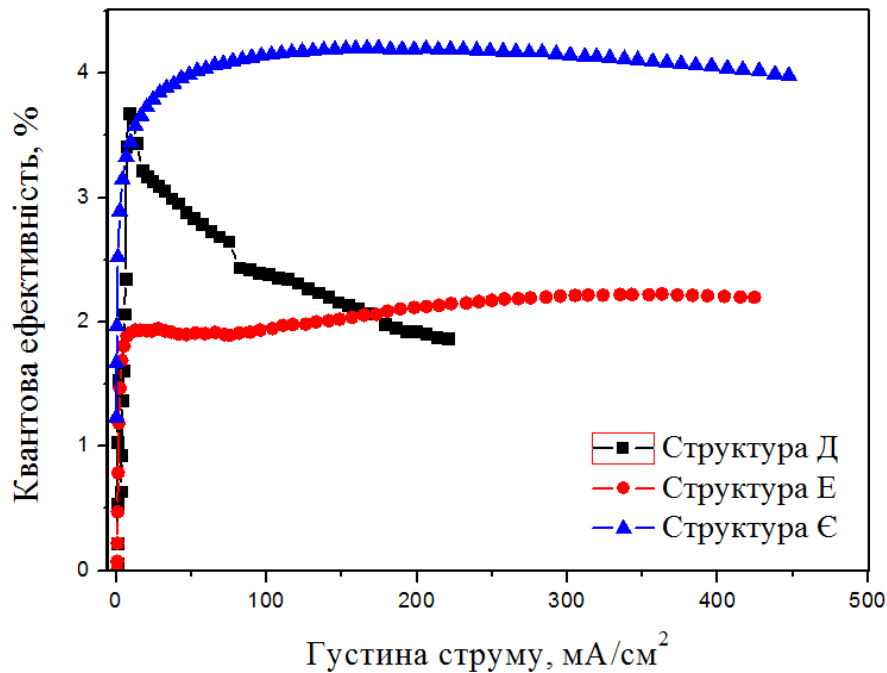


Рис. 4.11. Вольт-амперні, вольт-яскравісні характеристики(а) та залежності квантової ефективності від густини струму для структурД, Е, Є [140].

Високу яскравість готових світловипромінювальних структур (рис. 4.11) можна пояснити високими значеннями квантових виходів для сполук PCz-13, PCz-19 і PCz-12. Очевидно, що матеріали, використані для виготовлення ОСВС мають подвійні властивості, а

саме високий квантовий вихід флуоресценції і амбіполярні властивості матеріалу.

Таблиця 4.4. Світловипромінювальні характеристики структур Д, Е і Є[140]

Тип ОСВС	Макс. квантова ефективність, %	Макс. струмова ефективність, кд/А	Макс. ефективність світлового потоку, лм/Вт	Напруга вмикання, В	Макс. Яскравість кд/м <sup>2</sup>
Д	3,7	12,9	8,8	2,0	14500 при 12В
Е	1,9	6,5	5,0	2,2	31300 при 15В
Є	4,2	14,6	11,4	2,0	62000 при 15В

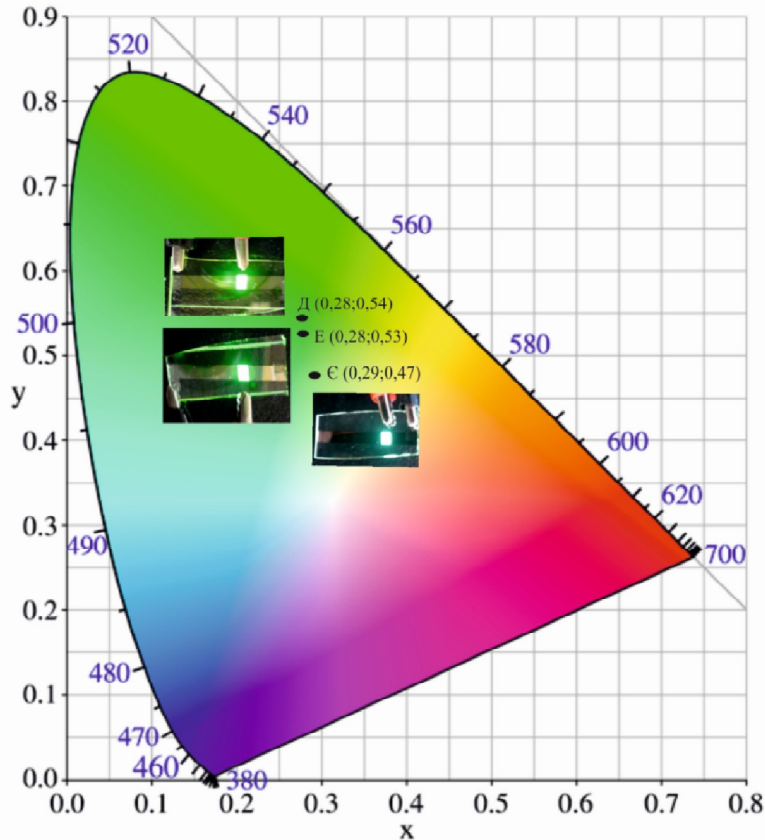


Рис. 4.12. Зображення колірних CIE координат для спектрів ЕЛ структур Д, Е та Є[140].



Зазначимо також, що найвищими значеннями рухливості електронів і дірок володіє сполука PCz-12, що пояснює високі характеристики структури Є. Крім того, енергетичні рівні LUMO PCz-13 і PCz-12 добре узгоджуються з енергетичними рівнями анода й катода, що забезпечує низьку напругу ввімкнення структури (2,0 В) (рис.4.10). Як видно з рис.4.11, усі досліджувані структури мають досить високу струмову та квантову ефективність, як для не фосфоресцентних ОСВС.

Зауважимо, однак, що структури на основі PCz-19 та PCz-12 матеріалів характеризуються постійним значенням квантової ефективності в широкому діапазоні прикладених напруг, що робить їх перспективними для використання в дисплейних технологіях.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Експериментально, з використанням циклічної вольтамперометрії, визначено положення енергетичного рівня НОМО для ново синтезованих матеріалів PCz-13, PCz-19 і PCz-12, який становить відповідно -4.95, -5.43, -5.12 eV. Для цих сполук було визначено потенціал іонізації, який становить -5.14, -5.53, -5.20 eV відповідно. Енергетичні положення НОМО рівня, визначені з використанням іонізаційного потенціалу, добре узгоджуються з положенням НОМО, визначеного за допомогою циклічної вольтамперометрії.
2. Показано, що органічні напівпровідники PCz-13, PCz-19 і PCz-12 характеризуються температурною стабільністю в діапазоні до 175-225°C, що характеризує їх як термічно стабільні матеріали для використання в світловипромінювальних структурах.
3. Аналіз рухливості носіїв заряду в плівках PCz-13, PCz-19 і PCz-12 матеріалів з використанням TOF методики показав, що ці матеріали характеризуються амбіполярною провідністю зі значеннями рухливостей для електронів -  $5,4 \times 10^{-5}$ ,  $3,9 \times 10^{-4}$ ,  $2,6 \times 10^{-3}$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , і для дірок -  $9,1 \times 10^{-4}$ ,  $2,5 \times 10^{-4}$ ,  $9,3 \times 10^{-3}$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  відповідно.
4. Встановлено, що смуги поглинання, PCz-13, PCz-19 і PCz-12 містяться в області 285-310 нм і можуть бути віднесені до  $\pi\pi^*$  переходу фрагментів карбазолу. Максимуми спектрів фотолюмінесценції вакуумно сформованих плівок перебувають у синьо-зеленій області для PCz-19 матеріалу (512нм), а для PCz-13 і PCz-12 – у зеленій області (528нм). Експериментально встановлено, що в матеріалах PCz-13, PCz-19 і PCz-12 часи загасання становлять 3.15, 4.07 і 2.62 нс відповідно. Такі часи є типовими для флуоресцентного механізму загасання ( $\tau$ ).
5. З урахуванням енергетичних параметрів дірково-транспортних та електронно-транспортних шарів методом термовакuumного осадження були сформовані такі світловипромінювальні структури:

ITO/DMAC36/PCz-13/Vphen/Ca/Al, ITO/DMAC36/PCz-19/Vphen/Ca/Al, ITO/DMAC36/PCz-12/Vphen/Ca/Al. Розроблені структури характеризуються низькими напругами ввімкнення (2,0-2,2В) та високою яскравістю (14500 кд/м<sup>2</sup> для структури Д, 31300 кд/м<sup>2</sup> для структури Е та 62000 кд/м<sup>2</sup> для структури Є).

6. Значення яскравості отриманих ОСВС досягають 62000 кд/м<sup>2</sup> для ITO/DMAC36/PCz-12/Vphen/Ca/Al структури, а зовнішня квантова ефективність для цього зразка досягає 4,2%. Така висока ефективність виготовлених ОСВС зумовлена високим квантовим виходом флуоресценції сполук, а також (у разі PCz-12 – структура Є) високою рухливістю носіїв заряду та балансом електронів і дірок у світловипромінювальному шарі. TDDFT розрахункові значення сил осциляторів S0-S1 переходів є дуже високими, що, свідчить про високу інтенсивність флуоресценції.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. На основі виявленої ексиплексної міжмолекулярної взаємодії між донорними (m-MTDATA, THCA) та акцепторною (Vphen) молекулами, розроблено флуоресцентні ОСВС білого кольору свічення ITO/CuI/m-MTDATA/Vphen/Ca/Al (0,34;0,43) та жовтого кольору свічення ITO/CuI/m-MTDATA:Vphen/Ca/Al (0,39;0,47); ITO/CuI/THCA/Vphen/Ca/Al (0,34;0,43); ITO/CuI/THCA:Vphen/Ca/Al (0,39;0,47). Розроблений білий ОСВС зі світловипромінювальним шаром m-MTDATA/Vphen характеризується низькою напругою ввімкнення 2,65В, яскравістю близько 8900кд/м<sup>2</sup> при 6В, максимальною зовнішньою квантовою ефективністю 5,28%, що відповідає рівню сучасних ефективних флуоресцентних білих ОСВС. Створені ОСВС з THCA/Vphen, THCA:Vphen світловипромінювальними шарами характеризуються високою яскравістю: 1480кд/м<sup>2</sup> та 3331 кд/м<sup>2</sup> відповідно.

2. Використовуючи вперше синтезовані напівпровідники на основі похідних перилену та карбазолу, розроблено високоефективні флуоресцентні ОСВС синьо-зеленого та зеленого кольору свічення. Розроблені структури ITO/DMAC36/PCz-13/Vphen/Ca/Al (структура Д), ITO/DMAC36/PCz-19/Vphen/Ca/Al (структура Е), ITO/DMAC36/PCz-12/Vphen/Ca/Al (структура Є) характеризуються низькими напругами ввімкнення 2,0-2,2В, високою яскравістю (14500кд/м<sup>2</sup> для структури Д, 31300 кд/м<sup>2</sup> для структури Е та 62000 кд/м<sup>2</sup> для структури Є). Зовнішня квантова ефективність ОСВС досягає 4,2% для структури Є, а для Д та Е 3,7% і 1,9% відповідно. Така висока ефективність виготовлених структур зумовлена високим квантовим виходом флуоресценції для сполук, а також, у випадку структури Є, високою рухливістю носіїв заряду.

3. Встановлено довготривалі часи загасання фотолюмінесценції донорно-акцепторної структури THCA-Vphen

(182 нс), що зумовлено триплет-синглетним механізмом переходу, який вказує на присутність термічноактивованої довготривалої флюоресценції. Використання пошарового термовакuumного осадження ТНСА і Vphen матеріалів демонструє розширення спектрального діапазону електролюмінесценції порівняно з композиційною структурою, що пояснюється присутністю екситонної емісії ТНСА в спектрі електролюмінесценції.

4. На залежності густини струму від напруги в пошаровій структурі ІТО/CuI/ТНСА/Vphen/Ca/Al виявлено ділянку негативного диференційного опору, природа якого зумовлена резонансним тунелюванням електронів у шарі ТНСА через бар'єр Vphen/ТНСА і генераційно-рекомбінаційними процесами у ТНСА. Додатковим підтвердженням цього факту є виникнення негативної ємності на низьких частотах на діаграмі Найквіста.

5. Встановлено значення положення енергетичного рівня НОМО для новосинтезованих PCz-13, PCz-19 і PCz-12 матеріалів. Показано, що значення НОМО (5,14; 5,53; 5,20 еВ), визначеного з використанням іонізаційного потенціалу, добре узгоджується зі значенням положення НОМО (4,95; 5,43; 5,12 еВ), визначеного за допомогою циклічної вольтамперометрії.

6. Визначено значення рухливості носіїв заряду в плівках PCz-13, PCz-19 і PCz-12 матеріалів з використанням TOF методики вимірювання. Встановлено, що ці матеріали мають амбіполярну провідність зі значеннями рухливості електронів  $5.4 \times 10^{-5}$ ,  $3.9 \times 10^{-4}$ ,  $2.6 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$  відповідно та дірок  $9.1 \times 10^{-4}$ ,  $2.5 \times 10^{-4}$ ,  $9.3 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ . Вищі значення рухливості носіїв заряду в PCz-12 пояснюються ефективним електронним спряженням між перилен-карбазольними фрагментами.

7. Запропоновану методику розрахунку яскравісних і колірних характеристик реалізовано в настільний програмний

продукт, виконаний у вигляді exe-файлу для операційної системи Windows. Цей продукт на основі заданого користувачем спектра електролюмінісценції ОСВС розраховує яскравість випромінювання ОСВС та СІЕ координати спектра електролюмінісценції ОСВС з подальшим збереженням результуючих даних. Вхідні дані для розробленого програмного продукту подаються у вигляді x/s файлу або в текстовому форматі, забезпечуючи тим самим зручність користування цим продуктом.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

- 1.S. Reineke White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency/ S.Reineke,F.Lindner, G.Schwartz, N.Seidler, K.Walzer, B.Lüssem, Karl Leo// Nature. – 2009. - Vol.– p.459 234.
2. [http://www.novaled.com/oleds/oleds\\_in\\_display/](http://www.novaled.com/oleds/oleds_in_display/)
- 3.<http://www.kodak.com/US/en/corp/pressReleases/pr20030520-1.shtml/>
4. [http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press\\_Archive/200409/04-048E/](http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press_Archive/200409/04-048E/)
5. <http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/200710/07-1001E/>
- 6.W. Lee Characteristics of solution-processed small-molecule organic films and light-emitting diodes compared with their vacuum-deposited counterparts/ W. Lee,T. Noh, H.-W. Shin, O. Kwon, J.-J. Park, B.-K. Choi, M.-S. Kim, D. W.Shin, Y.-R. Kim// Adv. Mater. - 2009. –vol. 19/ - p.1625.
7. J. H. Jou Wet-process feasible novel carbazole-type molecular host for high efficiency phosphorescent organic light emitting diodes / J. H. Jou, S. Kumar, D. Tavgeniene, C. C. An, P. H. Fang, E. Zaleckas, J. V.Grazulevicius, S. Grigalevicius //J. Mater. Chem. C. - 2014. – vol. 2. – p. 8707.
- 8.T. Baumann Manufacturing of OLEDs-challenges and solutions / T. Baumann, B. Rudat // Dipl. Chem.Daniel Volz . - 222908587.
9. J. Kido Multilayer White Light-Emitting Organic Electroluminescent Device/ J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai // Science. - 1995. –vol.267.– p.1332.
10. C. W. Ko Bright white organic light-emitting diode/ C. W. Ko, Y. T. Tao //Appl. Phys. Lett. - 2001. –vol.79.– p. 4234.
11. Y. S. Huang High-efficiency white organic light-emitting devices with dual doped structure/ Y. S. Huang , J. H. Jou, W. K. Weng, J. M. Liu// Appl.Phys. Lett. - 2002. – vol. 80.– p.2782.
- 12.V.Adamovich High efficiency single dopant white electrophosphorescent light emitting diodes / V. Adamovich, J. Brooks,

- A. Tamayo, A. M. Alexander, P. I. Djurovich, B. W. D'Andrade, C. Adachi, S. R. Forrest, M. E. Thompson// *New J. Chem.* – 2002. –vol. 26.– p. 1171.
13. S. Tokito High-efficiency white phosphorescent organic light-emitting devices with greenish-blue and red-emitting layers / S. Tokito, , T. Iijima, T. Tsuzuki, F. Sato// *Appl. Phys. Lett.* - 2003. –vol. 83. - 2459.
14. K. Yamae Highly efficient white OLEDs with over 100 lm/W for general lighting/ K. Yamae, H. Tsuji, V. Kittichungchit, N. Ide, T.Komoda// *SID Int. Symp. Digest Tech.Papers.-2013.* – vol. 44.– p.916.
15. V.Adamovich High efficiency single dopant white electrophosphorescent light emitting diodes/ V. Adamovich, J. Brooks, A. Tamayo, A. M. Alexander, P. I. Djurovich, B. W. D'Andrade, C. Adachi, S. R. Forrest, M. E. Thompson// *New J. Chem.* - 2002 – vol. 26 – p. 1171.
16. S. Tokito High-efficiency white phosphorescent organic light-emitting devices with greenish-blue and red-emitting layers /S. Tokito, T. Iijima, T. Tsuzuki, F. Sato// *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – 83. – p. 2459.
17. B. W. D'Andrade Efficient Organic Electrophosphorescent White-Light-Emitting Device with a Triple Doped Emissive Layer/ B. W. D'Andrade, R. J. Holmes, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* - 2004. – vol. 16.– p. 624.
18. J. H. Jou Efficient, color-stable fluorescent white organic light-emitting diodes with an effective exciton-confining device architecture / J. H. Jou, Y. S. Chiu // *Org. Electron.* - 2006.- vol.7. – p. 8.
19. J. H. Jou Efficient fluorescent white organic light-emitting diodes with blue-green host of di (4-fluorophenyl) amino-di (styryl) biphenyl / J. H. Jou, C. P. Wang, M. H. Wu, P. H. Chiang, H. W. Lin, H. C. Li, R. S. Liu// *Org. Electron.* - 2007. – vol. 8.– p. 29.



20. J. H. Jou nanodot enhanced high- efficiency pure-white organic light-emitting diodes with mixedhost structures / J. H. Jou, C. C. Chen, Y. C. Chung, M. F. Hsu, C. H. Wu, S. M. Shen, M. H. Wu, W. B. Wang, Y. C. Tsai, C. P. Wang, J. J. Shyue// *Adv. Funct. Mater.* – 2008. – vol.18.– p. 121.
21. Y. Sun Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices/ Y. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, M. E. Thompson, S. R. Forrest// *Nature/* - 2006/ -vol. 440. –p. 908.
22. S. J. Su Highly efficient organic blue and white light-emitting devices having a carrier and exciton confining structure for reduced efficiency roll-off / S. J. Su, E. Gonmari, H. Sasabe, J. Kido, *Adv. Mater.* - 2008. –vol. 20.–p. 4189.
23. D. F. O'Brien Improved energy transfer in electrophosphorescent devices/ D. F. O'Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. –vol.74.– p. 442.
24. M. A. Baldo Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices / M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest//*Nature.* - 1998. – vol. 395. – p. 151
25. R. C. Kwong Efficient, saturated red organic light emitting devices based on phosphorescent platinum (II) porphyrins / R. C. Kwong, S. Sibley, T. Dubovoy, M. Baldo, S. R. Forrest, M. E. Thompson// *Chem. Mater.* - 1999. –vol. 11.– p. 3709.
26. C. L. Ho Small-molecular blue phosphorescent dyes for organic light-emitting devices / C. L. Ho, W. Y. Wong// *New J. Chem.*- 2013.- vol.37. –p.1665.
27. A. Endo Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes / A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. –vol.98.–p.083302.

28. T. Nakagawa Electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence generated by a spirobifluorene donor–acceptor structure/T. Nakagawa, S. Y. Ku, K. T. Wong, C. Adachi// *Chem. Comm.* - 2012. –vol. 48.–p. 9580.
29. M. A. Baldo Efficient electrophosphorescence using a doped ambipolar conductive molecular organic thin film / M. A. Baldo,C. Adachi, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B.* – 2000. –vol. 62.–p.10967.
30. M. Cocchi Highly efficient exciplex phosphorescence from organic light-emitting diodes/ M. Cocchi, D. Virgili, G. Giro, V. Fattori, P. D. Marco//*Appl. Phys. Lett.* – 2002. –vol. 80.– p. 2401.
31. N. Matsumoto Exciplex formations between tris (8-hydroxyquinolate) aluminum and hole transport materials and their photoluminescence and electroluminescence characteristics / N. Matsumoto, M. Nishiyama, C. Adachi // *J. Phys. Chem.*- 2008.-vol.112.–p. 7735.
32. C. Baleizão Delayed Fluorescence in Fullerenes/ C. Baleizão, M. N. Berberan-Santos// *Ann. N.Y. Acad.Sci.* – 2008/ -vol.1130. – p. 224.
33. M. N. Berberan-Santos Unusually strong delayed fluorescence of C70/ M. N. Berberan-Santos, J. M. M. Garcia, J.// *Am. Chem. Soc.* - 1996. – vol. 118.–p. 9391.
34. B. Geffroy Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies / B. Geffroy, P. Le Roy, C. Prat//*Polym. Int.* - 2006. –vol. 55.– p. 572.
35. Vygintas Jankus Deep Blue Exciplex Organic Light-Emitting Diodes with Enhanced Efficiency; P-type or E-type Triplet Conversion to Singlet Excitons. / Vygintas Jankus, Chien-Jung Chiang, Fernando Dias and Andrew P. Monkman// *Adv. Math.* – 2013. – p. 1455–1459.
36. K. Goushi Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion/ K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato, C. Adachi// *Nature Photon.* – 2012. –vol. 6.–p. 253.

37. P. Andrew Förster energy transfer in an optical microcavity / P. Andrew, W. L. Barnes // *Science*. – 2000. –vol. 290.–p. 785.
38. D. Tanaka Wide-energy-gap electron-transport materials containing 3, 5-dipyridylphenyl moieties for an ultra high efficiency blue organic light-emitting device/ D. Tanaka, Y. Agata, T. Takeda, S. Watanabe, J. Kido // *Jpn. J. Appl. Phys.* - 2007. - Part 2.
39. M. A. Baldo High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer / M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest // *Nature*. - 2000. –vol. 403.–p. 750.
40. D. L. Dexter A theory of sensitized luminescence in solids // *J. Chem. Phys.* 1953. –vol. 21.–p. 836.
41. J. H. Jou Nearly non-roll-off high efficiency fluorescent yellow organic light-emitting diodes / J. H. Jou, Y. S. Wang, C. H. Lin, S. M. Shen, P. C. Chen, M. C. Tang, Y. Wei, F. Y. Tsai and C. T. Chen, // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – 21. – p. 12613-12618.
42. S. Reineke Reduced efficiency roll-off in phosphorescent organic light emitting diodes by suppression of triplet-triplet annihilation/ S. Reineke, G. Schwartz, K. Walzer, K. Leo // *Appl. Phys. Lett.* - 2007. – vol. 91.– p. 123508.
43. Y. Sun Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices/Y. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, Mark E. Thompson, S. R. Forrest. – *Nature* – vol.440. – p.908-912
- 44.a) D. Chen Key scientific challenges in current rechargeable non-aqueous Li–O<sub>2</sub> batteries: experiment and theory / D. Chen , S.-J. Su, Y. Cao, J. // *Mater. Chem. C*. - 2014. –vol. 2.– p. 9565.
45. M. Zhu Blue fluorescent emitters: design tactics and applications in organic light-emitting diodes/L. Xiao, C. Yang // *Chem Soc Rev*. – 2013 –vol. 42.- p. 4963.

46. K. S. Yook Small Molecule Host Materials for Solution Processed Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes /K. S. Yook , J. Y. Lee// Adv. Mater. – 2014 –vol. 26. –p. 4218.
47. L. Xiao Recent Progresses on Materials for Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Devices/ L. Xiao, Z. Chen, B. Qu, J. Luo, S. Kong, Q. Gong, J. Kido//Adv. Mater. – 2011 –vol. 23. –p. 926.
48. F. F. So Evidence for exciton confinement in crystalline organic multiple quantum wells / F. F. So, S. R. Forrest//Phys. Rev. Lett. - 1991. –vol.66.–p. 2649.
49. Y. Ohmori Fabrication and characteristics of 8-hydroxyquinoline aluminum/aromatic diamine organic multiple quantum well and its use for electroluminescent diode / Y. Ohmori, A. Fujii, M. Uchida, C. Morishima, K. Yoshino//Appl. Phys. Lett. – 1993.- vol. 63. –p.1871.
50. G. F. He Very high-efficiency and low voltage phosphorescent organic light-emitting diodes based on a pin junction/ G. F. He, O. Schneider, D. S. Qin, X. Zhou, M. Pfeiffer, K. Leo, J.// Appl. Phys. – 2004. –vol. 95.–p. 5773.
51. S. R. Forrest Measuring the Efficiency of Organic Light-Emitting Devices/ S. R. Forrest, D. D. C. Bradley, M. E. Thompson// Adv. Mater. - 2003 – vol. 15. –p.1043.
52. A. Chutinan Theoretical analysis on light-extraction efficiency of organic light-emitting diodes using FDTD and mode-expansion methods/ A. Chutinan, K. Ishihara, T. Asano, M. Fujita, S. Noda// Org. Electron. - 2005 – vol. 6. –p. 3.
53. C. Adachi Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device/ C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest //J. Appl. Phys. – 2001 –vol.90 –p. 5048.
54. J.-H. Jou Highly efficient green organic light emitting diode with a novel solution processable iridium complex emitter / J.-H. Jou, C.-J. Li, S.-M. Shen, S.-H. Peng, Y.-L. Chen, Y.-C. Jou, J. H. Hong, C.-L. Chin,

- J.-J. Shyue, S.-P. Chen, J.-Y. Li, P.-H. Wang, C.-C. Chen//J. Mater. Chem. C. – 2013. –vol. 1.–p. 4201.
55. C. W. Tang Organic electroluminescent diodes/ C. W. Tang, S. A. VanSlyke, Organic electroluminescent diodes//Appl. Phys. Lett. – 1987. – vol. 51.–p. 913.
56. J. H. Jou Highly efficient orange-red phosphorescent organic light-emitting diode using 2, 7-bis (carbazol-9-yl)-9, 9-ditolyfluorene as the host / J. H. Jou, S. M. Shen, S. H. Chen, M. H. Wu, W. B. Wang, H. C. Wang, C. R. Lin, Y. C. Chou, P. H. Wu, J. J. Shyue//Appl. Phys. Lett. – 2010. –vol. 96.–p. 143306.
57. S. A. Choulis High ambipolar and balanced carrier mobility in regioregular poly (3-hexylthiophene) / S. A. Choulis, , Y. Kim, J. Nelson, D. D. C. Bradley, M. Giles, M. Shkunov, I. Mc.Culloch//Appl. Phys. Lett. - 2004. –vol. 85.– p. 3890.
58. G. G. Malliaras, J. C. Scott, The roles of injection and mobility in organic light emitting diodes J. Appl. Phys., 1998, 83, 5399.
59. M.-H. Tsai Highly Efficient Organic Blue Electrophosphorescent Devices Based on 3, 6-Bis (triphenylsilyl) carbazole as the Host Material / M.-H. Tsai, H.-W. Lin, H.-C. Su, T.-H. Ke, C.-C. Wu, F.-C. Fang, Y.-L. Liao, K.-T. Wong, C.-I. Wu//Adv. Mater. – 2006 –vol. 18. – p. 1216.
60. F. So Recent progress in solution processable organic light emitting devices /F. So, B. Krummacker, M. K. Mathai, D. Poplavskyy, S. A. Choulis, V. N. Choong, J.// Appl. Phys. – 2007 –vol. 102. –p. 091101.
61. S. K. So Interference effects in bilayer organic light-emitting diodes/ S. K. So, W. K. Choi, L. M. Leung, K. Neyts//Appl. Phys. Lett. – 1999. –vol. 74.–p. 1939.
62. F. Li Fabrication and electroluminescence of double-layered organic light-emitting diodes with the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al cathode/ F. Li, H. Tang, J. Andereg, J. Shinar// Appl. Phys. Lett. – 1997. –vol. 70.–p. 1233.

63. M.-H. Tsai Highly Efficient Organic Blue Electrophosphorescent Devices Based on 3, 6-Bis (triphenylsilyl) carbazole as the Host Material/ M.-H. Tsai, H.-W. Lin, H.-C. Su, T.-H. Ke, C.-C. Wu, F.-C. Fang, Y.-L. Liao, K.-T. Wong, C.-I. Wu//*Adv. Mater.*- 2006. -vol. 18.- p.1216.
64. Y. Q. Li An Efficient Pure Blue Organic Light-Emitting Device with Low Driving Voltages / Y. Q. Li, M. K. Fung, Z. Xie, S. T. Lee, L. S. Hung, J. Shi//*Adv. Mater.* - 2002. -vol. 14.-p. 1317.
65. J. H. Jou Extraordinarily high efficiency improvement for OLEDs with high surface-charge polymeric nanodots/J. H. Jou, W. B. Wang, M. F. Hsu, J. J. Shyue, C. H. Chiu, I. M. Lai, S. Z. Chen, P. H. Wu, C. C. Chen, C. P. Liu, S. M. Shen//*ACS Nano.* - 2010. -vol. 4.- p. 4054.
66. H. Li First-principles theoretical investigation of the electronic couplings in single crystals of phenanthroline-based organic semiconductors / H. Li , J.-L. Bredas and C. Lennartz//*J. Chem. Phys.* - 2007. -vol. 126.-p. 164704.
67. J. H. Jou Using light-emitting dyes as a co-host to markedly improve efficiency roll-off in phosphorescent yellow organic light emitting diodes/ J. H. Jou, C. H. Chen, J. R. Tseng, S. H. Peng, P. W. Chen, C. I. Chiang, Y. C. Jou, J. H. Hong, C. C. Wang, C. C. Chen, F. C. Tung, S. H. Chen, Y. S. Wang, C. L. Chin// *J. Mater. Chem. C.* - 2013. -vol. 1.- p.394.
68. W. Y. Hung A new benzimidazole/carbazole hybrid bipolar material for highly efficient deep-blue electrofluorescence, yellow-green electrophosphorescence, and two-color-based white OLEDs / W. Y. Hung, L. C. Chi, W. J. Chen, Y. M. Chen, S. H. Chou, K. T. Wong// *J. Mater. Chem.* - 2010. -vol. 20.-p. 10113.
69. N. C. Erickson Investigating the role of emissive layer architecture on the exciton recombination zone in organic light-emitting devices/ N. C. Erickson , R. J. Holmes//*Adv. Funct. Mater.* - 2013.- vol. 23. -p.5190

70. H. Sasabe Development of high performance OLEDs for general lighting/ H. Sasabe, J. Kido, J.// Mater. Chem. C. - 2013. – vol. 1.– p. 1699.
71. M. E. Kondakova High-efficiency, low-voltage phosphorescent organic light-emitting diode devices with mixed host / M. E. Kondakova, T. D. Pawlik, R. H. Young, D. J. Giesen, D. Y. Kondakov, C. T. Brown, J. C. Deaton, J. R. Lenhard, K. P. Klubek//J. Appl. Phys. - 2008. – vol.104.–p.094501.
72. G. He High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double-emission layers/ G. He, M. Pfeiffer, K. Leo, M. Hofmann, J. Birnstock, R. Pudzich, J. Salbeck//Appl. Phys. Lett. –2004 .- vol. 85. –p.3911.
73. He Gufeng Very high-efficiency and low voltage phosphorescent organic light-emitting diodes based on a p-i-n junction/ Gufeng He, Oliver Schneider<sup>1</sup>, Dashan Qin<sup>1</sup>, Xiang Zhou<sup>1</sup>, Martin Pfeiffer<sup>1</sup> and Karl Leo// J. Appl. Phys. – 2004. –vol.95. –p.5773
74. S. H. Kim Relationship between host energy levels and device performances of phosphorescent organic light-emitting diodes with triplet mixed host emitting structure/ S. H. Kim, J. Jang, J. Y. Lee//Appl. Phys. Lett. – 2007. –vol.91.–p. 083511.
75. L.F. Cheng Effect of deposition rate on the morphology, chemistry and electroluminescence of tris- 8-hydroxyquinoline aluminum films/ L.S. Liao a,b, W.Y. Lai a , X.H. Sun c , N.B. Wong c , C.S. Lee// Chemical Physics Letters. – 2000. – vol.319.- pp. 418–422.
76. C. Mayr Efficiency enhancement of organic light-emitting diodes incorporating a highly oriented thermally activated delayed fluorescence emitter/ C. Mayr, S. Y. Lee, T. D. Schmidt, T. Yasuda, C. Adachi, W. Brütting// Adv. Funct. Mater. – 2014. –vol. 24.–p. 5232.
77. Xing Xing Essential differences of organic films at the molecular level via vacuum deposition and solution processes for organic light-

- emitting diodes/ Xing Xing, Luwei Zhong, Lipei Zhang, Zhijian Chen, Bo Qu, Erqiang Chen, Lixin Xiao, and Qihuang Gong//J. Phys. Chem. C. - 2013. –vol. 117 (48). - pp. 25405–25408
78. Feng S. Comparison Study of the Organic Small Molecular ThinFilms Prepared by Solution Process and Vacuum Deposition:Roughness, Hydrophilicity, Absorption, Photoluminescence, Density,Mobility, and Electroluminescence/ Feng S., DuanL.; Hou L.; Qiao J.; Zhang D.; Dong G.; WangL.; Qiu Y. A.// J. Phys. Chem. C . – 2011. –vol.115.–p.14278–14284.
79. Cheng L. F. Effect of deposition rate on the morphology,chemistry and electroluminescence of tris-8-hydroxyquinoline/aluminum films/ Cheng L. F.; Liao L. S.; Lai W. Y.; Sun X. H.; Wong N. B.; LeeC. S.; Lee S. T.// Chem. Phys. Lett. – 2000. –vol. 319.–p. 418–422.
80. Lee T. W. Investigation on the low luminous efficiency in apolymer light-emitting diode with a high work-function cathodeby soft contact lamination/. Adv. Funct. Mater. - 2007. –vol. 17.–p. 3128–3133.
81. Zheng, T.; Choy, W. C. H. High Efficiency Blue Organic LEDs Achieved By an Integrated Fluorescence–Interlayer–Phosphorescence Emission Architecture. Adv. Funct. Mater. – 2010. – vol. 20.–pp. 648–655.
82. Yamamoto T. Molecular Assembly and Properties ofPolythiophenes./ NPG Asia Mater. -2010. –vol. 2.–pp.54–60.
83. Singh K. A. Dependence of field-effect mobility and contactresistance on nanostructure in regioregular poly(3-hexylthiophene) thin film transistors / Singh K. A.; Sauvé G.; Zhang R.; Kowalewski T.; McCulloughR. D.; Porter L. M// Appl. Phys. Lett. – 2008. –vol. 92.–pp. 263303–263305.
84. Барило Г.І. Моделювання керуючих пристроїв для сенсорних безпроводних мереж ZigBee / Г.І Барило, І.І. Гельжинський, Р.І.



Грицик, Х.Б. Іванюк, Н.І. Кус // Восточно-европейский журнал передових технологій. - Харків. - 2012. - №6(60). - с.53-56.

85. Вуйцік В. Мікроелектронні сенсори фізичних величин: Науково-навчальне видання. 3 том., кн. 1./ Вуйцік В., Готра З.Ю., Готра О.З., Григор'єв В.В., Каліта В., Мельник О.М., Потенцкі Є., Черпак В.В.; За редакцією З.Ю. Готри. — Львів: Ліга-Прес. - 2007. - с.250 .

86. P. Stakhira Exciplex emitting white organic light – emitting diodes based on the star-shaped carbazole derivatives and metal complexes/ P. Stakhira, V.Cherpak, H.Ivanyuk, Chapran M., D.Volyniuk, I Helzhynskyy, Juozas Vidas Grazulevicius // 13th International Conference Electrical and Related Properties of Organic Solids. – Świeradów Zdrój, Poland. – 2014. - p.38.

87. Барило Г.І. Моделювання керуючих пристроїв для сенсорних безпроводних мереж ZigBee / Г.І Барило, І.І. Гельжинський, Р.І. Грицик, Х.Б. Іванюк, Н.І. Кус // Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки: Матеріали II-ої Міжнародної науково-практичної конференції. – Чернівці (Україна). - 2012. - с.9.

88. H.Ivanyuk Characteristics of blue carbazole based organic light-emitting diodes with electron injection layer/H.Ivanyuk, Z.Hotra, I Helzhynskyy, D.Volyniuk, V.Cherpak, P. Stakhira, A.Michaleviciute, J.Simokaitiene, A.Tomkeviciene, Juozas Vidas Grazulevicius // Proceedings of the XII-the International conference TCSET'2014. - Lviv-Slavske, Ukraine. – 2014. - pp.14-15.

89. Готра З.Ю. Розробка схемотехнічного рішення для автоматичного регулювання яскравості свічення органічних світлодіодів / Готра З.Ю., Стахіра П.Й., Черпак В.В., Барило Г.І., Іванюк Х.Б., Гельжинський І.І. // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2013. - №6/12 ( 66 ). – с.99-102

90. Готра З.Ю., Розробка схемотехнічного рішення для автоматичного регулювання яскравості свічення органічних світлодіодів/ Готра З.Ю, Стахіра П.Й., Черпак В.В., Барило Г.І., Іванюк Х.Б., Гельжинський І.І.// Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки: III Міжнародна науково-практична конференція. – Чернівці(Україна). 2013. - с.12.
91. Іванюк Х. Довготривала флуоресценція в органічних напівпровідниках для світловипромінюючих структур// Науково-публіцистичний часопис “Технічні вісті”. –2014р. – № 1. – с. 89-90.
92. <http://www.farnell.com/datasheets/56749.pdf>
93. З. Ю. Готра Розробка програмного комплексу для обрахунку електро-оптичних характеристик органічних світловипромінювальних структур/ З. Ю. Готра, Х. Б. Іванюк , М. М. Чапран, О. Є. Білас, О. А. Маланчук //Східно-європейський журнал передових технологій. - 2015. - № 3(5). - С. 4-7.
- 94.CSharp (programminglanguage) [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [http://en.wikipedia.org/wiki/C\\_Sharp\(programming\\_language\)](http://en.wikipedia.org/wiki/C_Sharp(programming_language)).
- 95.MSDN, WindowsForms. [Електронний ресурс]. – Режим доступу :<http://www.codenet.ru/progr/cpp/WinForms.php>
- 96.MSDN, OleDb. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://msdn.microsoft.com/ru-RU/library/system.data-oledb.oledbconnection.aspx>.
97. Максимов А. Моделирование устройств на микроконтроллерах с помощью программы ISIS из пакета PROTEUS VSM.//Радио.–2005.– №4,5,6.
98. Баришніков Г.В. Органічна електроніка:навч. посібник/ Г.В. Баришніков, Д.Ю. Волинюк, І.І. Гельжинський, З.Ю.Готра, Б.П.Мінаєв, П.Й. Стахіра, В.В. Черпак; за ред.. З.Ю. Готри. – Львів: Видавництво Львівської політехніки,2014. – 292с.

- 99.S.Tivari. Charge mobility measurement techniques in organic semiconductor/S. Tivari ,N.C.Greenham//Opt.Quant Electron.-2009. - №41.-p.69-89.
100. Готра З.Ю., Розробка схемотехнічного рішення для автоматичного регулювання яскравості свічення органічних світлодіодів/ Готра З.Ю, Стахіра П.Й., Черпак В.В., Барило Г.І., Іванюк Х.Б., Гельжинський І.І.// Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки: III Міжнародна науково-практична конференція. – Чернівці(Україна). 2013. - с.12.
- 101.Патент на корисну модель № у. 201505804 Спосіб виготовлення органічного діода / Готра З.Ю, Стахіра П.Й., Черпак В.В., Іванюк Х.Б., Гельжинський І.І., Чапран М.М. заявл. 12.06.2015.
102. Патент на корисну модель № 91488 Герметичне перекриття вакуумних об'ємів/ Готра З.Ю, Стахіра П.Й., Черпак В.В., Іванюк Х.Б., Гельжинський І.І. Номер заявки у. 2014 00034, заявл. 08.01.2014, опубл. 10.07.2014. Бюл.№13.
103. S.P. Singh White organic light-emitting diodes based on spectral broadening in electroluminescence due to formation of interfacial exciplexes/ S.P. Singh, Y.N. Mohapatra, M. Qureshi, S.S. Manoharan//Appl. Phys. Lett. – 2005. –vol. 86.– p.113505.
104. A. Michaleviciute Star-shaped carbazole derivatives for bilayer white organic light-emitting diodes combining emission from both excitons and exciplexes/ A. Michaleviciute, E. Gurskyte, D.Yu. Volyniuk, V.V. Cherpak, G. Sini, P.Y. Stakhira, J.V.Grazulevicius// J. Phys. Chem. C. – 2012. – vol. 116.–pp.20769–20778.
105. T. Zhang Efficient triplet application in exciplex delayed-fluorescence OLEDs using a reverse intersystem crossing mechanism based on a  $\Delta E_{S-T}$  of around zero /T. Zhang, B. Chu, W. Li, Z. Su., Interfaces. -2014. –vol. 6.–pp.11907–11914.

106. Ivaniuk K. Electro-optic properties of exciplex-type organic electroluminescence devices depending on the technologies of active-layer preparation/ Ivaniuk K, Chapran M., Cherpak V., Barylo G., Stakhira P., Hotra Z., Hladun M. and Dudok T.// Ukr. J. Phys. Opt. – 2015. – vol. 16, Issue 2. – p.95-102
107. V. Cherpak Efficient “warm-white” OLEDs based on the phosphorescent bis-2-cyclometalated iridium(III) complex / V. Cherpak, P. Stakhira, B. Minaev, G. Baryshnikov, E. Stromylo, I. Helzhynskyy, M. Chapran, V. Volyniuk, D. Tomkute-Luksiene, T. Malinauskas, V. Getautis, A. Tomkeviciene, J. Simokaitiene, J.V. Grazulevicius// J. Phys. Chem. C . – 2014. – vol.118. – pp.11271-11278.
108. V. Cherpak Three-terminal light-emitting device with adjustable emission color /V. Cherpak, A. Gassmann, P. Stakhira, D. Volyniuk, J.V. Grazulevicius, A. Michaleviciute, A. Tomkeviciene, G. Barylo, H. von Seggern// Org. Electron. – 2014. – vol.15. – pp. 1396–1400.
109. M. Chapran J.V. Grazulevicius Essential electro-optical differences of exciplex type OLEDs based on a starburst carbazole derivative prepared by layer-by-layer and codeposition processes /M. Chapran, K. Ivaniuk, P. Stakhira, V. Cherpaka, Z. Hotra, D. Volyniuk, A. Michaleviciute, A. Tomkeviciene, L. Voznyak// Synthetic Metals . – 2015. – vol.209. – pp. 173–177
110. P. Stakhira Characteristics of organic light emitting diodes with copper iodide as injection layer / P. Stakhira, V. Cherpak, D. Volyniuk, F. Ivastchyshyn, Z. Hotra, V. Tataryn, G. Luka// Thin Solid Films. – 2010. – vol.518. – pp. 7016–7018.
111. T.J. Park Resonant tunneling diode made of organic semiconductor superlattice /T.J. Park, Y.K. Lee, S.K. Kwon, J.H. Kwon, J. Jang// Appl. Phys. Lett. – 2006. – vol. 89.– p.151114.
112. V. Cherpak Three-terminal light-emitting device with adjustable emission color /V. Cherpak, A. Gassmann, P. Stakhira, D. Volyniuk,

- J.V. Grazulevicius, A. Michaleviciute, A. Tomkeviciene, G. Barylo, H. von Seggern// *Org. Electron.* – 2014. – vol. 15. – pp. 1396–1400.
113. T. Zhang Efficient triplet application in exciplex delayed-fluorescence OLEDs using a reverse intersystem crossing mechanism based on a  $\Delta E_{S-T}$  of around zero /T. Zhang, B. Chu, W. Li, Z. Su, Q. M. Peng, B. Zhao, Y. Luo, F. Jin, X. Yan, Y. Gao, H. Wu, F. Zhang, D. Fan, J. Wang// *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – vol. 6. – pp. 11907–11914.
114. F. Yan Organic light-emitting diodes with a spacer enhanced exciplex emission / F. Yan, R. Chen, H. Sun, X.W. Sun// *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – vol. 104. – p. 153302.
115. M. L. Leadbeater Current bistability in double-barrier resonant-tunneling devices / Eaves, L.; Henini, M.; Hughes, O. H.; Payling, C. A.; Sheard, F. W.; Simmonds, P. E.; Toombs, G. A.; Hill, G.; Pate, M. A.// *Physical Review B (Condensed Matter)*. – 1989. – vol. 39. – pp. 6205–6207
116. D. Volyniuk Highly efficient blue oleds based on intermolecular triplet-singlet energy transfer / D. Volyniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, B. Minaev, G. Baryshnikov, M. Chapran, A. Tomkeviciene, J. Keruckas, J.V. Grazulevicius// *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – vol. 17. – pp. 22538–22544.
117. S. Forero-Lenger Impedance spectroscopy of polymeric light emitting devices based on different poly (p-phenylene-vinylene) derivatives / S. Forero-Lenger, J. Gmeiner, W. Brutting, M. Schworer// *Synth. Met.* 2000. – vol. 111–112. – pp. 165–168.
118. I.-W. Wu Correlations of impedance–voltage characteristics and carrier mobility in organic light emitting diodes / I.-W. Wu, P.-S. Wang, W.-H. Tseng, J.-H. Chang, C.-I. Wu// *Org. Electron.* – 2012. – vol. 13. – pp. 13–17.
119. E. Ehrenfreund Negative capacitance in organic semiconductor devices: Bipolar injection and charge recombination mechanism / E.

- Ehrenfreund, C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci//Appl. Phys. Lett. – 2007. – vol. 91. – p. 012112
120. Anthony J. E. n-Type Organic Semiconductors in Organic Electronics / Anthony J. E.; Facchetti A.; Heeney M.; Marder, S. R.; Zhan X.// Adv. Mater. – 2010. - 22, 3876–3892.
121. Jones B. A. Energetics in Arylene Diimide Semiconductors. Materials Design for Ambient Stability of n-Type Charge Transport/ Facchetti, A.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J. Tuning Orbital/ J. Am. Chem. Soc. - 2007. –vol. 129.–p.15259–15278.
122. Reghu, R. R. Air stable electron-transporting and ambipolar bay substituted perylene bisimides/ Reghu, R. R., Bisoyi, H. K.; Grazulevicius, J. V.; Anjukandi, P.; Gaidelis, V.; Jankauskas, V. J.//Mater. Chem. – 2011. –vol. 21. – pp. 7811–7819.
123. Wurthner F. Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures.// Chem. Commun. – 2004. – vol. 5. – pp. 1564–1579.
124. D'andrade B. W. Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors / D'andrade B. W.; Datta S.; Forrest S. R.; Djurovich P.; Polikarpov E.; Thompson M. E.// Org. Electron. - 2005. –vol. 6. – pp.11–20.
125. Bredas J. L. Chain-length dependence of electronic and electrochemical properties of conjugated systems: polyacetylene, polyphenylene, polythiophene, and polypyrrole/ Bredas J. L, Silbey R.; Boudreaux D. S.; Chance R. R. J.// Am. Chem. Soc. - 1983. –vol.105. – pp. 6555–6559
126. Francl M. M. Self-Consistent Molecular Orbital Methods/ Francl M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A.; Gordon, M. S. J.// Chem. Phys. - 1982. -vol.77. - pp.3654–3665.
127. Malinauskas T. Multifunctional red phosphorescent bis-cyclometallated iridium complexes based on 2-phenyl-1,2,3-

benzotriazole ligand and carbazolyl moieties/ Malinauskas T. Daskeviciene M.; Kazlauskas K.; Su H. C.; Grazulevicius J. V.; Jursenas S.; Wu C. C.; Getautis V.//Tetrahedron. – 2011. –vol.67. –pp. 1852–1861

128. Blazys G. Phenothiazinyl-containing aromatic amines as novel amorphous molecular materials for optoelectronics / Blazys G.; Grigalevicius S.; Grazulevicius J. V.; Gaidelis V.; Jankauskas V.; Kampars V. J.// Photochem. Photobiol. - 2005. – vol.174. – pp. 1–6.

129. Mello J.C. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency/Mello J.C,Wittmann H.F, Friend R.H.// Adv.Mater. - 1997. – vol.9.– p.230.

130. Adams M.J Determination of absolute fluorescence quantum efficiency of quinine bisulfate in aqueous medium by optoacoustic spectrometry/Adams M.J,Highfield J.G, Kirkbright G.F.// Anal.Chem. - 1977. – vol.49.–p.1850.

131.Tomkeviciene A.C.-C. Impact of Linking Topology on the Properties of Carbazole Trimers and Dimers/ Tomkeviciene A., Grazulevicius, J. V.; Kazlauskas, K.; Gruodis, A.; Jursenas, S.; Ke T.-H.; Wu, J. Phys. Chem. C. - 2011. – vol.115. – pp. 4887–4897.

132. Gao Z. Q. New host containing bipolar carrier transport moiety for high-efficiency electrophosphorescence at low voltages / Gao Z. Q.; Luo, M.; Sun, X. H.; Tam, H. L.; Wong, M. S.; Mi, B. X.; Xia, P. F.; Cheah, K. W.; Chen, C. H.//Adv. Mater. - 2009. – vol.21. – pp.688–692.

133. Jiang W. Heteroatom-Annulated Perylenes: Practical Synthesis, Photophysical Properties, and Solid-State Packing Arrangement/ Jiang W, Qian H.; Li Y.; Wang Z.// J. Org. Chem. - 2008. – vol. 73. – pp.7369–7372.

134. Zhu, Y.A. New Ambipolar Organic Semiconductors. 1. Synthesis, Single-Crystal Structures, Redox Properties, and Photophysics of

Phenoxazine-Based Donor–Acceptor Molecules/ Zhu Y.A., Kulkarni A. P.; Wu P.-T.; Jenekhe S.// *Chem. Mater.* – 2008. – vol. 20. –pp. 4200–4211.

135. Minaev B. Principles of Phosphorescent Organic Light Emitting Devices/ Minaev B; Baryshnikov G.;Agren H.// *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2014. –vol.16 .- pp. 1719–1758.

136. Zhou D.-Y. Host to guest energy transfer mechanism in phosphorescent and fluorescent organic light-emitting devices utilizing exciplex-forming hosts / Zhou D.-Y.; Siboni H. Z.; Wang Q.; Liao L.-S.; Aziz H.// *J. Phys. Chem. C* . – 2014. –vol. 118. –pp. 24006–24012.

137. Volyniuk D. Highly efficient blue oleds based on intermolecular triplet-singlet energy transfer./ Volyniuk D.; Cherpak V.; Stakhira P.; Minaev B. F.; Baryshnikov G. V.; Chapran M.; Tomkeviciene A.; Keruckas J.; Grazulevicius J. V.// *J. Phys. Chem. C* - 2013. – 117. – pp.22538–22544.

138. Khaled R. Calculation of relative nonradiative decay rate constants from emission spectral profiles: polypyridyl complexes of ruthenium(II) / Khaled R. Barqawi, Zakir Murtaza, Thomas J. Meyer // *J. Phys. Chem.*. – 1991. – vol. 95 (1). – pp. 47–50.

139. Volyniuk D. Highly Efficient Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Intermolecular Triplet–Singlet Energy Transfer/ Volyniuk Cherpak V.; Stakhira Minaev B. F., Baryshnikov G. V.; Chapran M., Tomkeviciene A., Keruckas J., and Juozas V. Grazulevicius. -*J. Phys. Chem. C*. – 2013. –vol. 117 (44). - pp 22538–22544.

140. A. Bučinskas N-annelated perylenes as effective green emitters for OLEDs /A. Bučinskas , D. Volyniuk, Y. Danyliv, J. V. Grazulevicius, G. Baryshnikov, B. Minaev, K. Ivaniuk, V. Cherpak and P. Stakhira// *RSC Advances*. – 2015. - Issue 95. – pp. 78150-78159