

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КУЦІЙ СТЕПАН АНДРІЙОВИЧ

УДК 621.382.592

ДИСЕРТАЦІЯ

**РОЗРОБЛЕННЯ БІЛИХ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИХ СТРУКТУР
НА ОСНОВІ СИНІХ ФЛУОРЕСЦЕНТНИХ ТА
ЕКСИПЛЕКСОУТВОРЮЮЧИХ ОРГАНІЧНИХ ЕМІТЕРІВ**

171 «Електроніка»
(шифр і назва спеціальності)

17 «Електроніка та телекомунікації»
(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ /С.А.Куцій/

Науковий керівник:
Стахіра Павло Йосипович,
доктор технічних наук, професор

Львів – 2022

АНОТАЦІЯ

Куцій С.А. «Розроблення білих світловипромінювальних структур на основі синіх флуоресцентних та ексиплексоутворюючих органічних емітерів» – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 171 «Електроніка» – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2022.

Дисертаційна робота присвячена розробленню високоефективних гібридних органічних світлодіодів білого кольору випромінювання та OLED синього кольору з амбіполярними TADF емітерами, а також чутливих елементів оптичних сенсорів на основі довготривалої флуоресценції.

У першому розділі в ході аналізу базових механізмів люмінесценції, які відбуваються для випромінювання світла в OLED структурах значну увагу зосереджено на особливостях явища уповільненої термічно активованої флуоресценції (TADF) в ексиплексних сполуках та в амбіполярних молекулах. Доведено актуальність цих матеріалів і гетероструктур для практичного використання в якості світловипромінювальних емітерів, що не містять рідкоземельних металів, та перспективи їх використання в області біомедицини для флуоресцентної візуалізації біологічних систем з можливістю усунення перешкод, зумовлених фоновими сигналами. Розглядаються також деякі новітні концептуальні підходи до оптимізації збору екситонів в TADF OLED структурах для покращення ефективності органічних світлодіодів.

У другому розділі досліджено новосинтезовані сполуки на основі дифенілбікарбазолу, модифікованого електроноакцепторними фтор-9,9-Н трифторметильними ланками та 9,9-дифенілбікарбазолом ((bFPC та bTfPC) як донорні компоненти міжмолекулярного ексиплексного утворення. Проведено аналіз температурної поведінки дослідних органічних сполук, зокрема теплоти фазових переходів (плавлення, кристалізації, склування). Температури плавлення для обох bFPC і bTfPC зразків є доволі високими і становлять 246°C

і 253°С відповідно. Температури п'ятивідсоткової втрати маси для bFPC і bTfPC спостерігаються в діапазоні температур 374°С і 350°С відповідно. Повна втрата маси зразків спостерігається в діапазоні температур в околі 450°С. Отже, можна стверджувати, що для bFPC і bTfPC сполук характерним є процес сублімацій, а не термічна деструкція. Діркова природа носіїв струму в плівках bFPC і bTfPC сполук підтверджена отриманими сумірнимекспериментальними значеннями дрейфової рухливості. Величина рухливості дірок для bFPC ($\mu_h = 1,1 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, за напруженості електричного поля $1,6 \cdot 10^5 \text{ В/см}$), в двадцять разів перевищує аналогічний параметр для bTfPC. Очевидно, це зумовлено кращим молекулярним структуруванням плівки. Потенціали іонізації твердих плівок цих матеріалів оцінювались у межах 5,78 eВ – 6,04 eВ, електронна спорідненість перебувала в межах 3,21–3,36 eВ. Спектри флуоресценції для толуольних розчинів bFPC та bTfPC характеризувались вібронною структурою з двома максимумами на 385 і 405 нм. Органічні сполуки bFPC і bTfPC було вибрано як донорні складовіфрагменти міжмолекулярного TADF ексиплексного випромінювача, а в якості акцепторної складової компоненти дослідних ексиплексів використовувався 2,4,6-трис[3-(дифенілфосфініл)феніл]-1,3,5-триазин. Спектри bFPC:PO-T2T і bTfPC:PO-T2T характеризувались максимумами випромінювання в околі довжини хвилі 520 нм. Часи загасання фотолюмінесценції обох ексиплексів перебували в мікросекундному діапазоні, що вказує на TADF флуоресцентну природу.

У третьому розділі вивчається ексиплексоутворююча система bFPC:PO-T2T як активна зондувальна компонента конструкції оптичного сенсора, що демонструє можливість високоточного вимірювання концентрації кисню – до 4% в діапазоні від 0 до 20 % O₂. Досліджено bFPC:PO-T2T і bTfPC:PO-T2T ексиплекси, які показали хороші перспективи використання їх як високоефективних зелених TADF емітерів білих OLED структур. Розроблені з використанням методу «мокрої» технології, білі OLED показали високу якість тепло-білої електролюмінесценції з індексом передавання кольору на рівні 92, колірною температурою 3655 К і координатами CIE1931 (0,384, 0,399).

Вивченоелектролюмінісцентні властивості OLED структури темно-синього кольору випромінювання на основі внутрішньомолекулярного TADF донорно-акцепторного молекулярного 4-CzPyCl₄. Ця світловипромінювальна гетероструктура показує максимальну яскравість 3000 кд/м².

У четвертому розділі наведено результати дослідження п'ятиорганічних сполук донорно-акцепторного типу на основі трет-бутилкарбазолу та трифторметилбензолу, які були синтезовані з метою мінімізації впливу твердофазної сольватації на емісійні властивості синіх OLED емітерів. Вакуумно сформовані плівки на основі цих сполук показали високий квантовий вихід фотолюмінесценції, що досягав 75%. Використовуючи емітер на основі 9,9',9'',9'''-(3-(Пірімідін-5-іл)-6-(трифторметил)бензен-1,2,4,5-тетраіл)тетракіс(3,6-ді-терт-бутил-9Н-карбазол), що демонструє мінімальні ефекти розчинення в твердому стані, було сформовано небесно-блакитний OLED з випромінювальним шаром цієї сполуки, диспергованої в 1,3-біс(N-карбазоліл)бензолі, який характеризувався максимумом випромінювання в околі 477 нм. Яскравість OLED перевищувала 39000 кд м⁻², зовнішня квантова ефективність досягала 15,9% за максимальної струмової ефективності 42,6 кд·А⁻¹ і максимальної енергетичної ефективності 24,1 лм Вт⁻¹.

Ключові слова: TADF, органічна світловипромінювальна структура, ексиплекс, WOLED, спектри поглинання, інтерфейс, імпедансна спектроскопія, оптичний сенсор, температурна залежність, чутливий елемент

Список публікацій здобувача:

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Гельжинський І.І., Верига А.Д., Куцій С.А. (2020) Схема тестування OLED-матриці білого кольору випромінювання. *Вісник вінницького політехнічного інституту*, 6, 115-120. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2020-153-6-115-120>.

2. ІІ Helzhynsky, SA Kutsiy, AD Veryha, NV Lukova-Chuyko (2021) The scheme of OLED control device for room lighting. *Telecommunication and*

<http://tit.dut.edu.ua/index.php/telecommunication/article/view/2367>.

3. I. Helzhynsky, **S. Kutsiy**, A. Veryha, K. Ivaniuk, T. Dudok (2021) Development of portable device for measurement of dynamic and static light-emission woled characteristics. *Technology audit and production reserves*, 1 (57), 30–33. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2021.225239>.

4. **S. Kutsiy**, Y. Danyliv, I. Danyliv, M. Hladun, N. Barylo, P. Stakhira, A. Fechan, V. Gorbulik (2021) The development of non-doped oled based on donor-acceptor tetrachloropyridine-carbazole material with the emission in "deep-blue" region. *Infocommunication technologies and electronic engineering*, 2(2). <https://doi.org/10.23939/ictee2021.02.123>.

5. I Helzhynskyy, **S Kutsiy**, S Albota (2021) Electro-optic properties of double-type emission of organic electroluminescence device. *Ukrainian Journal of Physical Optics*, 22(1), 53-60. http://ifo.lviv.ua/journal/UJPO_PDF/2021_1/0601_2021.pdf.

6. Malek Mahmoudi, Jonas Keruckas, Karolis Leitonas, **Stepan Kutsiy**, Dmytro Volyniuk, Juozas V Gražulevičius (2021) Exciplex-forming systems with extremely high RISC rates exceeding 10^7 s⁻¹ for oxygen probing and white hybrid OLEDs. *Journal of Materials Research and Technology*, 10, 711-721. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.12.058>.

Публікації у матеріалах наукових конференцій:

1. Dmytro Volyniuk, Malek Mahmoudi, Galyna Sych, Matas Guzauskas, Xiaofeng Tan, **Stepan Kutsiy**, Khrystyna Ivaniuk, Igor Helzhynskyy, Pavlo Stakhira, Juozas V. Grazulevicius (2020) Exploiting Exciplex-Based Emitters in Structure of White Light Emitting Diodes. *Baltic polymer symposium*. Теза конференції (zoom). Palanga, Lithuania.

2. Ivaniuk Kh., **Kutsiy S.**, Helzhynskyy I., Kuchniy G., Stakhira P., HotraZ. (2019) A New Interface Engineering Method is Demonstrated for the Preparation of An Efficient White Organic light-emitting Diode (Woled). *Physical And Technological*

Problems Of Transmission, Processing and Storage of Information in Infocommunication Systems 8th International Scientific Practical Conference. Теза конференції. Chernivtsi, Ukraine.

3. Ivaniuk Kh., **Kutsiy S.**, Helzhynskyi I., Fechan A., Stakhira P., Hotra Z. (2019) Deep Blue Fluorescence Organic Light-emitting Diode/*Physical and Technological Problems of Transmission, Processing and Storage of Information in Infocommunication Systems 8th International Scientific Practical Conference.* Теза конференції. Chernivtsi, Ukraine.

4. H.Ivaniuk, P.Stakhira, I.Helzhynskyi, **S.Kutsiy**, Z.Hotra, T.Deksnyk, D.Volyniuk, J.Grazulevicius, V.Gorbolic (February 25–29, 2020) Contribution of fluorescence and exciplex emission into efficient white OLED.*Advanced trends in radioelectronics, telecommunications and computer engineering : proceedings of 15th International conference TCSET-2020*(pp.821–824).Lviv, Slavske, Ukraine.

5. Іванюк Х. Б., **Куцїй С.А.**, Вірт В. В., Гельжинський І. І., Стахіра П. Й., Готра З. Ю. (8–10 листопада 2018) Високоєфективний червоний OLED для дисплейних технологій нового покоління. *Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах : матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції* (с. 22).Чернівці, Україна.

6. Malek Mahmoudi, Dalius Gudeika, Dmytro Volyniuk, **Stepan Kutsiy**, Jurate Simokaitiene, Juozas V. Grazulevicius (2021) Effect of Different Additional Electron Accepting Moieties on Electroluminescent Properties of Trifluoromethyl-containing Multicarbazoles.*Advanced materials and technologies: book of abstracts of the 23rd international conference-school.* ISSN 1822-7759.(p. 100).Palanga, Lithuania.

7. Malek Mahmoudi, Dalius Gudeika Dmytro Volyniuk, **Stepan Kutsiy**, Jurate Simofaitaene, Juozas V. Grazulevicius (2021) Effect of different additional electron accepting moieties on electroluminescent properties of trifluoromethyl-contraini.*Advanced materials and technologies: book of abstracts of the 23rd international conference-school.* ISSN 1822-7759. (p. 140).Palanga, Lithuania.

8. Taras Dyhdalovych, Andriy Fechan, **Stepan Kutsiy**, Serhii Melnykov (February 2022) Development of the automated system of analysis and quality assessment of visible light sources. *Proceedings - 16th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering.*(TCSET). (p. 694).

ABSTRACT

Kutsiy S.A. «Development of white light-emitting structures based on the blue fluorescent and exciplex-forming organic emitters». – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for a scientific degree of the doctor of philosophy on a specialty 171 "Electronics". - Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2022.

The thesis is devoted to the development of high-performance hybrid organic LEDs of white radiation and blue OLED with ambipolar TADF emitters as well as sensitive elements of optical sensors based on long-term fluorescence.

In the first chapter, during the analysis of the luminescence basic mechanisms that occur for light emission in OLED structures, considerable attention is focused on the phenomenon features of thermally activated delayed fluorescence (TADF) in exciplex compounds and ambipolar molecules. The relevance of these materials and heterostructures for practical application as light emitters that do not contain rare earth metals and the prospects of their use in biomedicine for fluorescent imaging of biological systems with the ability to eliminate interference caused by background signals has been proved. Some newer conceptual approaches to optimize exciton collection in TADF OLED structures to improve the efficiency of OLEDs are also considered.

The second chapter contains the studies of the newly synthesized compounds based on diphenylbicarbazole modified with electron-accepting fluorine-9,9-H trifluoromethyl units and 9,9-diphenylbicarbazole (bFPC and bTfPC) as donor components of an intermolecular exciplex formation. The analysis of experimental organic compounds temperature behavior, in particular the heat of phase transitions (melting, crystallization, vitrification) is carried out. The melting temperatures for both bFPC and bTfPC samples are quite high and are 246°C and 253°C respectively. The temperatures of five percent mass loss for bFPC and bTfPC are observed in the temperature ranges of 374°C and 350°C respectively. The total mass loss of the

samples is observed in the temperature range around 450°C. Therefore, it can be argued that the bFPC and bTfPC compounds are characterized by a sublimation process rather than thermal destruction. The hole nature of the current carriers in the bFPC and bTfPC compounds films is confirmed by the obtained comparative experimental values of drift mobility. The hole mobility value for bFPC ($\mu_h = 1.1 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, at an electric field strength of $1.6 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$), is twenty times higher than the same parameter for bTfPC. Obviously, this is due to the better molecular structuring of the film. The ionization potentials of the solid films of these materials were estimated in the range of 5.78 eV - 6.04 eV, the electronic affinity was in the range of 3.21–3.36 eV. Fluorescence spectra for toluene solutions of bFPC and bTfPC were characterized by a vibronic structure with two maxima at 385 and 405 nm. The bFPC and bTfPC organic compounds were selected as donor constituent fragments of the intermolecular TADF exciplex emitter, and 2,4,6-tris [3- (diphenylphosphinyl) phenyl] -1,3,5-triazine was used as an acceptor component of the experimental exciplex. The bFPC: PO-T2T and bTfPC: PO-T2T spectra were characterized by radiation maxima in the wavelength of about 520 nm. The photoluminescence attenuation times of both exciplexes were in the microsecond range, indicating the TADF fluorescent nature.

The third chapter present the studies of the bFPC: PO-T2T exciplex-forming system as an active probing component of the optical sensor design. It demonstrates the possibility of high-precision measurement of oxygen concentration up to $\pm 4\%$ in the range from 0% O₂ to 20% O₂. The bFPC:PO-T2T and bTfPC:PO-T2T exciplexes have been studied. It have shown good prospects for their use as highly efficient green TADF emitters of white OLED structures. Developed using the "wet" technology, white OLEDs showed high quality warm white electroluminescence with a color rendering index of 92, a color temperature of 3655 K and coordinates CIE1931 (0,384, 0,399). The electroluminescent properties of the OLED structure of dark blue radiation color based on intramolecular TADF donor-acceptor molecular 4-CzPyCl₄ have been studied. This light-emitting heterostructure shows a maximum brightness of 3000 cd/m^2 .

The fourth chapter presents the results of a study of five donor-acceptor-type organic compounds based on tert-butyl carbazole and trifluoromethylbenzene, which were synthesized to minimize the effect of solid-phase solvation on the blue OLED emitter's emission properties. Vacuum-formed films based on these compounds showed a high photoluminescence quantum yield, reaching 75%. The sky-blue OLED was formed using an emitter based on 9,9',9''-(3-(Pyrimidin-5-yl)-6-(trifluoromethyl)benzene-1,2,4,5-tetrayl)tetrakis(3,6-di-tert-butyl-9H-carbazole), which shows minimal dissolution effects in the solid state dispersed in 1,3-bis(N-carbazolyl)benzene, which was characterized maximum radiation of about 477 nm. The OLED brightness exceeded $39,000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, the external quantum efficiency reached 15,9% with a maximum current efficiency of $42,6 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ and a maximum energy efficiency of $24,1 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$.

Key words: TADF, organic light emitting, exiplex, WOLED, absorption spectra, interface, impedance spectroscopy, optical sensor, temperature dependence, sensitive element.

The list of author's publication:

Papers where basic scientific results of thesis were published:

1. I. Gelzhynskiy, A. D. Veryha, **S. A. Kutsiy**. (2020) Testing Scheme for White Radiation OLED-matrix. Visnyk of Vinnytsia Polytechnical Institute, 6, p.115-120. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2020-153-6-115-120>
2. I. Helzhynsky, **SA Kutsiy**, AD Veryha, NV Lukova-Chuyko(2021)The scheme of OLED control device for room lighting. *Telecommunication and Informative Technologies*, №1 (70). 16-26.<http://tit.dut.edu.ua/index.php/telecommunication/article/view/2367>
3. I. Helzhynsky, **S. Kutsiy**, A. Veryha, K. Ivaniuk, T. Dudok (2021) Development of portable device for measurement of dynamic and static light-emission woled characteristics. *Technology audit and production reserves*, 1 (57), 30–33. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2021.225239>.

4. **S. Kutsiy**, Y. Danyliv, I. Danyliv, M. Hladun, N. Barylo, P. Stakhira, A. Fechan, V. Gorbulik (2021) The development of non-doped oled based on donor-acceptor tetrachloropyridine-carbazole material with the emission in "deep-blue" region. *Infocommunication technologies and electronic engineering*, 2(2). <https://doi.org/10.23939/ictee2021.02.123>.
5. I Helzhynskyy, **S Kutsiy**, S Albota (2021) Electro-optic properties of double-type emission of organic electroluminescence device. *Ukrainian Journal of Physical Optics*, 22(1), 53-60. http://ifo.lviv.ua/journal/UJPO_PDF/2021_1/0601_2021.pdf.
6. Malek Mahmoudi, Jonas Keruckas, Karolis Leitonas, **Stepan Kutsiy**, Dmytro Volyniuk, Juozas V Gražulevičius (2021) Exciplex-forming systems with extremely high RISC rates exceeding 10^7 s⁻¹ for oxygen probing and white hybrid OLEDs. *Journal of Materials Research and Technology*, 10, 711-721. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.12.058>.

Proceedings that certify an improvement of thesis materials:

1. Dmytro Volyniuk, Malek Mahmoudi, Galyna Sych, Matas Guzauskas, Xiaofeng Tan, **Stepan Kutsiy**, Khrystyna Ivaniuk, Igor Helzhynskyy, Pavlo Stakhira, Juozas V. Gražulevičius (2020) Exploiting Exciplex-Based Emitters in Structure of White Light Emitting Diodes. *Baltic polymer symposium* (zoom). Palanga, Lithuania.
2. Ivaniuk Kh., **Kutsiy S.**, Helzhynskyy I., Kuchniy G., Stakhira P., Hotra Z. (2019) A New Interface Engineering Method is Demonstrated for the Preparation of An Efficient White Organic light-emitting Diode (Woled). *Physical And Technological Problems Of Transmission, Processing and Storage of Information in Infocommunication Systems 8th International Scientific Practical Conference*. Chernivtsi, Ukraine.
3. Ivaniuk Kh., **Kutsiy S.**, Helzhynskyy I., Fechan A., Stakhira P., Hotra Z. (2019) Deep Blue Fluorescence Organic Light-emitting Diode. *Physical and Technological Problems of Transmission, Processing and Storage of Information in*

Infocommunication Systems 8th International Scientific Practical Conference. Chernivtsi, Ukraine.

4. H.Ivaniuk, P.Stakhira, I.Helzhynskyy, **S.Kutsiy**, Z.Hotra, T.Deksnys, D.Volyniyk, J.Grazulevicius, V.Gorbolic (February 25–29, 2020) Contribution of fluorescence and exciplex emission into efficient white OLED. Advanced trends in radioelectronics, telecommunications and computer engineering. *Proceedings of 15th International conference TCSET-2020* (pp. 821–824). Lviv, Slavske, Ukraine.

5. Ivanyuk H., **Kutsiy S.**, Wirt V., Gelzhinsky I., Stakhira P., Gotra Z.(November 8-10, 2018)High-performance red OLED for new generation display technologies. Physical and Technological Problems of Transmission. *Processing and Storage of Information in Infocommunication Systems 8th International Scientific Practical Conference.*(p. 22).Chernivtsi, Ukraine.

6. Malek Mahmoudi, Dalius Gudeika, Dmytro Volyniuk, **Stepan Kutsiy**, Jurate Simokaitiene, Juozas V. Grazulevicius (2021) Effect of Different Additional Electron Accepting Moieties on Electroluminescent Properties of Trifluoromethyl-containing Multicarbazoles. *Advanced materials and technologies: book of abstracts of the 23rd international conference-school.* ISSN 1822-7759. (p. 100). Palanga, Lithuania.

7. Malek Mahmoudi, Dalius Gudeika Dmytro Volyniuk, **Stepan Kutsiy**, Jurate Simofaitaene, Juozas V. Grazulevicius (2021) Effect of different additional electron accepting moieties on electroluminescent properties of trifluoromethyl-contraini. *Advanced materials and technologies: book of abstracts of the 23rd international conference-school.* ISSN 1822-7759. (p. 140). Palanga, Lithuania.

8. Taras Dyhdalovych, Andriy Fechan, **Stepan Kutsiy**, Serhii Melnykov (February 2022) Development of the automated system of analysis and quality assessment of visible light sources. *Proceedings - 16th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering.* (p. 694).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	15
ВСТУП.....	16
Розділ 1. Органічні емітери та ексиплексні структури для oledтехнологій та біомедицини	24
1.1.Досягнення у виробництві дисплеїв та систем освітлення, створених за технологією OLED	28
1.2.Використання TADF матеріалів для біомедицини.	31
1.3.Міжмолекулярний TADF.	36
1.4.Світловипромінювальні TADF емітери для OLED.	40
1.5.Новітні підходи до покращення ефективності OLED за рахунок оптимізації збирання екситонів	48
1.6.Волоконно-оптичні сенсорні діагностики кисню на основі швидкої люмінесценції..	51
1.7.Висновки до першого розділу.....	55
Розділ 2. Дослідження новосинтезованих модифікованих сполук дифенілбікарбазолу для зовнішньомолекулярних ексиплексоутворюючих систем.....	57
2.1.Дослідження термічних і кінетичних характеристик дифенілбікарбазольних сполук.....	58
2.2.Електрохімічні властивості та потенціал іонізації сполук bFPC і bTfPC	63
2.3.Оптичні та люмінесцентні властивості новосинтезованих сполук	66
2.4.Ексиплексоутворюючі властивості новосинтезованих сполук.	71
2.5.Висновки до другого розділу.	77
Розділ 3.Ексиплексоутворюючі системи для зондування кисню, білі гібридні та сині TADF OLED.	78
3.1.Оптичне зондування концентрації кисню міксованою плівкою на основі bFPC:PO-T2T	79

	14
3.2.Гібридні органічні діоди білого кольору випромінювання, отримані з використанням методу центрифугування.....	84
3.3. Схематична реалізація драйвера для WOLED	90
3.4.Розроблення нелегованого OLED на основі донорно-акцепторного тетрахлорпіридин-карбазолового матеріалу з випромінюванням у темно-синій області	92
3.5.Імпедансні дослідження TADF ексиплексних гетероструктур	97
3.6.Висновки до третього розділу.....	101
Розділ 4.Дослідження новосинтезованих амбіполярних синіх tadf емітерів та oled на їх основі	103
4.1.Електрохімічні та температурні властивості новосинтезованих амбіполярних TADF синіх емітерів	105
4.2.Фотофізичні властивості сполук CN1-CN5.....	108
4.3.Виготовлення та характеристики OLED на основі амбіполярних емітерів.....	117
4.4.Висновки до четвертого розділу.....	123
ВИСНОВКИ	124
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	126
ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації	141
ДОДАТОК Б. Акти впровадження результатів дисертації.....	144

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- AMOLED - OLED-дисплеї з активною матричною індексацією
- CV - циклічна вольтамперометрія
- CT – комплекс перенесення заряду
- DF - сповільнена флуоресценція
- DSC – диференціально скануюча колометрія
- EL - електролюмінісцентне випромінювання
- EML - емісійний шар
- EQE – зовнішня квантова ефективність
- FTO - фтор оксиду олова
- FWHM – повна спектральна ширина на рівні амплітуди половини висоти
- HOMO - найвища зайнята молекулярна орбіталь
- ICT - внутрішньомолекулярний комплекс перенесення заряду
- ITO – оксиди олова та індію
- ISC - зовнішнього системного перенесення
- IQE – внутрішня квантова ефективність
- LE - локальний енергетичний стан
- LUMO - найнища вакантна молекулярна орбіталь
- OLED – органічний світловипромінюючий діод
- PL - спектр фотолюмінесценції
- PF - швидка флуоресценція
- PLQY - квантовий вихід фотолюмінесценції
- QE - квантова ефективність
- RISC - інтеркомбінаційна конверсія
- TGA - термогравіметричний аналіз
- TOF - часопролітний метод
- TADF – термоактивована довготривала флуоресценція
- UPS - спектри фотоелектронної емісії
- WOLED – білий органічний світловипромінюючий діод

ВСТУП

Актуальність теми. Подальша комерційна привабливість застосування органічних світлодіодів білого кольору випромінювання (WOLED) у новітніх системах освітлення, дисплейних технологіях та органічній сенсориці значною мірою залежить від появи нових матеріалів з унікальними функціональними характеристиками та їхньої ефективної імплементації в органічні пристрої. Справжній концептуальний технологічний прорив у галузі органічної електроніки, що спостерігається останніми роками, пов'язаний з органічними матеріалами та сполуками, яким притаманний ефект уповільненої термічної активованої флуоресценції (TADF). Особливістю TADF матеріалів та TADF органічних ексиплексних сполук є наявність малої енергетичної щілини між низькоенергетичними збудженими синглетами та триплетними станами (ΔE_{ST}), що уможливорює процес зворотного міжсистемного перехресного долучення триплетних станів до процесу електролюмінесценції. У такий спосіб можна теоретично забезпечити стовідсоткову внутрішню квантову ефективність OLED. До того ж, такі матеріали характеризуються низькою собівартістю синтезу, унікальними оптичними та люмінесцентними властивостями (довготривалими часами загасання флуоресценції), а також біологічною сумісністю (оскільки вони не містять у молекулярній структурі важких металів), тобто, мають хороші перспективи використання в області біомедицини. Створені на їхній основі оптичні сенсорні прилади здатні до флуоресцентної візуалізації біологічних об'єктів з можливістю усунення фонових завад біологічного походження. Хоча TADF матеріали є привабливими з погляду перспективи використання в OLED технології та біомедицині, залишається ряд невирішених ключових проблем, пов'язаних із чутливістю оптичних сенсорів на основі TADF матеріалів та з наближенням випромінювальних властивостей білих с-пристроїв до природного білого денного кольору, що включає схожість координат колірності, індексу кольоропередачі та колірної температури. Для практичного використання та збільшення терміну придатності систем освітлення на основі

WOLED випромінювання все ще залишається проблемою оптимізації електроспоживання з одночасним збереженням високих яскравісних характеристик. Отже, потрібні подальші дослідження для покращення ефективності органічних приладів на основі TADF ефекту. Досягти подальшого прогресу в технології створення WOLED та сенсорних пристроїв, у роботі яких задіяний TADF ефект, можливо на основі залучення нових донорних та акцепторних матеріалів для формування ексиплексного міжмолекулярного TADF та використання TADF молекулярних матеріалів з донорно-акцепторною структурою. Отже, спрямування дисертаційної роботи на розроблення білих світловипромінювальних структур на основі синіх флуоресцентних та ексиплексоутворюючих органічних емітерів і приладів флуоресцентної візуалізації кисню, як елементів електронної техніки, є актуальною науково-практичною проблемою.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами. Робота виконана у відповідності з науковим напрямком кафедри електронної інженерії Національного університету «Львівська політехніка» «Структури та пристрої органічної електроніки на основі нанорозмірних матеріалів». Робота поетапно виконана за такими темами:

- «Розробка високоефективних органічних білих світлодіодів на основі ексиплексної та уповільненої флуоресценції для новітніх систем освітлення» (0120U103659)

- «Розроблення елементів та структурно-схемних рішень елементів та пристроїв органічної електроніки для реєстрації вмісту шкідливих газів у повітрі», (номер держреєстрації 0116U004141)

- Українсько-литовський міжнародний науковий проект: «Розробка високоефективних органічних білих світлодіодів на основі ексиплексу та уповільненої флуоресценції для нових систем освітлення» - 2020-2021

- Проект міжнародного обміну дослідницькими співробітниками MEGA Marie Curie «Випромінювачі без важких металів для джерел світла нового покоління», 2019-2022.

Мета та завдання досліджень полягає в розробці високоефективних гібридних органічних структур білого кольору випромінювання високої якості тепло-білої електролюмінесценції на основі новосинтезованих сполук, зокрема донорних ексиплексоутворюючих компонентів та OLED синього кольору з амбіполярними TADF емітерами, а також чутливих елементів оптичних сенсорів з притаманною довготривалою флуоресценцією.

Об'єктом дослідження є гібридні WOLED, що сформовані «мокрими» технологіями з використанням системи «гість-господар», OLED гетероструктури отримані пошаровим термовакuumним нанесенням, активний елемент трикомпонентного чутливого до кисню оптичного сенсора, одним з компонентів якого є новосинтезований матеріал, розроблений OLED темно-синього кольору випромінювання на основі внутрішньомолекулярного TADF донорно-акцепторного матеріалу.

Предметом дослідження є міжмолекулярна взаємодія між донорними й акцепторними молекулами, процеси перенесення заряду, кисневе гасіння довготривалого флуоресцентного випромінювання, кінетичні параметри новосинтезованих органічних напівпровідників.

Методи досліджень: для вирішення поставлених завдань у роботі використовувалися:

- технологічне устаткування для отримання композитних та органічних гетероструктур (метод центрифугування та вакуумне нанесення);
- сучасні методи дослідження структури та морфології (рентгеноструктурний аналіз, ультрафіолетова спектроскопія);
- методи дослідження функціональних органічних матеріалів та структур (часопролітний метод, вольт-амперна характеристика, термогравіметрія, диференціальна сканувальна калориметрія, імпедансний аналіз).

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вирішуються науково-прикладні задачі по дослідженню нових матеріалів як донорів у TADF ексиплексному сполученні з комерційнодоступним акцепторним матеріалом, та новосинтезованих TADF емітерів синього кольору випромінювання. Досліджено

чутливості таких систем до кисню з погляду гасіння інтенсивності уповільненої флуоресценції, а також створення на їхній основі високоефективних гібридних та органічних гетеросполук синього та білого кольору випромінювання.

Зокрема :

1. Встановлено, що повноколірні спектри електролюмінесценції структур WOLED зумовлені широким спектром випромінювання досліджених ексиплексів (bFPC: PO-T2T або bTfPC: PO-T2T), внеском синього випромінювання TFB та червоної фосфоресценції Ir (pic)₂ (acac). Ефективна інжекція носіїв заряду з електродів і подальший транспорт у випромінювальні шари підтверджується низькими напругами ввімкнення (3,4–4,6 В) усіх виготовлених WOLED. Висока якість білого кольору електролюмінесценції, високі значення квантової ефективності електролюмінесценції спостерігалися в структурах за рахунок ефективного залучення триплетів двох TADF випромінювачів на основі ексиплексу (bFPC: PO-T2T або bTfPC: PO-T2T) та фосфоресцентного випромінювача Ir (pic)₂ (acac).

2. Функціональна залежність часів загасання TADF ексиплексної емісії bFPC:PO-T2T характеризується біекспоненційною залежністю з короткою складовою (<10 нс) флуоресценції безпосередньо з першого збудженого S₁ синглетного стану ($\tau_{PF}=4\%$), а також другою, довготривалою компонентою мікросекундного діапазону ($\tau_{DF}=52\%$), що виникає в результаті процесу RISC. Участь триплетних збуджених станів у TADF процесі робить цей випромінювач сприйнятливим до гасіння флуоресценції від триплетного кисню, що підтверджується співвідношенням $\tau_{DF}/\tau_{PF} = 13$. Дослідна плівка bFPC:PO-T2T:Zeonex демонструє емісію люмінесценції в діапазоні від 470 до 650 нм (з максимумом на 550 нм).

3. Встановлено, що два нових дифенілбікарбазоли (bFPC та bTfPC), які синтезовані, як донорно складові фрагменти міжмолекулярних TADF ексиплексних випромінювачів, характеризуються високим енергетичним положенням триплетних рівнів (2,99 eV). Спектр фотолюмінесценції сполук міститься у фіолетовій області. Квантовий вихід фотолюмінесценції в

тетрагідрофурановому розчині досягає 19% і 15% відповідно для bFPC і bTfPC. Сполуки характеризувалися п'ятивідсотковою втратою маси при температурах до 374°C. Потенціали іонізації твердих плівок оцінювалися в межах 5.78 eV і 6.04 eV відповідно для bFPC і bTfPC, а їхня спорідненість до електрона становить 2.42eV та 2.83eV. Дрейфова діркова рухливість оцінена часопротітним методом та є доволі високою, як для органічних матеріалів, на рівні $1,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ за напруженості електричного поля $1,5 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$.

4. Встановлено, що міжмолекулярні ексиплекси, в яких у якості донорних складових структур використано сполуки bFPC і bTfPC, а акцепторною складовою є PO-2T2, характеризуються максимумом в околі 520 нм. Понад 90% загальної інтенсивності випромінювання ексиплексів пов'язано з TADF механізмом. Значення величини синглетно-триплетних енергетичних щілин (ΔE_{S1T1}) для bFPC:PO-2T2 і bTfPC:PO-2T2 відповідно становить 0,02 eV і 0,04eV, що уможливило RISC-процес. Квантова ефективність ексиплексів лінійно зростає з підвищенням температури за рахунок малої концентрації не випромінювальних переходів та ефективного TADF.

5. Показано, що пошарово сформована електролюмінісцентна структура ITO/CuI/TCTA/4-CzPyCl₄/TSPO1/TPBI/Ca/Al має спектр, який характеризується емісійним максимумом – слабо вираженим плечем в околі 440 нм. Спектр не виявив значного зсуву в довгохвильову область зі збільшенням прикладеної напруги на відміну від типових пошарових темно-синіх випромінювальних органічних структур, що зумовлено наявністю в архітектурі OLED тонкого (5нм) проміжного TSPO1 шару, використаного для блокування екситонів, за рахунок чого зменшується поглинання триплетних екситонів в електрон-транспортній плівці TPBI, а випромінювальна екситонна рекомбінація локалізується в 4-CzPyCl₄ шарі.

6. Встановлено, що новосинтезовані матеріали на основі чотирьох 3,6-ді-трет-бутилкарбазольних фрагментів як донорів і 5 метил акцепторних фрагментів піримідину характеризуються вузькими синглетно-триплетними енергетичними щілинами 0,3-0,05 eV та сильно закрученою структурою донорно-

акцепторних похідних 3,6-ді-трет-бутилкарбазолу та трифлуотолуолу, що призводить до високих квантових виходів синьої фотолюмінесценції (до 76 % у твердому стані) та до додаткових каналів RISC.

7. Імпедансні спектроскопічні дослідження органічної системи «гість-господар» ITO/mCP:FIrpic/Ca/Al та пошарової гетероструктури ITO/m-MTDATA/P₆/Ca/Al у частотному діапазоні від 10 Гц до 1 МГц, при прямому зміщенні напруги показали наявність високого енергетичного бар'єра в структурі ITO/m-MTDATA/P₆/Ca/Al із високим потенціальним бар'єром і бар'єрною ємністю $C_J = 92$ нФ, $R_J = 720$ кОм. Дві органічні структури моделюються схемою заміщення, що складається з двох послідовних RC ланок та послідовного опору R_s . Відсутність індукованої складової в еквівалентній схемі для системи mCP:FIrpic пояснюється низькими енергетичними бар'єрами матеріалів «гість-господар».

Практичне значення отриманих результатів полягає в розробленні первинних чутливих елементів та світловипромінювальних структур, які функціонують на TADF ефекті для комерційного виробництва дисплеїв і сенсорів кисню. Зокрема:

1. Розроблено високоефективні гібридні WOLED, технологія виготовлення яких ґрунтується на поєднанні термовакуумного нанесення та «мокрих технологій». Максимальна яскравість світловипромінювальних структур становила 9000 кд/м². Пристрої продемонстрували високу зовнішню квантову ефективність 6,3%, а також високу якість електролюмінесценції теплого білого кольору з індексом кольору 92, колірною температурою 3655 К і координатами CIE1931 (0,384, 0,399). Характеристики WOLED демонструють порівняну стабільність у широкому діапазоні прикладених напруг.

2. Розроблено технологічний підхід до формування OLED темно-синього кольору випромінювання, в конструкції яких використовується пошарове формування функціональних нанорозмірних органічних плівок, на відміну від традиційних конструкцій «синіх» OLED, у яких застосовується система гість-господар. Зовнішня квантова ефективність розробленого OLED становить 2,8%.

Максимальна яскравість $3\ 000\ \text{кд/м}^2$ досягається за напруги $15\ \text{В}$. Координати колірності CIE(x,y) 1931 становлять (0.15, 0.13).

3. Розроблено високоефективний OLED синього кольору випромінювання на основі амбіполярних емітерів, які характеризуються відсутністю впливутвердотільної сольватації на емісійні TADF властивості. Розроблені структури демонстрували високі максимальні значення зовнішньої квантової ефективності 8,4% і 15,9%, максимальну яскравість $19735\ \text{кд м}^{-2}$ і $39226\ \text{кд м}^{-2}$, максимальна струмова ефективність їх відповідно становила $42,6\ \text{кд А}^{-1}$ і $20,5\ \text{кдА}^{-1}$.

4. Запропоновано конструкцію та технологію виготовлення приймального елемента оптичного сенсора кисню на основі трикомпонентного зразка bFPC:PO-T2T:Zeonex (1:1:1). Ключовою особливістю конструкції оптичного сенсора є чутливість до кисню ексиплексно утворюючої bFPC:PO-T2T структури та можливість високочутливого визначення концентрації кисню (до 4% у діапазоні від 0 % O_2 до 20 % O_2).

Апробація отриманих результатів. Результати дисертаційної роботи було представлено та обговорено на міжнародних та всеукраїнських конференціях, семінарах та школах як в Україні, так і за кордоном: Міжнародної науково-практичної конференції (2018 р., Чернівці, Україна), Processing and Storage of Information in Infocommunication Systems 8th International Scientific Practical Conference (2019, Chernivtsi, Ukraine), dvanced trends in radioelectronics, telecommunications and computer engineering proceedings of 15th International conference TCSET-2020(2020, Lviv, Slavske, Ukraine), baltic polymer symposium (2020, Zoom), Advanced materials and technologies: book of abstracts of the 23rd international conference-school (2021 Palanga, Lithuania), Proceedings - 16th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (2022, Zoom).

Публікації. Основні результати досліджень опубліковано у 14 наукових працях, зокрема у 6 статтях, серед яких 3 – у фахових виданнях України, 1 – у виданнях України, що включені до міжнародних наукометричних баз Scopus

та Web of Science, 1 – у наукових періодичних виданнях інших держав, які включенов наукометричні бази Scopus та Web of Science та виданих за кордоном; 5 статтях в матеріалах конференцій, індексованих у наукометричних базах Scopus та Web of Science, 3 матеріалів та тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (147 найменування) та 2 додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 144 сторінки, з яких 110 сторінок основного тексту, та містить 53 рисунок і 11 таблиць. Анотація, зміст, перелік умовних позначень, список використаних джерел та додатки викладено в роботі на 34 сторінках.

РОЗДІЛ 1

ОРГАНІЧНІ ЕМІТЕРИ ТА ЕКСИПЛЕКСНІ СТРУКТУРИ ДЛЯ OLED ТЕХНОЛОГІЙ ТА БІОМЕДИЦИНИ.

Органічні світловипромінювальні діоди (OLED) є джерелами світлового випромінювання, що використовуються в дисплеях смартфонів, екранах телевізорів, а також у новітніх панелях освітлення. Успіхи в синтезі новітніх органічних функціональних матеріалів з наперед заданими характеристиками, а також прогрес у розробленні ефективних конструкторських і технологічних підходів до формування OLED структур, які спостерігаються впродовж останніх 25 років, обумовили появу на ринку нового класу конкурентоспроможних органічних приладів. Спостерігається, зокрема, стійка тенденція до поступового домінування OLED-дисплеїв за рахунок притаманних їм деяких функціональних можливостей, що створює переваги порівняно з відомими технологіями, що добре зарекомендували себе на ринку. Так, неактивний OLED-елемент органічного дисплея не випромінює світло та не споживає енергію на відміну, наприклад, від рідкокристалічних дисплеїв (РК-дисплеї). OLED-дисплей не потребує системи підсвічування, що значно покращує його енергоефективність [1]. Конструктивно такі дисплеї є тоншими та мають меншу вагу. Крім того, OLED-дисплеї мають покращену роздільну здатність, широкий кут огляду, високу контрастність кольорів та швидкодію. Унікальним аргументом на їхню користь є можливість виготовлення гнучких OLED-дисплеїв. Очікується розроблення дисплеїв із функціональною можливістю до згину та згортання подібно до плакату, що відкриває нові дизайнерські можливості виробництва дисплеїв. OLED зазвичай є тонкою багат шаровою гетероструктурою, що формується з шарів органічних напівпровідників та неорганічних електродів (рис. 1.1).

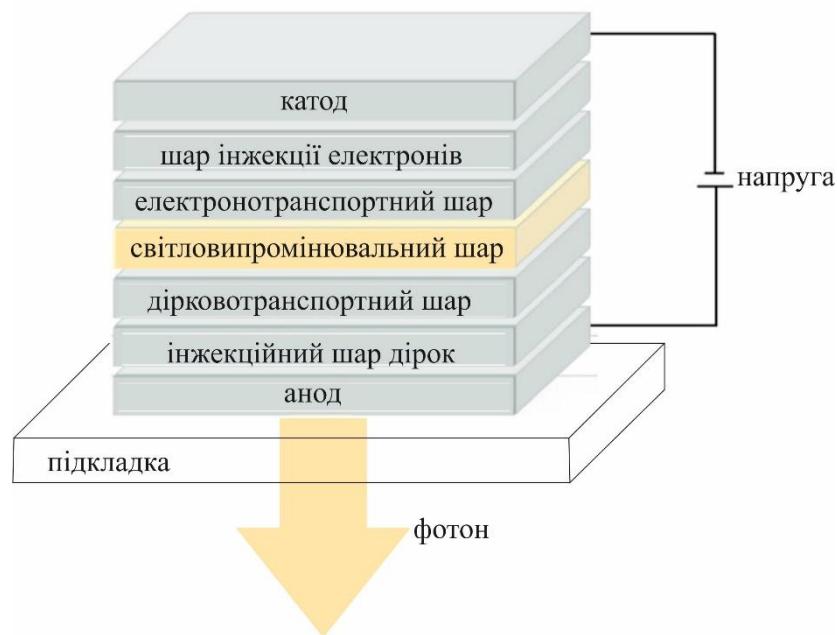


Рис. 1.1 Схематичне зображення багатошарової структури приладу на основі органічного світлодіода (OLED).

Під впливом прикладеної до катода та анода зовнішньої напруги носії струму, тобто електрони та дірки, потрапляють відповідно в діркові та електронні інжекційні шари після чого інжектуються в транспортні плівки, через які мігрують в емісійний шар (EML). В EML заряди генерують екситони. Внаслідок подальшої екситонної випромінювальної рекомбінації зі збудженого стану до основного стану виникає електролюмінісцентне випромінювання (EL). Найважливішими факторами для досягнення високої ефективності OLED є вибір випромінювального шару (емітера), беручи до уваги його люмінесцентні властивості - його товщину, оптимізацію структури органічних функціональних шарів, через які постачається носій заряду в емітер.[2] В OLED першого покоління використовуються флуоресцентні випромінювачі, водночас друге покоління ґрунтується на фосфоресценції, а третє покоління використовує уповільнену термічно активовану флуоресценцію (TADF). Люмінесцентні властивості OLED в значній мірі визначаються значеннями квантової ефективності емітерних функціональних шарів структури. Відомо, що квантовий вихід флуоресценції (Φ_F) визначається як частка збуджених молекул, які

перейшли зі стану S_1 в S_0 з випромінюванням фотонів, або відношення числа випущених фотонів до поглинених фотонів:

$$\Phi_F = \frac{k^F}{k^F + k_{nr}^F} = k^F \tau_F \quad (1.1)$$

Де k^F - константа швидкості внутрішньої конверсії $S_1 \rightarrow S_0$, k_{nr}^F -загальна константа швидкості не випромінювальних процесів із рівня S_1 , τ_F - час життя збудженого стану S_1 або тривалість процесу флуоресценції.

Квантовий вихід фосфоресценції (Φ_P) визначається виразом :

$$\Phi_P = \frac{k^P}{k^P + k_{nr}^P} \Phi_{ISC} \quad (1.2)$$

Де k^P - константа швидкості випромінюючої дезактивації $T_1 \rightarrow S_0$, k_{nr}^P - константа швидкості не випромінювальних процесів $T_1 \rightarrow S_0$, Φ_{ISC} -квантовий вихід процесів інтеркомбінаційної конверсії.

Інтеркомбінаційною конверсією називають не випромінюючий перехід між двома ізоенергетичними коливальними рівнями, що належать до станів різної мультиплетності. Наприклад, молекула з нульового коливального рівня стану S_1 може перейти на ізоенергетичний коливальний рівень триплетного стану T_n , а потім у результаті коливальної релаксації на рівень T_1 . Переходи між станами різної мультиплетності, в принципі, заборонені, але спін-орбітальне перекриття може бути достатнім, щоб частково зняти заборону. Ймовірність інтеркомбінаційна конверсія залежить від природи електронних станів. Так, якщо перехід $S_0 \rightarrow S_1$ відноситься, наприклад, до $n \rightarrow \pi^*$ -типу, то в такому випадку інтеркомбінаційна конверсія є досить ефективним. Слід зазначити, що присутність важких атомів (з великим атомним номером, наприклад, Br, Pb) збільшує ступінь спін-орбітального перекриття, і таким чином, ймовірність інтеркомбінаційної конверсії. Фосфоресценція – ще один випромінювальний процес; вона виникає внаслідок переходу $T_1 \rightarrow S_0$. Цей перехід формально заборонений (але заборона частково знімається завдяки спін-орбітальному

перекриванню), в цьому випадку константа швидкості дуже мала, а час життя збудженого стану може досягати кількох секунд. Спектр фосфоресценції зміщений у червону область порівняно зі спектром флуоресценції, оскільки нижній коливальний рівень триплетного стану T_1 розташований нижче енергії, ніж S_1 . Існує ще один вид випромінювання, який спектрально розташований у області флуоресценції, але має тривалість, характерну для фосфоресценції. На відміну від звичайної, швидкої флуоресценції її називають уповільненою флуоресценцією, оскільки перед тим, як випустити квант світла, молекула деякий час знаходиться в триплетному стані. Існує два види уповільненої флуоресценції які розрізняються механізмом переходу молекул із стану T_1 у S_1 це триплет - триплетна анігіляція та TADF. Перша виникає за рахунок триплет-триплетного перенесення енергії збудження. Триплет-триплетна анігіляція здійснюється за обмінно-резонансним механізмом в результаті утворення контактних комплексів, що складаються з двох триплетних молекул, внаслідок чого одна з них опиняється у збудженому синглетному стані. Інтенсивність цього процесу має характерну квадратичну залежність від інтенсивності збуджуючого світла. У випадку TADF за рахунок термічної активації молекул, що знаходяться на триплетному рівні T_1 , відбувається їх перехід на вищі коливальні рівні ($T_n, n > 1$), з яких, за рахунок інтеркомбінаційної конверсії, молекула перетворюється на перший збуджений синглетний стан S_1 . Зворотній інтеркомбінаційна конверсія $T_1 \rightarrow S_1$ можлива, якщо різниця між рівнями S_1 та T_1 мала, а час життя триплетного рівня досить великий. Оскільки цей процес термічно активується, то ймовірність ЗФ типу E збільшується зі зростанням температури. В TADF матеріалах з малою синглетно-триплетною енергетичною щільністю (ΔE_{ST}) реалізується процес зворотного міжсистемного схрещування (RISC), що теоретично забезпечує стовідсоткову внутрішню квантову ефективність (QE) OLED. Завдяки адаптованому синтезу, низькій собівартості, унікальним фотофізичним характеристикам (довготривалий час загасання емісії) та чудовій біосумісності (молекулярна структура не містить металів), органічні матеріали TADF продемонстрували перспективність використання в області

біомедицини. Типові TADF-випромінювачі (люмінофори, що не містять металів) можуть використовуватися для флуоресцентної візуалізації в різних біологічних системах з можливістю усунення перешкод, зумовлених фоновими сигналами. У такий спосіб можна підвищити точність вимірювання температури та концентрації кисню (фотодинамічна терапія (ФДТ)), оскільки явище TADF походить із процесу RISC, що є дуже чутливим як до теплової енергії, так і до концентрації кисню. Хоча TADF матеріали демонструють привабливі перспективи у біомедицині, подальший прогрес у їхньому використанні потребує систематичного вивчення. Залишається ряд невирішених ключових проблем, пов'язаних як з випромінювальними властивостями матеріалів, так і з оптимізацією конструкції OLED-пристроїв. Отже, потрібні подальші інновації для покращення ефективності, терміну придатності та світловіддачі OLED-пристроїв. Крім того, вирішальним фактором для підвищення ефективності перетворення енергії є зниження керуючої напруги органічного приладу. Зазначимо також, що, мабуть, найбільшою проблемою таких приладів є короткий термін придатності синіх OLED порівняно з червоними та зеленими. Для збільшення терміну придатності OLED-дисплеїв необхідно мінімізувати деградацію синіх випромінювачів у дисплеї. Стосовно архітектури пристрою OLED на гнучких підкладках, то тут залишаються проблеми, пов'язані з термічною та хімічною нестабільністю гнучких підкладок [3]. У цьому розділі розглянутосучасний стан комерціалізації OLED технологій, новітні підходи до створення та шляхи запобігання деградуванню органічних випромінювачів і діодних матриць на їх основі. Також акцентується увага на біомедичному застосуванні TADF люмінофорів для майбутнього дизайну органічних приладів широкого використання.

1.1. Досягнення у виробництві дисплеїв та систем освітлення, створених за технологією OLED.

Фундаментальні дослідження та розроблення сучасних OLED-технологій розпочались на початку 1970-х років, коли внаслідок прикладання високої

напруги до кристалів антрацену вперше було зафіксовано електролюмінісцентне випромінювання. Хоча в той час були відомі численні органічні сполуки, яким притаманна флуоресценція у видимій області спектра, необхідно було подолати низку проблем щодо покращення ефективності та зменшення високої робочої напруги, перш ніж було виявлено великий потенціал OLED. Справжній прорив технології OLED відбувся у 1987 р. коли компанії Eastman Kodak Tang et al. сформувавши перший OLED-пристрій, що працював при досить низькій напрузі. З того часу дослідження та розробки в галузі OLED-технології постійно розвиваються, як у лабораторних умовах, так і в промисловості(рис.1.2)[4].

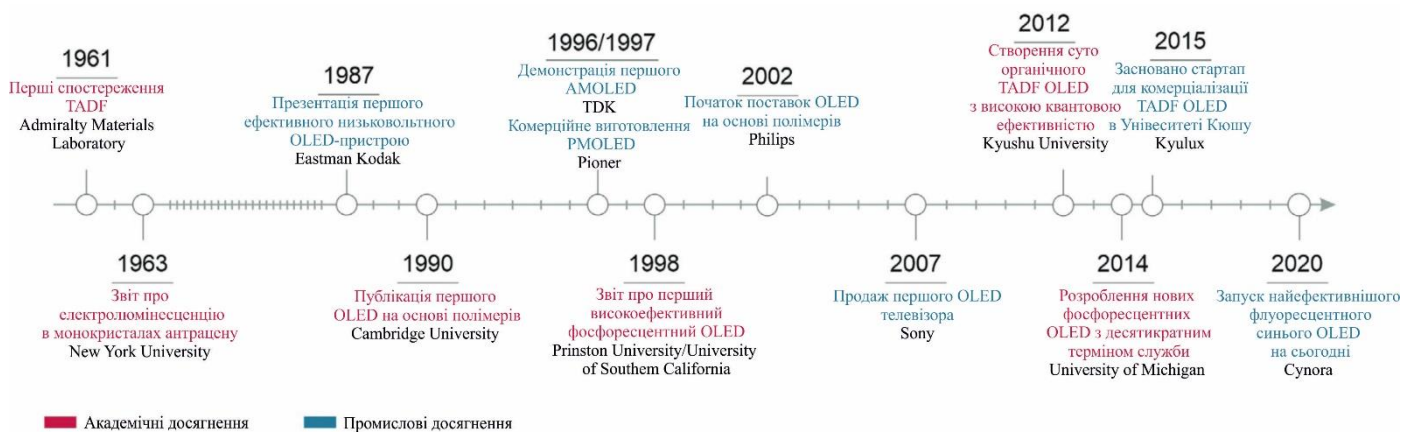


Рис.1.2. Основні етапи технології OLED; PMOLED – пасивна матриця OLED, AMOLED – активна матриця OLED.

Майже через десять років перший комерційний OLED-пристрій було виготовлено фірмою Pioneer та застосовано в якості дисплейного екрана з пасивною матрицею для автомобільних аудіосистем[5]. У 2002 р. компанією Philips на ринку було представлено OLED на основі полімерів. У тому самому році стали доступні повноколірні OLED-дисплеї з активною матрицею (AMOLED), коли в співпраці між компанією Eastman Kodak та Sanyo Electric Company розпочався процес їх масового виробництва. Розроблення AMOLED стало важливою віхою в технології дисплеїв із високою роздільною здатністю та низьким енергоспоживанням, які були реалізовані в мобільних телефонах, зокрема в Nokia N85 і Samsung I7710.

У 2007 році Sony випустила перший OLED-телевізор (XEL1) з 11-дюймовим екраном завтовшки 3 мм. Перші комерційні системи освітлення на основі OLED-панелей (HANGER, VANITY) було розроблено Lumiotec у 2011 році. Через два роки OLED на гнучких підкладках стали комерційно доступними. Почався випуск надгнучкого Full HD AMOLED та LG G-Flex із 6-дюймовим HD OLED на полімерній основі. Подальші дослідження та розроблення привели до створення першої гнучкої телевізійної панелі. Нещодавно корпорація LG оголосила про швидкий випуск телевізора, який буде здатний згортатись. Нині впроваджені інноваційні конструкції пристроїв, що складаються, зокрема смартфони Royale (FlexPai), Samsung (Galaxy Fold) та Huawei (Mate X), а також складаний ноутбук Lenovo. Для покращення загальної ефективності існуючих OLED компанії постійно досліджують нові матеріали для OLED. Нещодавно CYNORA запустила Blue Booster (портативний віброрасажер для м'язів) із синім випромінювачем з вузьким спектром випромінювання чудовою ефективністю 15%. Незабаром після цього Kyulux оголосила про постачання WiseChip матеріалу, що випромінює жовтий колір, для першого дисплея на основі гіперфлуоресценції[6]. Загальне зростання інтересу промислових кіл і науковців до технології OLED добре ілюструється кількістю публікацій та патентів, поданих за останні роки (2000–2020 рр.), як показано на рис.1. 3.

Великий обсяг досліджень і розробок свідчить про зростання кількості патентів, а також інвестицій у цю галузь та великий інтерес і довіру до цієї технології.

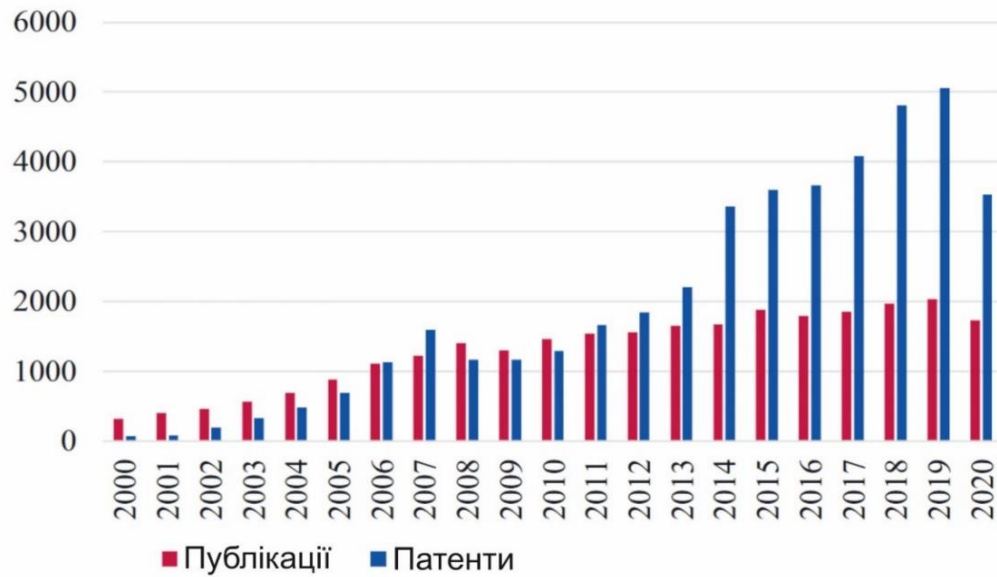


Рис. 1.3. Порівняння кількості публікацій та патентів зі словом «OLED», знайдених на SciFinder.cas.org, що вказує на інтерес до області OLED у період з 2000 по 2020 рік.

1.2. Використання TADF матеріалів для біомедицини.

Зазвичай унікальні оптичні та електронні властивості TADF матеріалів можна пояснити доволі малим ΔE_{ST} між станами S_1 та T_1 , що забезпечує ефективний процес RISC та результуючий майже стовідсотковий внутрішній QE за рахунок збирання як синглетних, так і триплетних екситонів, що робить ці матеріали багатообіцяючими кандидатами для біомедичного застосування. Як правило, в TADF процесі спостерігається два типи механізмів люмінесценції: швидка флуоресценція (PF) та уповільнена флуоресценція (DF), які можуть бути викликані фотозбудженням або електрозбудженням[7]. У світловипромінювальних пристроях, зокрема TADF випромінювачі при електричному збудженні задіюється (рис 1.4a) 25% синглетних та 75% триплетних екситонів які генеруються під дією інжекції дірок і електронів. Триплетні екситони можуть переходити в синглетні екситони в процесі RISC, як у прямому, так і зворотньому напрямках. В результаті чого сформовані синглетні екситони можуть продукувати короткотривале та довготривале затухання люмінесценції. Отже, ефективне перетворення триплету на синглет є

необхідним для максимізації електролюмінесценції TADF OLED. З іншого боку, TADF флуорофори оптично збуджуються (рис.1.4б), утворюючи тільки синглетні екситони, а в ході зовнішнього системного перенесення (ISC) генеруються триплетні екситони, до того ж можуть спостерігатися PF і DF з різним часом флуоресценції.

а) Електролюмінесценція в OLED

б) Фотолюмінесценція в біомедицині

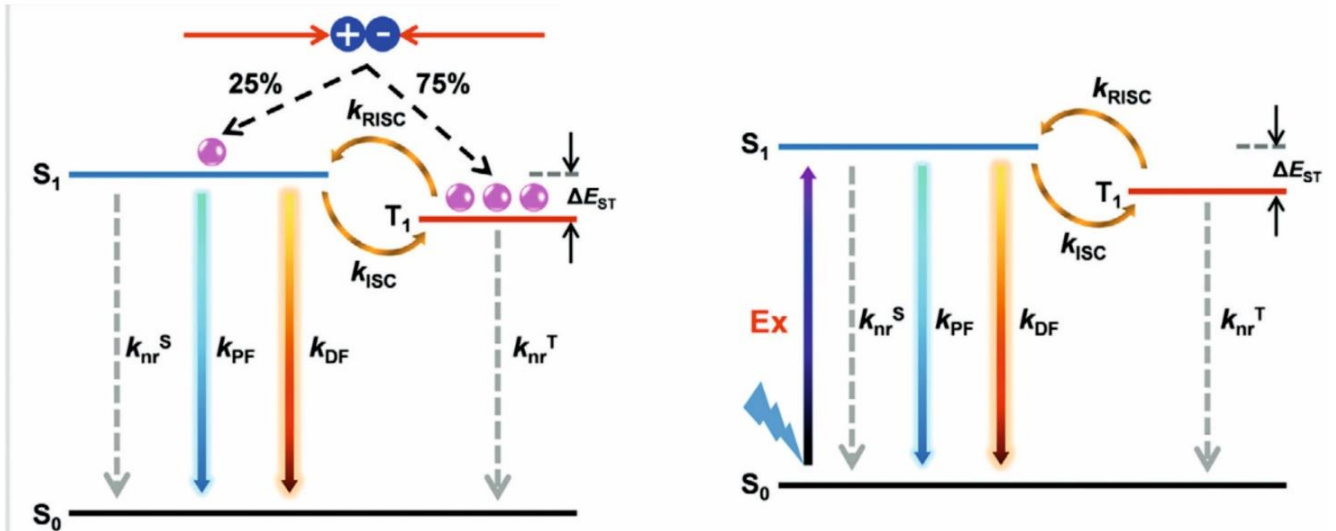


Рис. 1.4. Спрощене схематичне зображення процесів TADF за допомогою а) електрозбудження для органічних світлодіодів б) фотозбудження для біомедичних застосувань, k_{nr}^S і k_{nr}^T константи безвипромінювальної релаксації S_1 і T_1 відповідно; k_{PF} і k_{DF} : константи швидкостей швидкої флуоресценції (PF) та уповільненої флуоресценції (DF) відповідно; k_{ISC} та k_{RISC} : константи швидкості процесів зовнішнього системного перенесення та RISC відповідно.

Зазвичай TADF матеріал є структурою, яка складається з донорно-акцепторних (D-A) або з донор – акцептор – донорних (D-A-D) складових (рис.1 5а), та внутрішньо-молекулярними станами перенесення заряду між акцепторними донорними і донорними компонентами. У таких сполуках не зв'язані акцепторні та донорні електрони, віддалені один від одного таким чином: спінорбітальна взаємодія між ними надзвичайно мала, що заперечує наявність TADF за рахунок міжсистемного схрещування синглетного і триплетного станів. ISC і RISC між синглетним СТ і триплетним СТ станом є

процесом другого порядку, який опосередкований вібронним (змішаним електронним і коливальним) зв'язком СТ з локальними екситонними триплетними (LE) станами, що уможливорює спін-орбітальний зв'язок зі станом СТ.

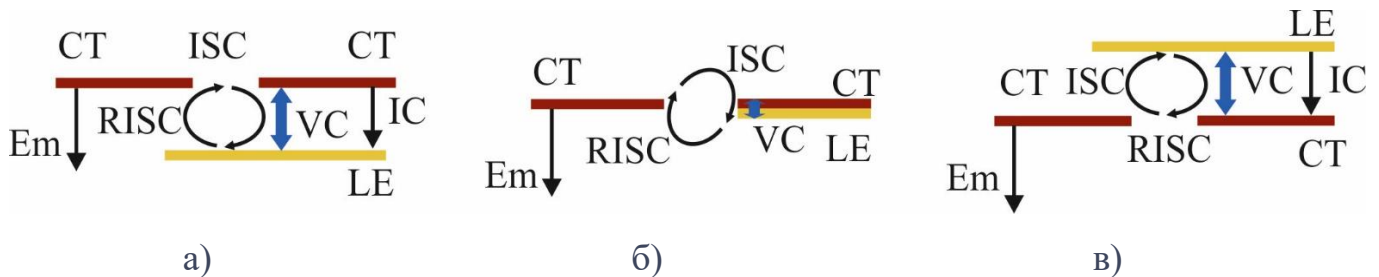


Рис.1.5. Модель для механізмів TADF у донорноакцепторній молекулі, яка розглядає ISC між ^1CT і ^3LE на основі станів внутрішньої СТ ISC і RISC.

VC представляє вібронний зв'язок між станами: а) система з високою жорсткістю/низькою полярністю, так що LE розміщується нижче ніж ^1CT ; б) система з низькою жорсткістю/високою полярністю, де LE міститься вище ніж СТ, так що в обох випадках LE перебуває в резонансі зі станами СТ; в) ідеальний випадок і найбільш ефективна система TADF, у якій енергетика, контрольована молекулярною структурою, полярністю і жорсткістю, така, що LE перебуває в резонансі зі станом СТ, забезпечуючи високу ефективність RISC і, отже, TADF. Наведена схема описує відносне впорядкування енергії між LE-CT і LE-CT станами, а також показує, як величина кожного бар'єра контролює TADF.

Зосередимося на механізмах використання матеріалів TADF у біомедицині (рис.1.6). Для біовізуалізації, у випадку, коли TADF матеріал збуджують одним або двома фотонами, вони активуються з основного стану S_0 у збуджений стан S_1 . Збуджені TADF молекули зазнають швидкої випромінювальної релаксації назад до S_0 , випромінюючи PF із коротким часом релаксації (зазвичай <10 нс). Спостерігається звичайна флуоресцентна візуалізація (рис.1.6 а). Як альтернатива, збуджені молекули TADF задіють ISC зі стану S_1 в стан T_1 . Згодом мале значення ΔE_{ST} сприятиме термічно активованому перетворенню не випромінювальних триплетних екситонів у синглетні екситони з дозволим

спіном за допомогою ефективного процесу RISC, що приводить до DF-випромінювання TADF (рис.1.6 б)[8].

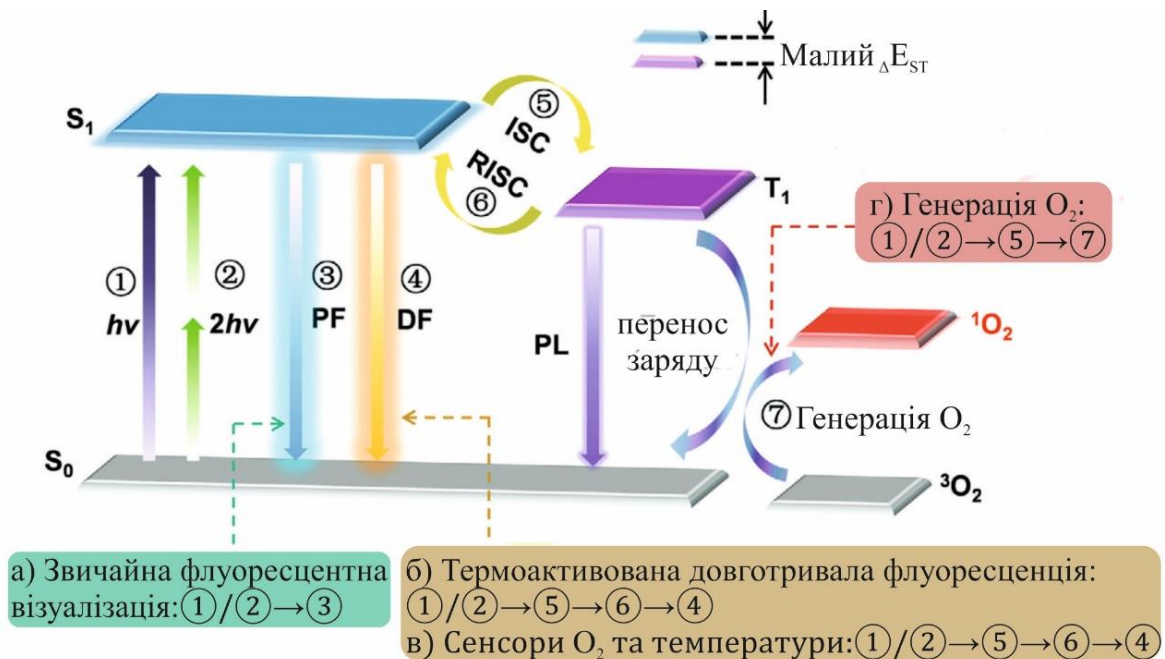


Рис. 1.6. Спрощена схема, що ілюструє молекулярні механізми TADF матеріалів для біомедичних застосувань: а) звичайна флуоресцентна візуалізація; б) люмінесцентна візуалізація та зондування з часовим розділенням; в) генерація 1O_2 для ФДТ. Тут ①: однофотонне ($h\nu$) збудження, ②: двофотонне ($2h\nu$) збудження, ③: PF, ④: DF, ⑤ ISC, ⑥: RISC процес, ⑦ перенесення енергії та генерація 1O_2 , та ⑧: емісія фосфоресценції Phos.

Молекули TADF мають доволі тривалі часи загасання флуоресценції в діапазоні від мікросекунд до мілісекунд, що зумовлено заселенням збудженого стану S_1 , що походить зі стану T_1 . Порівняно з короткоживучими PF, які майже не відрізняються від фонових сигналів у межах наносекундного діапазону в біологічних середовищах [9], DF із набагато більшим часом загасання можна виявляти в ширшому часовому діапазоні, що є дуже бажаним для зображень з просторово-часової роздільної здатності, що мають високе значення сигнал/шум, хорошу чутливість і просторово-часову роздільну здатність біоіміджингу. Зазначимо, що процес RISC, пов'язаний із феноменом TADF, надзвичайно чутливий як до кисневого середовища, так і до теплової енергії. У

першому випадку індукований киснем триплетний ефект гасіння можна використати як ефективний оптичний сенсор молекулярного кисню в різних біологічних середовищах (рис.4с) [10]. Його можна застосовувати для визначення температури в широкому діапазоні, від -75°C до 105°C . Функціональна залежність постійної (k_{RISC}) від температури може бути визначена використовуючи співвідношення (1.3)):

$$k_{\text{RISC}} \propto \exp(\Delta E_{\text{ST}}/k_{\text{B}}T) \quad (1.3)$$

де T – температура, а k_{B} – стала Больцмана[8,43].

Зазначимо, що чим вища температура тим вищий k_{RISC} та квантовий вихід фотолюмінесценції (PLQY) однак DF може зменшитися через одночасне збільшення невіпромінювальної дезактивації, тому найбільш потужний TADF сигнал реалізується за допомогою оптимізації температури. Модель Арреніуса (1.4) показує, що час життя флуоресценції (τ) є функцією температури (T):

$$\tau = (k_0 + k_1 e^{-\Delta E_{\text{ST}}/k_{\text{B}}T})^{-1} \quad (1.4)$$

де k_1 — передекспоненційний множник, k_0 — швидкість релаксації, що незалежить від температури[11]. Рівняння (1.4) показує, що, визначивши час загасання флуоресценції, можна розрахувати температуру середовища (рис.4с). Високоєфективний ISC процес зумовлює високу фоточутливість органічних TADF випромінювачів, що створює передумови для широкого використання органічних фоточутливих матеріалів у ФДТ.

Зауважимо, що залежність константи швидкості ISC (k_{ISC}) під-час спін-орбітальної взаємодії (SOC) і ΔE_{ST} можна визначити з рівняння:

$$k_{\text{ISC}} \propto (T_1 |H_{\text{SO}}| S_1)^2 / \Delta E_{\text{ST}}^2 \quad (1.5)$$

де H_{SO} — гамільтоніан для SOC.

Попередні дослідження показали, що процес ISC є ключовим для досягнення високоефективної сенсibiлізації TADF випромінювачів з киснем, який бере участь у реакції [12]. TADF матеріали, що не містять металів з невеликим значенням ΔE_{ST} демонструють значно потужніший процес ISC і ефективність PDT. Тому випромінювачі TADF, що не містять важких металів, характеризуються значно меншою токсичністю та собівартістю виробництва, а також більшою функціональною довговічністю.

Зазначимо також, що вищезгаданий ефект триплетного гасіння TADF матеріалів, індукований киснем, можна використати для генерації O_2 утримуючи молекули TADF у збудженому стані T_1 .

1.3 Міжмолекулярний TADF.

Просторове розділення НОМО (найвища зайнята молекулярна орбіталь) та LUMO (найнижча незайнята молекулярна орбіталь) з наявною дуже малою енергетичною щілиною між синглетним і триплетним станами (ΔE_{ST}) можна отримати внаслідок утворення ексиплексу через міжмолекулярну форму передавання заряду. Ексиплекси – це комплекси в збудженому стані (СТ), утворені внаслідок взаємодії збудженої молекули (донора або акцептора) з іншою відмінною молекулою донорного чи акцепторного типу, яка перебуває в незбудженому стані (наприклад $1D^* + A \rightarrow 1(DA)^*$). В подальшому відбувається розпад на позитивний і негативний полярони, або комплекс переходить в основний стан S_0 , випромінюючи світло. Після прикладання до гетероструктури зовнішнього електричного поля зв'язані заряди в стані СТ розпадаються на вільні заряди з енергією зв'язку 250 меВ.

Подібно до TADF молекул у технології OLED активно застосовуються ексиплекси для долучення триплетних екситонів в процесі TADF. TADF процес фундаментально впливає на фотофізичні властивості OLED структури, зокрема на енергію випромінювання, QE тощо.

Електростатична взаємодія позитивно зарядженого донора з негативно зарядженим акцептором, що перебувають на невеликій віддалі один від одного,

уможливило стабілізацію ексиплексу. Отже, міжмолекулярна відстань між молекулами D і A, а також просторова орієнтація положень їхніх НОМО та LUMO відіграють важливу роль у формуванні енергетичного стану ексиплексу. Було виявлено, що ексиплекси, що випромінюють порівняно короткі довжини хвилі, розташовуються поруч і мають відносно невеликі СТ від молекули D до молекули A і навпаки. Моделювання аморфної суміші за допомогою молекулярної динаміки (MD) та моделювання енергії випромінювання в плівці показало, що стан СТ, синглет і триплет залежать від міжмолекулярної відстані між молекулами D і A та їхньої просторової орієнтації. На основі експериментальних спостережень, квантово-хімічних розрахунків, та моделювання (MD) було встановлено електронну структуру твердотільних ексиплексів.

Було сформовано [12] шар ексиплексу з молярним співвідношенням 1:1 трис (4-карбазоїл-9-ілфеніл) аміна (ТСТА) та 4,6-біс (3,5-ді (піридин-4-іл) феніл) -2-метилпіримідин (В4Ру-МРМ) на кварцовій підкладці. Хімічні структури та рівні енергії ТСТА і В4РуМРМ показано на рис.1.7а. Рівень енергії ТСТА та В4РуМРМ взято з літератури. Рівень НОМО вимірювали за допомогою ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії, а рівні LUMO розраховувалися від рівня НОМО та краю поглинання ультрафіолетового спектра поглинання. Спектр поглинання плівки, відповідає спектрам поглинання ТСТА та В4РуМРМ, це вказує на те, що в основному стані не відбулося агрегації чи утворення комплексу СТ. На рис.1.7 б показано часові спектри затухання ексиплексогого випромінювання. Для реєстрації зміни інтенсивності імпульсу світла з часом використовували високошвидкісну фотореєструючу камеру. Опромінення зразків проводили за допомогою імпульсного азотного лазера (337 нм). Зелений і фіолетовий кольори вказують відповідно на швидку та уповільнену флуоресценцію ексиплексу. В інтегрованому спектрі випромінювання переважає ексиплексна емісія. Спостерігався поступовий спектральний зсув у червону область, причому, зі зміщенням пікової емісії від $\lambda = 493$ нм на початку області спостерігався швидкий емісійний регіон ($t = 0-10$

нс) до $\lambda = 535$ нм, а в кінці області – уповільнена емісійна смуга ($t = 10\text{--}70$ мкс). Цей спектральний червоний зсув з уповільненою емісією є цікавою особливістю твердотільного ексиплексу, і, як вважається, він викликаний ефектом поляризації в середовищі господаря, широким розподілом енергетичних рівнів від різних геометричних композицій, різним ступенем КТ[13]. Часи загасання фотолюмінесценції ексиплексу залежать від довжини хвилі випромінювання. На рис.1.7 с показано криві загасання PL на різних довжинах хвиль.

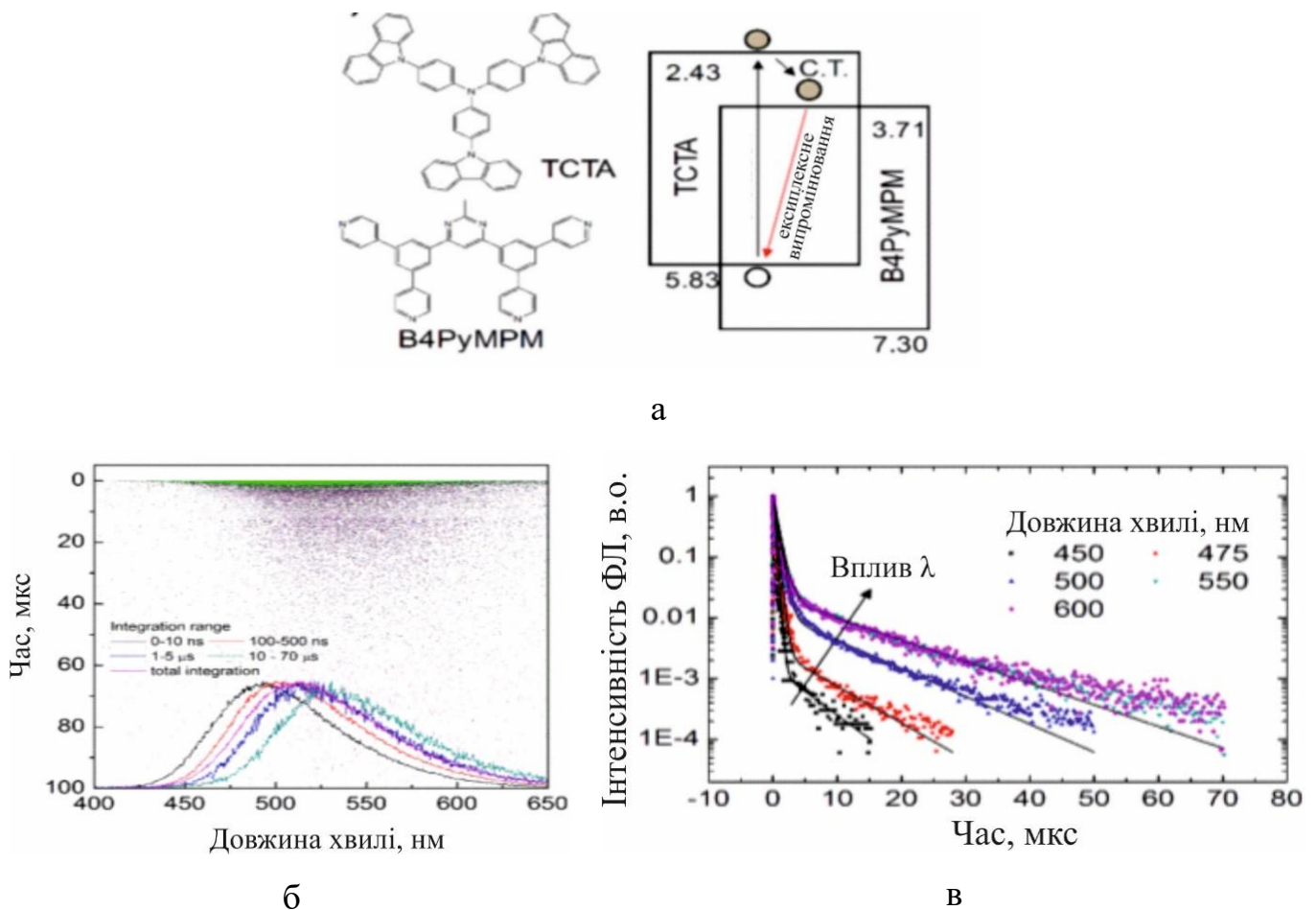


Рис.1.7 а) Хімічні структури трис (4-карбазоїл-9-ілфеніл) -амін (ТСТА) та 4,6-біс (3,5-ді (піридин-4-іл) феніл) -2-метилпіримідин (В4РyМРМ) з рівнями енергії, б) часові залежності спектрів амплітуди фотолюмінесценції ексиплексів, в) швидка та повільні складові затухання.

Кінетика загасання фотолюмінесценції ексиплексу описується виразом:

$$I = A \exp(-k_p t) + B \exp(-k_d t) \quad (1.6)$$

де I – інтенсивність PL; k_p та k_d – константи швидкості швидкого та уповільненого загасання відповідно; A і B – коефіцієнти швидкості швидкого та уповільненого затухання відповідно. Частка уповільненого випромінювання (Γ) до загальної емісії становить:

$$\Gamma = B/k_d [1/(A/k_p + B/k_d)] \quad (1.7)$$

Добуток швидкості ISC та RISC можна записати як:

$$k_{ISC}k_{RISC} = (k_p)^2 / (A/B + 1) \quad (1.8)$$

Табл.1.1. Вихідні коефіцієнти (A і B), кінетичні константи (k_p , k_d і $k_{ISC}k_{RISC}$) та частка уповільненої емісії (Γ) в загальній емісії в кривих затухання фотолюмінесценції ТСТА: В4РyМРМ ексиплексу від довжини хвилі.

λ_{nm}	A	B	$k_p(\times 10^6 c^{-1})$	$k_d(\times 10^4 c^{-1})$	Γ	$k_{ISC}k_{RISC} (\times 10^{10} c^{-1})$
450	0.9985	0.0015	3.13	17.8	0.026	1.46
475	0.9970	0.003	2.33	13.9	0.048	1.62
500	0.9880	0.012	1.54	10.5	0.151	2.84
550	0.960	0.024	1.33	7.41	0.307.	4.27
600	0.9760	0.024	1.33	7.41	0.307.	4.27

Значення A , B , k_p , k_d , Γ і $k_{ISC}k_{RISC}$ ексиплексу на різних довжинах хвилі зведено в табл. 1.1. Зі збільшенням довжини хвилі відбувається зменшення k_p , та k_d , однак сповільнена емісія (Γ) та добуток темпу ISC та RISC ($k_{ISC}k_{RISC}$) збільшуються. Наприклад, параметр Γ становить лише 3% на 450 нм, а на довжині хвилі понад 500 нм вклад сповільненої емісії в загальну перевищує 30%, що свідчить про збільшення забезпечення СТ в довгохвильовій області. Вищі значення Γ та $k_{ISC}k_{RISC}$ у довгохвильовій області вказують на те, що низькоенергетичний ексиплекс характеризується сильнішою взаємодією

комплексів СТ, ніж високоенергетичні ексиплекси. Характер випромінювання, залежний від довжини хвилі, зумовлюється відмінністю в геометричному розміщенні D і A у змішаному шарі. Постійний червоний зсув у часових PL може розглядатися як суперпозиція тих ексиплексів, що швидко розпадаються (високоенергетичних ексиплексів), та тих, що повільно розпадаються (низькоенергетичних ексиплексів).

1.4. Світловипромінювальні TADF емітери для OLED.

Широке використання в конструкціях сучасних електронних світловипромінювальних приладів на органічній основі фосфоресцентних металоорганічних комплексів важких металіву якості емітерів зумовлюється їхньою спроможністю долучати до процесу випромінювальних переходів триплетні екситони. Такий технологічний підхід створює умови для значного покращення ефективності OLED. Так, завдяки використанню синіх фосфоресцентних емітеріву технології виготовлення OLED білого кольору було створено приладіз зовнішньою квантовою ефективністю понад 30%. Проте деякі особливості фосфоресцентних емітерів обмежують подальше розповсюдження їх на ринку. До них належать, зокрема, екологічні проблеми та питання вартості, зумовлені присутністю рідкоземельних елементів у конструкції, короткий термін придатності фосфоресцентного OLED синього кольору свічення (недостатній для практичного застосування) які дають при цьому високі IQE. Хорошою альтернативою в цьому разі є використання TADF матеріалів, які активно розробляються та все частіше використовуються, як в академічних дослідженнях, так і в промисловості.

Зелені TADF випромінювачі. У 2011 році Адачі та його колеги представили перший OLED із використанням органічної TADF молекули як випромінювача. PIC-TRZ показаний на рис.1.8, був інтегрований в OLED-пристрій з EQE 5,3%. Зауважимо, що таке значення EQE наближається до теоретичної максимальної межі для OLED із флуоресцентними матеріалами. Експериментальні дані та квантово-механічний аналіз показують, що зменшення

перекриття НОМО орбіталі з LUMO зменшує енергетичну щілину E_{ST} між S_1 і T_1 , що приводить до термічно активованої уповільненої флуоресценції і ISC. Крім того, Адачі та його колеги повідомили, що скручена донорно - акцепторна структура ефективно зменшує перекриття між НОМО та LUMO.

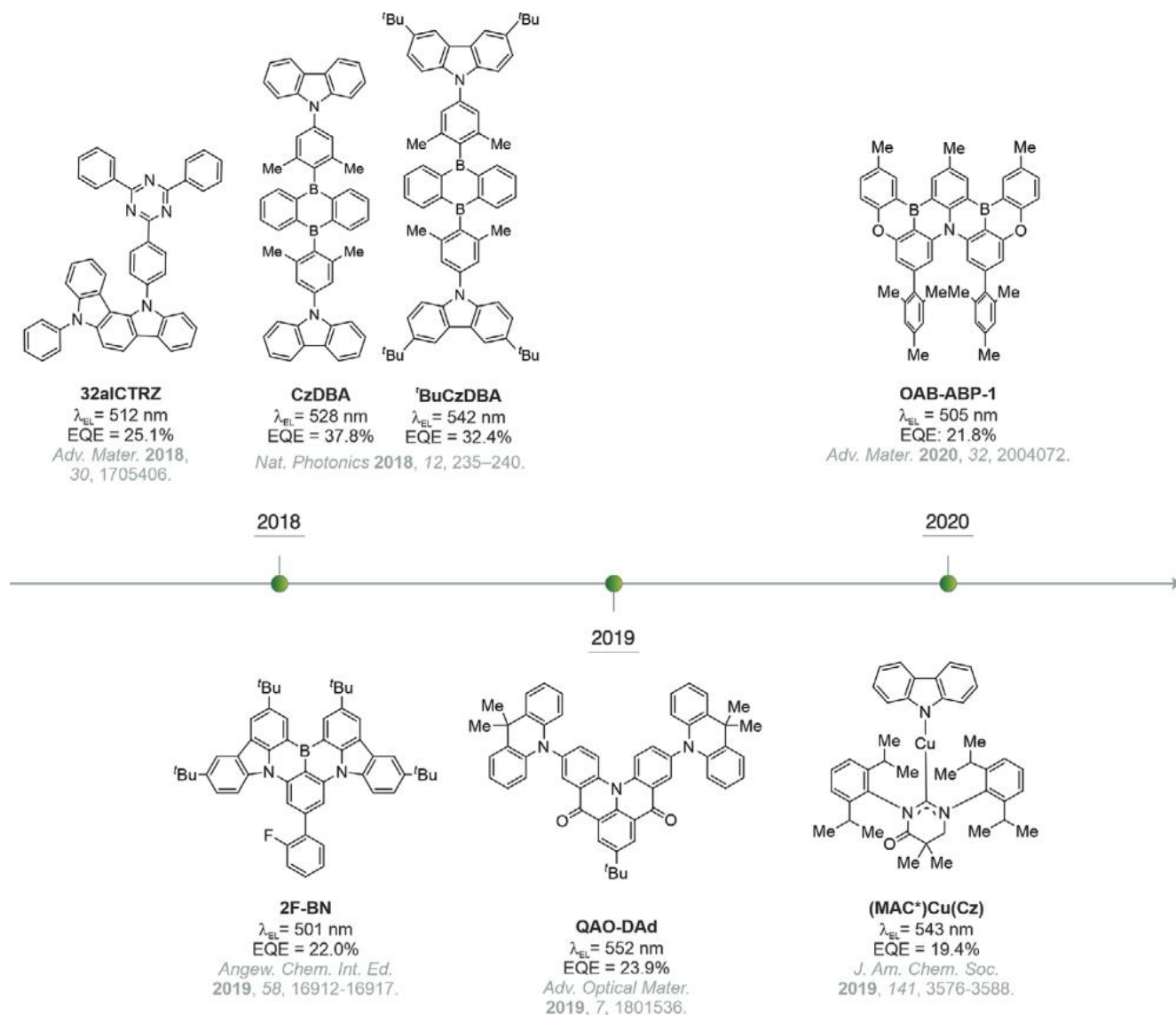


Рис.1.8. Зелені OLED-випромінювачі на основі TADF молекул.

Пізніше їм вдалося синтезувати ряд TADF емітерів, отриманих із карбазолілдиціанобензолів з кількома карбазолільними ланками в якості донорного фрагмента та бензонітрилів як акцепторних груп, що виявилось важливою віхою в розробленні TADF випромінювачів OLED. OLED з 4CzIPN випромінювачем (рис. 1.8) продемонстрував ефективність пристрою з високою

EQE 19,3% порівняно з флуоресцентними OLED, які можуть досягати максимального значення EQE до 5%, що вказує на залучення в процес випромінювання як синглетних так, і триплетних екситонів через високоефективний TADF механізм. У 2015 році Ченг та його колеги повідомили про випромінювач на основі бензоїлпіридину-карбазолу (DTCBPy). Матеріал емітера характеризувався невеликим значенням ΔE_{ST} 0,04 eV, з PLQY 91,4% для тонкої легованої плівки. У 2017 році Чен та його колеги розробили та синтезували TADF випромінювач AI-Cz на основі ароматичних імідів, (рис. 1.8), що демонстрував довготривале флуоресцентне випромінювання, зумовлене малим значенням ΔE_{ST} ($< 0,1$ eV). Використавши таку молекулу як випромінювач, було створено зелений OLED-пристрій з максимумом випромінювання в околі 510 нм і EQE = 23,2%. [80] Дуан та його колеги провели дослідження кількох молекул TADF, одержаних з ізомерів індокарбазолу, які показано на рис. 1.8 [14]. Випромінювач 32aICTRZ виявив чудові TADF властивості у пристрої OLED з EQE 25,1%. У тому самому році Ченг та його колеги повідомили про два зелені емітери CzDBA і tBuCzDBA, що належать до TADF молекул типу D-A-D, які містять групи 9,10-дигідро-9,10-дибораантрацену та карбазолу, як показано на рис. 1.8 [15]. Ці випромінювачі характеризувались дуже малим значенням ΔE_{ST} у поєднанні з високою горизонтальною орієнтацією диполів випромінювача та відмінними значеннями PLQY. Використовуючи CzDBA як емітер, було розроблено зелений OLED з рекордно високим EQE 37,8%, що забезпечує новий напрямок досліджень зі створення високоефективних OLED на основі TADF. Нещодавно Дуан та його колеги повідомили про новий TADF емітер 2F-BN (рис. 1.8) на основі багаторезонансної стратегії проектування, що уможливорює ефективне розділення HOMO і LUMO [16], на основі чого було сформовано високоефективний (EQE 22,0%) OLED із суто зеленим кольором випромінювання з FWHM всього 25 нм. Згодом Цзян та його колеги розробили та синтезували новий TADF випромінювач QAD-DAd (рис. 1.8) на основі конденсованої системи амін/карбоніл. Отриманий методом термовакуумного нанесення на основі QAD-DAd емітера високоефективний OLED випромінює в

зеленій області з максимумом 552 нм та EQE 23,9%.[17] Крім того, Хатакеяма та його колеги повідомили про OLED (рис. 1.8), отриманий із використанням “мокрих” технологій на основі OAB-ABP-1 з EQE 21,8% і чистим зеленим випромінюванням 505 нм (FWHM 33 нм) [18].

Помаранчеві та червоні емітери. Перший помаранчево-червоний TADF випромінювач для OLED-дисплеїв 4CzTPN-Ph (рис. 1.9), описаний Adachi та колегами у 2012 році, характеризувався значенням на рівні EQE 11,9% та довжиною хвилі випромінювання 580 нм. У 2013 році ця група представила OLED зі спектром, зміщеним у червону область випромінювання ($\lambda_{EL} > 600$ нм) з EQE 17,5% та координатами CIE (0,60, 0,40), використавши емітерну молекулу NAP-3TPA на основі гептазину (рис. 1.9), акцепторне ядро яке містить велику кількість гетероатомів. Пізніше Монкман та його колеги представили OLED-пристрій з випромінювачем на основі дибензо[а,і]феназину, що належить до U-подібних систем DAD TADF під назвою POZ-DBPHZ, (рис. 1.9), з довжиною хвилі випромінювання електролюмінесценції 610 нм та EQE 16%.[21] Внаслідок подальшого значного прогресу в розробці, синтезі та дослідженні нових помаранчево-червоних TADF матеріалів на ринку з’явилися випромінювачі, які випромінюють світло в області між 580 і 700 нм та EQE до $\approx 30\%$. У 2018 році Ян і його колеги повідомили про високоефективний пристрій (EQE 29,2%), у якому в якості випромінювальної легуючої домішки використано NAIDPAC з довжиною хвилі електролюмінесцентного випромінювання $\lambda_{EL} = 584$ нм.[19].

Ці пристрої демонструють вузький спектр випромінювання в помаранчево-червоній області, відкриваючи простір для розробки ефективних спектрально чистих OLED-пристроїв, що випромінюють у червоній області (> 620 нм). Одним з перших таких вузькоспектральних темно-червоних TADF OLED був пристрій (EQE $\approx 9,8\%$) з TPA-DCPP емітером на основі фенатрену (рис.1.9) [101], що випромінював світло з довжиною хвилі 668 нм. У 2019 році Ян та його колеги повідомили про розробку OLED-пристрою, створеного з використанням “мокрих” технологій на основі помаранчево-червоних випромінювачів NAI-DMAC, NAI_R3 з розширеним донорним фрагментом та з

використанням трет-бутилбензольних груп. Такі емітери випромінюють світло з максимумом в околі 622 нм.[20] Їхня стратегія поєднання молекулярної інженерії та вибору господаря уможливила покращення EQE для їхніх OLED-систем. У тому самому році Ляо та співавтори повідомили про червоний OLED (EQE \approx 27,4%), що містить люмінофор TPA-PZCN (рис. 1.9) з довжиною хвилі електролюмінесценції в околі 628 нм. Зазначимо, що максимальна ефективність TADF органічних помаранчево-червоних OLED-пристроїв, які випромінюють спектрально “чисте” світло, становила в 2012 \sim 11,9% а в 2020 році досягла рекордно високого значення – майже 30%.

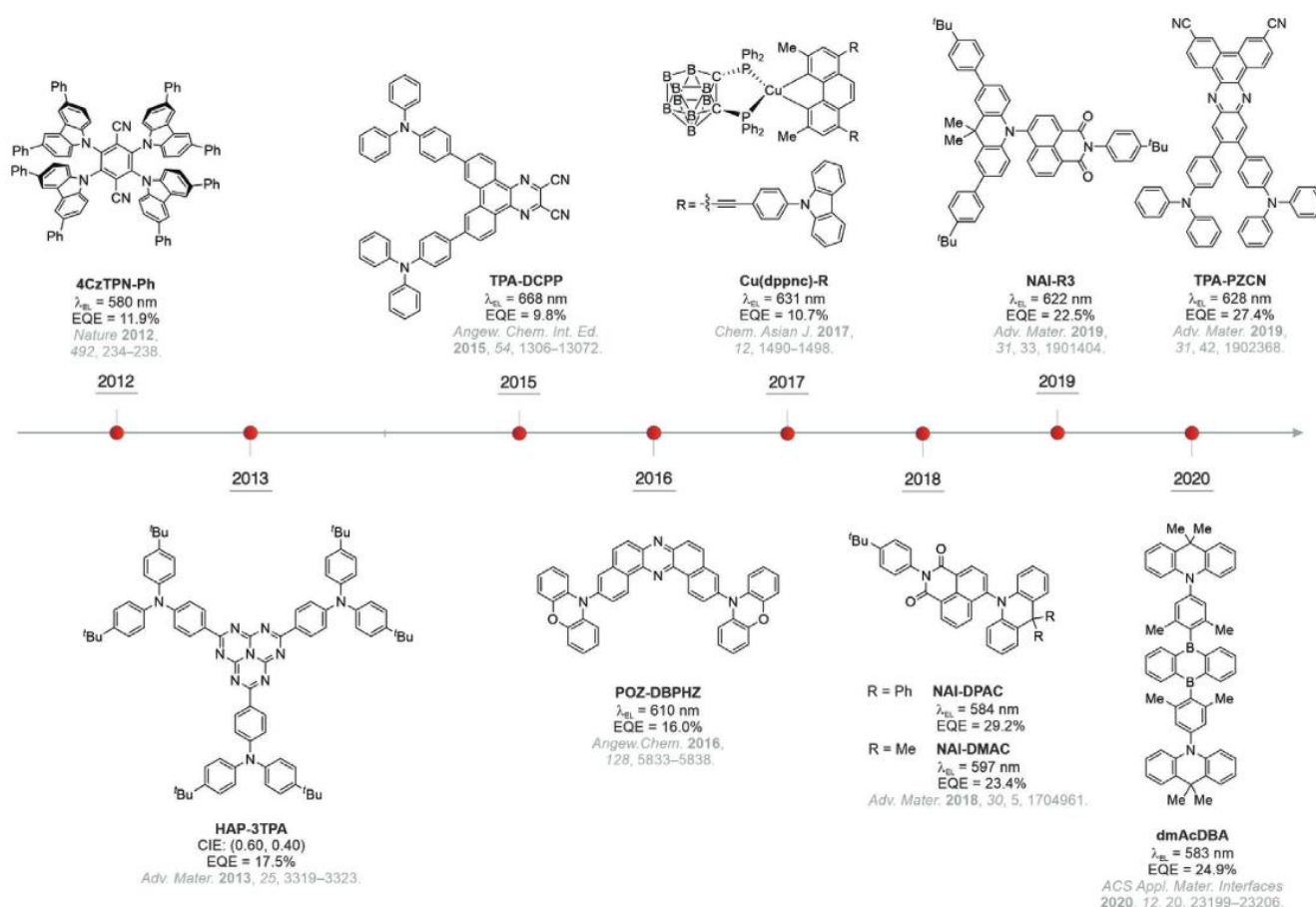


Рис.1.9. Червоні OLED випромінювачі на основ TADF молекул.

Сині TADF емітери. Сині OLED-дисплеї, як і раніше, стикаються з низкою проблем, пов'язаних з більшою енергією випромінювання синього світла порівняно з червоним і зеленим. Високоенергетичність синього випромінювання негативно впливає на термін придатності OLED за рахунок занадто швидкої

деградації випромінювального матеріалу[23]. Крім того, такі пристрої стикаються з проблемою швидкого спаду ефективності пристрою в разі роботи у високояскравісних режимах експлуатації[24]. Тому розроблення стабільних синіх випромінювачів та OLED на їх основі, особливо глибокого синього кольору, є одним із найскладніших завдань у цій галузі досліджень. У 2012 році Адачі та його колеги розробили темно-сині органічні TADF емітери –DTC-DPS (рис. 1.10) [26]. OLED з DTC-DPS емітером характеризувався EQE =9,9%, максимумом довжини хвилі електролюмінесценції 423 нм та координатами CIE (0,15, 0,07). Пізніше вони опублікували результати дослідження TADF пристрою блакитного кольору випромінювання з довжиною хвилі електролюмінесценції 473 нм, у якому було використано 2CzPN випромінювач (рис.1.10), зі значенням EQE 8%. З того часу намітився справжній прорив у цій галузі досліджень[22]. З'явилися повідомлення про сині TADF OLED-дисплеї, які могли конкурувати з кращими фосфоресцентними OLED-дисплеями того часу. Крім того, значною мірою була вирішена проблема зниження ефективності синіх OLED-дисплеїв на основі TADF ефекту. Було запропоновано TADF емітер для синього OLED, що являв собою шар органічного напівпровідника на основі похідного 9,10-дигідроакрідіндіфенілсульфону (DMAC-DPS) (рис. 1.10). Пристрій мав EQE на рівні 19,5% і максимум хвилі випромінювання 470 нм та координати CIE (0,16, 0,20). У 2015 році Ву та його колеги запропонували новий синій TADF випромінювач (DMAC-TRZ) (рис. 1.10), який на той момент вважався одним із найкращих синіх випромінювачів. Створений на його основі OLED функціонував з EQE 26,5%, на максимумі довжини хвилі EL 490 нм та з координатами CIE (0,21, 0,50). Структура емітера на основі spiroAC-TRZ, розробленого Ву та його колегами у 2016 році, зображена на рис. 1.10 [25]. Як видно з рисунка, вона нагадує структуру випромінювача на основі DMAC-TRZ. SpiroAC-TRZ емітер також сформовано на триазиновому акцепторі та на донорі з похідного акридину. Порівняно з DMAC-TRZ, фенілові кільця на акридиновій ланці у spiroAC-TRZ більше послаблюють електронодонорну здатність донора. Це ослаблення призводить до сприятливого гіпсохромного зміщення спектра

електролюмінесценції в OLED. Світловипромінювальний пристрій на основі spiroAC-TRZ емітера має такі параметри: EQE становить 36,7%, максимум випромінювання на 480 нм, координати CIE (0,18, 0,43). OLED, який містить spiroAC-TRZ емітер, був найефективнішим синім світловипромінювальним TADF пристроєм, про який повідомлялося до 2017 року. Зазначимо, однак, що значення його CIE координат (0,43) є порівняно великим.

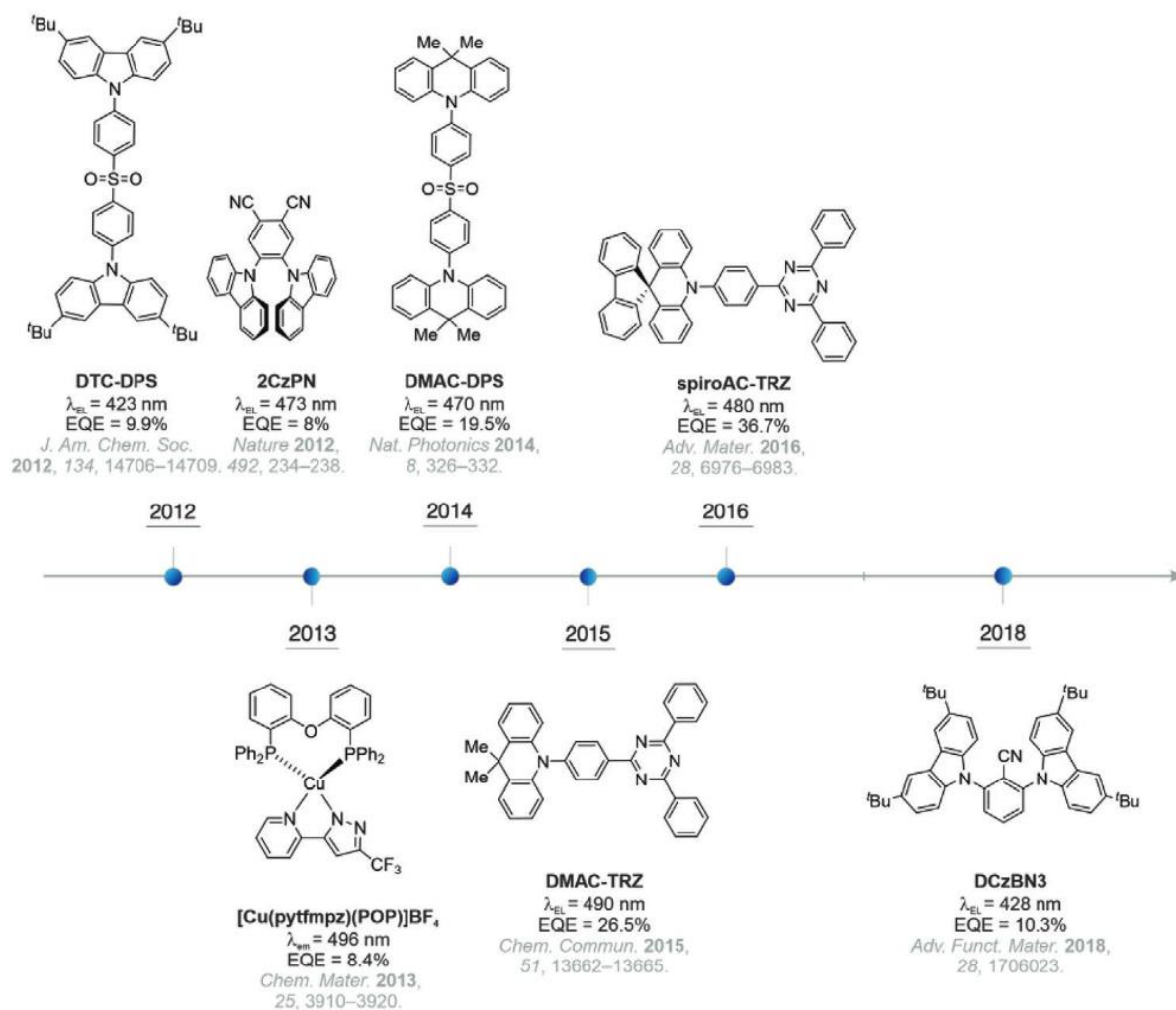


Рис. 1.10. Вибрані сині OLED-випромінювачі на основі молекул TADF.

У 2018 році Адачі та його колеги запропонували новий TADF емітер – DCzBN3, що складається з акцептора на основі бензонітрилу та двох донорів 3,6-ди-трет-бутилкарбазолу (рис.1.10)[26]. OLED з цим випромінювачем був першим темно-синім TADF пристроєм з колірними координатами нижче та EQE понад 10%. Пристрій функціонував з EQE 10,3% на довжиною хвилі EL 428 нм,

координати CIE становили (0,16 0,06). У 2019 році Ченг та його колеги повідомили про блакитний TADF випромінювач 246tCzPPC, (рис.1 11), який функціонував у пристрої з EQE 29,6%на довжині хвилі EL= 491 нм та характеризувався CIE координатами (0,18, 0, 40).) [28]. Інформація про ще один блакитний TADF випромінювач з високим значенням EQE була опублікована Кідо та його колегами у 2019 році. Прилад з випромінювачем PXZ-ВІРдемонстрував EQE 20,1%, максимум EL становить 497 нм і CIE координати склали 0,22, 0,42. Пізніше, в 2019 році Ян та його колеги опублікували результати досліджень властивостей синього випромінювача TADF SBA2DPS, який працював у відповідному OLED з EQE 25,5%та довжині хвилі EL 467 нм та з CIE координатами (0,15, 0,20)[27].Розробники повідомили, що значення його EQE перевершує більшість зареєстрованих TADF пристроїв із координатами CIE, нижчими за (0,20).

Мультирезонансні термоактивовані випромінювачі уповільненої флуоресценції (MR-TADF)на основі азот- та/або кисневозаміщених борорганічних молекул характеризуються високим квантовим виходом фотолюмінесценції, чистотою кольору, термічною та хімічною стабільністю. Тому останнім часом ці випромінювачі викликають великий інтерес для застосування в OLED технології. Проте різноманітність складу матеріалів MR-TADF обмежується використанням переважно азоту та кисню як збагачених електронами гетероатомів.

Нещодавно, у 2022 році, Саїд Мд Пратик і його колеги розробили органічний емітер “чистого” глибокого синього випромінювання, що функціонував на основі ефекту мультирезонансної термоактивованої уповільненої флуоресценції, сформований високоефективними похідними сірки та селену(рис.1.11). Вони запропонували заміну атомів O на атоми S або Se для посилення спін-орбітального зв'язку за рахунок ефекту важкого атома. Дослідження трьох серій молекул MR (DOBNA (5,9-діокса-13b-боранафто[3,2,1-де]антрацен), OAB-ABP (5,12-діокса-8b-аза-16b,19b-диборантра[1,9-ab]бензо[j]перилен) та сполука, в якій змінене положення атомів халькогену в

каркасі OAB-AB) показали, що ці молекули, які містять сірку чи селен, демонструють, як високоенергетичні емісійні стани, так і високі швидкості RISC, що робить їх перспективними для застосування в якості ефективних випромінювачів темно-синього кольору.

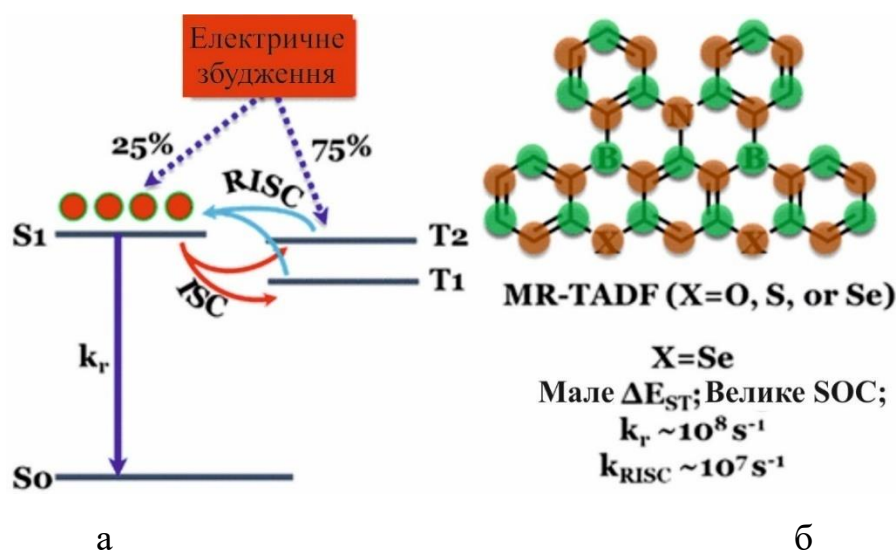


Рис.1.11 а) Мультирезонансна термоактивована уповільнена флуоресценція. б) структура MR-TADF емітера з похідними кисню, сірки чи селену.

1.5 Новітні підходи до покращення ефективності OLED за рахунок оптимізації збирання екситонів.

Коротко розглянемо деякі новітні концептуальні підходи для подальшого покращення ефективності OLED методами оптимізації збору екситонів на основі уповільненої флуоресценції.

Гіперфлуоресценція в контексті застосування до OLED використовується з 2013 року, цей метод інколи також називають «тепловою флуоресценцією»[124]. Її назвали «ідеальним рішенням для OLED-дисплеїв»[33]. Вперше гіперфлуоресценційний підхід, з метою використання TADF молекули як допоміжної добавки до флуоресцентного випромінювача використали Адачі та його колеги в 2014 році[29]. Був створений OLED з електролюмінісентним випромінюванням каскадного типу на основі поєднання емітера та допоміжної легуючої домішки в EML. Основні екситонні утворення

локалізуються на допоміжних молекулах, де через TADF механізм триплетні екситони переходять з підвищенням частоти до стану S_1^A , через RISC (рис. 1.12). Надалі екситони зі стану S_1^A переходять у стан S_1^E молекули емітера ферстерівським (взаємодії на великих відстанях) резонансним способом перенесення енергії (FRET). Уповільнена флуоресценція під час переходу з S_1^E в основний стан приводить до випромінювання світла. Ця концепція виграє як внаслідок високої стабільності та вузького спектра випромінювання флуоресцентних емітерів і, отже, високої чистоти кольору, так і за рахунок ефективного процесу RISC TADF молекул, що теоретично уможливорює використання 100% екситонів для отримання високої ефективності пристрою.

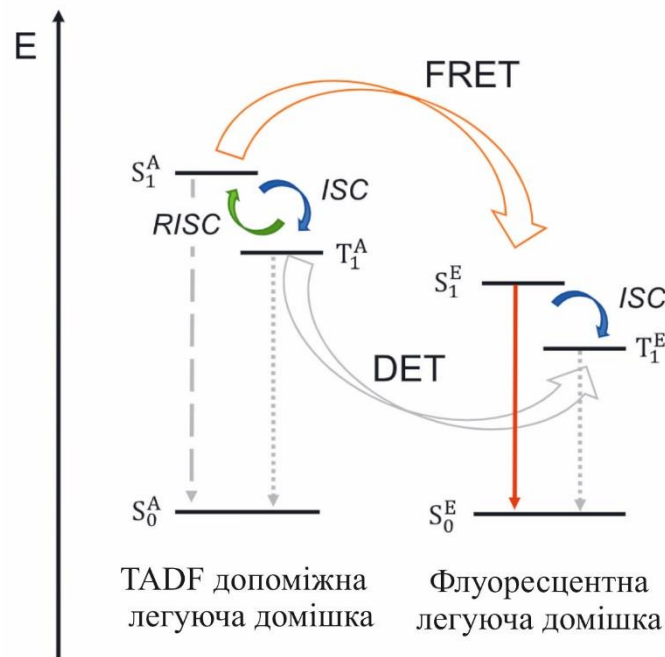


Рис. 1.12. Спрощена схема основних шляхів передавання енергії та люмінесценції, що відбуваються в гіперфлуоресцентних приладах: червоні лінії – ляхи, які беруть участь у флуоресценції та гіперфлуоресценції, сірі – невипромінювальні. А – допоміжний легуючий елемент, Е – випромінювач.

Ендо та його колеги використали описаний підхід під час формування синього OLED. Отриманий ними світловипромінювальний пристрій характеризувався дуже вузьким спектром випромінювання (31 нм півширини), що зумовило високу колірну чистоту. Крім того, він показав значно яскравіше

випромінювання порівняно з інтенсивністю фосфоресцентних OLED та TADF пристроїв. Максимальне значення EQE становило 26% на довжині хвилі EL 470 нм, CIE координати дорівнювали (0,14, 0,15). У 2018 році Лі і його колеги запропонували метод послідовного нанесення шару EML, легованого сенсibilізатором DMAC-DPS, і плівки TBPe в якості флуоресцентного емітера [31]. Багат шарова структура EML, про яку вони повідомили, дала змогу просторово розділити дві компоненти випромінювальної системи. Це привело до уповільнення передавання енергії Декстера (DET), що конкурує з FRET (рис.1.12). Впровадженням процесу FRET вдалось покращити ефективність синього багат шарового пристрою на $\approx 5\%$. У тому самому році ця група повідомила про гіперфлуоресцентний синій OLED-пристрій, отриманий «мокрою» технологією з плівкою TBPe в якості флуоресцентного випромінювача і 5CzCN, як допоміжної легуючої TADF, а також складнішого основного матеріалу. OLED характеризувався максимальним значенням EQE 19,5% і CIE координатами (0,15, 0,23) [30]. Нещодавно, в 2020 році, Лі та його колеги повідомили про розроблення жовтого TADF-сенсibilізованого флуоресцентного OLED. Пристрій мав високе значення EQE (20,2%), CIE координати (0,45, 0,53), термін придатності становив 1400 годин [32]. Як допоміжну легуючу TADF домішку вони використали PyCNTruX, а TBPr в використали в якості легуючої домішки флуоресцентного емітера. Комбінація малого значення ΔE_{ST} та об'ємного донорного фрагмента сприяла отриманню високого значення EQE внаслідок придушення DET. Вивчення зеленого гіперфлуоресцентного OLED, у якому використовувався FTrzTCz як допоміжна легуюча TADF домішка і 6tBPA як флуоресцентна легуюча домішка, показало значення EQE 17,9%, CIE координати (0.24, 0.58) і максимум EL на 517 нм [33]. DET процес був послаблений складними трет-бутільними групами та сильно спотвореною структурою TADF емітера. Одночасно з розробленням гіперфлуоресцентних пристроїв було досліджено інші системи, побудовані на комбінації систем на основі TADF та флуоресцентних молекул. У 2015р. Кім і ко повідомили про червоний OLED на основі системи, що складалась зі спільної

матричної компоненти (“господаря”), яка формувала подвійний ексиплекс із ТСТА та В4РУМРМ, а також із флуоресцентною легуючою домішкою DCJTB, як показано на рис.1.13.

Дослідний OLED, у якому процес збирання триплетних екситонів відбувається за допомогою RISC триплетного ексиплексу-господаря, показав EQE =10,6% та електролюмінісцентне випромінювання з максимумом на 600 нм [34]. Отже, система-господар, що формує ексиплекс, є ключовою теоретичною концепцією реалізації гіперфлуоресценції.

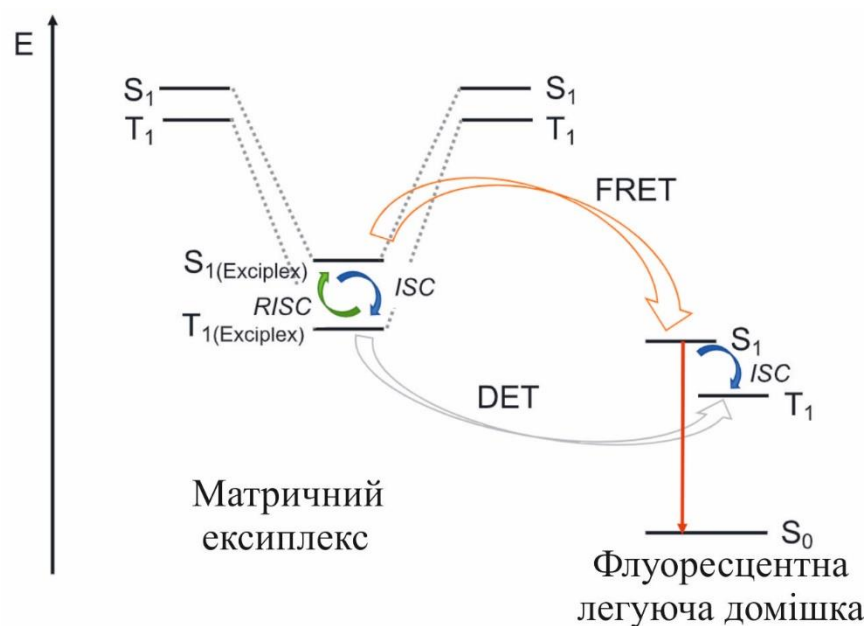


Рис. 1.13. Спрощена схема системи подвійного ексиплексу та флуоресцентної легуючої домішки, за повідомленнями Кіма та його колег у 2015 р. [35]

1.6. Волоконно-оптичні сенсорні діагностики кисню на основі швидкої люмінесценції.

Зазначимо, що часто комерційні газові сенсорні не можуть достатньо швидко відреагувати на присутність низької концентрації газу та згодом дрейфують – це вказує на важливість розроблення та перевірки нового технологічного підходу до створення таких пристроїв. Моніторинг газів за допомогою оптичних методів набув зараз значного розповсюдження і за останні роки у цій галузі було досягнуто значного прогресу. Спосіб оптичного діагностування газів

ґрунтується на використанні оптичних сенсорів. Такі сенсори вигідно нечутливі до електромагнітних та радіаційних полів і здатні передавати аналітичний сигнал без спотворення на великі відстані. Крім того, вони мають невисоку собівартість. Залежно від типу оптичних сенсорів їхня дія може ґрунтуватися на поглинанні та люмінесценції падаючого світлового потоку. При цьому використовуються залежності оптичних властивостей середовищ (коефіцієнтів заломлення, відбиття, люмінесценції) від визначених концентрацій газів. Залежно від виду волоконно-оптичних світловодів (на основі кварцу, халькогенідного скла або полімерних матеріалів) сенсори здатні функціонувати в інфрачервоній, видимій та ультрафіолетовій області спектра. Якщо оптичне волокно виготовлене з кварцу, тоді оптичний канал працює в широкій області спектра, включаючи ультрафіолетову область. Для скловолокна область довжин хвиль охоплює лише видимий спектральний діапазон. Такі пристрої мають низьку собівартість. Сенсори на основі люмінесценції є цінним інструментом для вимірювання концентрації O_2 , що проводиться з метою моніторингу навколишнього середовища, для промислових потреб та під час біологічних досліджень. Чутливість виявлення та довготривала стабільність таких сенсорних систем залежать переважно від трьох основних компонентів сенсорної системи:

1) чутливий елемент (включаючи вибір барвника та підтримуючого матеріалу) Для O_2 -чутливих індикаторних барвників наявність молекулярного O_2 знижує інтенсивність люмінесценції за рахунок динамічного гасіння, зумовленого заповненням молекулами O_2 збуджених електронних станів S_1 (див. рис. 1.12). Цей процес не змінює молекули і є зворотним [29];

2) оптична платформа, адаптована до оптичної природи покриття;

3) вимірювальний пристрій (апаратура).

Газочутливий матеріал створюється на основі спеціально підібраних або синтезованих флуоресцентних барвників, імплантованих у полімерну матрицю. В таких сенсорах на ефективність фотолюмінесценції можуть впливати різноманітні чинники, зумовлені втратами у схемі сенсора, яких слід уникати.

Найпростішими у використанні методами прикріплення чутливого

матеріалу до вістря волокна є нанесення центрифугуванням, покриттям способом занурення або фотополімеризацією. Крім того, оптична платформа, до якої прикріплюється покриття (в цьому разі, вістря волокна), значною мірою впливає на час відгуку, чутливість, діапазон виявлення та довготривалу стабільність системи. Оптимізація вістря волокна може бути досягнута за рахунок зменшення його розміру та/або товщини покриття газочутливого індикатора. Крім того, важливим є також вибір типу оптичного волокна, оскільки його фізичні властивості істотно впливають на конструкцію сенсора. Названі фактори значною мірою впливають на загальні характеристики приладу. З літературних джерел відомо [31], що синтезована велика кількість синтетичних барвників зі спектром випромінювання в діапазоні від ближнього ультрафіолету до інфрачервоного та часом життя збуджених станів від наносекунд до секунд. Крім того, вони хімічно і фотостабільні, що є критично важливим для оптичного кисневого сенсора. Наприклад, під час моніторингу вмісту O_2 в клітинах або тканинах необхідно врахувати потенційні завади від автофлуоресценції, створюваної біологічними речовинами. Щоб звести до мінімуму ефекти спричиненні розсіюванням та поглинанням збуджуючого світла, а також інтерференцію з опромінювальним світлом у таких випадках, бажано вибирати індикатори зі смугами поглинання від 590 до 650 нм та в діапазоні 730–900 нм. Крім того, для вимірювання дуже швидких змін O_2 , наприклад, у разі моніторингу дихання необхідні сенсори з дуже швидким часом відгуку, чого можна досягти за рахунок використання дуже тонких покриттів. Тому необхідними є індикатори, що мають виняткову яскравість, наприклад, комплекси Pt(II), такі як PtTFPP та PtOEP [32], а також комплекси Ru (наприклад, $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ і $[Ru(dpp)_3]^{2+}$) [33]. Нарешті, органічні полімери зазвичай є кращими і широко використовуються як вихідні матеріали для індикаторних барвників O_2 через їхню відносну стабільність і легкість отримання. Загалом, для вибору полімеру для оптичного сенсора можна використовувати три основні параметри: проникність (P), коефіцієнт дифузії (D) і розчинність (C). Прикладами матеріалів, що часто використовуються, є полістирол,

полі(метилметакрилат) і похідні целюлози (наприклад, етилцелюлоза). Сучасні сенсори на основі люмінесценції зазвичай мають час відгуку на зміну кисню в дуже широкому діапазоні, від 3,7 до 100 с. Часто в багатьох вимірювальних програмах також потрібен менший час відгуку. З метою досягнення цього, було запропоновано нову конструкцію волоконно-оптичного сенсора, що дало змогу створити вістря спеціальної форми для швидшого відгуку. Розроблена конструкція вістря побудована на індикаторі з металоорганічного комплексу PtTFPP (платина(II) 5,10,15,20-тетракіс(2,3,4,5,6-пентафторфеніл)-порфірин), імплантованого в полімер (полістирол). Концентрація чутливого елемента вибирається в такий спосіб, щоб він відповідав фізіологічно важливому діапазону концентрації O_2 від 0 до 20%. Крім того, індикатори O_2 на основі комплексів Pt(II) і Pd(II) мезотетра (пентафторфеніл)порфірину (ТФФП) мають високу фотостабільність. Металоорганічний комплекс PtTFPP з максимумом поглинання на 508 нм може збуджуватися зеленим світлом і демонструє зручний спектр випромінювання в червоній області (між 600 нм і 700 нм) зі значним Стоксівським зсувом (100 – 170 нм) [31]. PtTFPP має порівняно тривалий час життя люмінесценції (~ 60 мкс). Цей барвник розчиняється в усіх органічних розчинниках (наприклад, толуолі та хлороформі) і може бути просто вбудований у полімерну матрицю. Потенційні застосування в біологічній та медичній сферах подібних покриттів вже показали свою перспективність. Наприклад, сенсор на основі імплантованого в полістирол PtTFPP успішно використовується для безперервного аналізу концентрації кисню в підшкірній жировій клітковині методом мікродіалізу. Результати показали, що швидкість потоку досліджуваного розчину через конструкцію капілярного сенсора та його склад не має значного впливу на відгук сенсора. Подібне O_2 -чутливе покриття було успішно використане в оптико-хімічних сенсорних системах для безперервного моніторингу газів крові в життєво важливих органах. Таку конструкцію сенсора (на яку не впливає вологість) можна використовувати для вимірювання розчиненого O_2 в морській воді. Беручи до уваги перехресну чутливість (тобто, вплив зміни температури, яка також впливає на люмінесцентне

випромінювання), що виникає в таких сенсорах, можна стверджувати, що вона є найбільшою причиною похибки в такому оптичному сенсорі O_2 . Отже, необхідно враховувати можливий вплив температури на покази сенсора та коректувати його покази в процесі вимірювання.

1.7. Висновки до першого розділу.

Випромінюючі матеріали та структури на їхній основі пройшли довгий шлях у напрямку створення пристроїв на основі TADF емітерів та ексиплексів, які забезпечують внутрішню квантову ефективність до 100% за рахунок залучення як синглетних станів, так і триплетних екситонів через RISC. Такий інноваційний підхід до технології OLED є однією зі стратегій подальшого покращення світловіддачі OLED-пристроїв, що реалізується розробленням та залученням TADFамбіполярних напівпровідників відповідних донорних і акцепторних ексиплексоутворюючих матеріалів. Будучи органічними матеріалами, що не містять металів, TADF матеріали з унікальними фотофізичними властивостями продемонстрували багатообіцяючий потенціал не тільки в дисплейних, але і в біомедичних технологіях завдяки, зокрема, загальнодоступному синтезу та недорогому виробництву. Для прикладу, люмінофорні TADF матеріали зі швидкою флуоресценцією, а також із довго загасаючою уповільненою флуоресценцією можна використовувати як зонди для флуоресцентної візуалізації. Процеси RISC чутливі до присутності кисню та температури, що у відповідний спосіб впливає на час загасання флуоресценції, тим самим реалізуючи застосування TADF матеріалу для зондування біологічних об'єктів з високим просторовим, часовим і спектральним розділенням. Зазначимо, що на цей час практично відсутня інформація про залучення TADF- системи на основі ексиплексу для цього сегменту біомедичного використання. Крім того, розроблення та вдосконалення технології формування ефективних OLED зі стабільним повноколірним випромінюванням та низькою напругою живлення все ще залишається складним завданням для виробництва новітніх OLED дисплеїв. Для реалізації таких

амбітних науково–практичних завдань необхідним є дослідження характеристик розроблених багатофункціональних сполук, яке передбачає проведення аналізу температурної поведінки досліджуваних органічних новосинтезованих сполук, а саме, теплоти фазових переходів методом диференціальної скануючої калориметрії та термогравометрії для встановлення фазового кристалічного стану функціональних плівок. Важливими є дослідження фізико–хімічних, оптичних і кінетичних властивостей новосинтезованих функціональних матеріалів та ексиплексів на їхній основі, зокрема на наявність TADF. Імплементация функціональних шарів і ексиплексів на їхній основі в гетероструктури забезпечить отримання механолюмінісцентних органічних гетероструктур. Формування електролюмінісцентних пристроїв проводилось використанням методом центрифугування з розчинів та термовакуумним осадженням.

РОЗДІЛ 2
ДОСЛІДЖЕННЯ НОВОСИНТЕЗОВАНИХ МОДИФІКОВАНИХ СПОЛУК
ДИФЕНІЛБІКАРБАЗОЛУ ДЛЯ
ЗОВНІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНИХ ЕКСИПЛЕКСОУТВОРЮЮЧИХ
СИСТЕМ

Як уже зазначалось у розділі 1, ефективність органічних донорно-акцепторних ексиплексних систем із зовнішньомолекулярним перенесенням заряду значною мірою залежить від величини константи швидкості RISC ексиплексу (k_{RISC}). Високим значенням $k_{RISC}=7,3 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ характеризується ексиплекс TSBPA:POT2T [47] та DBTSADF:PO-T2T:CDBP ($1,42 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$) [48]. Такі показники k_{RISC} уможливили отримання OLED із зовнішньою квантовою ефективністю понад 20%. Зауважимо, що ефективність ексиплексу зі зниженням температури зменшується. Подібне спостереження раніше приписувалось високим значенням констант швидкості невіпромінювальних синглетних і триплетних переходів (відповідно k^{Snr} і k^{Tnr}) при кімнатній температурі (RT). Було зроблено висновок, що для ефективної ексиплексної взаємодії потрібні не лише високі швидкості RISC, але й низькі швидкості безвіпромінювальних переходів на основі TADF [52].

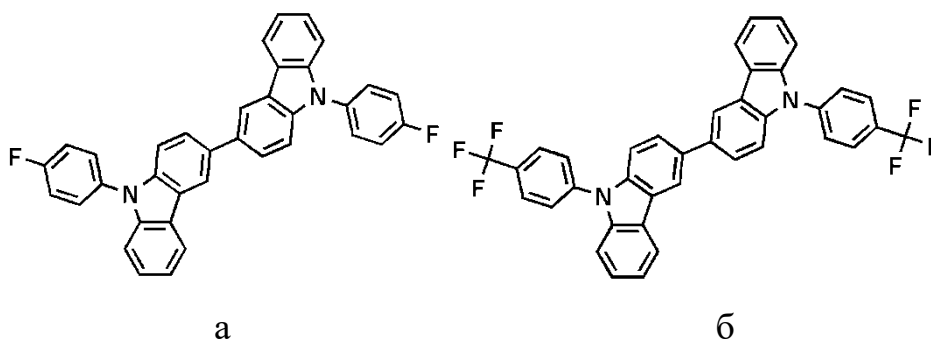


Рис.2.1. Структурні формули новосинтезованих сполук а) 9,9'-біс(4-фторфеніл)-3,3'-бікарбазол (bFPC) і б) 9,9'-біс(4-трифторметилфеніл)-3,3'-бікарбазол (bTfPC)

У роботі досліджується можливість отримання високих значень k_{RISC} та відношення k_{RISC}/k_{Tnr} для ексиплексів з донорною компонентою на основі дифенілбікарбазолу, модифікованого електроноакцепторними фтор- 9,9-Н трифторметильними ланками або 9,9-дифенілбікарбазолом. Очікувалось, що заміна дифенілбікарбазолу на акцепторні ланки приведе, як мінімум, до збільшення потенціалу іонізації щодо немодифікованого донора. Отже, беручи до уваги, що енергія випромінювання ексиплексу на максимальній довжині хвилі описується співвідношенням:

$$h\nu_{ex}^{max} = I_P^D - E_A^A - E_C \quad (2.1)$$

де I_P^D – іонізаційний потенціал донора, E_A^A – спорідненість до електрона акцептора, E_C – електрон-діркова енергія взаємодії [56], можна очікувати, що приєднання акцепторних фрагментів до дифенілбікарбазолу може привести до зміщення емісії ексиплексів в область більш високих енергій. Зважаючи на ці міркування, було синтезовано два нові дифенілбікарбазоли (bFPC та bTfPC рис.2.1). Зазначимо, що, маючи ексиплекси з квантовими виходами RISC на рівні 96-97%, можна знайти їм застосування в оптичних сенсорах кисню. Звичайно, очікується гасіння TADF у присутності кисню. Відомо про кілька прикладів випромінювачів TADF, як активних матеріалів, чутливих до кисню [59, 60], але, наскільки нам відомо, системи, що демонструють TADF на основі ексиплексу, ще не використовувалися з цією метою.

2.1. Дослідження термічних та кінетичних характеристик дифенілбікарбазольних сполук.

Для оптимізації технологічного процесу термовакуумного нанесення тонких функціональних плівок та прогнозування температурного діапазону стабільної роботи розроблених OLED у роботі проводився температурний аналіз модифікованих сполук дифенілбікарбазолу, що були виділені в твердій фазі методом диференційної калориметрії та термогравометрії. Аналіз

диференціальної сканувальної калориметрії (DSC) проводився з використанням термоаналізатора серії TA Instruments DSC Q2000 в атмосферному потоці $N_2=40$ мл/хв з алюмінієвим еталоном. Усі зразки нагрівали зі швидкістю нагрівання $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. При цьому відбувається неперервна реєстрація різниці теплового газового потоку з дослідного матеріалу та еталонного зразка, як швидкості зміни температури з часом під час нагрівання та охолодження органічного матеріалу. У випадку появи будь-якого фазового переходу першого роду з поглинанням або виділенням теплової енергії в дослідному зразку на термограмі з'являються характерні максимуми, що відповідають температурі плавлення, склування (температура, нижче якої аморфні речовини втрачають пластичність і стають крихкими), кристалізації та температури незворотної деградації матеріалу. Термогравіметричний аналіз (TGA) проводили за допомогою TA Instruments TGA Q50 в атмосфері азоту шляхом вимірювання втрати ваги під час нагрівання від 0 до 800°C зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. Дві сполуки bFPC і bTfPC були виділені у вигляді кристалічних твердих речовин. З кривих DSC нагрівання для bFPC та bTfPC отримано сигнали ендотермічного плавлення (гострі ендотермічні піки, рис.2.2). Температури плавлення T_m для обох bFPC і bTfPC зразків є доволі високими та становлять відповідно 246°C і 253°C .

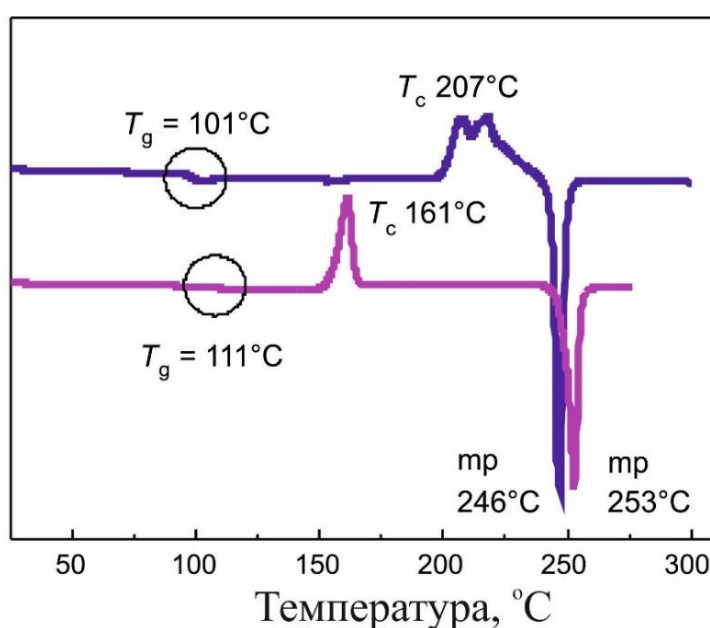


Рис. 2.2. DSC під час повторного нагрівання та криві TGA.

Щодо температури склування (T_g), то для bFPC вона становить $101\text{ }^\circ\text{C}$, а для bTfPC – $111\text{ }^\circ\text{C}$. Зазначимо, що склофази цих сполук мають тенденцію до кристалізації при температурах, вищих за їхню T_g (екзотермічні піки поблизу $205\text{ }^\circ\text{C}$ і $160\text{ }^\circ\text{C}$, рис.2.2) і повторно переходять у рідкий стан за тієї самої температури, що й під час першого нагрівання. За даними термогравіметричного аналізу (рис.2.2), температура п'ятивідсоткової втрати маси для bFPC і bTfPC спостерігається в діапазоні $374\text{ }^\circ\text{C}$ і $350\text{ }^\circ\text{C}$. Температурні залежності втрат мас мають платоподібний характер, а їхня горизонтальна ділянка вказує на стійкість матеріалів у широкому температурному діапазоні. Повна втрата маси зразків спостерігається в околі $450\text{ }^\circ\text{C}$. Отже, можна стверджувати, що для bFPC і bTfPC сполук характерним є процес сублимації, а не термічна деструкція.

Рухливість дірок та електронів (μ_h , μ_e) вакуумно-нанесених шарів bFPC і bTfPC досліджували часопротитним методом (TOF). Суть методу полягає в реєстрації фотострумового відгуку органічної структури, зумовленого імпульсним опроміненням наносекундної тривалості потужного лазера. Зразки для TOF вимірювань наносили на поверхню очищених скляних підкладок із провідним оптичнопрозорим шаром оксиду індію та олова (ITO), що виконував функцію електрода. Фоточутливі плівки bFPC і bTfPC формувались методом термовакуумного осадження зі швидкістю $5\text{ \AA}/\text{с}$ в атмосфері залишкового тиску 2×10^{-5} мм. рт. ст. Швидкість нанесення та товщина органічних плівок визначались каліброваним кварцовим резонатором. Для адекватного визначення товщини плівки під час вакуумного нанесення кварцовий резонатор установлюється безпосередньо біля робочих підкладок. Існує кореляційна залежність між вагою кварцового кристала, а отже, товщиною плівки та його резонансною частотою. У цьому, власне, полягає методика визначення товщини плівки. Для калібрування кварцового резонатора, нами використовувався метод атомно-силової мікроскопії. Беручи до уваги те, що типові товщини зразків, які зазвичай використовуються для визначення рухливості носіїв методом TOF містяться в мікрометровому діапазоні, нами були сформовані плівки завтовшки $2,35\text{ мкм}$ для bFPC і $2,85\text{ мкм}$ для bTfPC. Верхнім електродом, нанесеним на

поверхню зразків, був шар алюмінію завтовшки 70 нм. Сформовані в такий спосіб зразки мали робочу площу 0,06 см². Під час часопролітного експерименту використовували імпульсний Nd:YAG-лазер (EKSPLA NL300 з довжиною хвилі генерації 355 нм та тривалістю імпульсу 3-6 нс), осцилограф Tektronix TDS 3052C та електрометр Keithley 6517B. Час прольоту носіїв заряду через зразок (t_{tr}) визначається за рівнем половини величини фотоструму на ділянці плато кривої фотоструму, який зумовлений дрейфуванням носіїв заряду в зразку внаслідок прикладення електричного зміщення. Рухливість носіїв заряду в дослідних структурах визначається співвідношенням:

$$\mu = d^2 / V \cdot t_{tr} \quad (2.2)$$

де V — прикладена до електродів зразків напруга, d — товщина дослідних плівок. t_{tr} - час прольоту носіїв заряду крізь органічну плівку.

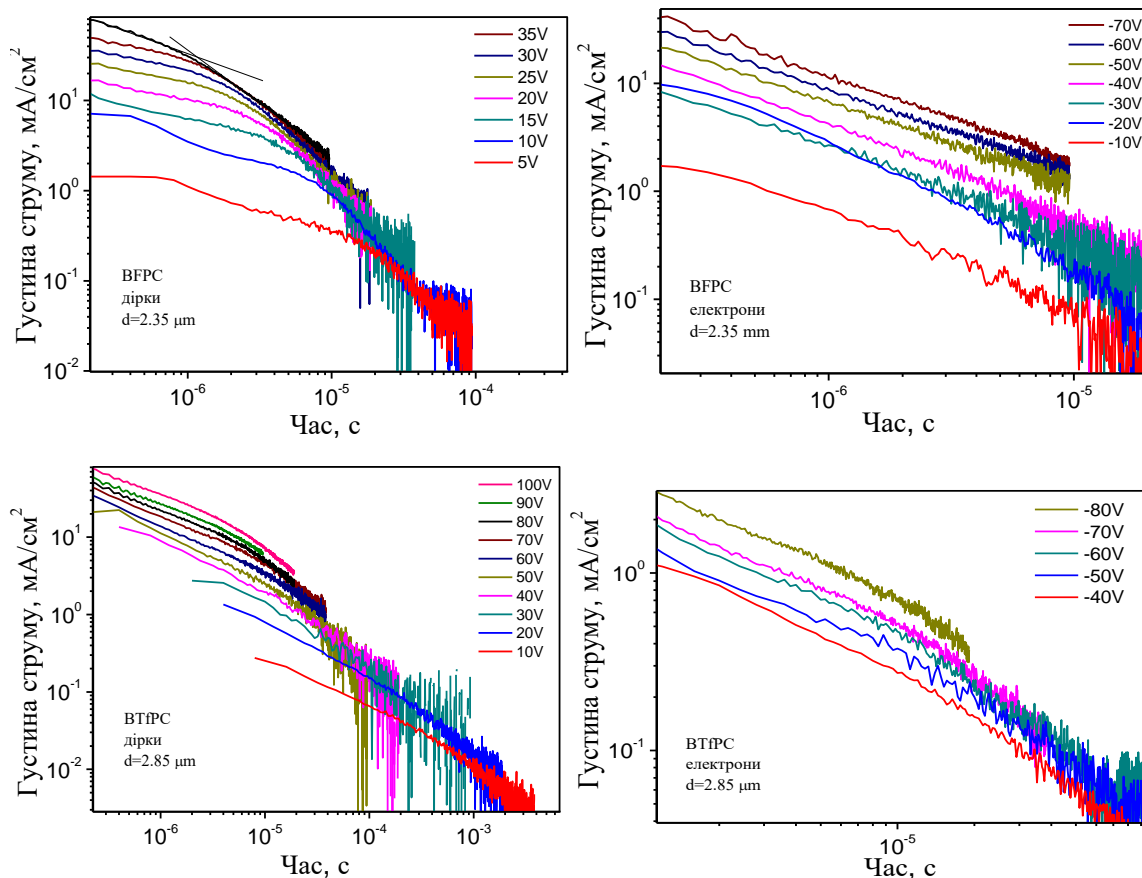


Рис.2.3. Часопролітні перехідні характеристики для дірок і електронів у шарах сполук BFPC і VTfPC.

Після визначення значення t_{tr} для дірок за різних значень зовнішньої напруги було розраховано рухливості дірок за різної напруженості електричного поля для bFPC і bTfPC (рис. 2.4).

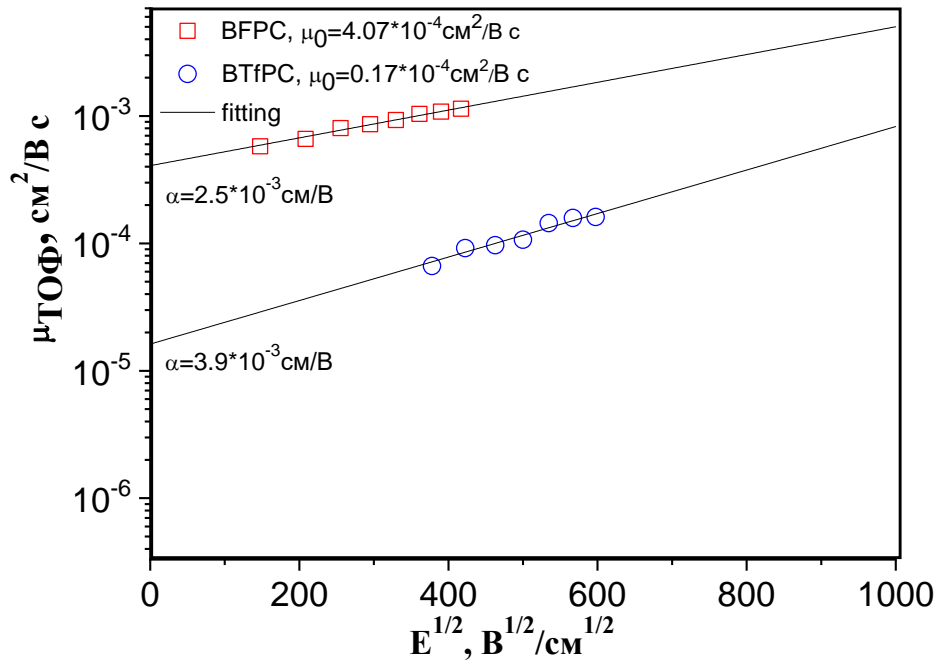


Рис.2.4. Залежність рухливості дірки від електричного поля для сполук bFPC і bTfPC.

Час прольоту дірок легко визначається з перехідних струмових TOF процесів після прикладання до термовакуумно сформованої плівки різної величини зовнішньої напруги V (рис. 2.3).

Логарифмічна залежність $\log(\mu_h)$ від \sqrt{E} задовільно апроксимується формулою Пулі-Френкеля: $\mu_h = \mu_0 \exp(\alpha E^{1/2})$ [65]. Методом підбору було отримано значення рухливості для нульової напруженості електричного поля (μ_0) та параметра польової залежності (α). Високе значення α для bTfPC безпосередньо пов'язане зі значною дисперсією його транспортних енергетичних рівнів, через які відбувається переміщення зарядів. Як видно з рис.2.4, величина μ_0 для матеріалу bFPC в двадцять разів перевищує аналогічний параметр для bTfPC. Очевидно, це зумовлено кращим молекулярним структуруванням плівки. Менше значення параметра польової залежності $\alpha = 2,5 \cdot 10^3 (\text{cm/V})^{1/2}$ для bFPC

порівняно з bTfPC, для якої $\alpha=3,9 \cdot 10^3 \text{ (см/В)}^{1/2}$, пояснюється меншою дисперсією заряду в шарі bFPC. Цікавим є той факт, що $\mu_n=1,1 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ за напруженості електричного поля $1,6 \cdot 10^5 \text{ В/см}$, на два порядки вища за рухливість дірок в ексиплексоутворюючих бікарбазолах, що містять CN-групи, за такої самої напруженості електричного поля [67, 68]. На відміну від CN-заміщених бікарбазолів, які характеризуються біполярним механізмом переносу зарядів, bFPC і bTfPC виявляють тільки діркову провідність. Очевидно, що відсутність діркової провідності в цих молекулах зумовлена слабкою електроноакцепторною здатністю фтор- або трифторметилових ланок.

2.2. Електрохімічні властивості та потенціал іонізації сполук bFPC і bTfPC.

Потенціал іонізації (I_p^{PESA}) плівок на основі bFPC, та bTfPC, що були отримані методом термовакuumного нанесення на поверхню скляної підкладки з покриттям фтор оксиду олова (FTO), визначено методом ультрафіолетової фотоemisії (UPS). Метод UPS ґрунтується на аналізі детектування фотогенерованих електронів, утворених в органічних плівках під дією ультрафіолетового випромінювання. Ультрафіолетове випромінювання генеруються за допомогою джерела глибокого УФ-випромінювання дейтерієвої лампи ASBN-D130-СМ з енергією 21,2 еВ. Основним змінним параметром є довжина хвилі ультрафіолету. Таке випромінювання є достатнім для зондування валентних електронів органічного напівпровідника, а мала ширини спектральних ліній ультрафіолетової лампи дає змогу отримати спектр з великою роздільною здатністю. Спектри фотоелектронної emisії (UPS) плівок вимірювали на повітрі з використанням монохроматора CM110 1/8 м та високоомного електрометра Keithley 6517 В. Значення I_p^{PESA} визначалося за допомогою лінійної апроксимації краю спектра фотоструму від енергії фотона ($h\nu$) – як значення $h\nu$ за нульового фотоструму (рис.2.5) і становило 3.36 еВ та 3.21 еВ відповідно для bFPC та bTfPC (таб.2.1).

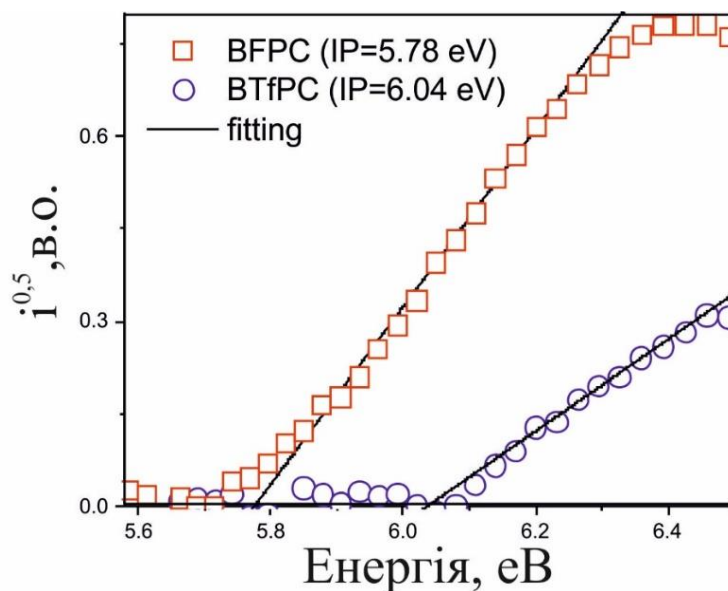


Рис.2.5. UPS-спектри плівок bFPC та bTfPC.

Для визначення енергетичних положень НОМО та LUMO сполук bFPC і bTfPC, потенціалу іонізації I_p та електронної спорідненості E_A використовувався метод циклічної вольтамперометрії (ЦВА). Робочим середовищем в експерименті слугували розчини дослідних матеріалів у дихлорметані (DCM) з гексафторфосфатом тетра-н-бутиламонію (ТВАРФ6). Вимірювання проводилися в триелектродній коміріці з Ag/AgCl електродом порівняння, в якості робочого електрода використовувався скловуглецевий електрод, а допоміжного – Pt дротина. За експериментальними даними проводились розрахунки енергії граничних орбіталей (НОМО, LUMO). Для визначення потенціалу іонізації I_p тобто енергії, яка необхідна для відриву електрона з молекули, що співвідноситься з енергією НОМО, розраховується із цикловольтаметричних кривих. За допомогою цієї функціональної залежності були визначені значення потенціалу початку окислення $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ - 0,58 В для bFPC та 0,65 В для bTfPC (рис.2.6).

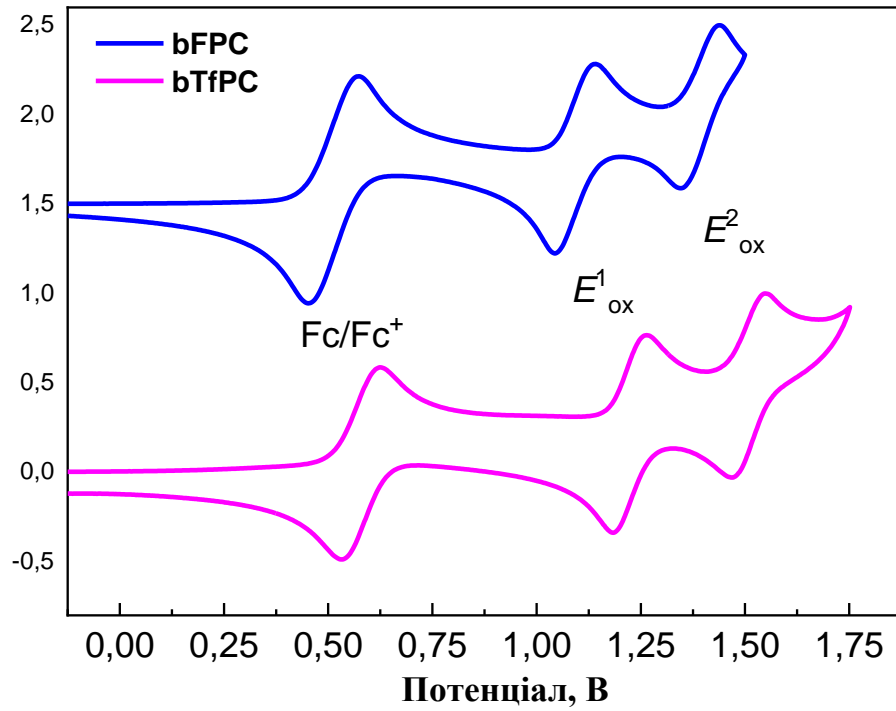


Рис. 2.6 CV вольт-амперограми (“Fc” означає фероцен, E_{ox}^1 і E_{ox}^2 позначення відповідно для першої та другої хвиль окислення).

Потенціал іонізації I_p та електронна спорідненість E_A (енергія, яку необхідно затратити, щоб приєднати електрон до молекули, в певному наближенні може бути прирівняна до енергії LUMO) визначаються відповідно

$$I_p = 4.8 + E_{ox}^{onset} \quad \text{та} \quad E_A = - (I_p - E_g^{opt}) \quad (2.2)$$

Результати електрохімічних вимірювань для bFPC, та bTfPC зведено в табл. 2.1.

Табл.2.1 Значення потенціалу іонізації сполук bFPC і bTfPC

Властивості	зразки	bFPC	bTfPC
$E_{ox} vs Ag/Ag^+, V$	ДСМ розчин	0,58	0,65
I_{pCV}, eV		5,38	5,45
I_{pPE}, eV	плівка	5,78	6,04
E_g^{opt}, eV		3,36	3,21

E_{APE}, V		2,42	2,83
--------------	--	------	------

Обидві сполуки виявляють подвійне зворотне CV-окислення, але для DCM розчинів виражені хвилі відновлення не спостерігаються навіть за наявності сильних електроно-акцепторних груп CF_3 . Незважаючи на незначну різницю (0,07 В) між потенціалами окислення розчинів bFPC, та bTfPC, спостерігається значно більша різниця (0,26 eВ) між їхніми потенціалами іонізації, які отриманими з фотоелектронних спектроскопічних вимірювань проведених на повітрі (I_p^{PESA} 5,78 eВ для плівки bFPC та 6,04 eВ для плівки bTfPC). (рис.2.5, табл.2. 1).

Значення I_p^{PESA} для bFPC і bTfPC виявились дещо вищими за відповідні значення вольт-амперометрії I_p^{CV} 5,38 і 5,45 eВ. Така невідповідність очевидно зумовлена різною фізичною природою I_p^{CV} та I_p^{PESA} [64]. Зауважимо, що вища електронно-акцепторна спроможність груп CF_3 щодо груп F зумовлює більше значення величини I_p^{PESA} для плівки bTfPC, а значить, більш "глибоке" НОМО для цієї сполуки щодо сполуки bFPC.

2.3. Оптичні та люмінесцентні властивості новосинтезованих сполук.

Для дослідження впливу різних замісників на фотофізичні властивості сполук вивчалися спектри поглинання розчинів ($\sim 10^{-5}$ М) bFPC та bTfPC в толуолі та ТГФ (рис. 2.7). Оптичні спектри поглинання досліджувались із використанням спектрофотометра Shimadzu UV-2450 у спектральному діапазоні від 200 до 800 нм. Такий діапазон повністю перекриває спектри поглинання типових органічних напівпровідників (ближній ультрафіолет та видимий діапазон електромагнітного випромінювання). Спектрофотометр Shimadzu UV-2450 складається з джерела випромінювання (дугової ксенонової (Xe) лампи), подвійного монохроматора та фотопомножувача. Випромінювання від джерела світла, проходячи оптичну систему скрізь кювету з дослідною сумішшю плівку з нанесеним розчином на предметному склі, потрапляє в детектувальний пристрій.

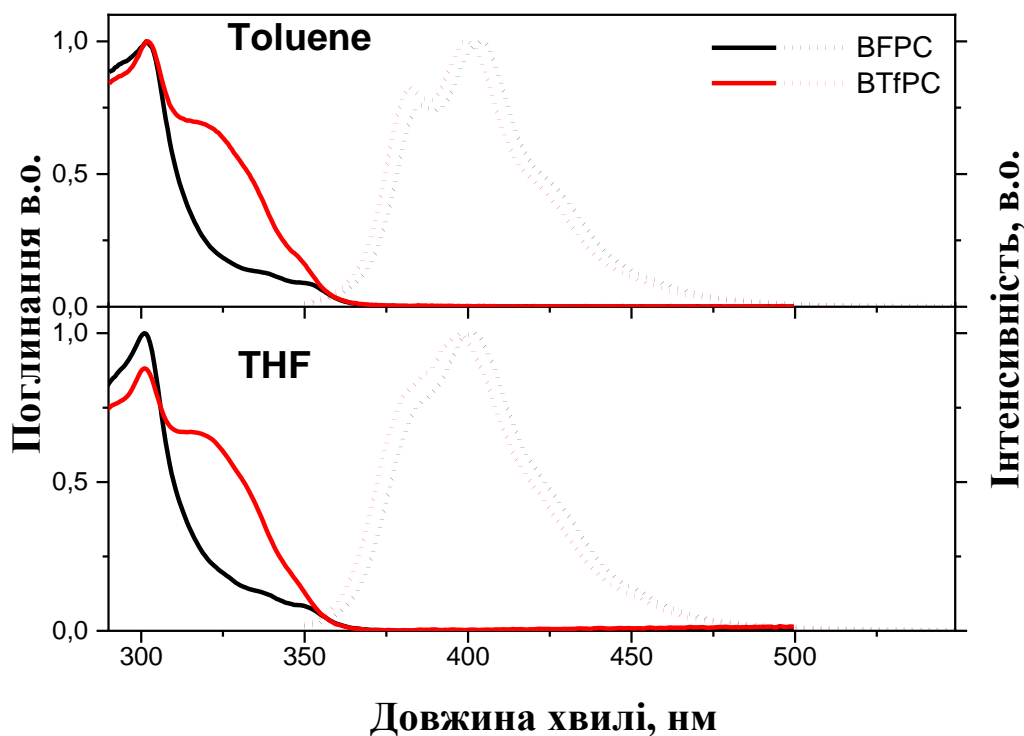


Рис.2.7 Спектри випромінювання та поглинання розчинів bFPC і bTfPC. Спектри фосфоресценції реєстрували при 77 К із затримкою 50 мс після вимкнення збудження.

За поглинання розчинів сполуки bFPC відповідає переважно карбазольна ланка оскільки її спектральна форма поглинання аналогічна спектру поглинання карбазолу, N-фенілкарбазолу та N, N'-дифеніл (-3,3-) бікарбазолу[1,2, 18]. Характерною особливістю спектра поглинання розчинів bTfPC в низькоенергетичній області є наявність смуги в околі 325 нм. Зауважимо, що в цьому спектральному діапазоні поглинання для розчинів bFPC та N-фенілкарбазолу така смуга відсутня. Для бензонітрилзаміщеного карбазолу N-(4-ціанофеніл) карбазолу (NP4CN) наявність аналогічної смуги приписують комплексам переходу $S_0 \rightarrow CT$ (перенесення заряду). Такий механізм перенесення заряду між карбазольними та трифторметилбензольними ланками уможливорює, очевидно, цю смугу поглинання. Спектри фотолюмінесценції (PL), спектри фосфоресценції, квантовий вихід фотолюмінесценції (PLQY) та час життя у збудженому стані розчинів (10^{-5} М) та твердих плівок синтезованих сполук вимірювали спектрометром Edinburgh Instruments FLS980 за

кімнатної температури. Температурозалежні експерименти проводилися з використанням кріостата з рідким азотом з безперервним потоком в атмосферу охолодженого азоту, а вимірювання при кімнатній температурі проводилися у вакуумі в тому самому кріостаті. Квантовий вихід фотолюмінесценції досліджуваних зразків отримували з використанням інтегруючої сфери. Часи загасання фотолюмінесценції досліджуваних зразків визначали з використанням PicoHarp 300 (PicoQuant) із джерелом збудження, яким був напівпровідниковий лазерний діод зі швидкістю повторення 1 МГц, тривалістю імпульсів 70 пс та довжиною хвилі генерації 375 нм. Спектри флуоресценції для толуольних розчинів bFPC та bTfPC характеризувались вібронною структурою з двома максимумами на 385 і 405 нм. Подібний спектр флуоресценції раніше був описаний для N-фенілкарбазолів та позиціонувався локально збудженим (LE) випромінюванням [69]. Часи загасання PL толуольних розчинів дослідних сполук представлено однократно експоненціальною апроксимацією з часом життя в околі 6 нс. Часи життя мало змінювались зі зміною полярності середовища (рис.2.8, табл.2.2).

Табл. 2.2. Підгонка даних загасання PL для сполук BFPC та VTfPC.

сполуки	середовище	τ_1 (нс)	χ^2
BFPC	толуол	6,07	1,006
	THF	6,09	1,015
	ацетонітрил	7,41	1,009
	плівка	4,68	1,001
VTfPC	толуол	5,55	1,043
	THF	6,01	1,072
	ацетонітрил	4,75	1,009
	плівка	4,02	1,004

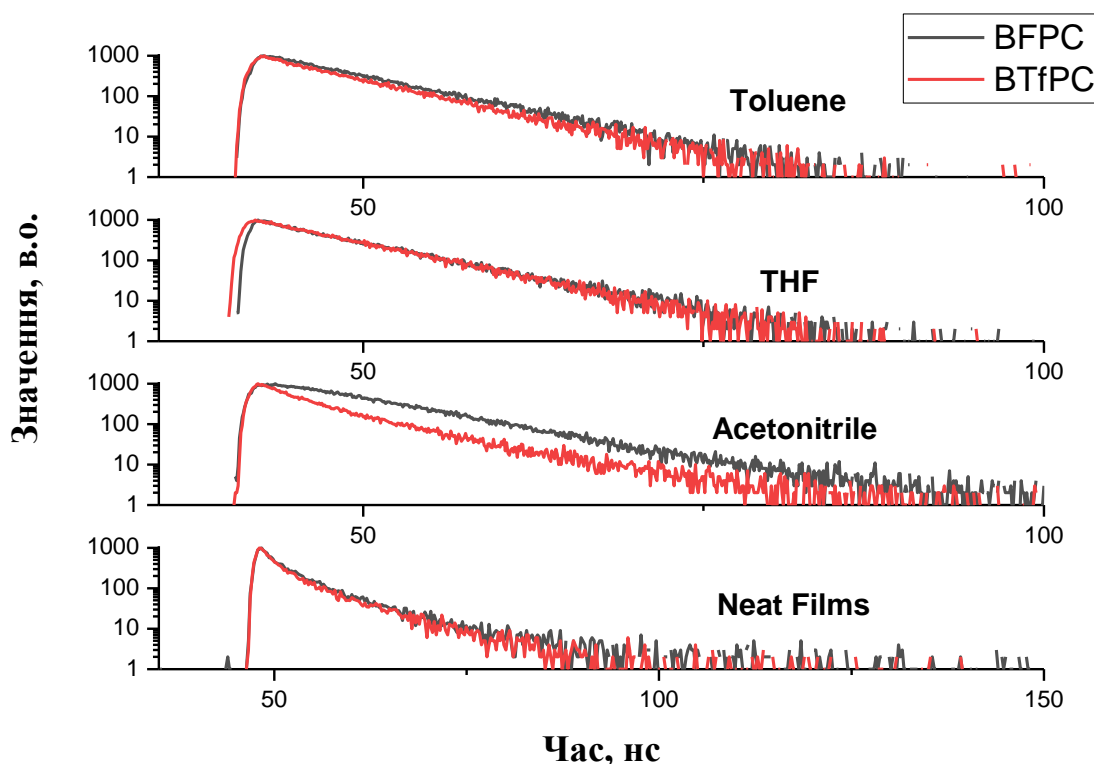


Рис.2.8 Спектри загасання PL для сполук BFPC і BTfPC в різних середовищах.

Такий ефект, очевидно, зумовлений різним значенням констант випромінювальної швидкості в різних середовищах. LE емісія спостерігалась також для більш полярного THF розчину сполук bFPC і bTfPC. В емісії сполук bFPC та bTfPC можна виділити слабкий внутрішньомолекулярний вклад СТ (ICT), як це було з'ясовано для CF₃-заміщеного N-фенілкарбазолу [70]. Однак сильної емісії ICT не спостерігалось навіть для плівки сполук bFPC та bTfPC, як про це повідомлялось для сполуки NP4CN з порівняно сильним бензонітрильним акцептором (рис.2.9).

Квантовий вихід фотолюмінесценції для розчинів і плівок сполук bFPC та bTfPC (табл. 2.3) узгоджуються з PLQY, що раніше вивчалися для N-фенілкарбазолів та N-фенілбікарбазолів [53,68,70].

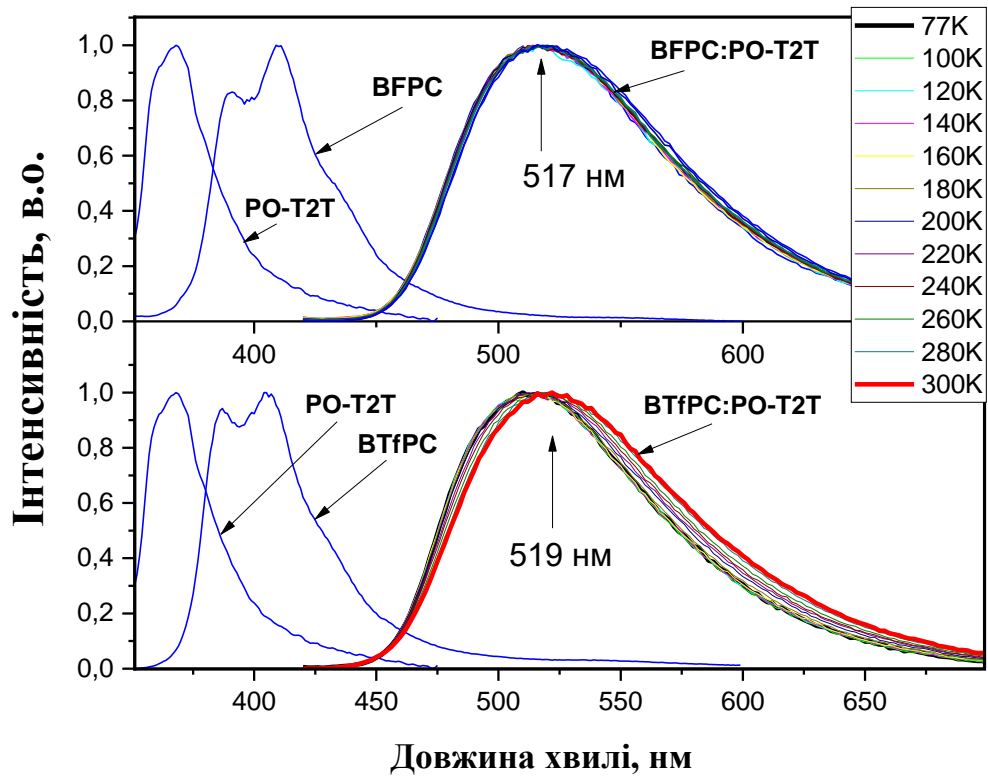


Рис. 2.9. Нормовані спектри PL та залежності інтенсивності від температури спектрів PL.

Табл.2.3.Фотофізичні параметри bFPC та bTfPC.

Властивості	зразки	bFPC	bTfPC
λ^{PL} , нм	плівка (THF розчин)	390, 409 (385*, 402)	387, 404 (383*, 397)
PLQY, %		19 (15)	15 (18)
τ , нс		4,68 (6,09)	4,02 (6,01)
E_{S1}^{THF} , eV	THF розчин при 77 К	3,44	3,38
E_{T1}^{THF} , eV		2,99	2,99
ΔE_{S1T1}^{THF} , eV		0,45	0,39
μ_{holes} , $cm^2/(V \cdot s)$	плівка	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$

Спектри флуоресценції та фосфоресценції розчинів bFPC і bTfPC в THF реєстрували також для отримання першого збудженого синглетного (E_{S1}) і

першого збудженого триплетного (E_{T1}) енергетичних рівнів (зняті з першого піку найвищої енергії) (рис. 2.10, табл. 2.3).

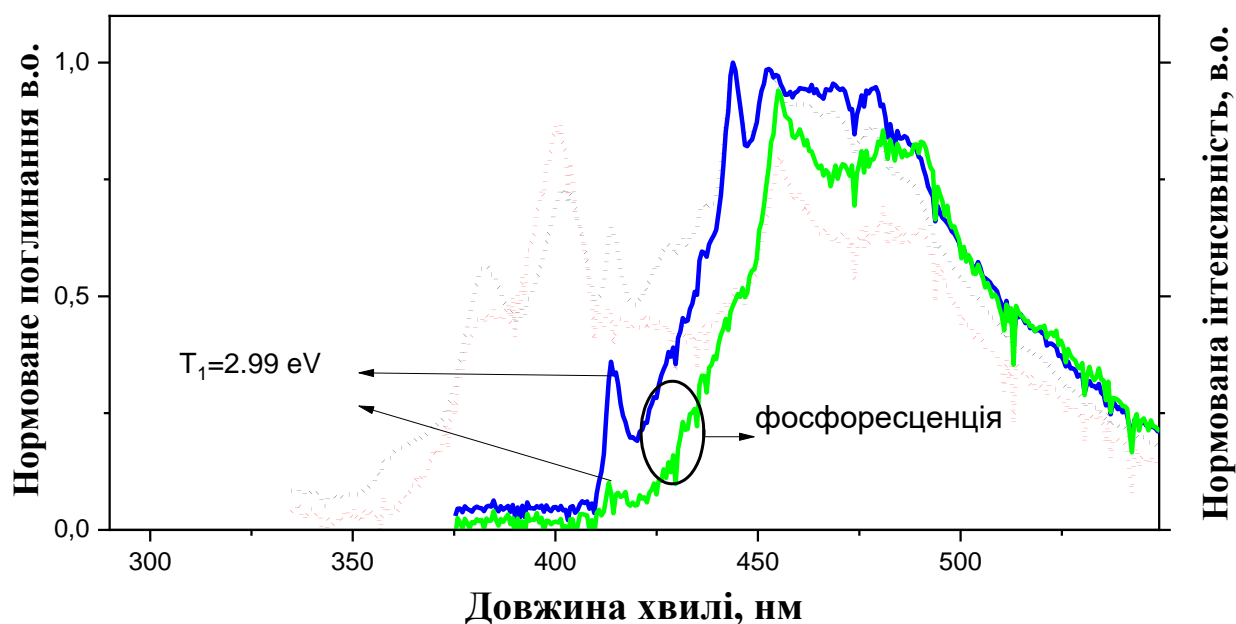


Рис.2.10. Спектри УФ-поглинання, PL та фосфоресценції розведених розчинів bFPC та bTfPC. Спектри фосфоресценції реєстрували при 77 К із затримкою 50 мс після вимкнення збудження.

Інтенсивне випромінювання фосфоресценції переважно пов'язується з LE^3 емісійною рекомбінацією триплетного стану карбазольного фрагмента [71,72]. Відмінності, які спостерігаються у спектрах фосфоресценції bFPC та bTfPC обумовлені, можливо, слабким впливом емісії ІСТ³ для bTfPC. Проте обидві сполуки характеризуються однаковою енергією першого збудженого триплетного стану – 2,99 еВ (табл.2.3).

2.4. Ексіплексоутворюючі властивості новосинтезованих сполук.

Органічні сполуки bFPC і bTfPC було вибрано як донорноскладові фрагменти міжмолекулярних TADF ексіплексних випромінювачів на підставі характерних для цих молекул високих енергетичних положень триплетних рівнів, порівняно високої діркової провідності матеріалів та флуоресценції в ближній ультрафіолетовій області спектра. В якості акцепторноскладової

компоненти дослідних ексиплексів було використано 2,4,6-трис[3-(дифенілфосфініл)феніл]-1,3,5-триазин (PO-2T2) (рис.2.11), що також характеризується високоенергетичними триплетами та рухливістю електронів на рівні $4,4 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Плівки на основі твердотільної суміші bFPC:PO-T2T і bTfPC:PO-T2T демонстрували випромінювання ексиплексного типу, дещо зміщене в довгохвильову спектральну область порівняно з випромінюванням окремо взятих донорних і акцепторних сполук (рис.2.9). Спектри bFPC:PO-T2T і bTfPC:PO-T2T мають пік на аналогічній довжині хвилі в околі 520 нм. Часи загасанняPL сполук були апроксимовано за подвійним експоненційним законом, що характеризується швидкозагасаючою компонентою ($\tau_{PF} = 69\text{-}360 \text{ нс}$) і повільнозагасаючою $\tau_{DF} = 1,94\text{-}4,25 \text{ мс}$. (табл. 2.4).

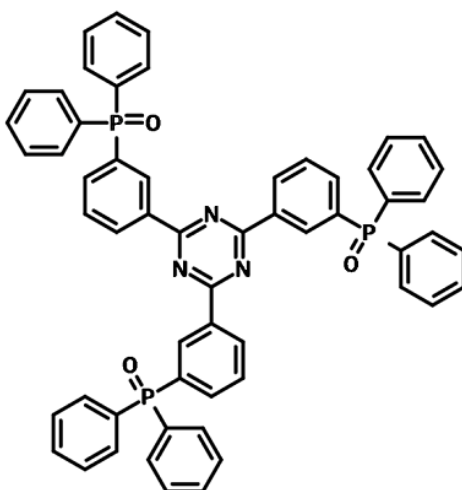


Рис.2.11. Структура 2,4,6-трис[3-(дифенілфосфініл)феніл]-1,3,5-триазин (PO-2T2).

Таблиця 2.4. Фотофізичні параметри молекулярних сумішей, що утворюють ексиплекс, bFPC:PO-T2T і bTfPC:PO-T2T, отримані при кімнатній температурі (300 K).

Ексиплекс		bFPC: PO-T2T	bTfPC: PO-T2T
$\lambda_{\text{max}}^{\text{PL}}$, нм	Отримано зі спектра	517	519
FWHM, нм		104	107

E_{S1} , eV	$E_{S1}=1240/\lambda_{seton}^{PL}$	2.63	2.72
E_{T1} , eV	$E_{T1}=1240/\lambda_{seton}^{Phos}$	2.64	2.68
ΔE_{S1T1} , eV	$\Delta E_{S1T1}=E_{S1}-E_{T1}$	0.02	0.04
PLQY, %	Виміряно у сфері	56	22

Понад 90% загальної інтенсивності випромінювання ексиплексів було пов'язано з уповільненою флуоресценцією, термічноактивованої природи. Це твердження було підтверджено вимірюваннями спектрів PL та спектрів загасання PL при різних температурах (рис.2.12).

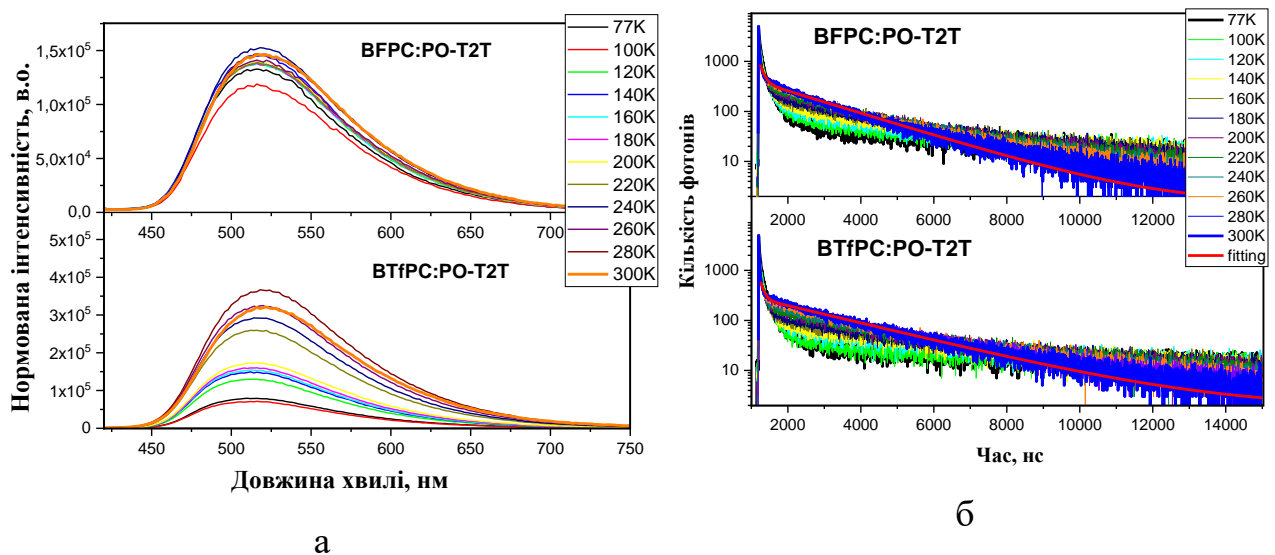


Рис. 2.12. Температурна залежність нормованих спектрів PL плівок: PO-T2T, бFPC:PO-T2T і бTfPC:PO-T2T(а). Відповідні криві загасання PL при зазначених температурах. (б)

Значення квантового виходу фотолюмінесценції (PLQY), тобто співвідношення кількості випромінених до поглинутих фотонів в дослідних ексиплексах визначалось в інтеграційній сфері. Для визначення PLQY проводилися вимірювання спектрів флуоресценції поміщеної кювети з чистим розчином, а пізніше – з дослідними розчинами. У програмі LabSolutionsRF вибирають режим визначення квантової ефективності. Наявність TADF у емісії ексиплексоутворюючих систем було підтверджено невеликими

значеннями синглетно-триплетних енергетичних щілин (ΔE_{S1T1}), що уможливило RISC-процес і, отже, TADF (рис.2.13) [39]. Маючи абсолютні значення PLQY ексіплексів за кімнатної температури та залежності спектрів PL від температури (табл. 2.4, рис. 2.12), можна побудувати графік залежності PLQY від температури для ексіплексних випромінювачів bFPC:PO-T2T та bTfPC:PO-T2T (рис.2.14).

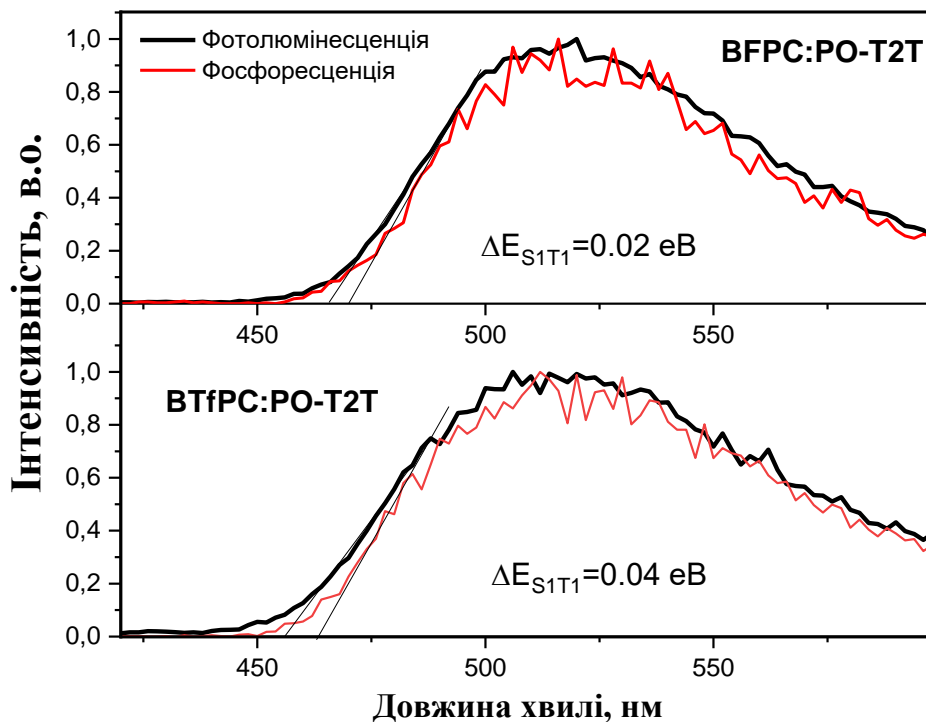


Рис 2.13. Спектри PL і спектри фосфоресценції молекулярних сумішей bFPC:PO-T2T і bTfPC:PO-T2T, зняті при 77 К.

На відміну від раніше вивчених ексіплексів, які показали найвищу ефективність при низьких температурах [51,52], значення PLQY досліджуваних ексіплексів лінійно зростали з підвищенням температури за рахунок ефективного TADF та малих не випромінювальних переходів (табл. 2.5).

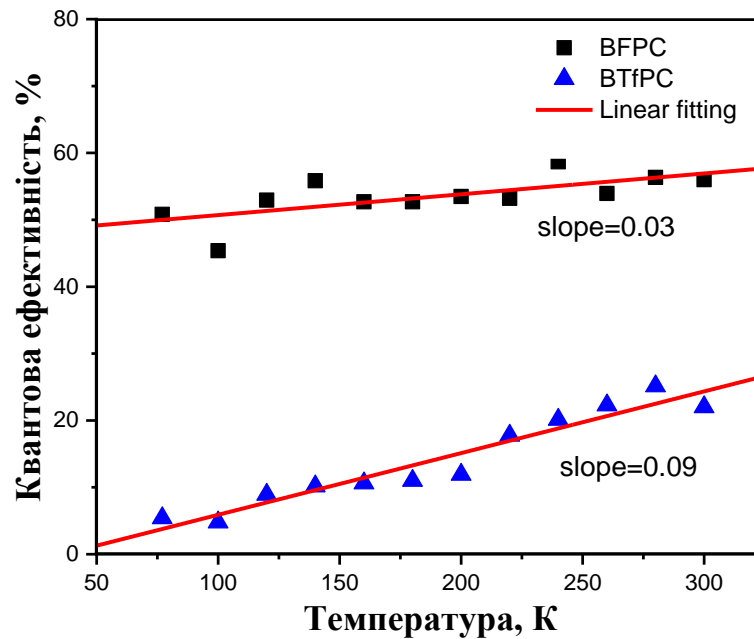


Рис 2.14. Температурна залежність PLQY молекулярних сумішей bFPC:PO-T2T і bTfPC:PO-T2T.

Табл 2.5. Температурна залежність параметрів та розрахункових коефіцієнтів для експлексів bFPC:PO-T2T та bTfPC:PO-T2T.

T, K	PLQY total, %	τ_{PR} , нс	τ_{DF} , мс	τ_{PR} , %	τ_{TADF} , %	k_{PF}	k_{ISC} , с ⁻¹	k_{TADF} , с ⁻¹	k_{RISC} , с ⁻¹	k_{nr}^T , с ⁻¹
77	50.81	156	4.03	47	53	1530786	719469	66821	160322	435032
100	45.39	148	4.25	38	62	1165306	442816	66210	284279	725986
120	52.95	139	4.057	26	74	990368	257496	96575	1057182	164105 5
140	55.85	118	3.77	26	74	1230534	319939	109621	1199990	170365 6
160	52.68	113	3.49	17	83	792547	134733	125287	3598219	463092 8
180	52.68	165	3.42	11	89	351207	38633	137094	10083776	114231 59
200	53.48	272	3.14	10	90	196609	19661	153280	13795182	148672 38
220	53.21	295	2.97	11	89	198418	21826	159457	11728666	130368 95

240	58.68	376	2.721	13	87	202866	26373	187605	9657774	926148 0
260	53.94	301	2.527	12	88	215025	25803	187824	11478132	127051 33
280	56.34	183	2.104	9	91	277106	24940	243697	27378329	260179 07
300	56.00	110	1.939	7	93	356364	24945	268592	50977676	469057 27
77	5.42	149	3.59	56.1 5	43.85	204180	114647	6618	9204	378210
100	4.79	136	3.89	49.9 1	50.09	175663	87674	6164	12394	504530
120	8.91	101	4.11	37.2	62.8	328197	122089	13615	61788	104237 2
140	10.17	97	4.1	28.9 1	71.09	302985	87593	17627	149928	192464 4
160	10.62	80	3.97	22.4	77.6	297305	66596	20755	320983	357462 5
180	11.02	81	3.81	17.0 1	82.99	231328	39349	23994	688218	683999 9
200	11.91	69	3.46	12.5 7	87.43	217007	27278	30100	1665569	143268 38
220	17.74	69	3.35	10.9	89.1	280296	30552	47192	3539130	188470 45
240	20.12	135	3.15	5.9	94.1	87937	5188	60108	16248736	695686 03
260	22.27	594	3.4	12.5 8	87.42	47171	5934	57268	3163428	130834 75
280	25.14	83	2.66	5.08	94.92	153880	7817	89716	32999079	105277 513
300	22.00	94	2.47	4.76	95.24	111404	5303	84829	35657476	134522 528

2.5. Висновки до другого розділу.

Проведені комплексні дослідження термічних, електрохімічних, кінетичних, фотолюмінісцентних та електролюмінісцентних досліджень емітерних матеріалів показали такі результати. Розроблено нові донорно-акцепторні сполуки, що містять карбазол та імідні компоненти, які характеризуються ефективною емісією, спричиненою агрегацією, у поєднанні з термічно активованою уповільненою флуоресценцією. Квантовий вихід фотолюмінесценції вакуумно нанесених плівок, що були досліджені на повітрі, становив 20%. Сполуки характеризувались 5% -ними температурними втратами ваги при 310 °С. Потенціали іонізації твердих плівок оцінювались у межах 6,03–6,09 еВ, електронна спорідненість перебувала в межах 2,03–2,44 еВ. Дрейфова рухливість дірок та електронів, оцінена за часополітним методом, відповідні значення становили для карбазол фталімідної похідної $4,9 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ та $6,7 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ в електричному полі напруженістю $3 \times 10^5 \text{ В см}^{-1}$. Похідна карбазол нафталіміду показала нижчі значення транспортування дірок та електронів.

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЛЕКСОУТВОРЮЮЧІ СИСТЕМИ ДЛЯ ЗОНДУВАННЯ КИСНЮ, БІЛІ ГІБРИДНІ ТА СИНІ TADF OLED

Кисень є життєвонеобхідним хімічним елементом. Визначення рівня концентрації кисню є важливим у різних галузях життєдіяльності людини, зокрема в медицині ключовим фізіологічним параметром є рівень кисню в крові хворого. В ідеалі такі параметри мають постійно контролюватись. Вимірювати рівень кисню необхідно також у галузях, де використовуються метаболізуючі організми (виробництво продуктів харчування та антибіотиків). Виявлення слідів кисню важливе також з погляду протипожежної безпеки, оскільки витіки кисню можуть спричинити пожежі та вибухи. Також вони можуть бути шкідливими в упаковках харчових продуктів. Найбільш поширені сучасні сенсори слідів кисню базуються на амперометрії (електроди Кларка). Основною вимогою до сенсорів кисню є чутливість у широкому діапазоні температур, придатність до мініатюризації [83]. Зазначимо, що саме оптичні сенсори долають ці обмеження. Останнім часом для вимірювання парціального тиску кисню на твердій поверхні було розроблено різноманітні пристрої та сенсори на основі молекулярно-оптичних властивостей. Багато оптичних сенсорів кисню базуються на органічних барвниках, комплексах перехідних металів і металопорфіринів, іммобілізованих у киснепроникних матеріалах на основі TADF ефекту [84]. Зараз існує потреба в оптичних сенсорах, які можуть реагувати на низький рівень кисню.

Прогнозування на ринку сучасних систем освітлення на основі OLED все ще обмежується доволі високим споживанням електроенергії за рахунок високого значення напруги живлення та малої ефективності. Загально відомо, що низька ефективність в сучасних OLED білого кольору випромінювання на пряму пов'язана з низькою ефективністю флуоресцентного синього емітера, який використовується в OLED освітлювальних приладах. Понизити електроживлення в OLED білого кольору випромінювання з одночасним

збереженням високої ефективності можна, якщо використати в конструкції пристрою синій емітерний матеріал з притаманним йому ефектом термічно активованої уповільненої флуоресценції. Перспективним методом формування високоефективних «білих» OLED є поєднання синього TADF випромінювача з високоенергетичним положенням триплетних станів із фосфоресцентними червоними та зеленими випромінювальними матеріалами. Такі сині TADF випромінювачі можуть передавати енергію зеленим і червоним фосфоресцентним випромінювальним матеріалам та ефективно збирати триплетні екситони. Теоретично внутрішня квантова ефективність таких приладів може досягти 100%. Отже, OLED на основі TADF синього емітера може демонструвати спумірні з фосфоресцентними значення квантової ефективності. Однак, зовнішня квантова ефективність OLED із синіми TADF емітерами все ще є нижчою за 30% через процеси втрат. Отже, можна стверджувати, що, незважаючи на численні повідомлення про створення OLED з TADF емітерами, актуальним залишається розроблення високоефективних синіх TADF матеріалів та їхня імплементація в технологію OLED білого кольору випромінювання та дизайн високоефективних органічних світлодіодів для новітніх систем освітлення, отриманих із TADF емітерів. Іншим концептуальним підходом, використаним у роботі, є реалізація такої конструкції OLED білого кольору випромінювання, в якій зона рекомбінації дірок і електронів розміщується переважно в світловипромінювальному зеленому ексиплексному емітері, а синій емітер з високою енергією триплетів виконує функцію матриці з легованою низькою концентрацією червоного фосфоресцентного емітера.

3.1. Оптичне зондування концентрації кисню міксованою плівкою на основі bFPC:PO-T2T.

Для практичного моніторингу O_2 має вирішальне значення вибір індикатора, допоміжного матеріалу, а також оптичної схеми зондування. Наприклад, під час моніторингу O_2 в клітинах чи тканинах виникають перешкоди

у вигляді автофлуоресценції, яку генерують біологічні речовини. Щоб звести до мінімуму ефекти розсіювання та поглинання світлового потоку, а також інтерференційні ефекти випромінюваного світла, переважно вибирають індикатори зі смугами поглинання між 390 та 450 нм і випромінювання в діапазоні 530-600 нм [59, 60]. Крім того, для вимірювання дуже швидких змін O_2 , наприклад, під час моніторингу дихання [61], необхідні сенсори з дуже малим часом відгуку, що може бути досягнуто за рахунок використання дуже тонких плівок, і тому необхідні індикатори, що мають виняткову високу яскравість. Оскільки попит на різноманітні оптичні сенсори O_2 значно збільшився за останні кілька років у зв'язку з коронавірусною пандемією, з цією метою було досліджено величезну кількість матеріалів і покриттів. Існує також потреба в оптичних сенсорах, які можуть реагувати на низький рівень кисню. Для тестування в якості кисневого зонду було вибрано ексиплексоутворюючу систему bFPC:PO-T2T. Вона характеризувалась вищим PLQY (56%) порівняно з VTfPC:PO-T2T (22%). Беручи до уваги, що ексиплексна емісія bFPC:PO-T2T переважно характеризувалась уповільненою флуоресценцією ($\tau_{DF}=52\%$ проти $\tau_{PF}=4\%$ (табл. 2.4)), то можна передбачити чутливість цієї системи до кисню, коли уповільнена флуоресценція гаситься в його присутності. Таке передбачення підтверджується співвідношенням $\tau_{DF}/\tau_{PF}=13$, яке можна отримати зі співвідношення інтенсивностей випромінювання, оцінених у присутності та за відсутності кисню. Для перевірки ексиплексоутворюючої системи bFPC:PO-T2T як активної компоненти для зондування кисню було сформовано трикомпонентну плівкову структуру bFPC:PO-T2T:Zeonex (1:1:1). Zeonex 480 CycloOlefinPolymer – це пластичний матеріал з високою оптичною прозорістю, низьким водопоглинанням та відсутньою флуоресценцією, який був використаний для покращення плівкоутворюючих властивостей сенсора та забезпечення проникності кисню у плівку [75].

На рис. 3.1 показано світлину експериментальної камери, спеціально розробленої для волоконно-оптичного сенсора O_2 . У конструкції камери передбачено температурне регулювання газового потоку з концентрацією O_2 0-

100 % за допомогою двох високоточних і швидкодіючих регуляторів (EL-FLOW Prestige, Bronkhorst LLC USA – з максимальною об'ємною витратою 500 мл/хв). Функціонально вони можуть регулювати та визначати об'ємні газові потоки суміші O_2 (чистотою $\geq 99,999\%$) та N_2 (чистотою $\geq 99,999\%$). У цій системі вхідні порти витратомірів/контролерів з'єднані з газовими балонами, а вихідні порти – з газовим змішувачем (із використанням тefлонових трубок для запобігання забрудненню магістралі) для отримання точного значення концентрацій O_2 . Клапан з електронним керуванням використовувався для автоматичного відкриття та закриття потоку газової суміші в робочу камеру. Цей клапан забезпечує швидкий газообмін усередині камери, що особливо важливо для швидкого аналізу часу відгуку розробленого сенсора O_2 . Другий електронний клапан використовувався для автоматичного відкривання та закривання виходу газового потоку з камери. У такий спосіб уможливилась стабілізація концентрації O_2 у робочій камері.

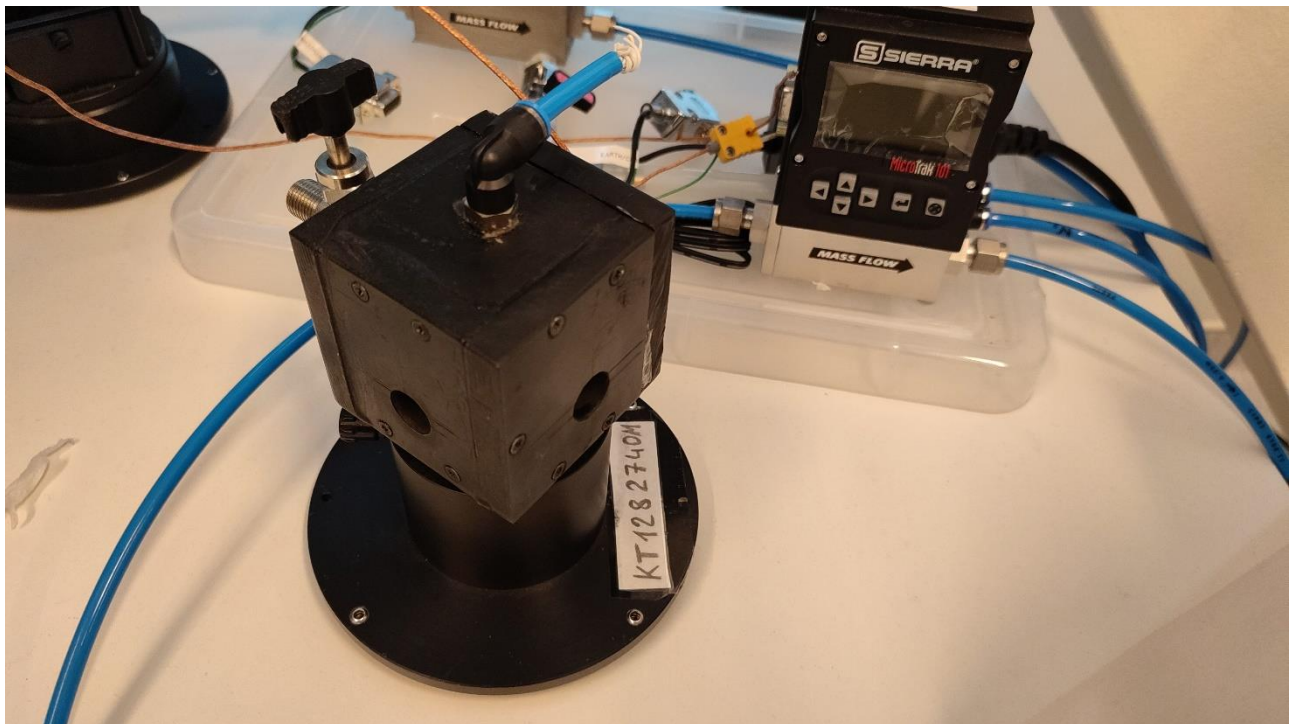


Рис.3.1. Світлина експериментальної волоконно-оптичної установки для визначення концентрації кисню.

Створення стабільного середовища ідеально підходить для тривалих вимірювань у цих умовах. Корпус робочої камери виготовлено з алюмінію. Для встановлення та регулювання температури всередині камери в діапазоні від 20 °C до 80 °C в алюмінієвому корпусі поміщалися три нагрівальні елементи (а також платинова термопара для контролю зміни температури). Крім того, робоча камера була спроектована так, щоб можна було інтегрувати в неї різні типи волоконно-оптичних сенсорів. Для адекватного зондування концентрації O_2 необхідним є багатоточкове калібрування, що проводиться в ретельно контрольованих лабораторних умовах (забезпечуючи стабілізацію температури і калібрування газового потоку). Для цього кожний калібрований зонд поміщали в камеру з терморегулюванням. Використовуючи програмне забезпечення для управління двома регуляторами витрат газу (для O_2 та N_2), а також температурою, в камері було визначено дуже точні концентрації O_2 від 0% до 20% (з кроком 4%). Крім того, точно контролювалася температура в околі 25 °C для забезпечення повторюваності даних калібрування, на яку не впливала б зміна температури. Під час проходження газової суміші через камеру одночасно проводились вимірювання інтенсивності люмінесценції та час загасання за допомогою неоFox. Отримані дані було використано як підгоночні параметри для моделі Стерна – Волмера (3.1), за допомогою якої було визначено середні значення часу загасання люмінесценції протягом 50 с для кожної концентрації O_2 .

На рис. 3.2 та 3.3 показано типовий спектр оптичного сенсора, що залежить від O_2 . У досліджуваній плівці FPC:PO-T2T:Zeonex спостерігається люмінесценція в діапазоні від 470 до 650 нм (з максимумом на 550 нм). Зазначимо, що інтенсивність змінюється з концентрацією O_2 , найбільш істотно між 0% і 4% O_2 , що свідчить про найбільшу чутливість плівки при низьких концентраціях O_2 .

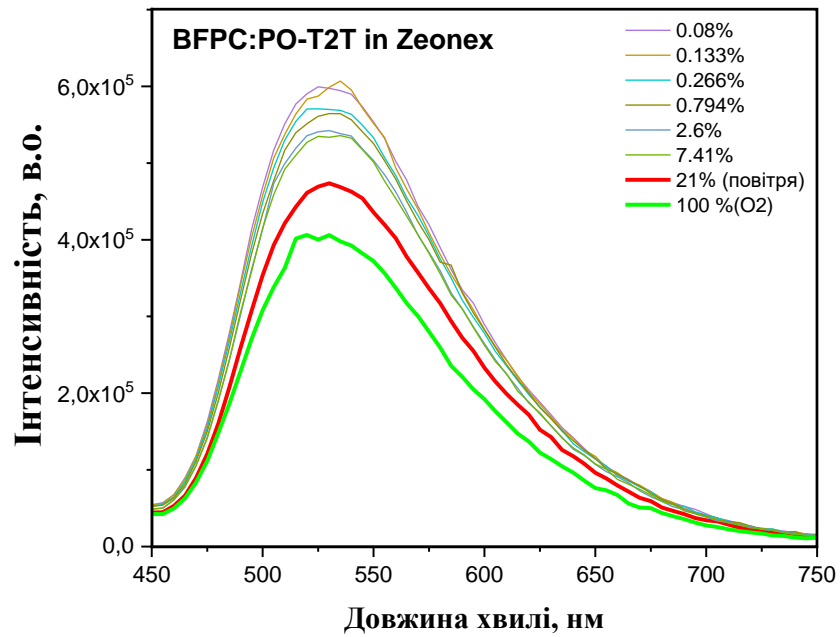


Рис.3.2. Спектри PL плівкової суміші bFPC:PO-T2T:Zeonex, отримані для різних концентрацій кисню

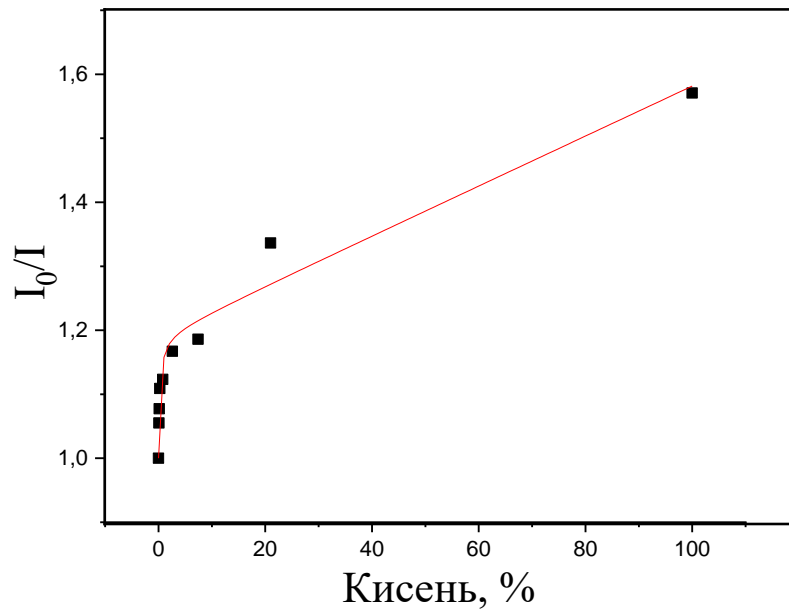


Рис. 3.3. Залежність інтенсивності випромінювання від концентрації кисню для плівкової суміші bFPC:PO-T2T:Zeonex

Залежність інтегральної інтенсивності випромінювання від концентрації кисню аналізували, використовуючи рівняння Стерна-Волмера[76,777]:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \cdot \tau_0 [O_2] \quad (3.1)$$

де I_0 і I – відповідно інтенсивності випромінювання в атмосфері чистого азоту і при різній концентрації кисню; kq - константа швидкості гасіння, τ_0 – часи затухання флуоресценції в інертній атмосфері, $[O_2]$ - концентрація кисню, яку можна визначити з логорифмічної залежності (рис 3.3).

3.2. Гібридні органічні діоди білого кольору випромінювання отримані з використанням методу центрифугування.

Беручи до уваги зелений TADF з широкою спектральною смугою PL досліджених ексиплексоутворюючих систем $bFPC:PO-T2T$ і $bTfPC:PO-T2T$, їх можна розглядати кандидатами для отримання білої електролюмінесценції (EL) у поєднанні з відповідними синіми та червоними випромінювачами. В якості емітера, що випромінює в синій області, було вибрано полі(9,9-діоктилфлуорен-альт-N-(4-втор-бутилфеніл)-дифеніламін) (TFB), [78] а червоним слугував біс(1-фенілізохінолін)(ацетилацетонат)іридію (III) ($Ir(ppy)_2(acac)$) [79]. Емітери вибирались з міркування підбору RGB випромінювачів, які забезпечують отримання природнього білого кольору випромінювання в поєднанні з зеленою ексиплексною емісією $bFPC:PO-T2T$ і $bTfPC:PO-T2T$. Повний спектр (рис 3.4. помаранчева лінія), отриманий змішуванням тих емісійних спектрів TFB, $bFPC:PO-T2T$ (або $bTfPC:PO-T2T$) та $Ir(ppy)_2(acac)$, перекриває всю видиму область. Цей результат підтверджує, що комбінації червоного, зеленого та синього випромінювачів добре підібрані.

Вибір полімерного матеріалу TFB зумовлений можливістю впровадження «мокрих» технологій для виготовлення білих OLED (WOLED). Під «мокрими» технологіями розуміють метод центрифугування. Ця технологія дає змогу дешево та просто формувати однорідні плівки. З отриманого розчину конкретного матеріалу формується плівка, яка характеризується високою відтворюваністю по товщині плівки та морфології. Крім цього, такий метод уможливорює точне контролювання концентрації емітера в світловипромінювальних шарах, що надзвичайно важливо для формування WOLED структур. Вибір синього випромінювача пояснюється ще й тим, що він

має більшу енергію триплету, ніж енергія зеленого та червоного фосфоресцентних випромінювачів. Інакше частина енергії триплетів була б втрачена через синій випромінювач. На підставі такого концептуального підходу до дизайну WOLED було сформовано гібридні електролюмінесцентні гетероструктури: ITO/MoO₃ (10 нм)/TFB:Ir (piq)₂ (acac) (2, 5 або 10 мас.%, 30 нм)/bFPC:PO-T2T (для світлодіодів, позначених відповідно як A₂, A₅ і A₁₀); bTfPC:PO-T2T (для світлодіодів, позначених відповідно як B₂, B₅ і B₁₀) (1:1) (20 нм)/ TSP01(8 нм)/TPVi (40 нм)/LiF:Al.

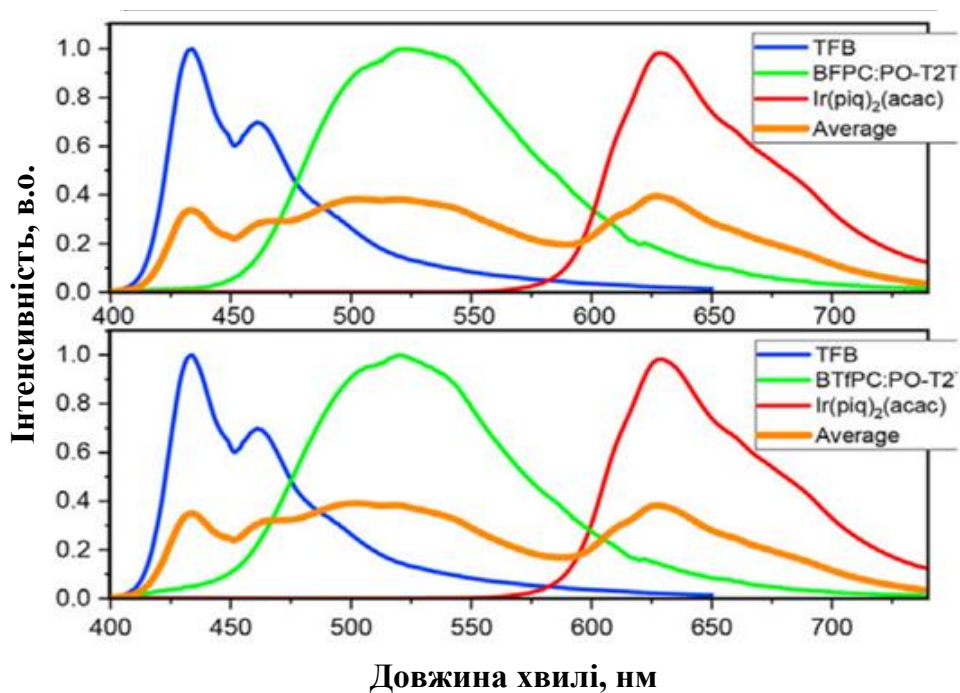


Рис. 3.4 Спектри PL TFB (синій випромінювач), bFPC:PO-T2T або bTfPC:PO-T2T (ексиплексний зелений випромінювач), Ir (piq)₂ (acac) (червоний) та загальний спектр трьох випромінювачів.

Тут MoO₃ використано як дірково-інжекційний шар, плівка дифеніл-4-трифенілсилілфенілфосфіноksиду (TSP01) виконує дірково-екситон блокувальну функцію, шар 2,20,2''-(1,3,5-бензинтриіл)-трис(1-феніл-1-Н-бензimidazol) (TPVi) є електронотранспортним, а LiF – електронно-інжекційним шаром. Досліджено вплив концентрації червоного фосфоресцентного випромінювача Ir (piq)₂ (acac) на якість білої електролюмінесценції для приладів

A (A₂, A₅ і A₁₀) і B (B₂, B₅ і B₁₀), з концентрацією Ir (piq)₂ (асас) відповідно 2, 5 і 10% (табл.3.1). Такі концентрації іридієвої (гостьової) компоненти в світловипромінювальних шарах на основі системи господар-гість було доволі просто одержати завдяки використанню методу центрифугування. Зазначимо, що тонка плівка МоО₃, органічні напівпровідникові шари TSP01 та TPBi, а також катод на основі LiF:Al формувались методом термовакуумного нанесення у вакуумній установці із залишковим тиском 10⁻³ Па. Завершальною технологічною операцією формування WOLED структури є ізоляція пристрою, що проводиться для запобігання потраплянню парів води та впливу інших атмосферних чинників на його поверхню, є пасивація, яку проводили в інертній атмосфері (азотній шафі). У якості ізоляційного полімерного матеріалу використовувалась епоксидна смола, яку наносили на периферійну ділянку пристрою з омичними анодними та катодними контактними електродами, після чого зверху захисним склом фіксували структуру.

Аналізуючи рівноважну енергетичну діаграму WOLED структури (рис.3.5) можна зауважити, що зона рекомбінації дірок і електронів розміщується переважно в світловипромінювальних шарах (EML1), тобто в шарах bFPC:PO-T2T або bTfPC:POT2T. Дірково-транспортний шар TFB, легований низькою концентрацією Ir (piq)₂ (асас), виконує додатково роль другого світловипромінювального шару (EML2), рекомбінація дірок і електронів на інтерфейсі TFB/PO-T2T практично не відбувається через високий енергетичний бар'єр (1,2 еВ) та дірково – транспортні властивості сполук bFPC и bTfPC (рис. 2.4).

Табл. 3.1. Електролюмінесцентні параметри WOLED.

Прилад	Структура	V _{on} , ^a (В)	Макс. яскравість, кд/м ² ^b	CE _{max} , кд/А ^c	EQE _{ма} x, % ^d	CIE (x; y) ^e	CRI	T _c , К ^g
A2	TFB:Ir(pi _q) ₂ (асас)(98:2))/ bFPC:POT2T(1-1)	3.4	6381	6.5	2.9	(0.311; 0.424)	76	56 54

B2	TFB:Ir(piq) ₂ (acac)(98:2))/ bTfPC:POT2T(1-1)	3.4	7513	4.8	2.1	(0.327; 0.471)	78	56 25
A5	TFB:Ir(piq) ₂ (acac)(95:5))/ bFPC:POT2T(1-1)	4.2	8980	11.6	6.3	(0.384; 0.399)	92	36 55
B5	TFB:Ir(piq) ₂ (acac)(95:5))/ bTfPC:POT2T(1-1)	4.5	7647	7.3	3.7	(0.396; 0.452)	89	35 38
A10	TFB:Ir(piq) ₂ (acac)(90:1 0)/ bFPC:POT2T(1-1)	4.6	2986	5.8	2.6	(0.331; 0.516)	60	50 80
B10	TFB:Ir(piq) ₂ (acac)(90:1 0)/ bTfPC:POT2T(1-1)	4.2	4761	3.8	1.7	(0.316; 0.415)	83	54 61

У відповідності такою архітектурою пристрою вдається запобігти рекомбінації дірок і електронів на червоному емітері Ir (piq)₂ (acac). Внесок червоної фосфоресценції від Ir (piq)₂ (acac) для конструкції А і В очікується, коли триплетні екситони, що генеруються в EML1, або досягають EML2, або відбувається рекомбінація дірок і електронів безпосередньо в EML2. Спектри електролюмінесценції пристроїв А і В характеризувались смугами, пов'язаними з випромінюванням різної інтенсивності випромінювачів Ir (piq)₂ (acac), bFPC:PO-T2T або bTfPC:PO-T2T та TFB (рис.3.6). Найінтенсивніше зелене ексиплексне випромінювання було виявлене для пристроїв А₂ і В₂ з найменшою концентрацією Ir (piq)₂ (acac). Очевидно, що природа синього випромінювання TFB зумовлюється прямою рекомбінацією дірок і електронів у шарі EML2, а червоне Ir (piq)₂ (acac) випромінювання є результатом дифузії триплетних екситонів від EML1 до EML2.

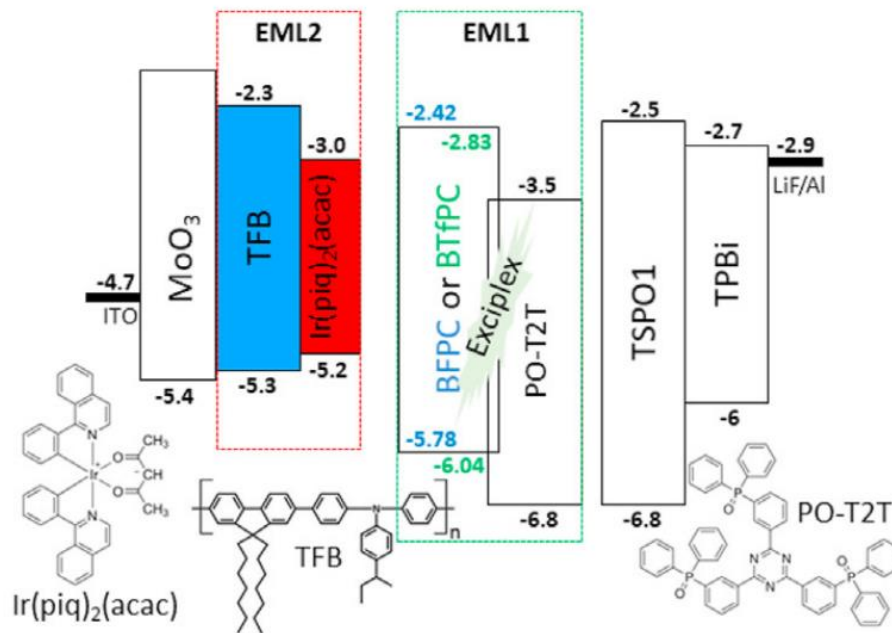


Рис. 3.5.Візуалізація рівноважної структури WOLED пристрою з положенням енергетичних рівнів усіх функціональних шарів.

Таке спостереження вказує на те, що дисбаланс заряду в структурі пристрою практично не відбувався через зсув зони рекомбінації заряду від EML1 до EML2 зі збільшенням прикладеної напруги. Зі збільшенням концентрації Ir (piq)₂ (acac) від 2 до 5 % спостерігалась найінтенсивніша червона фосфоресценція для приладів A₅ та B₅. Підвищення концентрації Ir (piq)₂ (acac) до 10% призводить до зниження інтенсивності червоної фосфоресценції, що, очевидно, пов'язане з гасінням емісії внаслідок триплет-триплетної анігіляції при високій концентрації матеріалу емітера [81]. Найвищий індекс передачі кольору (CRI) 92 спостерігався для пристрою A₅, який демонструє найкращу комбінацію інтенсивності синього, зеленого та червоного випромінювання у своєму спектрі EL з координатами CIE1931 (0,384, 0,399) і колірною температурою (TC) 3655 К., що відносять до теплого білого кольору випромінювання. Значення CRI є одним із найкращих для білих OLED [82,83]. Завдяки широким спектрам випромінювання досліджуваних ексиплексів та внеску синього випромінювання TFB і червоної фосфоресценції Ir (piq)₂ (acac) у спектри EL пристроїв A та B їхнє значення CRI є порівняно високим (табл. 3.1).

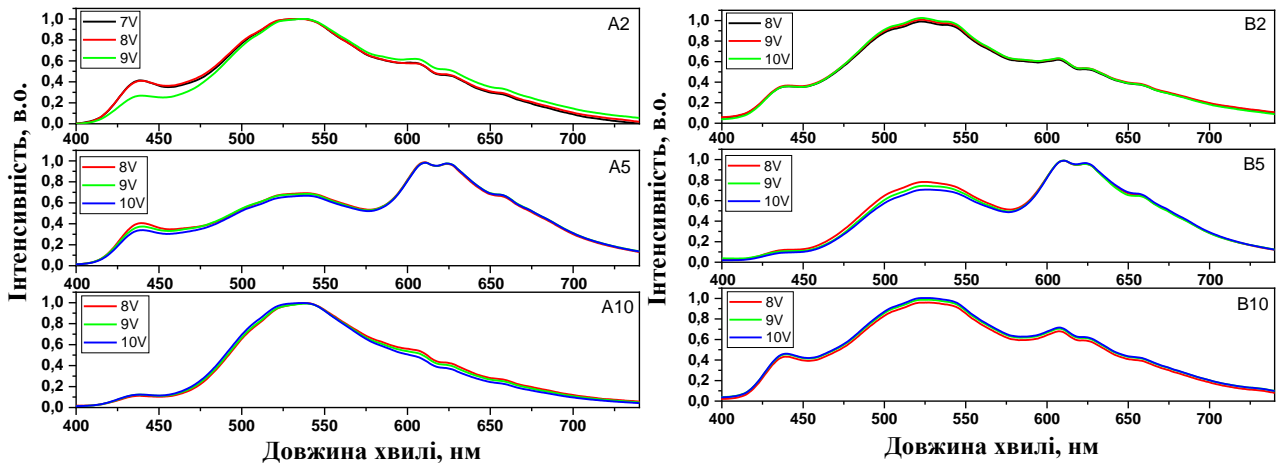
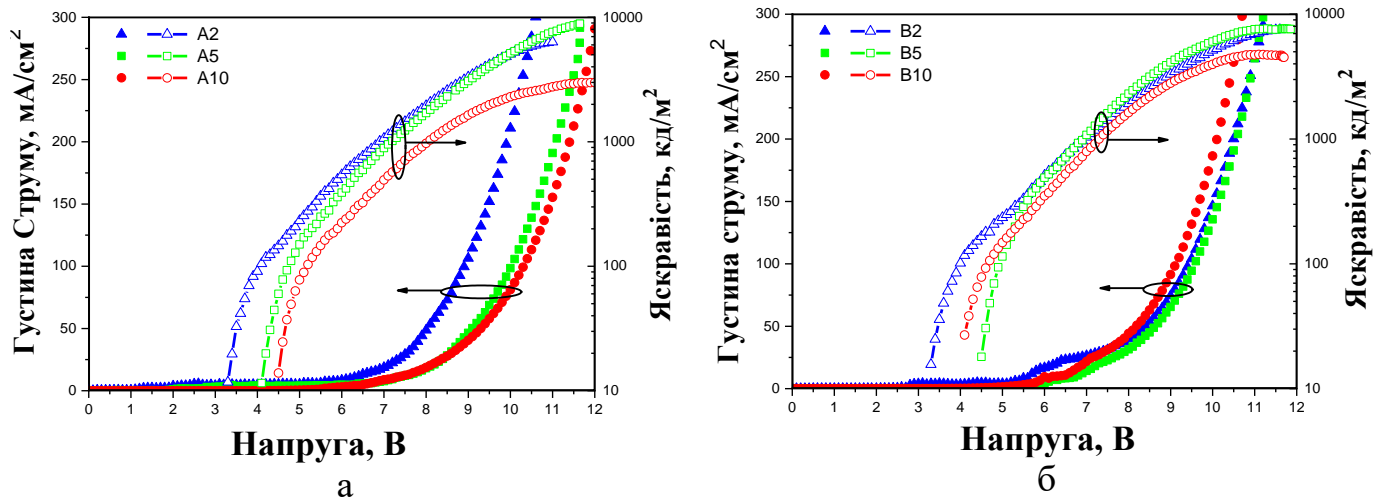


Рис.3.6. Нормалізовані спектри електролюмінесценції за різних прикладених напруг для WOLED на основі bFPC:PO-T2T.

Криві залежності густини струму та яскравості від напруги наведено на рис.3.7. Ефективність інжекції носіїв заряду з електродів і подальше транспортування до випромінювальних шарів підтверджується низькими напругами ввімкнення (3,4 - 4,6 В) для всіх виготовлених WOLED (табл. 3.1). На додаток до високої якості білого кольору електролюмінесценції спостерігались високі EQE для пристроїв A₅ і B₅, що, очевидно, зумовлено ефективним триплетним збиранням на двохTADF випромінювачах на основі сксиплексу (bFPC:PO-T2T або bTfPC:PO-T2T) тафосфоресцентному випромінювачі Ir (pic)2 (асас). Найвищізначення максимальної потужності, струмовоїта квантової ефективності спостерігались дляприладу A₅ (рис. 3.6б, табл. 3.1). Він також показав найвищу яскравість ~ 9000 кд/м² при 11,5 В.



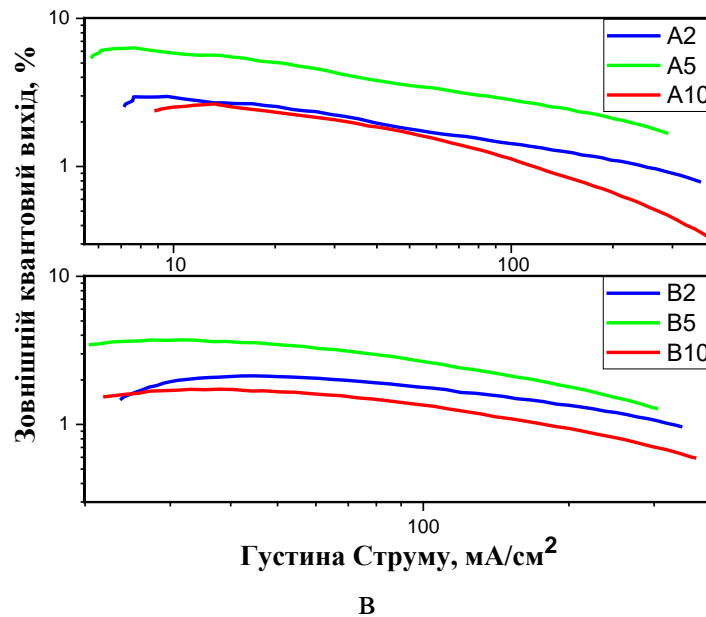


Рис. 3.7. Залежність густини струму (а), яскравості (б) від прикладеної напруги та залежність зовнішнього квантового виходу від густини струму (в) для досліджуваних WOLED.

3.3. Схематична реалізація драйвера для WOLED

В роботі була запропонована нова концепція розробки інтелектуальних контролерів для WOLED, що забезпечує енергоощадливі умови експлуатації, підвищену швидкодією періодичного та безперервного вимірювання електричних характеристик пристроюа також колірних координат органічної світловиpromінюючої структури білого кольору свічення. Такі вимірювання забезпечують прогнозування часового дрейфу функціональних характеристик WOLED у процесі експлуатації для оперативної корекції режимів живлення.

Відповідно, можна сформулювати актуальні вимоги та завдання для розробки контролерів нового покоління для WOLED -структур. Новизною цього завдання є інтеграція кількох функцій у контролери, а саме:

- керування живленням WOLED-структур з можливістю підвищення напруги за принципом імпульсних підсилювачів;

- моніторинг дрейфових характеристик WOLED в процесі їх експлуатації (у таких рішеннях використовується термін – «in-situ», що буквально означає «всередині» тіла чи системи);

-багатоканальне вимірювання вольтамперних характеристик WOLED-структур з використанням перехідних процесів формування напруги в схемах форсуючих драйверів (в таких рішеннях використовується термін «форсування», що буквально означає швидке наростання);

- вимірювання колірної температури випромінювання WOLED безпосередньо під час їх експлуатації, причому таке вимірювання не супроводжується значним ускладненням конструкції.

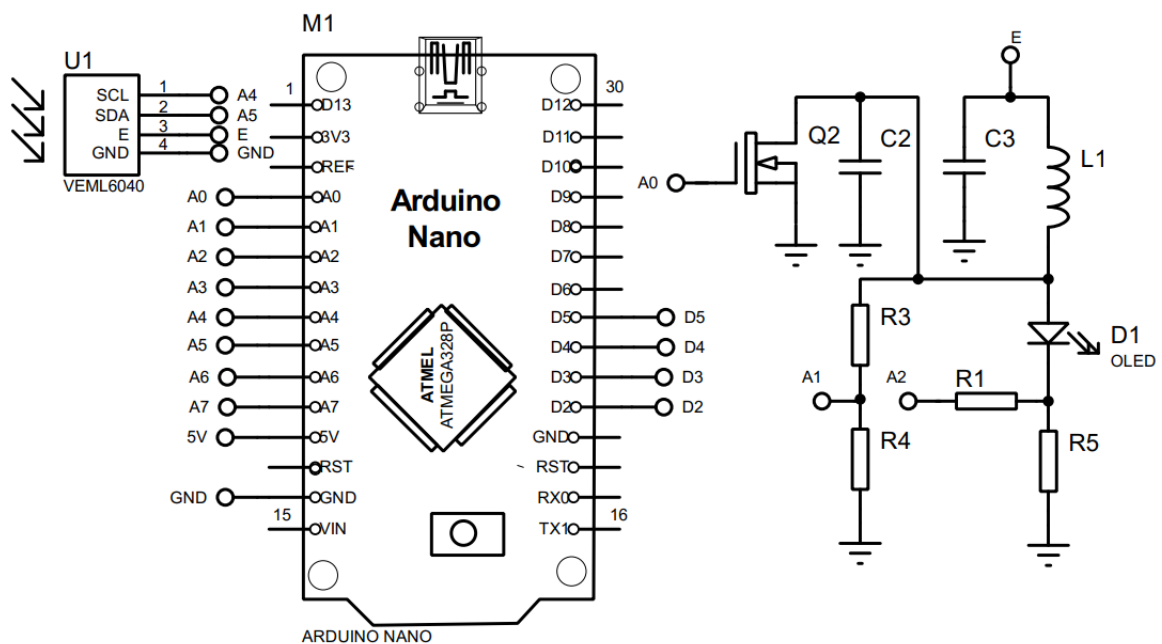


Рис. 3.8.. Структурна схема драйвера OLED на базі мікроконтролера

Керування режимом живлення здійснюється транзистором T_1 , а керування струмом WOLED при вимірюванні її ВАХ - транзистором T_2 . Резистори R_1 , R_2 , R_3 , R_4 утворюють подільники, вихідні напруги яких нормовані на діапазон аналого-цифрового перетворення.

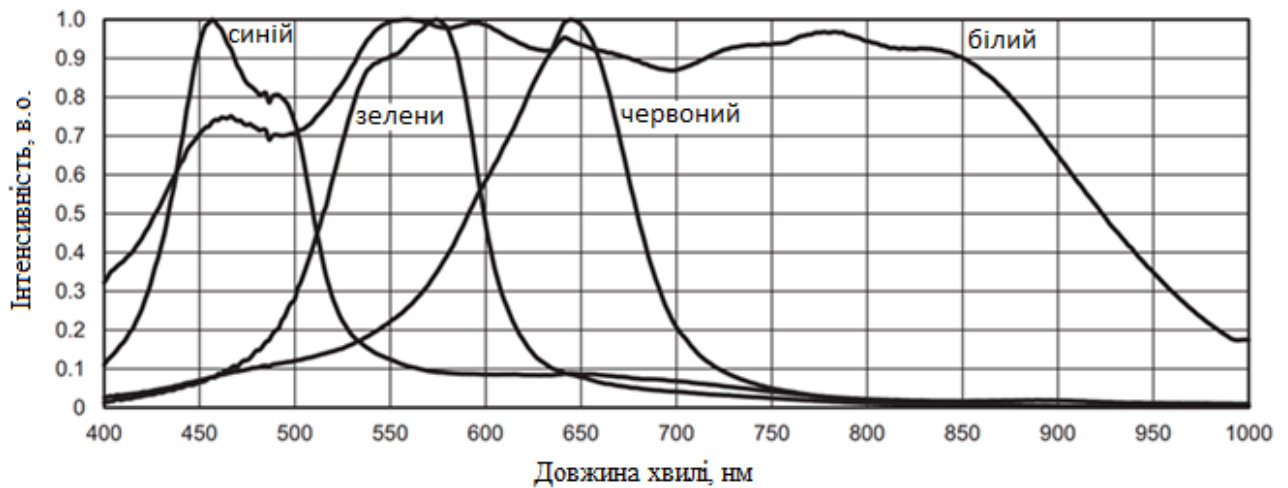


Рис. 3.9. Основні оптичні характеристики перетворювача VEML6040 (Vishay)

Приймальний модуль створено на основі світло-цифрового перетворювача VEML6040 (Vishay). Він складається з окремих оптичних перетворювачів для червоного, зеленого, синього та загального (білого) спектру. Основні оптичні характеристики модуля показані на рис. 3.9. Можливі й інші застосування блоків регуляторів, наприклад використання підсилювача з програмованим коефіцієнтом. Це дозволяє розширити діапазони вимірюючих напруг і програмно керувати цими діапазонами. Просте застосування передбачає відсутність зворотний зв'язок по струму, отже, і відсутність у схемі транзистора T_2 і резистора R_5 .

3.4. Розроблення нелегованого OLED на основі донорно-акцепторного тетрахлорпіридин-карбазолового матеріалу з випромінюванням у темно-синій області.

У роботі запропоновано конструктивно-технологічні підходи до формування OLED темно-синього кольору випромінювання, яке базується на внутрішньомолекулярному TADF, а також наводяться результати дослідження характеристик розробленого OLED. Емітером органічної світловипромінювальної гетероструктури був донорно-акцепторний молекулярний матеріал монозаміщеного піридину (4-CzPyCl_4), хімічна структура якого наведена на рис.3.10 [95].



Рис.3.10. Хімічна структура 4-CzPyCl₄. [11]

Матеріал було синтезовано в Каунаському технологічному університеті в групі проф. Йозаса Гражулевічуса. Донорним фрагментом 4-CzPyCl₄ є карбазол, а акцепторною складовою – хлорований піридин. Вибір 4-CzPyCl₄ у якості темно-синього емітера був зумовлений присутністю в ньому внутрішньомолекулярного TADF ($\Delta E_{ST}=0,15$ eV), порівняно високим значенням квантової ефективності фотолюмінесценції (16%) та хорошою термостійкістю матеріалу.

Для дослідження електролюмінісцентних властивостей 4-CzPyCl₄ було сформовано багатошарову органічну структуру з функціональними шарами, які часто застосовуються для виготовлення OLED структур. Електролюмінісцентна структура ITO/CuI/TCTA/4-CzPyCl₄/TSP01/TPBI/Ca/Al (рис.3.11) пошарово формувалася на поверхні скляної підкладки з шаром прозорого напівпровідника ITO (In₂O₃: SnO₂) в камері установки вакуумного термічного нанесення з залишковим тиском 10⁻³ Па. Площа отриманої випромінювальної структури становила 3×6 мм². Залежності густини струму від напруги та яскравість визначали, використовуючи параметричний аналізатор HP 4145A. Вимірювання яскравості проводили за допомогою каліброваного фотодіода, калібрування якого здійснювалось відповідно до описаної раніше методики [96]. Фотодіод розміщували на відстані 15 см від працюючого OLED у затемненій кімнаті. Значення квантової ефективності (EQE) визначали за методикою, наведеною в [97]. Спектр електролюмінесценції темно-синього OLED отримували, використовуючи спектрометр USB2000.

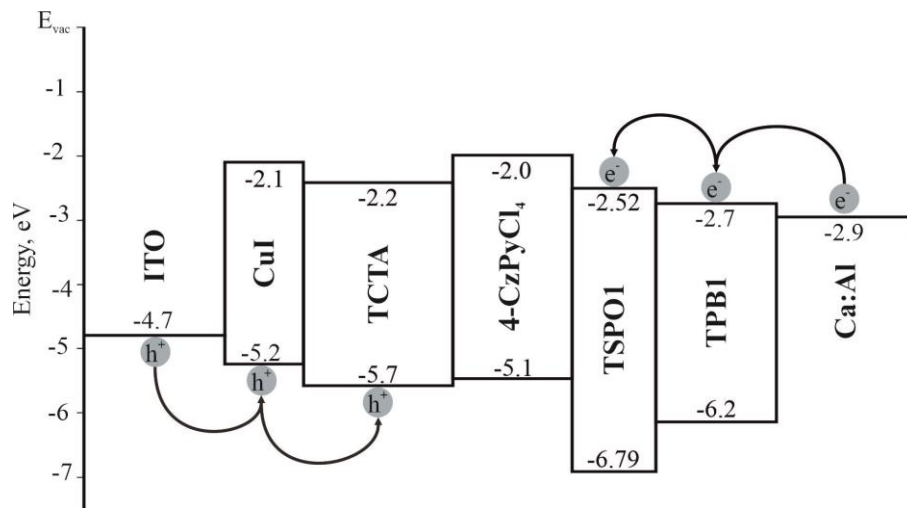


Рис.3.11. Енергетична зона структури ITO/CuI/TCTA/4-CzPyCl₄/TSPO1/TPBI /Ca/Al з енергетичними положеннями рівнів складових матеріалів OLED.

Після прикладання прямого електричного зміщення до структури ITO/CuI/TCTA/4-CzPyCl₄/TSPO1/TPBI /Ca/Al відбувається інжекція дірок із прозорого анода (ITO шар) через рівні НОМО (найвища зайнята молекулярна орбіталь) шарів йодиду міді (CuI) татрис (4-карбазол-9-ілфеніл) аміну (TCTA), що виконують функцію дірково-транспортних шарів [98,99]), в область емітера 4-CzPyCl₄. У цю саму область інжектуються електрони з металевого катода Ca:Al, через LUMO (найнижча вакантна молекулярна орбіталь) електрон-транспортного шару сполуки 1,3,5-трис (н-фенілбензімідізол-2-іл) бензол (TPBI) [16]. У такий спосіб в емітерному шарі утворюються екситони, анігіляція яких приводить до утворення збуджених станів, що належать як синглетним, так і триплетним станам за рахунок внутрішньомолекулярного TADF молекули 4-CzPyCl₄ [95]. Тонкий шар дифеніл [4- (трифенілсилил) феніл] фосфіноксиду (TSPO1), [101] використано в структурі для блокування екситонів, за рахунок чого зменшується поглинання триплетних екситонів в електрон-транспортному шарі TPBI.

Спектр електролюмінесценції ITO/ CuI/ TCTA/ 4-CzPyCl₄/ TSPO1/ TPBI/ Ca/ Al характеризується максимумом та слабо вираженим плечем в околі 440 нм, який дещо розширюється в короткохвильовій області порівняно зі спектром фотолюмінесценції плівки сполуки 4-CzPyCl₄ (рис.3.12), що, ймовірно,

зумовлюється незначною емісією TCTA – 385 нм [99] та TPBI– 370 нм[100]на спектрі електролюмінесценції OLED структури. Проте незначне високоенергетичне плече випромінювання не має істотного впливу на ефективність вибору транспортних шарів для перенесення зарядів у структурі. Спектр електролюмінесценції OLED структури доволі подібний до спектра фотолюмінесценції плівки сполуки 4-CzPyCl₄, тому можна стверджувати, що вона відповідає за OLED випромінювання.

Як видно з рис.3.13 а, після прикладання до органічної гетероструктури напруги зміщення 7,5 В яскравість свічення пристрою становить 10 кд /м², а значення максимальної яскравості для напруг зміщення 15 В перевищує 3000 кд/м². OLED структура характеризується зовнішньою квантовою ефективністю на рівні 2,8%. Характерною особливістю світловипромінювальної структури є стабільність значень зовнішньої квантової ефективності (рис.3.13 б) у широкому діапазоні значень густини струму.

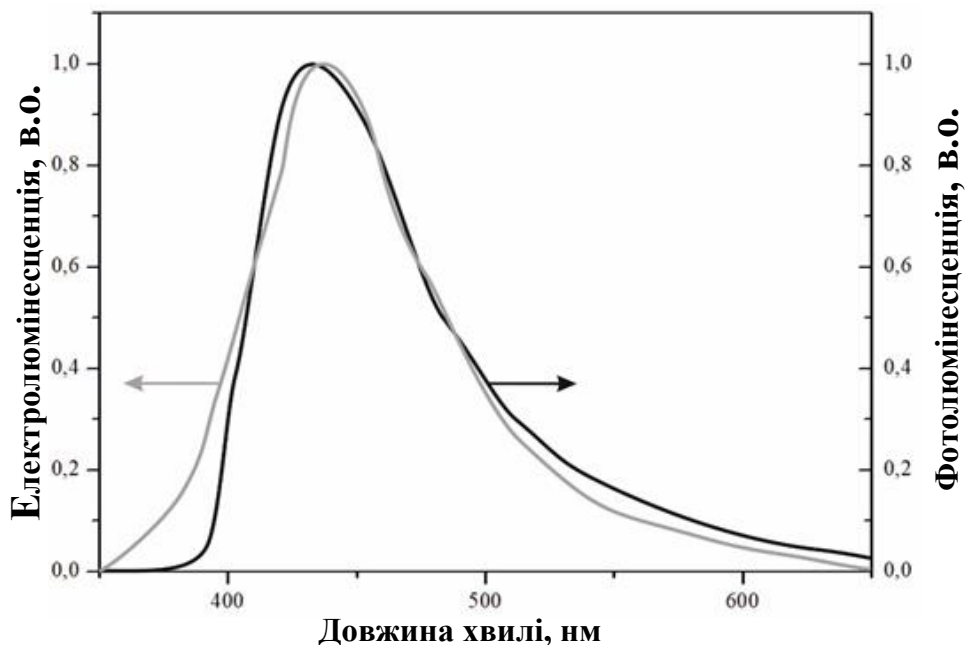


Рис.3.12. Нормалізовані спектри електролюмінесценції OLED структури та фотолюмінесценції твердої плівки 4-CzPyCl₄. [95]

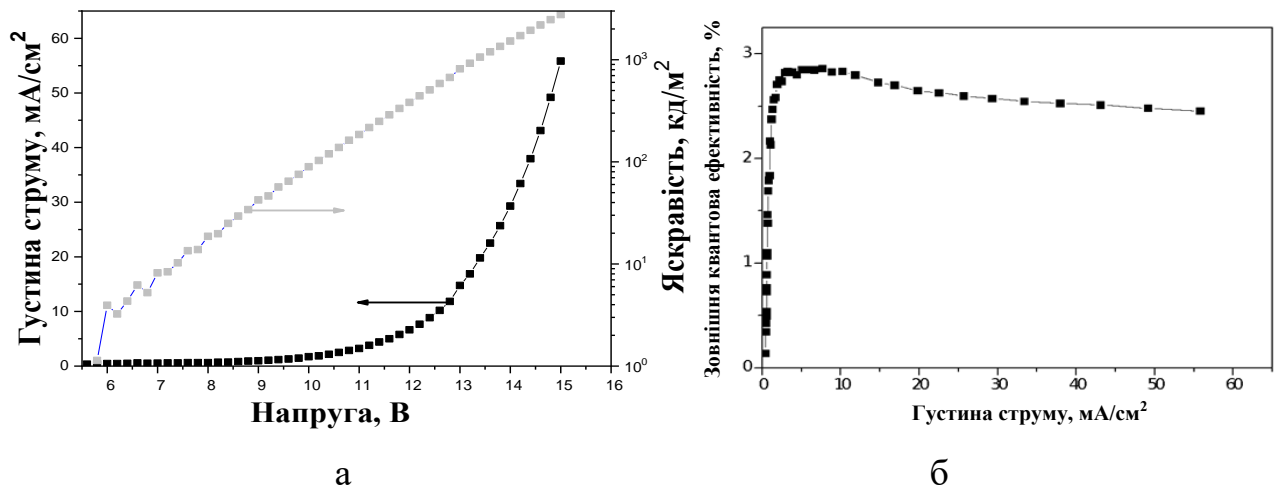


Рис.3.13..Вольт-амперні та яскравісні характеристики (а) та залежність зовнішньої квантової ефективності від густини струму (б)

Координати колірності CIE(x,y) 1931 для розробленої OLED структури становлять (0.15, 0.13), що відповідає зоні темно-синього кольору. Водночас спектр електролюмінесценції не змінюється при проходженні струму до 55 mA/cm^2 , що також свідчить про хорошу стабільність розробленого OLED. Насамкінець зауважимо, що для значного збільшення квантової ефективності OLED на основі темно-синіх емітерів ефективним методом є впровадження конфігурації “гість-господар” до архітектури OLED [102]. Реалізація такого підходу збільшує кількість залучених екситонів, утворених в OLED, однак не проста проблема підбору “хоста” (компонент “господаря”) все ще залишається актуальною, особливо для темно-синіх емітерів. У перспективі проблему можна вирішити, використовуючи OLED, у конструкції якого “хост” відсутній, а випромінювальний шар складається тільки з матеріалу емітера, як у нашому випадку. Нажаль, використання для виготовлення темно-синіх емітерів TADF матеріалу без хостової компоненти зазвичай призводить до зміщення спектра випромінювання в довгохвильову область [103,104]. Зазначимо, однак, що розроблений нами OLED, незважаючи на посередні як для TADF OLED характеристики, не виявив значного зсуву в довгохвильову область спектра. Тому ми вважаємо, що цей багатообіцяючий

результат допоможе намітити подальші шляхи реалізації високоефективних темно-синіх OLED без комбінації “гість-господар”.

3.5. Імпедансні дослідження TADF ексиплексних гетероструктур.

Подальший прогрес в OLED технології значною мірою залежить від покращення яскравісних характеристик, зниження напругиввімкнення пристрою, від струмової ефективності та внутрішньої квантової ефективності. Важливим параметром також є збільшення терміну придатності. Покращення може бути досягнуте ефективною інжекцією електронів і дірок з відповідних електродів OLED пристрою, оптимізацією транспортних властивостей та електронно-діркового балансу в зоні її світлової генерації. Для реалізації потенційних можливостей органічних приладів необхідними є подальші, детальні дослідження властивостей органічних гетероструктур, що потребує розвитку комплексних методик характеризації таких систем. Так, додаткову інформацію про електрофізичні властивості багат шарових систем можуть надати імпедансні дослідження генераційних та рекомбінаційних процесів, транспортних характеристик та інтерфейсного струмопроходження в OLED структурах [105]. Для досліджень було виготовлено багат шарові органічні OLED структури з емісійними шарами з притаманним TADF ефектом [106]. Імпедансні дослідження проводили за постійних напруг зміщення від 0 до 3,0 Вв діапазоні частот $10-10^6$ Гц із використанням вимірювального комплексу «AUTOLAB» (Eco Chemie) з програмним забезпеченням FRA-2 і GPES. Використовуючи графічно-аналітичний метод та програмне забезпечення ZView 2.3 (Scribner Associates), проаналізовано частотні залежності опорів Z' і Z'' . Відповідна похибка вимірювань не перевищувала 6%. Для першої дослідної гетероструктури (А) було використано органічну систему «гість–господар», де в якості матричної компоненти використали дикарбазоліл-3,5-бензолу (mCP), а гостьової – фосфоресцентний металоорганічний комплекс біс(4,6-дифтор-фенілпіридинато-N,C2) піколінарто іридію (FIrpic). mCP було використано як матеріал господаря на підставі того, що він характеризується вищою триплетною

енергію, ніж FIrpic [10]. Друга органічна TADF система (B) складалася з донорної компоненти експлексної міжмолекулярної структури 4''-трис[феніл(м-толіл)аміно]трифеніламін (m-MTDATA) [110, 111]. Акцепторним компонентом експлексу був матеріал на основі дифенілсульфону фенотіазину (P₆) [112].

A) ITO/mCP:FIrpic/Ca/Al

B) ITO/m-MTDATA/P₆/Ca/Al

Структури A і B формувались методом термовакуумного нанесення органічних напівпровідникових шарів і металевих електродів на попередньо очищену скляну підкладку, покриту ITO шаром, у камері вакуумної установки УВН-3М із залишковому тиском 10^{-4} Па. Структуру B було сформовано шляхом поступового осадження компонентів. Композиційна структура A) формувалась одночасним нанесенням двох компонентів: матриці mCP і гостьового FIrpic матеріалу. Дірково-інжекційним шаром була тонка плівка CuI [111]. Металевий анод формувався на основі Ca:Al. Товщини дослідних плівок контролювалися за допомогою кварцового резонатора.

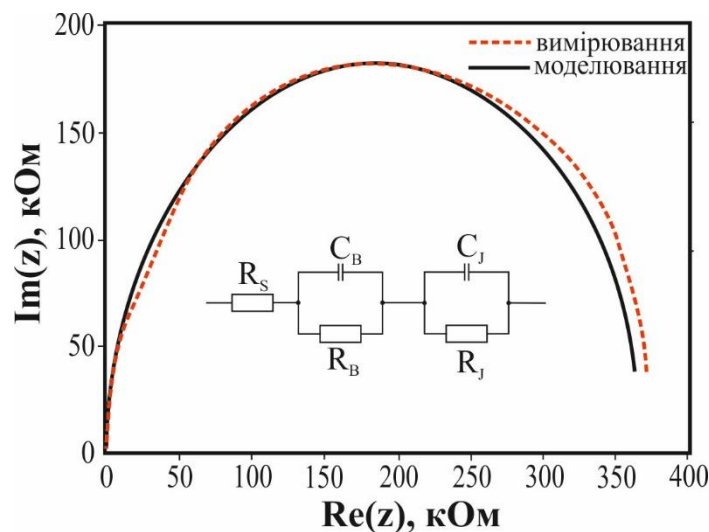


Рис. 3.14 Схема годографа імпедансу ITO/mCP:FIrpic/Ca/Al гетероструктури в діапазоні частот від 10 Гц до 1 МГц, пряме зміщення 3,0 В.

Як видно з рис.3.12, імпедансна залежність має форму півкола. Використана для апроксимації еквівалентна схема (вставка рис.3.14) містить низькочастотну ($R_J C_J$) та високочастотну ($R_B C_B$) ланки й еквівалентний опір R_S . Можна

припустити, що низькочастотний контур $R_J C_J$ відповідає процесам на інтерфейсному бар'єрі, а високочастотний контур $R_B C_B$ відповідає процесам транспорту носіїв, еквівалентний опір R_S визначає опір контакту на межі ІТО-система «гість-господар». Розрахунок параметрів еквівалентної схеми показав, що: опір контакту $R_S = 100,27$ ом, бар'єрний опір $R_J = 402$ ком, об'ємний опір $R_B = 148$ ом, об'ємна ємність $C_B = 2,23$ нФ, бар'єрна ємність $C_J = 8,64$ нФ. У низькочастотній області опір гетероструктури значний, у деякому наближенні він визначається сумарною дійсною складовою опору $R_B + R_J$ [121]. Зі збільшенням частоти сигналу відбувається збільшення струму через ємності C_J і C_B . Відомо [122, 123], що під час моделювання імпедансної залежності діодних структур з еквівалентною схемою, подібною до показаної на вставці на рис. 3.12, має спостерігатися низькочастотний максимум. Він є потенціальним бар'єром між композитною системою та металом. В області високих частот домінуючу роль у проходженні струму відіграє $R_B C_B$ -зв'язок і спостерігається максимум ($\text{Re}(Z_B) = \text{Im}(Z_B)$) [124]. У такий спосіб визначається значення об'ємної ємності $C_B = 223$ нФ, якщо опір $R_B = 148$ Ом. Низька провідність композитного шару зумовлена високою складовою металоорганічного комплексу та частотною залежністю електропровідності органічних напівпровідників у межах складової [20]. Відсутність індукованої складової в еквівалентній схемі, характерної для більшості OLED-структур, пояснюється низькими енергетичними бар'єрами матеріалів «гість-господар» (наприклад, mCP:FIrpic) з мінімальним накопиченням носіїв заряду на межі розділу.

Гетероструктура ІТО/m-MTDATA/P6/Ca/Al була сформована для вивчення ексиплексної складової. На рис. 3.13 наведено розрахункові залежності дійсної та уявної частин комплексного імпедансу для гетероструктури ексиплексної складової в діапазоні частот від 10 Гц до 1 МГц при прямому зміщенні 3,0 В. Залежність має вигляд двох слабо виражених півкіл. Остання обставина дає змогу моделювати гетероперехід еквівалентною діодною структурою. Він також складається з двох послідовно з'єднаних RC-ланок та опору R_S (див. вставку на рис. 3.14). Він характеризує об'ємні параметри гетероструктури (R_B та C_B) та

бар'єрні параметри (R_J та C_J), що виникають на межі двох органічних напівпровідників [125].

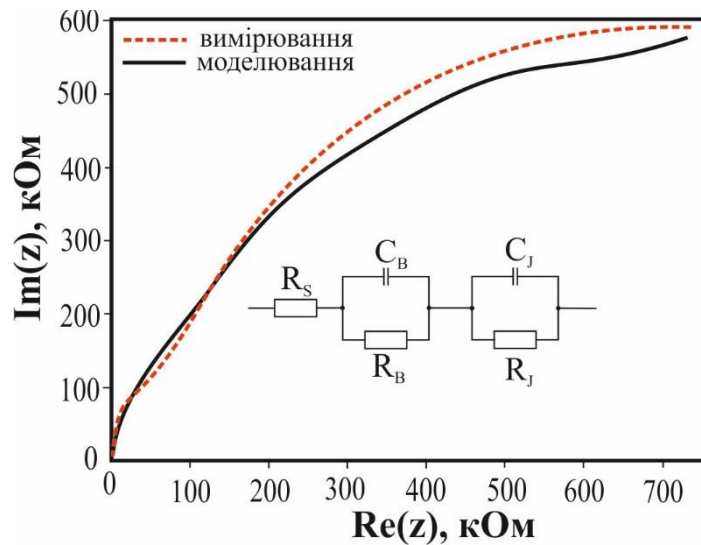


Рис. 3.15 Експериментальні та розрахункові залежності $Im(Z)$ від $Re(Z)$ для ІТО/м-MTDATA/P6/Ca/Al гетеропереходу за прямого зміщення 3,0 В.

Еквівалентна схема гетеропереходу показана на вставці.

У наведеній вище еквівалентній схемі ексиплексний шар (рис. 3.15) представлено ємністю переходу C_J та опором переходу R_J . Наявна також об'ємна область між ексиплексним шаром та електродами (ІТО і Ca/Al), яку представлено ємністю C_B та опором R_B в еквівалентній схемі. Опір R_s відповідає сумарному опору контактів ІТО та Ca/Al. Опір ексиплексної гетероструктури значно зростає в області низьких частот. Зазвичай він визначається сумарною реальною складовою опорів $R_B + R_J$ [126], а ємність переходу робить істотний внесок у перебіг струму. Низькочастотний максимум (рис. 3.15) відповідає $R_J C_J$ -ланці (див. вставку до рис. 3.13). Варто зазначити, що за умови рівності уявної та дійсної складових імпедансу легко визначити ємність переходу [125, 126]. У нашому випадку отримуємо ємність переходу $C_J = 92$ нФ та $R_J = 720$ $k\Omega$. Зі збільшенням частоти ємність C_J -переходу обмежує протікання струму через гетероперехід. Тоді впливом $R_J C_J$ -ланки, відповідальної за гетероперехід, можна знехтувати, тоді зв'язок $R_B C_B$ відіграє домінуючу роль. При $R_B = 1/(2\pi f_B C_B)$ спостерігається другий максимум (рис. 3.15). Відповідно, значення

об'ємної ємності стає рівним $C_B = 38$ нФ для опору $R_B = 101$ кОм. В ідеалі з подальшим збільшенням частоти опір гетероструктури має дорівнювати нулю. Проте через високий енергетичний бар'єр на межі експлексу цього не відбувається, що відповідає значенню $R_s = 882$ Ом.

3.6. Висновки до третього розділу

Встановлено чутливість до кисню експлексно утворюючої bFPC:PO-T2T структури. Цю експлексну сполуку було використано як активний елемент трикомпонентного чутливого до кисню зразка bFPC:PO-T2T:Zeonex (1:1:1) оптичного сенсора. Ключовою особливістю конструкції оптичного сенсора є можливість високоточного вимірювання концентрації кисню – до 4% у діапазоні від 0 % O_2 до 20 % O_2 . У конструкції вимірювальної установки передбачено оптичну хвилевідну систему та два швидкодіючі витратоміри/регулятори (EL-FLOW Prestige, Bronkhorst LLC USA). Такий сенсор має непогані перспективи для застосування в біомедицині.

Молекулярні суміші bFPC:PO-T2T і bTfPC:PO-T2T, що утворюють експлекси, можуть успішно використовуватися в якості високоефективного емітера електролюмінесцентних діодів. У поєднанні з синім (TFB) та червоним ($Ir(piq)_2(acac)$) такий зелений TADF емітер, використаний під час розроблення WOLED структури, демонструє високу зовнішню квантову ефективність 6,3% як для білих OLED, що формуються «мокрими» технологіями. WOLED пристрій демонструє високу якість тепло-білої електролюмінесценції з індексом передачі кольору 92, колірною температурою 3655 К і координатами CIE1931 (0,384, 0,399) та відносну стабільність при різних напругах.

Розроблено OLED темно-синього кольору випромінювання на основі внутрішньомолекулярного TADF донорно-акцепторного молекулярного 4-CzPyCl4 з максимальною яскравістю 3000 кд/м². Пристрій характеризується зовнішньою квантовою ефективністю на рівні 2,8%. Характерною особливістю світловипромінювальної структури є стабільність значень зовнішньої квантової ефективності у широкому діапазоні значень густини струму. Координати

колірності CIE1931 (x,y) для розробленої OLED структури становлять (0.15, 0.13), що відповідає зоні темно-синього кольору. Водночас зі збільшенням густини струму до 55 mA/cm^2 спектр електролюмінісценції не змінюється, що також свідчить про хорошу стабільність розробленого OLED.

Аналіз дослідження частотного імпедансу органічної системи типу «гість-господар» ITO/mCP:FIrpic/Ca/Al та послідовно сформованої гетероструктури ITO/m-MTDATA/P6/Ca/Al у діапазоні частот від 10 Гц до 1 МГц, при прямому зміщенні 3,0 В показав наявність високого енергетичного бар'єру в структурі ITO/m-MTDATA/P6/Ca/Al зі значенням бар'єрної ємності $C_J = 92 \text{ нФ}$ та $R_J = 720 \text{ кОм}$. Дві структури моделюються еквівалентною схемою, що складається з двох послідовних RC ланок і послідовного опору R_s . Відсутність індукованої складової в еквівалентній схемі, характерної для більшості OLED-структур, для системи mCP:FIrpic пояснюється низькими енергетичними бар'єрами матеріалів «гість-господар» з мінімальним накопиченням носіїв заряду на межі розділу матриці та металоорганічного леганту.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ НОВОСИНТЕЗОВАНИХ АМБІПОЛЯРНИХ СИНІХ TADF ЕМІТЕРІВ ТА OLED НА ЇХ ОСНОВІ.

Згідно з наведеними в розділі 1 енергетичними діаграмами (рис. 1.5) ефективність RISC/TADF значною мірою визначається енергетичними щілинами між 3CT-3LE та 1CT-3LE. Очевидно, що високоефективний TADF для синього OLED досягається за умови $1CT=3LE=3CT$, тобто, коли відсутні енергетичні бар'єри для RISC. Таку врівноваженість можна досягти молекулярною інженерією (наприклад, за допомогою молекулярного дизайну [128]) або фізичними підходами (наприклад, за допомогою відповідного ексиплексу) [129]. Зазначимо, що стани 1CT і 3CT дуже чутливі до полярності середовища та мають різне положення в різних навколишніх умовах (розчинниках, матричних компонентах господаря, за різних концентрацій, конформації тощо) [130]. Водночас стани 1LE і 3LE незмінні в різних середовищах і залежать переважно від хімічної структури. Як наслідок, легко втрачається «ідеальна» збалансованість $1CT=3LE=3CT$ для найефективніших матеріалів TADF, особливо, якщо сполуки типу CT характеризуються дуже сильними сольватаційними ефектами у твердому стані та/або конформаційним безладдям [131, 132]. У роботі було мінімізовано вплив твердотільної сольватації та конформаційного хаосу на емісійні властивості випромінювачів TADF із використанням молекулярної інженерії з кількома донорними - акцепторними фрагментами молекули. З цією метою була синтезована та досліджена серія високоефективних синіх випромінювачів TADF на основі чотирьох фрагментів 3,6-ди-трет-бутилкарбазолу як донорів та двох акцепторів електронів. Загальним акцептором електронів усіх синтезованих сполук є трифторметилфенильна група. На рис.4.1 показано структурні формули новосинтезованих емітерів. У сполуках, що містять чотири одиниці ди-трет-бутилкарбазолу в якості донорів, а також 5 метил акцепторних фрагментів піримідину та трифторметилу, досліджувались фотолюмінесцентні та

електролюмінісцентні властивості у шарах нелегованої та легованої сполуки та в OLED структурах. Отже, вивчався вплив твердотільної сольватації та конфірмаційних властивостей сполук на їхні TADF властивості .

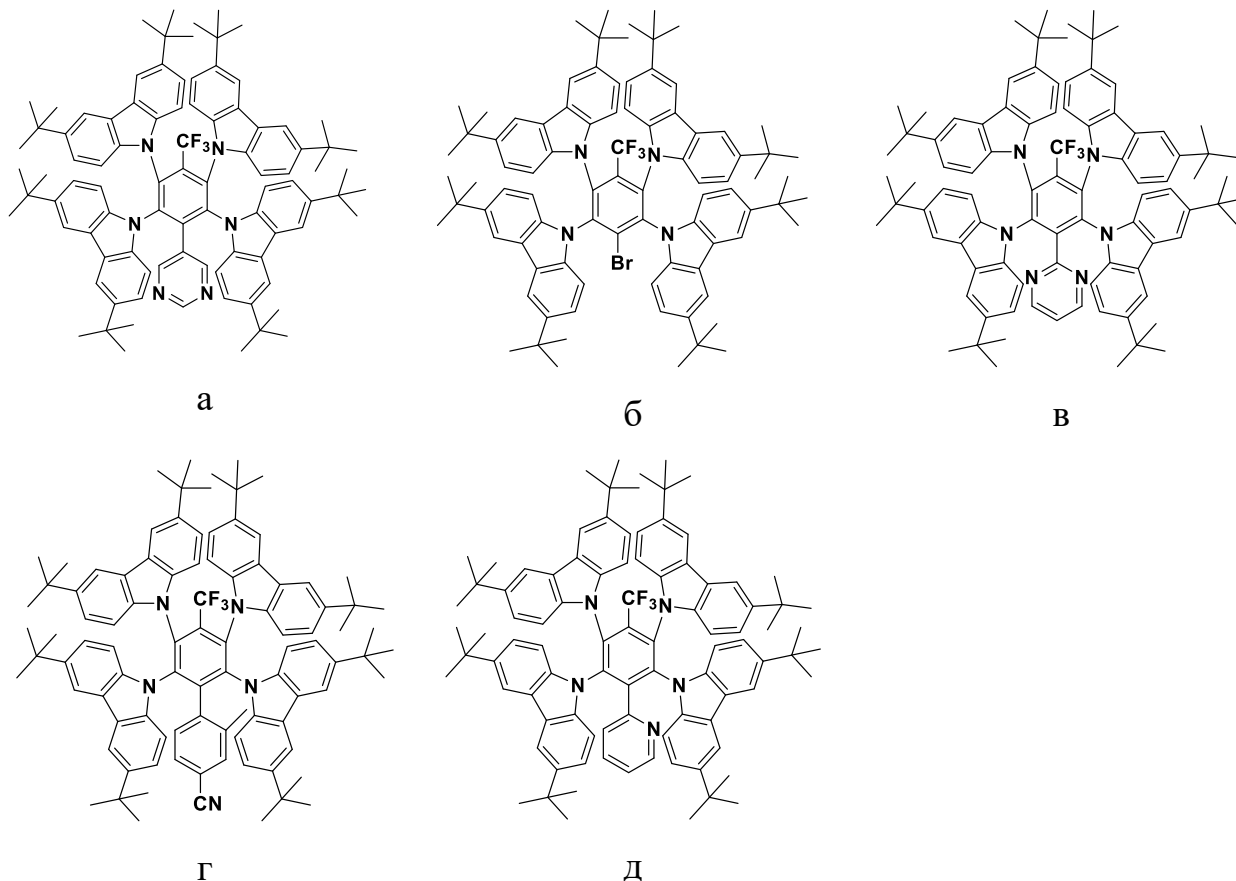
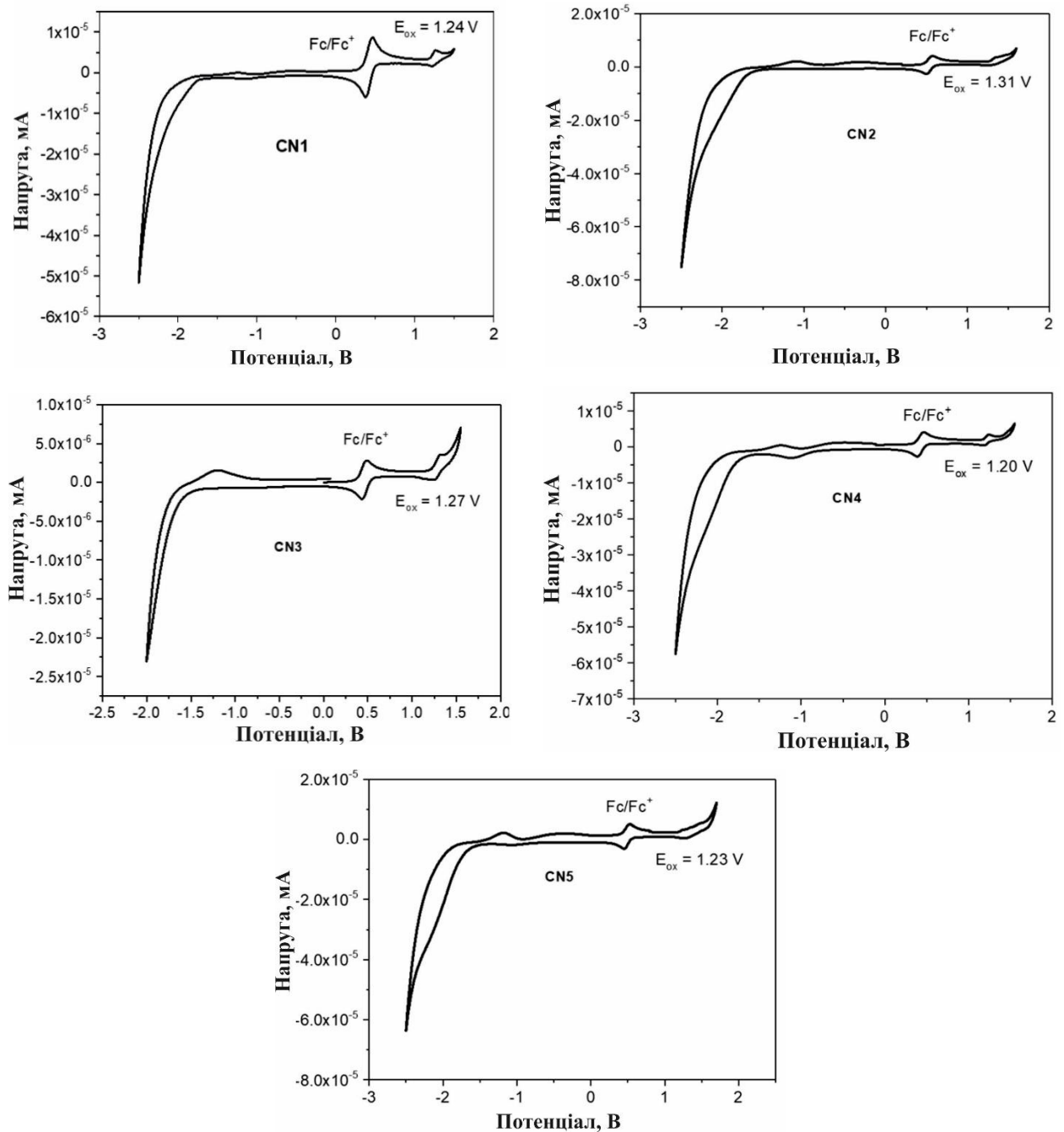


Рис.4.1 Структурні формули новосинтезованих емітерів: 9,9',9'',9'''-(3-(Піримідин-5-іл)-6-(трифторметил)бензен-1,2,4,5-тетраіл)тетракіс(3,6-ді-терт-бутил-9Н-карбазол) (CN1) (а) 9,9',9'',9'''-(3-(піримідин-2-іл)-6-(трифторметил)бензол-1,2,4,5-тетраіл)тетракіс(3,6-ді- трет-бутил-9Н-карбазол) (CN2) (б) 9,9',9'',9'''-(3-бром-6-(трифторметил)бензол-1,2,4,5-тетраіл)тетракіс(3,6-ді-трет-бутил-9Н-карбазол) (CN3) (в), 2',3',5',6'-тетракіс(3,6-ді-трет-бутил-9Н-карбазол -9-іл)-2-метил-4'-(трифторметил)-[1,1'-біфеніл]-4-карбонітрил (CN4) (г), 9,9',9'',9'''-(3-(Піридин-2-іл)-6-(трифторметил)бензол-1,2,4,5-тетраіл)тетракіс(3,6-ді-трет-бутил-9Н-карбазол) (CN5) (д) .

4.1. Електрохімічні та температурні властивості новосинтезованих амбіполярних TADF синіх емітерів

Значення потенціалу іонізації (I_p^{CV}) CN1-CN5 визначались за допомогою вимірювання методом циклічної вольтамперометрії (CV). Як показано на рис.4.2, спостерігаються початкові окислювальні потенціали 1,24 В для CN1, 1,31 В для CN2, 1,27 В для CN3, 1,20 В для CN4 і 1,23 В для CN5.



4.2. Циклічні вольтамперограми розчинів CN1-5 у дихлорметані (швидкість сканування 100 мВ/с).

За результатами залежності потенціалів іонізації кривих окислення були розраховано значення I_p^{CV} які перебувають у близькому діапазоні значень 5,65-5,76 еВ. Це невелике відхилення узгоджується з розрахунком DFT. Значення E_A^{CV} визначали за рівнянням $E^{CV} = -(I_p^{CV} - g)$ використовуючи оптичну ширину забороненої зони, взяту зі спектрів поглинання сполук. Фотоелектронно-емісійну спектроскопію (PES) було використано для дослідження енергії іонізації (I_p^{PE}) твердої плівки сполук (рис. 4.3, таблиця 4.1). Значення I_p^{PE} були отримані з точок перетину лінійно екстрапольованих сторін спектрів з низькою енергією зв'язку з горизонтальною віссю [135]. Значення I_p^{PE} досліджуваних сполук було виявлено в близькому діапазоні значень від 5,61 до 5,72 еВ.

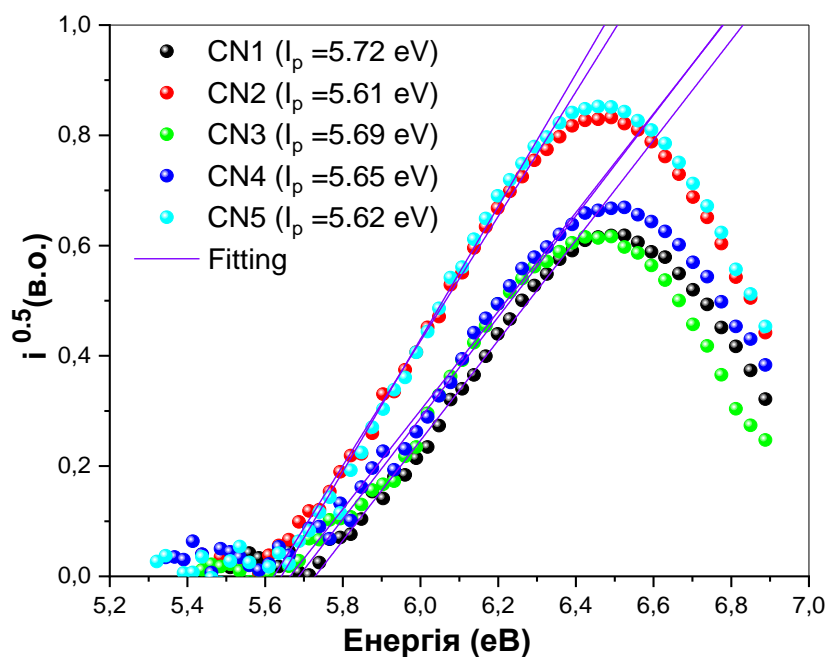


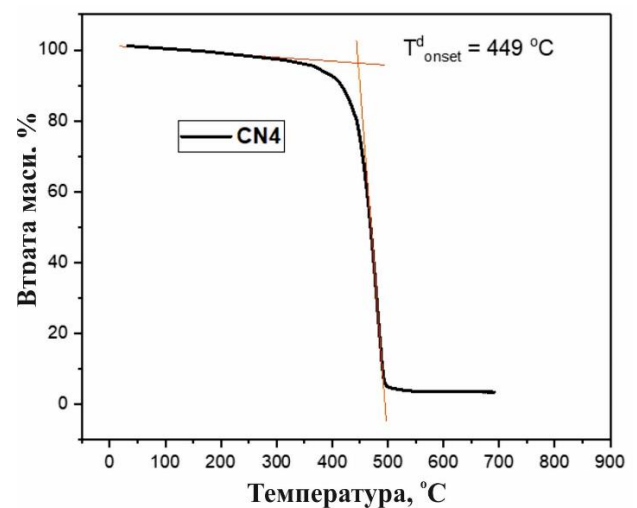
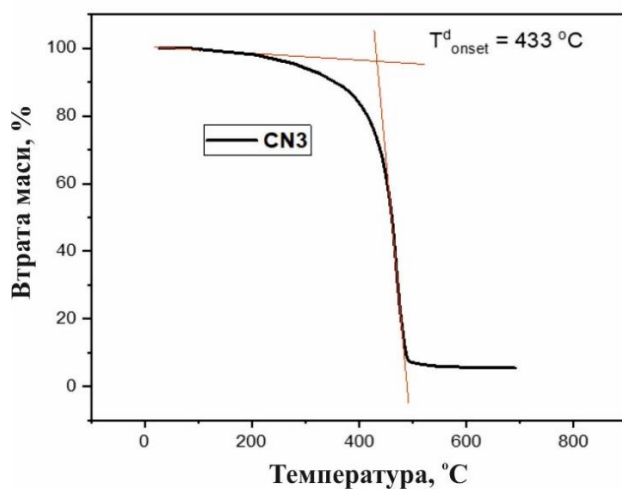
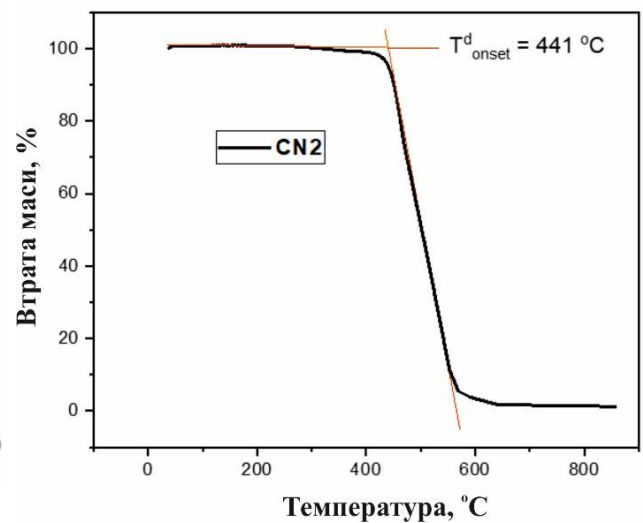
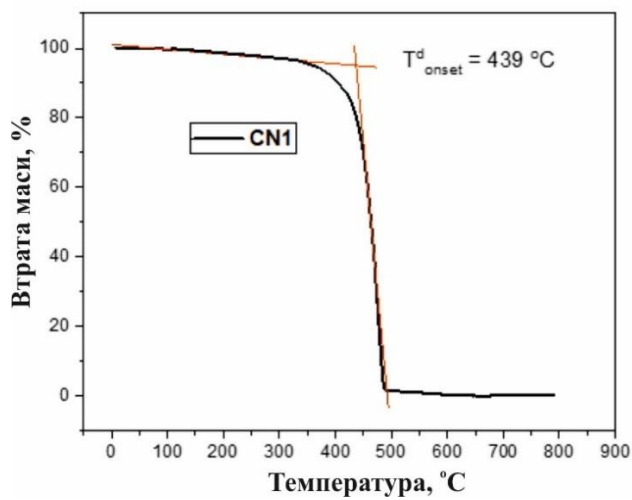
Рис.4.3. Спектри фотоелектронної емісії твердих плівок сполук, досліджені на повітрі.

Табл. 4 1. Залежність потенціалу окислення від Fc/Fc^+ , потенціалів іонізації, спорідненості до електронів та оптичної ширини заборонених зон CN1-CN5.

Зразки	$E_{onset}^{ox} \backslash S$ $Fc, [a] [B]$	$I_p^{CV[a]},$ [eV]	$E_g^{[б]},$ eV	$E_A^{CV[b]},$ eV	$I_{PE}^{[г]},$ eV	$E_g^{[д]},$ eV	$E_A^{PE[e]},$ eV
CN1	0.83	5.76	2.9	2.86	5.72	2.87	2.85

CN2	0.78	5.69	2.93	2.74	5.61	2.98	2.63
CN3	0.82	5.75	2.95	2.8	5,69	2.97	2.72
CN4	0.78	5.69	2.93	2.76	5,65	2.97	2.68
CN5	0.75	5.65	2.99	2.66	5.62	2.96	2.66

Примітка [а] Отримані за допомогою циклічної вольтамперометрії у CH_2Cl_2 [136],[б], взяті зі спектрів поглинання розчинів ТГФ, [в] $E_A^{CV} = I_P^{CV} - E_g$, [г] оцінені за допомогою фотоелектронної емісійної спектроскопії твердих плівок, [д] взяті з початку поглинання твердих плівок, [е] $E_A^{PE} = I_P^{PE} - E_g$.



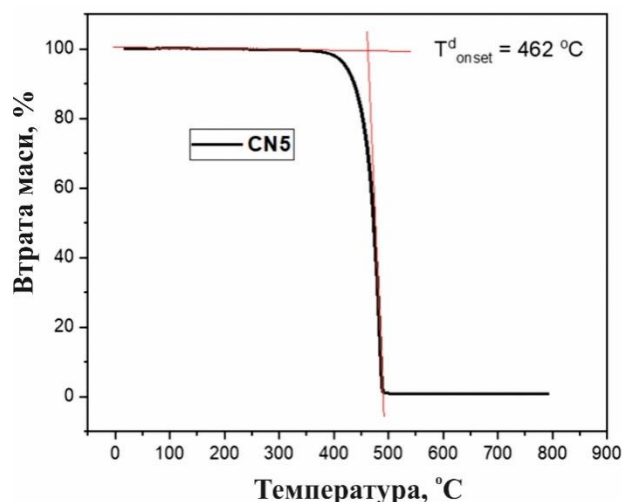


Рис.4.4. Криві TGA сполук CN2-5 (швидкість сканування 20 °C/хв).

Температури термічних переходів сполук CN1, CN2, CN3, CN4 та CN5 виміряли за допомогою методів термогравіметричного аналізу та диференціальної сканувальної калориметрії, які детально описані в другому розділі дисертації. Отримані дані наведено в табл. 4.2. Зазначимо, що під час проведення експериментів TGA сполуки CN1-5 демонстрували повну втрату маси. Отже, можна стверджувати, що існує сублімаційний перехід. Початкові температурні втрати ваги відбувається в діапазоні від 433 до 462°C (рис. 4.4). Усі матеріали (CN1-CN5) не виявляли явних ознак склування чи плавлення вусюму діапазоні від -40°C до 425°C.

4.2 Фотофізичні властивості сполук CN1-CN5.

Спектри поглинання у ближній ультрафіолетовій та видимій спектральній області та спектри фотолюмінесценції розчинів досліджуваних речовин в ТГФ і твердих плівок наведено на рис. 4.5 а,б. Спектральні характеристики зведені в табл. 4.2. Усі синтезовані випромінювачі характеризуються широкою смугою поглинання в діапазоні 340-425 нм, природа яких, очевидно, зумовлена внутрішньомолекулярним переносом заряду (ІКТ) між донорами трет-бутилкарбазолу та трифторметилфенілом та/або додатковим акцептором. Крім того, всі синтезовані сполуки мають смугу поглинання в області високих енергій, тобто, в діапазоні 276-287 нм, що пояснюється π - π^* перекриттям переходів електронно-акцепторних і донорних фрагментів і смуг поглинання в діапазоні

316-330 нм, що можна віднести до $n-\pi^*$ переходів ді-трет-бутилкарбазолових фрагментів сполук CN1-CN5 [137]. Фотолюмінесценція характеризувалась неструктурованими спектрами твердих плівок сполук CN1-CN5 з відповідними максимумами на 482, 508, 482, 490 і 480 нм (рис.4.5 б). Для дослідження сольватохромної поведінки сполук спектри PL аналізувались в п'яти різних розчинниках. Такий підхід дає змогу отримати інформацію про емісійну природу сполук. Емісійні комплекси перенесення зарядів TADF сполук дуже чутливі до полярності розчинника [127]. Емісійні спектри типових TADF випромінювачів з однією широкою смугою зміщуються в червону область і розширюються зі збільшенням полярності розчинника через СТ характер першого синглетного збудженого стану [138, 139]. У нашому випадку не спостерігається зсув спектрів поглинання, проте спостерігається значний зсув у червону область спектрів флуоресценції в разі переходу від неполярного гексану (діелектрична проникність $\epsilon = 1,88$, $\Delta f = 0,0001$) до високополярного диметилформаміду (ДМФ) ($\epsilon = 36,7$, $\Delta f = 0$). Таке спостереження вказує на зміни дипольного моменту, що сприяє збудженим станам. Зауважимо, що найбільший стоксівський зсув між спектрами поглинання та флуоресценції в серії спостерігався для CN5 (рис.4.5б). Спектри PL цієї сполуки з максимумами на 488 та 550 нм знято для розчинів у низькополярному гексані та високополярному ДМФА. Було зафіксовано зсув на 68 нм. Менші червоні зсуви (50, 14, 30, 50 нм) спостерігалися для спектрів PL розчинів CN1-CN4. Графічна залежність стоксівського зсуву ($\Delta(\nu)$) від поляризаційної орієнтації (Δf), описаного рівнянням Ліпперта-Матаги, наведена на рис.4.5 в [140]. Лінійну залежність із нахилом 7025 cm^{-1} було отримано за допомогою лінійної підгонки графіка Ліпперта-Матаги, що показує різницю дипольних моментів (μ) CN5 у основному та збудженому станах. Досліджені сполуки характеризувались порівняно малими нахилами їхніх залежностей Ліпперта-Матаги. Це спостереження можна пояснити слабким СТ-характером ФЛ цих сполук, ймовірно, з природою СТ або LE емісії. Зазначимо, що звичайні випромінювачі TADF характеризуються значно більшими нахилами їхніх залежностей Ліпперта-Матаги, ніж 10000 cm^{-1} [141, 142]. Цей результат

додатково вказує на те, що випромінювання сполук CN1-CN5 менш чутливе до полярності середовища порівняно зі звичайними TADF випромінювачами.

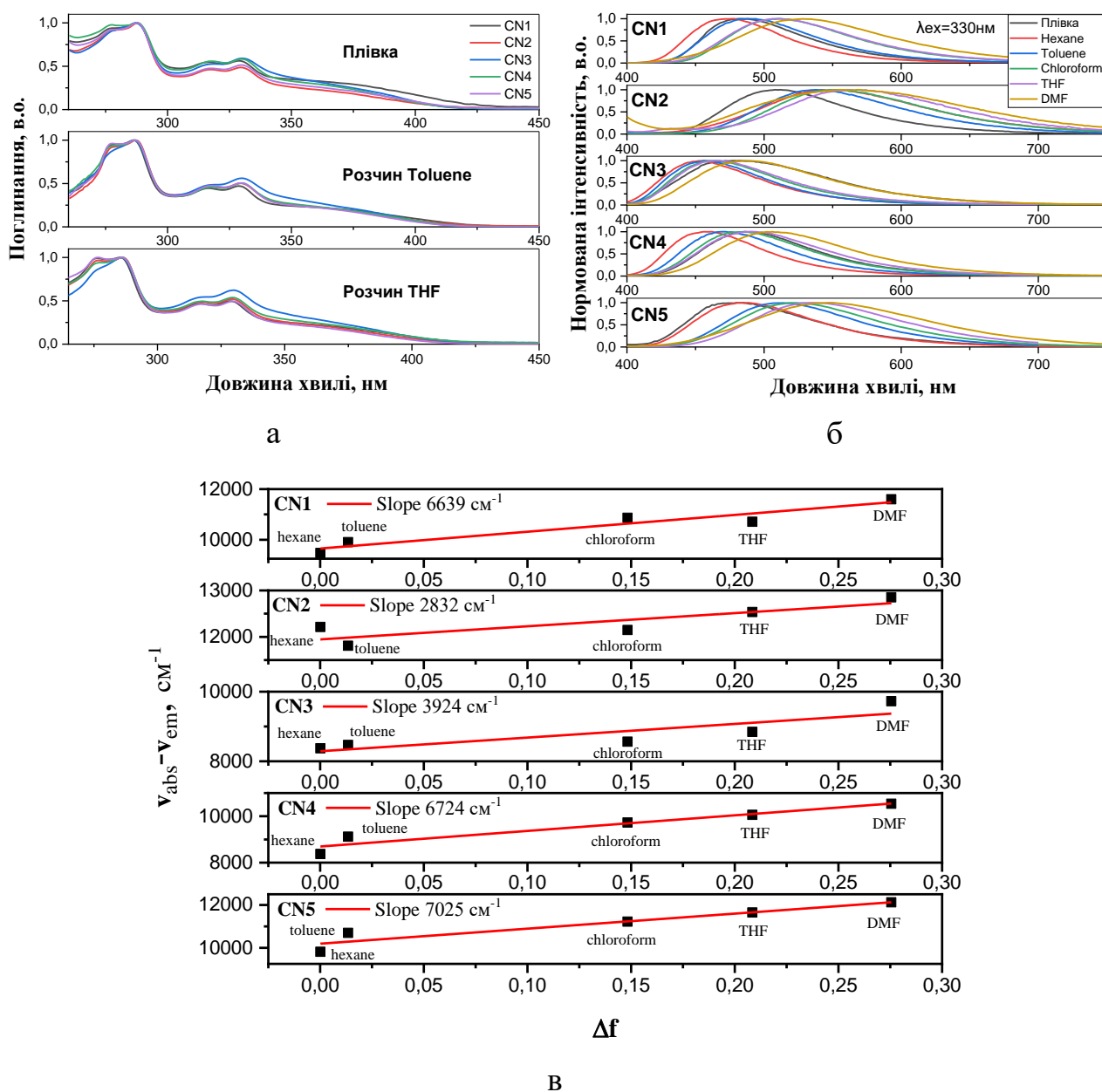


Рис.4.5. UV (а) і PL (б) спектри розчинів (концентрація 10^{-5} М) і плівок сполук CN1-5, графік Ліпперта-Матаги сполук ($\Delta\nu = \nu_{abs} - \nu_{em}$ — зсув Стокса, Δf — поляризаційна орієнтація сполуки у розчиннику) (в)

З використанням інтегрованої сфери було виміряно значення PLQY розчинів синтезованих сполук у толуолі та твердих зразків в умовах навколишнього середовища та за відсутності кисню. Дані зведено в табл. 4.2. Значення PLQY для твердотільних сполук CN1 у безкисневих умовах

перевищує 75%, що створює перспективи для застосування їх в OLED. Значення PLQY дегазованих розчинів CN1-5 у толуолі відповідно становили 44%, 12,4%, 7,5%, 16,7% і 13,4%. Ці результати вказують на підсилення випромінювання, зумовлене агрегацією (AIEE). На рис. 4.6 а показано спектри PL дегазованих та окисгенованих толуольних розчинів сполук на повітрі.

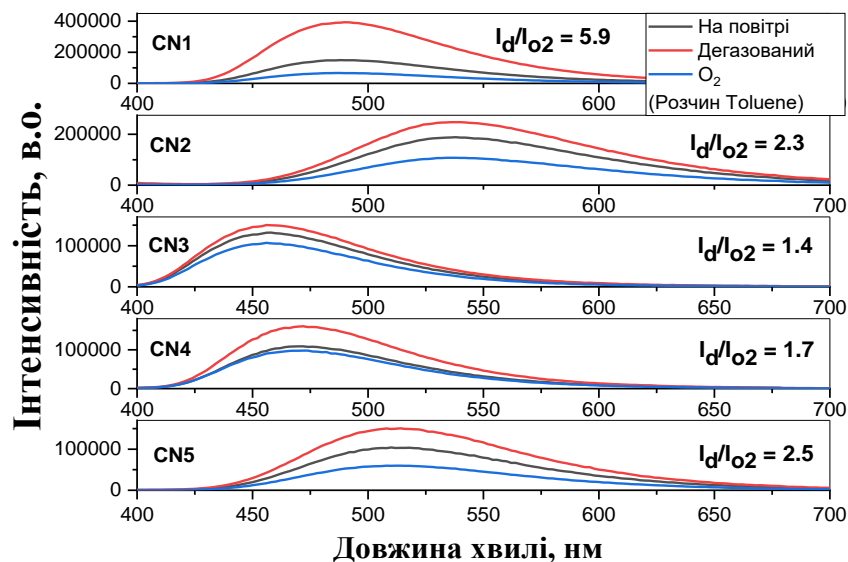
Табл. 4.2. Фотофізичні та температурні властивості CN1-5

Параметер	Зразок / рівняння	CN1	CN2	CN3	CN4	CN5
T_d^{onset} , [°C] ^[a]		439	441	433	449	462
$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, нм	плівка	278/287	278/2	279/2	277/2	278/2
		/316/32	88/31	87/31	88/31	88/31
		8	7/329	8/330	7/330	8/330
$\lambda_{\text{max}}^{\text{PL}}$, нм		482	508	482	490	480
FWHM, нм		86	104	126	94	106
ΔE_{S1T1} , eV	THF at 77 K	0.03	0.05	0.04	0.04	0.04
E_{S1} , eV		2.92	2.77	3.04	3.04	2.91
E_{T1} , eV		2.89	2.72	3.00	3.0	2.87
PLQY(%)	Toluene ^[b] /плівка	44/76	12/51	8/4	17/27	13/49
$\eta_{\text{PF}}^{\text{[6]}}$	$\eta_{\text{PF}} = \eta_{\text{PLQY}}$ * PF(%) /100(%)	0.24	0.16	0.02	0.13	0.07
$\eta_{\text{DF}}^{\text{[6]}}$	$\eta_{\text{DF}} = \text{PLQY}$ * DF(%) /100(%)	0.52	0.35	0.02	0.14	0.42
τ_{PF} , нс (%) ^[b]	Зі спектру затухання методом підгонки $I=A+B1\exp(-t/\tau_{\text{PR}})+B2\exp(-t/\tau_{\text{DF}})$	9(31)	13(32)	23(57)	23(48)	21(15)
τ_{DF} , мс (%) ^[b]		2.4(69)	1.5(68)	0.8(43)	1.8(52)	2.9(85)

$k_{PF}, c^{-1} [b]$	$k_{PF} = \frac{\eta_{PF}}{\tau_{PF}}$	2.6×10^7	1.2×10^7	9.9×10^5	5.7×10^6	3.4×10^6
$k_{ISC}, c^{-1} [b]$	$k_{ISC} = \frac{\eta_{DF}}{\eta_{PF} + \eta_{DF}} k_{PF}$	1.8×10^7	8×10^5	4.2×10^5	2.9×10^6	2.9×10^6
$k_{DF}, c^{-1} [b]$	$k_{DF} = \frac{\eta_{DF}}{\tau_{DF}}$	2.1×10^5	2×10^5	2.1×10^4	7.6×10^4	1.4×10^5
$k_{RISC}, c^{-1} [b]$	$k_{RISC} = \frac{\eta_{DF}}{\eta_{PF}} \cdot \frac{k_{PF} \cdot k_{DF}}{k_{ISC}}$	7×10^5	8×10^5	3.7×10^4	1.6×10^5	1×10^6
k_{RISC}, c^{-1}	зневоднений toluene	8×10^5	5×10^5	6.7×10^4	9.3×10^4	5.5×10^6

Примітка [а] T_{donset} – температура початку втрати ваги ($20 \text{ }^\circ\text{C/хв}$, атмосфера азоту), [б] плівки.

Значне падіння інтенсивності випромінювання для оксигенованих розчинів толуолу порівняно з тим, яке спостерігається після дезоксигенації аргоном, є характерним для всіх сполук. Чутливість до кисню та підсилення емісії після дезоксигенації зумовлюється участю триплетних станів у процесі випромінювання. Було встановлено, що інтенсивність PL розчину дезоксигенованого толуолу CN1 є приблизно в шість разів вищою, ніж інтенсивність PL розчину кисневого толуолу (рис.4.6а).



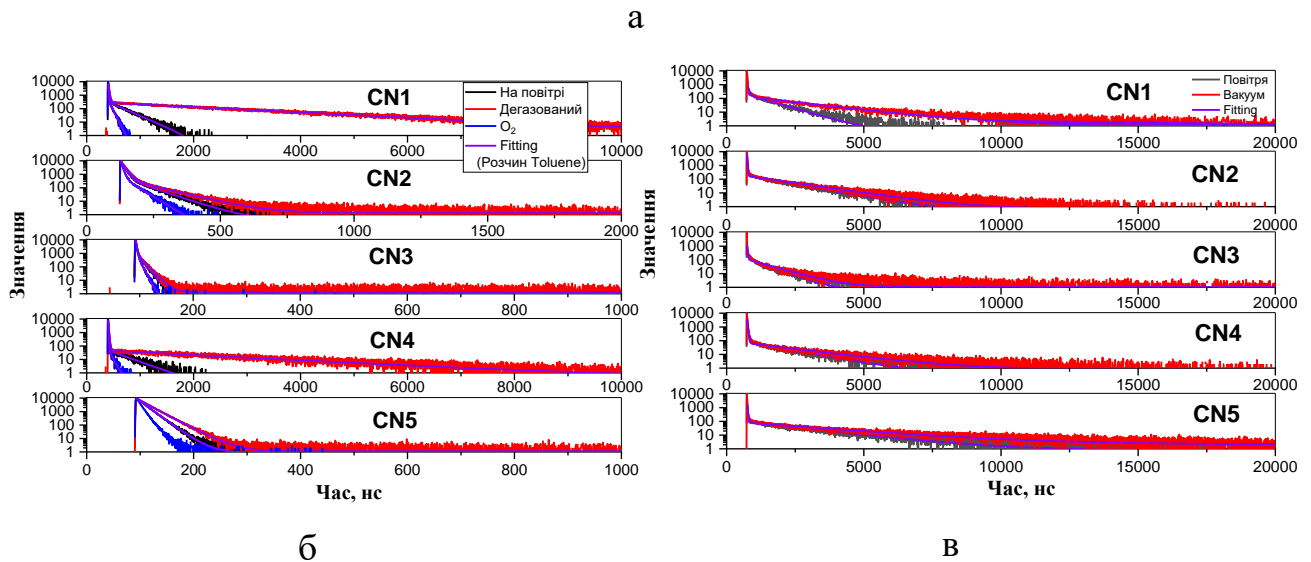


Рис.4.6. Спектри PL (а) і криві загасання PL (б) на повітрі дегазованого та окисненого розчину толуолу і плівок сполук CN1-5 на повітрі та у вакуумі (в). Довжина хвилі збудження $\lambda_{ex}=330\text{nm}$.

Також було проведено вимірювання загасання PL сполук у розчині толуолу при кімнатній температурі. Як показано на рис.4.6 б, довготривала емісія кисневих розчинів толуолу цих сполук ефективно гасилась киснем і більше не була виявлена. На відміну від окиснених зразків, дегазовані розчини усіх випромінювачів демонстрували подвійне експоненційне загасання, яке містить як компоненти швидкої флуоресценції (PF), так і компоненти сповільненої флуоресценції (DF). Тривалість життя DF і PF (τ_{DF} і τ_{PF}), розраховувалася для врівноважених і дегазованих розчинів толуолу та була отримана шляхом встановлення перехідних процесів з подвійними експоненційними профілями загасання (рис.4б, табл. 4.3). Значно довший час життя флуоресценції виявлено для розчину толуолу сполук CN1 і CN4. Вони показали більший час життя уповільнених компонентів порівняно з іншими сполуками. Крива загасання PL дегазованого розчину CN1 показує швидке випромінювання з часом життя (τ_{PF}) 15 нс разом із затримкою випромінювання з часом життя (τ_{DF}) 2,1 мкс. Відсоток PF становить 19,9%, а DF – 80,1%.

Після витримування розчину на повітрі довготривала компонента стала незначною ($\tau_{DF} = 56$ нс), що можна пояснити участю триплетних станів у процесі випромінювання CN1. Визначені часи загасання, а також співвідношення інтенсивності PLQY та DF/PF були додатково використані для розрахунку швидкості RISC (k_{RISC}) у припущенні, що не випромінювальна релаксація відбувається переважно з триплетних станів [143, 144, 145]. Було виявлено, що зареєстровані значення k_{RISC} досліджуваних сполук містяться в діапазоні від $6,7 \times 10^4$ до $5,5 \times 10^6$ с⁻¹. Сполуки CN1 і CN5 демонстрували синій TADF з дуже високими показниками RISC – 8×10^5 . Швидкий процес RISC зумовлює зменшення можливості механізмів деградації, в яких беруть участь триплетні екситони. Криві загасання PL плівок, отриманих на повітрі та у вакуумі, були біекспоненційними, що свідчить про поєднання компонентів PF та DF. Криві загасання PL усіх сполук демонстрували збільшення довготривалої компоненти в умовах вакууму (рис. 4.6 в). Беручи до уваги, що при кімнатній температурі фосфоресценція не спостерігається, довготривалу компоненту в спектрах затухання PL можна віднести до TADF природи. Показово, що час загасання плівки CN3 у вакуумі становить всього 0,77 мкс, а також існує дуже невелика різниця між вкладом DF у криві загасання PL, отримані на повітрі та в умовах вакууму (на повітрі $\tau_{DF} = 0,61$ мкс (42%), у вакуумі $\tau_{DF} = 0,77$ мкс (43%)). Беручи до уваги, що CN3 була єдиною сполукою, яка мала атом бром замість додаткового сполученого акцептора, це спостереження може свідчити про значний вплив додаткових спряжених акцепторних частин на властивості сповільненої емісії. Водночас результати вимірювань загасання PL плівок інших сполук на повітрі та у вакуумі показали збільшення частки довготривалих компонентів після видалення кисню. Наприклад, для плівки CN5 у вакуумі було зафіксовано високу частку довготривалого випромінювання з часом життя $\tau_d = 2,9$ мкс. Внесок DF у криві загасання PL цієї сполуки збільшився від 65,3% до 85,16% після дегазації (рис. 4.6 а).

Табл. 4.3. Константи швидкості дезоксигенованих толуольних розчинів
сполук

Параметри	Зразок / рівняння	CN1	CN2	CN3	CN4	CN5
PLQY(%)	плівка	44	12	8	17	13
η_{PF}	$\eta_{PF} = \eta_{PLQY}$ * PF(%) /100(%)	0.09	0.09	0.08	0.08	0.07
η_{DF}	$\eta_{DF} = PLQY$ * DF(%) /100(%)	0.35	0.03	0.00	0.09	0.06
τ_{PF} , нс (%)	Зі спектру затухання	15(20)	16(72)	2(99)	10(46)	17(54)
τ_{DF} , мс (%)	методом підгонки $I=A+B1\exp(-t/\tau_{PR})+B2\exp(-t/\tau_{DF})$	2.153 (80)	0.09 (28)	0.012 (1)	2.147 (54)	0.024 (46)
k_{PF} , с ⁻¹	$k_{PF} = \frac{\eta_{PF}}{\tau_{PF}}$	5.8×10^6	5.5×10^6	3.9×10^7	7.9×10^6	4.1×10^6
k_{ISC} , с ⁻¹	$k_{ISC} = \frac{\eta_{DF}}{\eta_{PF} + \eta_{DF}} k_{PF}$	4.7×10^6	1.5×10^6	3.9×10^5	4.2×10^6	1.9×10^6
k_{DF} , с ⁻¹	$k_{DF} = \frac{\eta_{DF}}{\tau_{DF}}$	1.6×10^5	3.6×10^5	6.6×10^4	4.3×10^4	3×10^6
k_{RISC} , с ⁻¹	$k_{RISC} = \frac{\eta_{DF}}{\eta_{PF}} \cdot \frac{k_{PF} \cdot k_{DF}}{k_{ISC}}$	8×10^5	5×10^5	6.7×10^4	9.3×10^4	5.5×10^6

Розрахунки також проводилися для визначення констант швидкості та ефективності ключових фотофізичних переходів плівок CN1-5 (табл. 4.2). Швидкість зворотного міжсистемного переходу (k_{RISC}) змінювалася від $3,7 \times 10^4$ до $1 \times 10^6 \text{с}^{-1}$, що є сприятливим для високоефективного процесу TADF. Для подальшого дослідження фотофізичних властивостей сполук CN1-CN5 було записано спектри PL та фосфоресценції їхніх розчинів у THF (10^{-5} М) при 77 К (рис. 4.7 а). Значення ΔE_{ST} для розчинів THF CN1-CN5 у THF були отримані зі спектрів PL та фосфоресценції і відповідно становили 0,03, 0,05, 0,04, 0,04 та

0,04 eВ. Це спостереження підтверджує, що граничні орбіталі цього типу мульти(донорних/акцепторних) молекул можуть бути розділені, що призводить до невеликих значень ΔE_{ST} (табл. 4.2). Для адекватного пояснення DF для плівки CN1 було проведено вимірювання фотоemisії при різних температурах. На рис. 4.7 б наведено спектри PL плівки CN1 при різних температурах. Інтенсивність PL збільшувалася з підвищенням температури від 77 до 300 К. Це спостереження підтверджує термічну активацію сповільненої emisії. Як показано на рис. 4.7 в, криві згасання PL плівки при різних температурах демонструють дві чіткі складові PF у наносекундному масштабі та DF у мікросекундному діапазоні.

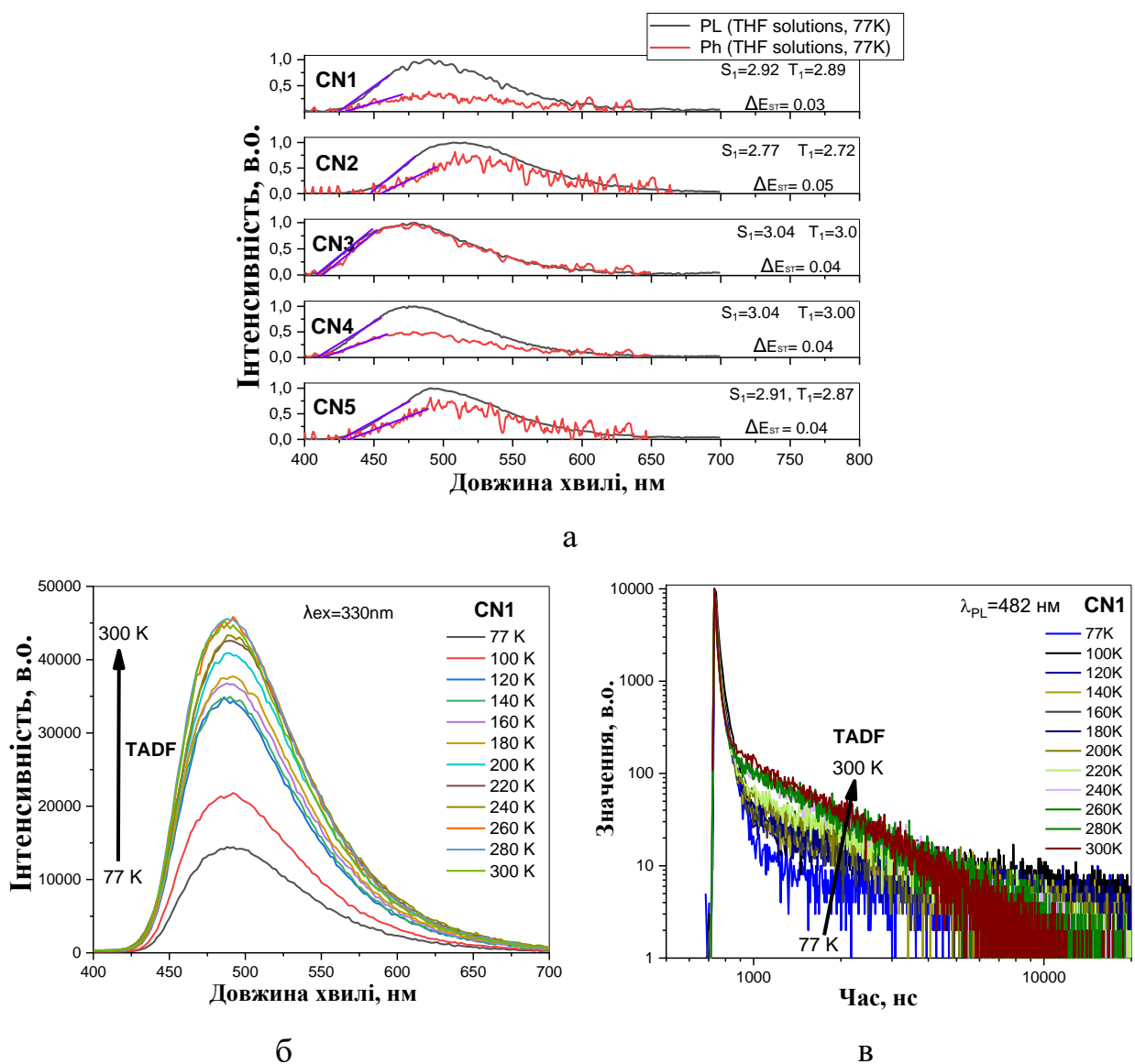


Рис.4.7. Спектри флуоресценції та фосфоресценції розчинів CN1 у ТГФ, зняті при 77 К (а), спектри PL(б), криві загасання PL (в) плівки CN1, при різних температурах.

Частка довгоживучої (DF) компоненти залежала від температури. Співвідношення довготривалих і швидких компонентів повільно збільшувались із підвищенням температури, тобто спостерігався перебіг термоактивованого процесу. Після підвищення температури DF демонструвала значну тенденцію збільшення до 51 % при 300 К, що свідчить про TADF CN1 (рис. 4.7 б). Невелике синглетно-триплетне розщеплення, дуже високий PLQY і висока швидкість RISC (k_{RISC}) CN1 створює хороші передумови для його використання як високоефективного TADF випромінювача для OLED.

4.3. Виготовлення та характеристики OLED на основі амбіполяричних емітерів.

Завдяки високим значенням PLQY плівок (понад 0,75) і високим показникам RISC до $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, досліджувані сполуки можна вважати перспективними синіми TADF випромінювачами для OLED. Електролюмінесцентні властивості сполук досліджували з використанням різних структур пристроїв на основі нелегованих і легованих емітерних матеріалів.

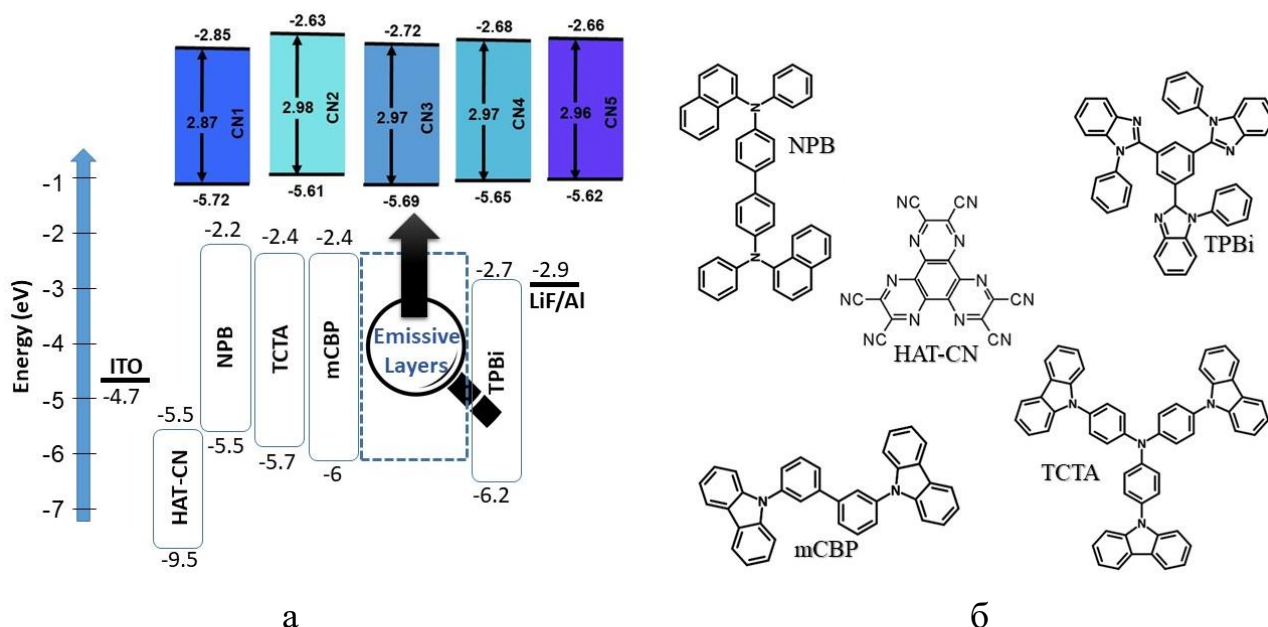


Рис.4.8. Схематична структура пристрою із зазначенням енергетичних рівнів усіх функціональних шарів (а), молекулярні структури сполук, що використовуються в пристроях (б).

Пристрої знеlegованими функціональними шарами:

ITO/HAT-CN/NPB/TCTA/mCBP/CNs /TPBi/LiF:Al

Пристрої з легованими функціональними шарами:

ITO/HAT -CN/NPB/TCTA/mCBP/ mCBP: CNs /TPBi/LiF:Al

Структура пристрою, енергетичні діаграми та хімічні структури органічних матеріалів показано на рис. 4.8.

У запропонованій структурі органічних світлодіодів гексаазатрифенілен гексакарбонітрил (HAT-CN) було використано як функціональний шар для інжекції дірок. Плівка N,N'-ді (1-нафтил)-N,N'-дифеніл-(1,1'-біфеніл)-4,4'-діамін (NPB) слугувала транспортним шаром дірок. Тонка плівка на основі трис(4-карбазол-9-ілфеніл)амін (TCTA) виконувала функцію блокування електронів. У якості матричної (господаря) компоненти та екситон-блокуючого шару використано сполуку 3,3'-ди(9H-карбазол-9-іл)-1, 1'-біфеніл (mCBP). Електрон-транспортна плівка формувалась із матеріалу 2,2',2''-(1,3,5-бензин-триіл)-трис(1-феніл-1-H-бензimidазол) (TPBi). Як інжекційний матеріал електронів використовувалася тонка плівка фториду літію (LiF). Леговані шари (система гість-господар) формувались методом термовакуумного нанесення у співвідношенні 10%, 20%, 30% мас. концентрації легуючої домішки (гостьова компонента) емітерів CN1-CN5 у матриці mCBP. Зауважимо, що mCBP було вибрано в якості матеріалу господаря через його високу синглетну (3,6 eV) і триплетну (2,9 eV) енергії, крім того, mCBP добре узгоджується з широкою забороненою зоною, притаманною випромінювачам синього світла в структурі OLED[146]. Різна концентрація емітерної компоненти в mCBP матриці використовувалась для оцінювання ефективності EL характеристики CN1 та додаткової оптимізації структури пристрою OLED з різною концентрацією випромінювача. Типові характеристики OLED пристрою, такі як характеристики густини струму-напруги-яскравості (J-V-L), криві залежності EQE від густини струму, а також спектри EL і колірні координати CIE наведено на рисунках 4.9, 4.10. Основні параметри зведено в табл. 4. 3.

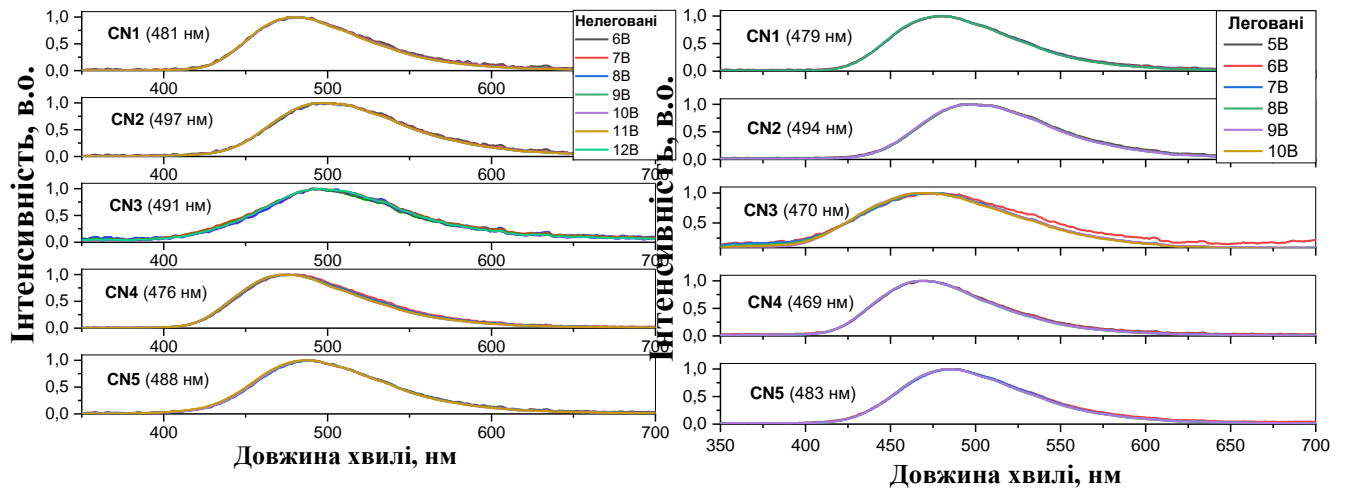


Рис.4.9 Спектри ELпристроїв з нелегованими та легованими функціональними шарами за різних напруг зміщення.

На рис 4.9 показано спектри EL, що містять шари нелегованого та легованого CN1-CN5. Усі виготовлені пристрої демонстрували яскраво-блакитне випромінювання з піками EL (λ_{EL}) з максимумом випромінювання на 473–497 нм. Зауважимо, що спектри EL нагадують спектри PL нелегованих плівок. Через низьку полярність mCBP господаря та чутливість до полярності комплексів СТ-випромінювання синтезованих сполук зафіксовано високоенергетичні зсуви у спектрах EL легованих приладів d₁-d₅ порівняно з відповідними спектрами нелегованих приладів n₁-n₅. Для оцінювання стабільності приладів реєстрували спектри EL для різних напруг. Стабільні спектри EL вказують на відсутність ефектів порушення конформації, які могли б виникати за різних керуючих напруг. Координати CIE виготовлених пристроїв також були доволі стабільними за різних керуючих напруг. Координати колірності CIE_x виготовлених пристроїв визначались у діапазоні від 0,16 до 0,21, а колірні координати CIE_y – в діапазоні від 0,19 до 0,4 (рис.4.10, табл. 4.4).

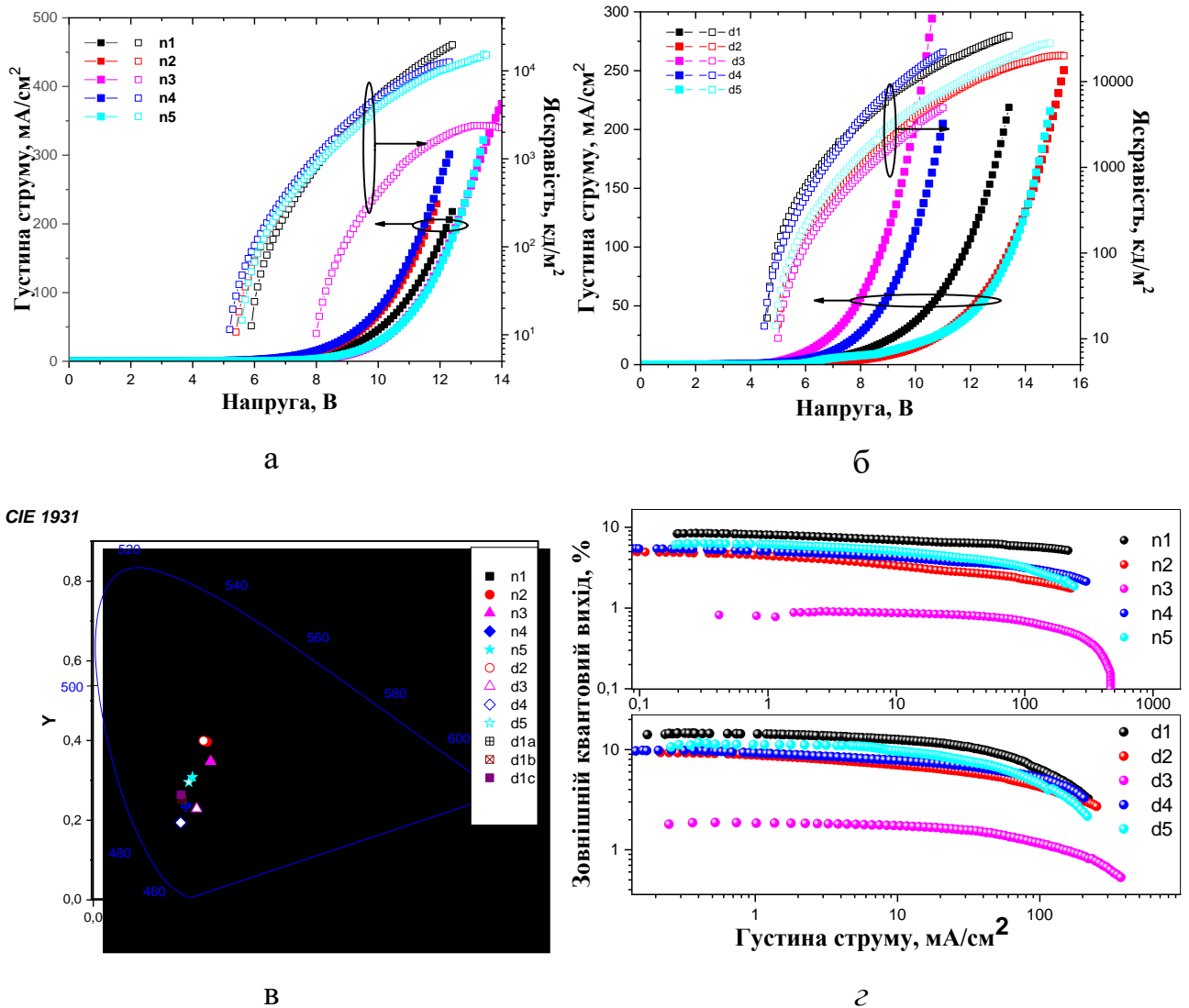


Рис.4.10. Криві залежності густини струму та яскравості від напруги (а, б), координати CIE1931 (в) та залежності зовнішньої квантової ефективності від густини струму (г) виготовлених OLED.

На рис. 4.10 та в табл. 4.3 показано, що порівняно низькі напруги ввімкнення спостерігалися як для виготовлених нелегованих, так і для легованих пристроїв. Таке спостереження вказує на ефективну інжекцію з електродів і транспортування носіїв заряду до емісійних шарів. Пристрої з легованими функціональними шарами d₁-d₅ характеризувались меншою напругою ввімкнення порівняно з нелегованими (n₁-n₅), що, найімовірніше, пов'язане з ефективною передачею енергії від амбіполярного господаря mCBP до світловипромінювального шару. Зазначимо, що напруги ввімкнення V_{on} від 5,2

до 7,9 В спостерігалися для нелегованих пристроїв, тоді як для легованих OLED ці значення були значно нижчими (4,1-5 В).

Табл. 4.4. Параметри OLED структур.

Пристрі́й	Світлови́промінюючий шар	V_{on} , ^a В	Яскравість, ^b кд/м ²	CE_{max} ^c кд/А	EQE_{max} , ^d %	λ , ^e нм	CIE^f
OLEDструктура: ITO/HAT-CN/NPB/TCSTA/mCBP/світлови́промінюючий шар/TPBi/LiF:Al							
n1	CN1	5.8	19735	20.5	8.4	481	(0.16, 0.27)
n2	CN2	5.4	10496	10.8	4.9	497	(0.20, 0.40)
n3	CN3	7.9	2387	2.5	0.9	491	(0.21, 0.35)
n4	CN4	5.2	12634	11.5	5.5	476	(0.17, 0.24)
n5	CN5	5.5	15975	14.6	6.3	488	(0.18, 0.31)
d1a	mCBP: CN1(10%)	4.6	34500	37.7	14.6	473	(0.16, 0.24)
d1b	mCBP: CN1(20%)	4.1	39226	42.6	15.9	477	(0.16, 0.25)
d1c	mCBP: CN1(30%)	4.9	30928	33.9	12.8	479	(0.16, 0.26)
d2	mCBP: CN2(10%)	4.9	20154	24	9.4	494	(0.20, 0.40)
d3	mCBP: CN3(10%)	5	4958	4.3	1.9	470	(0.19, 0.23)
d4	mCBP: CN4(10%)	4.5	21963	26.5	9.8	469	(0.16, 0.19)
d5	mCBP: CN5(10%)	4.8	28129	30	11.7	483	(0.17, 0.30)

Примітка: напруга ввімкнення при яскравості 10 кд/м², Максимальна яскравість, Максимальна струмова ефективність, Максимальна зовнішня

квантова ефективність, Довжина хвилі піку спектра EL при 6 В, Міжнародна комісія I'Eclairage (CIE) 1931 кольорові координати.

Нелегований світловипромінювальний пристрій n_1 на основі сполуки CN1 характеризувався небесно-блакитною електролюмінесценцією із спектральним максимумом на 481 нм та координатами CIE 1931 (0,16, 0,27). Максимальна яскравість OLED структури становила 19735 кд м^{-2} , максимальна струмова ефективність відповідала значенню $20,5 \text{ кд А}^{-1}$, світлова віддача становила $12,4 \text{ лм Вт}^{-1}$ і $\text{EQE}_{\text{max}} = 8,4\%$. Як видно з вихідних характеристик (таб.4.3), оптимальна концентрація легуючої сполуки CN1 в mCBP становить 20% мас. Оптимізований органічний пристрій d1b зі спектральним максимумом EL на 477 нм демонструє доволі високе значення максимальної EQE на рівні 15,9%, при яскравості та струмовій ефективності відповідно 39226 кд/м^2 та $42,6 \text{ кд А}^{-1}$ (рис. 4.11, табл. 4. 3).

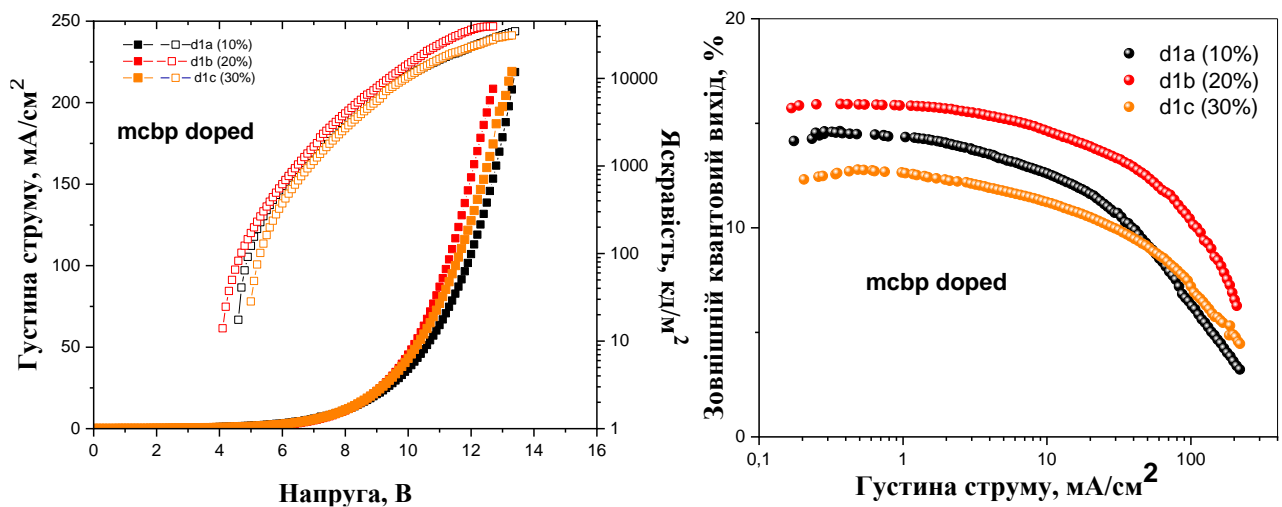


Рис.4.11. Криві залежності густини струму та яскравості від напруги і зовнішньої квантової ефективності від густини струму виготовлених легованих пристроїв за різних концентрацій CN1.

Зі збільшенням концентрації емітера в матричному матеріалі до 30 мас.% прилад d1c показує дещо нижчу ефективність, ніж d1a і d1b. Це зниження ефективності, очевидно, пов'язане з ефектами концентраційного гасіння та

анігіляції екситонів, що регулюються сильними міжмолекулярними взаємодіями [147]. Такий прилад характеризується незначним низькоенергетичним спектральним зміщенням електролюмінесценції (з максимумом на 479 нм) порівняно зі спектрами EL пристроїв з меншою концентрацією випромінювача в матриці господаря (d1a і d1b). Основні характеристики d1c випромінювальної органічної структури наведено в табл.4.3.

Насамкінець зазначимо, що подібність EL характеристик нелегованих і легуваних OLED, особливо на основі емітера CN1, добре підтвердила запропоновану концепцію мінімізації впливу твердотільної сольватації на емісійні властивості TADF випромінювачів.

4.4. Висновки до четвертого розділу

Проведено комплексні дослідження новосинтезованих доноро-акцепторних TADF матеріалів на основі чотирьох 3,6-ді-трет-бутилкарбазольних фрагментів як донорів і двох акцепторів електронів. Матеріали характеризувались порівняно вузькими (0,3-0,05 eV) синглетно-триплетними енергетичними щілинами. Показано, що сильно закручена структура донорно-акцепторних похідних 3,6-ді-трет-бутилкарбазолу та трифлуотолуолу приводить до високих квантових виходів фотолюмінесценції (до 76 % у твердому стані). Майже ідентичні конфігурації першого синглетного та триплетного збудженого стану спостерігали для новосинтезованого матеріалу 3,6-ди-трет-бутилкарбазолу та трифтортолуолу з додатковим піримідиновим акцепторним фрагментом (CN1). Виготовлені нелеговані та легovanі TADF OLED на основі CN1 демонстрували високі максимальні значення зовнішньої квантової ефективності 8,4% і 15,9%, максимальну яскравість 19735 кд м⁻² і 39226 кд м⁻² та максимальну струмову ефективність 42,6 кд А⁻¹ і 20,5 кд А⁻¹ відповідно. Розроблені та досліджені донорно-акцепторні емітерні матеріали синього кольору випромінювання характеризуються відсутністю впливу твердотільної сольватації на емісійні TADF властивості.

ВИСНОВКИ

1. Запропоновано нові структури ефективних гібридних WOLED із використанням молекулярних TADF ексиплексів зеленого кольору випромінювання на основі bFPC:PO-T2T і bTfPC:PO-T2T у поєднанні з синім (TFB) та червоним (Ir (piq)₂ (acac)) емітером. Розроблені WOLED структури демонструють високу зовнішню квантову ефективність 6,3%, високу якість тепло-білої електролюмінесценції з індексом передачі кольору 92, колірною температурою 3655 К і координатами CIE1931 (0,384, 0,399) та порівняну стабільність за різних напруг.

2. Запропоновано новий концептуальний підхід до створення чутливого елемента сенсора кисню на основі ексиплексоутворюючої структури bFPC:PO-T2T:Zeonex (1:1:1). Ключовою особливістю конструкції оптичного сенсора є можливість високоточного вимірювання концентрації кисню – до 4% у діапазоні від 0 до 20 % O₂. Такий сенсор є перспективним для застосування в біомедицині.

3. Розроблено структуру ITO/CuI/TCTA/4-CzPyCl₄/TSP01/TPBI/Ca/Al OLED темно-синього кольору випромінювання, в якій у якості синього емітера використана сполука внутрішньомолекулярної TADF природи 4-CzPyCl₄. Максимальна яскравість OLED відповідає значенню 3000 кд/м². Зовнішня квантова ефективність пристрою становить 2,8%. Характерною особливістю світловипромінювальної структури є стабільність значень зовнішньої квантової ефективності в широкому діапазоні значень густини струму. Координати колірності CIE 1931 (x,y) для розробленої OLED структури становлять (0.15, 0.13).

4. Розроблено OLED структури синього кольору свічення матричного та поширального типу з використанням новосинтезованого матеріалу 3,6-ди-трет-бутилкарбазолу та трифтортолуолу з додатковим піримідиновим акцепторним фрагментом (CN1). Виготовлені нелеговані та леговані TADF OLED на основі CN1 демонстрували високі максимальні значення зовнішньої квантової

ефективності 8,4% і 15,9%, максимальну яскравість 19735 кд/м² і 39226 кд/м² та максимальну струмову ефективність 42,6 кд/А і 20,5 кд/А відповідно.

5. Вперше спостерігалось явище термічної активованої уповільненої флуоресценції в міжмолекулярних ексиплексних утвореннях на основі новосинтезованих матеріалів, що містять карбазол та імідні фрагменти, та комерційно доступного матеріалу 2,4,6-трис[3-(дифенілфосфініл)феніл]-1,3,5-триазин (PO-2T2). Існування цього явища підтверджується високим значенням квантового виходу фотолюмінесценції на рівні 20% та низькими експериментальними значеннями енергетичної щілини ΔE_{S-T} (0.02 -0.04 eV) між першим збудженим синглетним і першим триплетним станом у тонких ексиплексних плівках.

6. Встановлено, що новосинтезовані полуки на основі карбазолу та імідних фрагментів характеризуються п'ятивідсотковими температурними втратами ваги за температури 310 °С. Потенціали іонізації твердих плівок цих матеріалів перебувають у межах 6,03 – 6,09 eV, електронна спорідненість – у межах 2,03–2,44 eV. Дрейфова рухливість дірок та електронів, становила відповідно для карбазол фталімідної похідної $4,9 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ та $6,7 \times 10^4 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ в електричному полі напруженістю $3 \times 10^5 \text{ Всм}^{-1}$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Yanmei Hu, Yuming Zhang, Weiguo Han, Jian Li, Xingwen Pu, Di Wu, Zhengyang Bin, Jingsong You, Orange–red organic light emitting diodes with high efficiency and low efficiency roll-off: boosted by a fused acceptor composed of pyrazine and maleimide, *Chemical Engineering Journal*, 428, (131186), (2022).
2. Shuo Chen, Chunying Zhang, Hui Xu, Achieving host-free near-ultraviolet electroluminescence via electronic state engineering with phosphine oxide, *Chemical Engineering Journal*, 429, (132327), (2022).
3. Zhongyan Huang, Chih-Wei Huang, Yu-Kun Tang, Zhengqi Xiao, Nengquan Li, Tao Hua, Xiaosong Cao, Changjiang Zhou, Chung-Chih Wu, Chuluo Yang, Chiral thermally activated delayed fluorescence emitters for circularly polarized luminescence and efficient deep blue OLEDs, *Dyes and Pigments*, 197, (109860), (2022).
4. Il-Hoo Park, Song Eun Lee, Yunjeong Kim, Seung Yeol You, Young Kwan Kim, Gyu-Tae Kim, Lifetime assessment of organic light emitting diodes by compact model incorporated with deep learning technique, *Organic Electronics*, 101, (106404), (2022).
5. Qingbin Li, Yihan Zhang, Ziyi Xie, Yonggang Zhen, Wenping Hu, Huanli Dong, Polycyclic aromatic hydrocarbon-based organic semiconductors: ring-closing synthesis and optoelectronic properties, *Journal of Materials Chemistry C*, 10, 7, (2411-2430), (2022).
6. Rongrong Xia, Zhen Zhang, Hedan Wang, Ke Wang, Xifeng Li, Zixing Wang, Electroplex hosts for highly efficient phosphorescent organic light-emitting diodes with extremely small efficiency roll-offs, *Chemical Engineering Journal*, 432, (134314), (2022).
7. Meng Zhang, Si-Wei Zhang, Chengcheng Wu, Wansi Li, Yuan Wu, Chen Yang, Zhimin Meng, Wenzhan Xu, Man-Chung Tang, Rongjun Xie, Hong Meng, Guodan Wei, Fine Emission Tuning from Near-Ultraviolet to Saturated Blue with

Rationally Designed Carbene-Based 3 + 2 + 1 Iridium(III) Complexes, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14, 1, (1546-1556), (2022).

8. Husain N. Kagalwala, Jeni Gerberich, Chancellor J. Smith, Ralph P. Mason, Alexander R. Lippert, Chemiluminescent 1,2-Dioxetane Iridium Complexes for Near-Infrared Oxygen Sensing, *Angewandte Chemie*, 134, 12, (2022).

9. Husain N. Kagalwala, Jeni Gerberich, Chancellor J. Smith, Ralph P. Mason, Alexander R. Lippert, Chemiluminescent 1,2-Dioxetane Iridium Complexes for Near-Infrared Oxygen Sensing, *Angewandte Chemie International Edition*, 61, 12, (2022).

10. Lucius Schmid, Felix Glaser, Raoul Schaer, Oliver S. Wenger, High Triplet Energy Iridium(III) Isocyanoborato Complex for Photochemical Upconversion, Photoredox and Energy Transfer Catalysis, *Journal of the American Chemical Society*, 144, 2, (963-976), (2022).

11. Taito Noda, Hisahiro Sasabe, Tsukasa Owada, Ryo Sugiyama, Ayato Arai, Kengo Kumada, Hisaki Tsuneyama, Yu Saito, Junji Kido, Constructing Soluble Anthracene-Based Blue Emitters Free of Electrically Inert Alkyl Chains for Efficient Evaporation- and Solution-Based OLEDs, *ChemPlusChem*, 87, 3, (2022).

12. Xiaoxiao Hu, Naoya Aizawa, Minjun Kim, Miaofei Huang, Zhiyi Li, Guanhao Liu, Honglei Gao, Teng Gao, Xiangyu Dong, Yong Zhang, Jianjun Liu, Pengfei Wang, Yuanping Yi, Yong-Jin Pu, Ying Wang, Dual-acceptor thermally activated delayed fluorescence emitters: Achieving high efficiency and long lifetime in orange-red OLEDs, *Chemical Engineering Journal*, 434, (134728), (2022).

13. Shaivi Kesari, Brijesh Kumar Mishra, Aditya N. Panda, Excited states in RED/near infrared region TADF molecules: TDDFT vs ADC(2), *Chemical Physics Letters*, 139383, 791, (139383), (2022).

14. Si-Chao Ji, Tianxiang Zhao, Zhuangzhuang Wei, Lingyi Meng, Xiao-Dong Tao, Mingxue Yang, Xu-Lin Chen, Can-Zhong Lu, Manipulating excited states via Lock/Unlock strategy for realizing efficient thermally activated delayed fluorescence emitters, *Chemical Engineering Journal*, 435, (134868), (2022).

15. Hideto Matsuoka, Yuki Shibano, Ikuko Akimoto, Yuki Kanzaki, Time-Resolved EPR and Theoretical Investigations of Naphthalene Diimide Spin Dynamics in the Excited State, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 95, 1, (59-63), (2022).

16. Qiang Zhang, Menghan Chang, Zhanhui Fan, Ludi Deng, Yan Lu, Direct (hetero)arylation polymerization, electrochemical and optical properties of regioregular 3-substituted polythiophenes with alkylsulphonyl and alkylsulfonyl groups, *European Polymer Journal*, 166, (111032), (2022).

17. Shuai Luo, Yanmei He, Rongzhen Cui, Caixia Fu, Shi-Jian Su, Liang Zhou, Zhiyun Lu, Yan Huang, Yu Liu, Changwei Hu, Single-component exciplex hosts for OLED application, *Organic Electronics*, 103, (106462), (2022).

18. Aude Bechu, Subhasis Ghoshal, Audrey Moores, Niladri Basu, Are Substitutes to Cd-Based Quantum Dots in Displays More Sustainable, Effective, and Cost Competitive? An Alternatives Assessment Approach, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10, 7, (2294-2307), (2022).

19. Mangey Ram Nagar, Abhijeet Choudhury, Daiva Tavgeniene, Raminta Beresneviciute, Dovydas Blazevicius, Vygintas Jankauskas, Krishan Kumar, Subrata Banik, Subrata Ghosh, Saulius Grigalevicius, Jwo-Huei Jou, Solution-processable phenothiazine and phenoxazine substituted fluorene cored nanotextured hole transporting materials for achieving high-efficiency OLEDs, *Journal of Materials Chemistry C*, 10, 9, (3593-3608), (2022).

20. Tomas Serevičius, Rokas Skaisgiris, Jelena Dodonova, Irina Fiodorova, Kristijonas Genevičius, Sigitas Tumkevičius, Karolis Kazlauskas, Saulius Juršėnas, Temporal Dynamics of Solid-State Thermally Activated Delayed Fluorescence: Disorder or Ultraslow Solvation?, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 13, 7, (1839-1844), (2022).

21. Wenyan Huang, Yeqi Zhu, Lei Zhong, Chao Jin, Yinong Zheng, Yinggan Zhang, Siqi Lan, Shiwen Gong, Jiangnan Zhao, Meng Huang, Rongqian Yao, Realizing highly efficient blue photoluminescence of dimethylsilane-aryl (phenylene, diphenylene, fluorenyl) main-chain polymers with σ - π conjugation, *Journal of Materials Chemistry C*, 10, 13, (5284-5291), (2022).

22. Shuang Liu, Jiayuan Zhang, Chunmei Liu, Guojie Yin, Min Wu, Chenxia Du, Bin Zhang, Three-coordinated mononuclear Cu(I) complexes with crystallization-enhanced thermally activated delayed fluorescence characteristics, *Polyhedron*, 218, (115761), (2022).

23. Hao-Ze Li, Feng-Ming Xie, Kai Zhang, Yang Shen, Wei Zhou, Yan-Qing Li, Wen-Jun Wang, Jian-Xin Tang, Dual-channel charge transfer-based thermally activated delayed fluorescence emitter facilitating efficient and low roll-off non-doped devices, *Chemical Engineering Journal*, 436, (135234), (2022).

24. Kunjun Hu, Yunlong Gao, Jian Jin, Nickel-Catalyzed N -Arylation of Diarylamines for Triarylamine Synthesis , *Organometallics*, 41, 5, (509-513), (2022).

25. Yi Zhang, Chunyang Yu, Tong Shan, Yan Chen, Yan Wang, Mingchen Xie, Tao Li, Zhibin Yang, Hongliang Zhong, Solvent-assisted conformational interconversion of an organic semiconductor with multiple non-covalent interactions, *Cell Reports Physical Science*, 3, 3, (100765), (2022).

26. Sara Ferrara, Sara H. Mejias, Mantas Liutkus, Giacomo Renno, Francesca Stella, Irene Kociolek, Juan Pablo Fuenzalida-Werner, Claudia Barolo, Pedro B. Coto, Aitziber L. Cortajarena, Rubén D. Costa, Designing Artificial Fluorescent Proteins: Squaraine-LmrR Biophosphors for High Performance Deep-Red Biohybrid Light-Emitting Diodes, *Advanced Functional Materials*, 32, 17, (2022).

27. Pin-Rong Wu, Chi-Hsien Wang, Yi-Wen Chen, Yen-Jen Lin, Tomohito Ide, Yoshitaka Tsuchido, Yoshihisa Sei, Masaki Horie, Cyclic and linear dithienyl-anthryl vinylenes: synthesis, X-ray crystallography, spectroscopic properties, and photoinduced mechanical motions, *Journal of Materials Chemistry C*, 10, 11, (4306-4316), (2022).

28. Quanyou Feng, Yue Qian, Hongjian Wang, Wei Hou, Xinzhe Peng, Songlin Xie, Shasha Wang, Linghai Xie, Donor Arylmethylation toward Horizontally Oriented TADF Emitters for Efficient Electroluminescence with 37% External Quantum Efficiency, *Advanced Optical Materials*.

29. Jibiao Jin, Zelin Zhu, Jie Yan, Xiuwen Zhou, Chen Cao, Pi-Tai Chou, Ye-Xin Zhang, Zhong Zheng, Chun-Sing Lee, Yun Chi, Iridium(III) Phosphors-Bearing

Functional 9-Phenyl-7,9-dihydro-8H-purin-8-ylidene Chelates and Blue Hyperphosphorescent OLED Devices, *Advanced Photonics Research*.

30. Nancy C. Forero-Martinez, Kun-Han Lin, Kurt Kremer, Denis Andrienko, Virtual Screening for Organic Solar Cells and Light Emitting Diodes, *Advanced Science*.

31. Fang Fang, Yi Yuan, Yingpeng Wan, Jing Li, Yueyue Song, Wen-Cheng Chen, Dongxu Zhao, Yun Chi, Menglin Li, Chun-Sing Lee, Jinfeng Zhang, Near-Infrared Thermally Activated Delayed Fluorescence Nanoparticle: A Metal-Free Photosensitizer for Two-Photon-Activated Photodynamic Therapy at the Cell and Small Animal Levels, *Small*, 18, 6, (2022).

32. Ya-Fang Xiao, Wen-Cheng Chen, Jia-Xiong Chen, Guihong Lu, Shuang Tian, Xiao Cui, Zhen Zhang, Huan Chen, Yingpeng Wan, Shengliang Li, Chun-Sing Lee, Amplifying Free Radical Generation of AIE Photosensitizer with Small Singlet–Triplet Splitting for Hypoxia-Overcoming Photodynamic Therapy, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14, 4, (5112-5121), (2022).

33. Lu Zhou, Jia-Xiong Chen, Shaomin Ji, Wen-Cheng Chen, Yanping Huo, Research Progress of Red Thermally Activated Delayed Fluorescent Materials Based on Quinoxaline, *Acta Chimica Sinica*, 80, 3, (359), (2022).

34. Zhijun Zhang, Miaomiao Kang, Hui Tan, Nan Song, Meng Li, Peihong Xiao, Dingyuan Yan, Liping Zhang, Dong Wang, Ben Zhong Tang, The fast-growing field of photo-driven theranostics based on aggregation-induced emission, *Chemical Society Reviews*, 51, 6, (1983-2030), (2022).

35. Lin Zhu, Dongxu Zhao, Lixin Xu, Meng Sun, Yueyue Song, Mingrui Liu, Menglin Li, Jinfeng Zhang, A Fluorescent “Turn-On” Clutch Probe for Plasma Cell-Free DNA Identification from Lung Cancer Patients, *Nanomaterials*, 12, 8, (1262), (2022).

36. M. Sarma, K.T. Wong, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 19279–19304.

37. J.H. Lee, C.H. Chen, P.H. Lee, H.Y. Lin, M.K. Leung, T.L. Chiu, C.F. Lin, *J. Mater. Chem. C* 7 (2019) 5874–5888.

38. K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato, C. Adachi, *Nat. Photonics* 6 (2012) 253–258.

39. V. Jankus, P. Data, D. Graves, C. McGuinness, J. Santos, M.R. Bryce, F.B. Dias, A.P. Monkman, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 6178–6186.
40. D. Chen, K. Liu, L. Gan, M. Liu, K. Gao, G. Xie, Y. Ma, Y. Cao, S.J. Su, *Adv. Mater.* 28 (2016) 6758–6765.
41. X. Wei, Y. Liu, T. Hu, Z. Li, J. Liu, R. Wang, H. Gao, X. Hu, G. Liu, P. Wang, C. sing Lee, Y. Wang, *Front. Chem.* 7 (2019).
42. M. Regnat, K.P. Pernstich, K.H. Kim, J.J. Kim, F. Nüesch, B. Ruhstaller, *Adv. Electron. Mater.* 6 (2020) 1–8.
43. H. Nakanotani, T. Furukawa, K. Morimoto, C. Adachi, *Sci. Adv.* 2 (2016) 1–8.
44. Y.J. Pu, Y. Koyama, D. Otsuki, M. Kim, H. Chubachi, Y. Seino, K. Enomoto, N. Aizawa, *Chem. Sci.* 10 (2019) 9203–9208.
45. D. Feng, D. Dong, L. Lian, H. Wang, G. He, *Org. Electron.* 56 (2018) 216–220.
46. C.K. Moon, J.S. Huh, J.M. Kim, J.J. Kim, *Chem. Mater.* 30 (2018) 5648–5654.
47. M. Chapran, P. Pander, M. Vasylieva, G. Wiosna-Salyga, J. Ulanski, F.B. Dias, P. Data, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 13460–13471.
48. M. Zhang, W. Liu, C.J. Zheng, K. Wang, Y.Z. Shi, X. Li, H. Lin, S.L. Tao, X.H. Zhang, *Adv. Sci.* 6 (2019).
49. D. Zhang, X. Song, A.J. Gillett, B.H. Drummond, S.T.E. Jones, G. Li, H. He, M. Cai, D. Credginton, L. Duan, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1–9.
50. G. Kreiza, D. Banevičius, J. Jovaišaitė, K. Maleckaitė, D. Gudeika, D. Volyniuk, J. V. Gražulevičius, S. Jursėnas, K. Kazlauskas, *J. Mater. Chem. C* 7 (2019) 11522–11531.
51. N. Bunzmann, S. Weissenseel, L. Kudriashova, J. Gruene, B. Krugmann, J.V. Gražulevičius, A. Sperlich, V. Dyakonov, *Mater. Horizons* 7 (2020) 1126–1137.
52. K.H. Kim, S.J. Yoo, J.J. Kim, *Chem. Mater.* 28 (2016) 1936–1941.
53. H. Sasabe, N. Toyota, H. Nakanishi, T. Ishizaka, Y.J. Pu, J. Kido, *Adv. Mater.* 24 (2012) 3212–3217.

54. C.-J. Shih, C.-C. Lee, T.-H. Yeh, S. Biring, K.K. Kesavan, N.R. Al Amin, M.-H. Chen, W.-C. Tang, S.-W. Liu, K.-T. Wong, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 24090–24098.
55. N.R. Al Amin, K.K. Kesavan, S. Biring, C.-C. Lee, T.-H. Yeh, T.-Y. Ko, S.-W. Liu, K.-T. Wong, *ACS Appl. Electron. Mater.* 2 (2020) 1011–1019.
56. J. Kalinowski, *Mater. Sci. Pol.* 27 (2009) 735–756.
57. W.Y. Hung, L.C. Chi, W.J. Chen, Y.M. Chen, S.H. Chou, K.T. Wong, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 10113–10119.
58. L. Duan, J. Qiao, Y. Sun, Y. Qiu, *Adv. Mater.* 23 (2011) 1137–1144.
59. S.E. Zieger, A. Steinegger, I. Klimant, S.M. Borisov, *ACS Sensors* 5 (2020) 1020–1027.
60. C.M. Tonge, N.R. Paisley, A.M. Polgar, K. Lix, W.R. Algar, Z.M. Hudson, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 6525–6535.
61. S. Gauthier, J.M.J. Fréchet, *Synth.* 1987 (1987) 383–385.
62. V. Vaitkeviciene, S. Grigalevicius, J. V. Grazulevicius, V. Jankauskas, V.G. Syromyatnikov, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 2254–2260.
63. S. Mallick, S. Maddala, K. Kollimalayan, P. Venkatakrishnan, *J. Org. Chem.* 84 (2019) 73–93.
64. J.L. Bredas, *Mater. Horizons* 1 (2014) 17–19.
65. V.I. Arkhipov, I.I. Fishchuk, A. Kadashchuk, H. Bässler, in: *Photophysics Mol. Mater.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2006, pp. 261–366.
66. V. Mimaite, J.V. Grazulevicius, R. Laurinaviciute, D. Volyniuk, V. Jankauskas, G. Sini, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 11660–11674.
67. K. Ivaniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, Z. Hotra, B. Minaev, G. Baryshnikov, E. Stromylo, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, A. Lazauskas, S. Tamulevicius, B. Witulski, M.E. Light, P. Gawrys, R.J. Whitby, G. Wiosna-Salyga, B. Luszczynska, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 6206–6217.

68. T.C. Lin, M. Sarma, Y.T. Chen, S.H. Liu, K.T. Lin, P.Y. Chiang, W.T. Chuang, Y.C. Liu, H.F. Hsu, W.Y. Hung, W.C. Tang, K.T. Wong, P.T. Chou, *Nat. Commun.* 9 (2018) 1–8.
69. G. Sych, M. Guzauskas, D. Volyniuk, J. Simokaitiene, H. Starykov, J. V. Grazulevicius, *J. Adv. Res.* 24 (2020) 379–389.
70. V.A. Galievsky, S.I. Druzhinin, A. Demeter, P. Mayer, S.A. Kovalenko, T.A. Senyushkina, K.A. Zachariasse, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 12622–12638.
71. W. Rettig, M. Zander, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 229–234.
72. K. Brunner, A. Van Dijken, H. Börner, J.J.A.M. Bastiaansen, N.M.M. Kiggen, B.M.W. Langeveld, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 6035–6042.
73. R.J. Holmes, S.R. Forrest, Y.J. Tung, R.C. Kwong, J.J. Brown, S. Garon, M.E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2422–2424.
74. C. Han, Z. Zhang, D. Ding, H. Xu, *Chem* 4 (2018) 2154–2167.
75. A.E. Nikolaenko, M. Cass, F. Bourcet, D. Mohamad, M. Roberts, *Adv. Mater.* 27 (2015) 7236–7240.
76. M. Yamazaki, *J. Mol. Catal. A Chem.* 213 (2004) 81–87.
77. Y.C. Wu, X.F. Yang, L. Hao, *Sensors Actuators, B Chem.* 244 (2017) 1113–1120.
78. E.R. Carraway, J.N. Demas, B.A. DeGraff, J.R. Bacon, *Anal. Chem.* 63 (1991) 337–342.
79. C. Sekine, Y. Tsubata, T. Yamada, M. Kitano, S. Doi, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 15 (2014).
80. Y.J. Su, H.L. Huang, C. Le Li, C.H. Chien, Y.T. Tao, P.T. Chou, S. Datta, R.S. Liu, *Adv. Mater.* 15 (2003) 884–888.
81. A.C. Arias, J.D. MacKenzie, I. McCulloch, J. Rivnay, A. Salleo, *Chem. Rev.* 110 (2010) 3–24.
82. N.C. Giebink, B.W. D’Andrade, M.S. Weaver, P.B. MacKenzie, J.J. Brown, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *J. Appl. Phys.* 103 (2008).
83. J.H. Jou, Y.C. Chou, S.M. Shen, M.H. Wu, P.S. Wu, C.R. Lin, R.Z. Wu, S.H. Chen, M.K. Wei, C.W. Wang, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 18523–18526.

84. Y. Miao, K. Wang, B. Zhao, L. Gao, P. Tao, X. Liu, Y. Hao, H. Wang, B. Xu, F. Zhu, *Nanophotonics* 7 (2018) 295–304.
85. G. Schwartz, M. Pfeiffer, S. Reineke, K. Walzer and K. Leo. *Adv. Mater.*, (19), 3672–3676, (2007).
86. ENERGY STAR Requirements for SSL Luminaires, Version 1.1, ENERGY STAR requirements for integral LED lamps, U.S. Department of Energy, (2007).
87. C. W. Han, W. Tak and B. C. Ahn *J. Society information display.*(19), 190–195, (2007).
88. H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi. *Nature*, (492), 234238, (2012).
89. G. Schwartz, S. Reineke, K. Walzer and K. Leo. *Appl. Phys. Lett.*, (92), (2008).
90. H. Sasabe, J. Takamatsu, T. Motoyama, S. Watanabe, G. Wagenblast, N. Langer, O. Molt, E. Fuchs, C. Lennartz and J. Kido. *Adv. Mater.*(22), 5003–5007, (2010).
91. Y. Im, M. Kim, Y. J. Cho, J.-A. Seo, K. S. Yook, J. Y. Lee. *Chem. Mater.* (29), 1946–63, (2017).
92. Y. Seino, S. Inomata, H. Sasabe, Y. Pu, Kido J. *Adv. Mater.*(28), 2638–43, (2016).
93. Г.В. Баришніков, Д.Ю. Волинюк, І.І. Гельжинський, П.Й. Стахіра, З.Ю. Готра. *Органічна електроніка* Видавництво Львівської політехніки, Львів, 2019.
94. L.-S. Cui, H. Nomura, Y. Geng, J. U. Kim, H. Nakanotani, and C. Adachi *Appl. Chem.* (56), 1571-1575, (2016).
95. Y. Danyliv, R. Lytvyn, D. Volyniuk, I. Hladka., J. V. Grazulevicius, *Dyes and Pigments*, (149) 588–596 (2018).
96. Г.В. Баришніков, І. І. Гельжинський, З. Ю. Готра, Х. Б. Іванюк, Б. П. Мінаєв, П. Й. Стахіра. *Елементи та пристрої органічної електроніки* Видавництво Простір-М, 2020.
97. Г.В. Баришніков, І. І. Гельжинський, З. Ю. Готра, Х. Б. Іванюк, Б. П. Мінаєв, П. Й. Стахіра. *Органічні світловипромінювальні структури* Видавництво Львівської політехніки, 2020.

98. P.Y. Stakhira, V.V. Cherpak, *Vacuum* 83 (8), 1129-113 (2009).
99. Hladka, R. Lytvyn, D. Volyniuk, D Gudeika, J.V. Grazulevicius . *Dyes and Pigments* (149), 812–21,(2018).
100. X. Tan, D. Volyniuk, T. Matulaitis, J. Keruckas, K .Ivaniuk, I. Helzhynskyy, P.Stakhira, J.V. Grazulevicius, *Dyes and Pigments* (177), 108259 (2020).
101. Y. Danyliv, D.Volyniuk, O. Bezikonnyi, I.Hladka, K. Ivaniuk, I. Helzhynskyy, P.Stakhira, A. Tomkeviciene, L. Skhirtladze, J. V Grazulevicius, *Dyes and Pigments* (172), 107833 (2020).
102. S. H. Eom, Y. Zheng, E. Wrzesniewski, J. Lee , N. Chopra, F. So and J. G. Xue. *Appl. Phys. Lett.*, (94), 3. (2009).
103. N. Aizawa, M. Numata, C. Adachi, T. Yasuda, *Adv. Mater.* (29), 1604856 (2017).
104. Q. Zhang, D. Tsang, H. Kuwabara, Y. Hatae, B. Li, T. Takahashi, S. Y. Lee, T. Yasuda, C. Adachi, *Adv. Mater.*(27), 2096, (2015).
105. Wook Songa, Mei Menga, You Hyun, Kima Chang-Bum, Moona Chul, Gyu Jhuna Sang, Youn Leeb, Richard Wood and Woo-Young Kim, 2012. High efficient and color stable WOLED using double white emissive layer. *J. Lumin.* 132: 2122–2125.
106. Sanghyuk Park, Ji Eon Kwon, Se Hun Kim, Jangwon Seo, Kyeongwoon Chung, Sun-Young Park, Du-Jeon Jang, Begoña Milián Medina, Johannes Gierschner, and Soo Young Park, 2009. A white-light-emitting molecule: frustrated energy transfer between constituent emitting centers. *J. Amer. Chem. Soc.* 131: 14043–14049.
107. Li C, Xu Y, Liu Y, Ren Z, Ma Y and Yan S, 2019. Highly efficient white-emitting thermally activated delayed fluorescence polymers: synthesis, non-doped white OLEDs and electroluminescent mechanism. *Nano Energy.* 65: 104057.
108. Hung W Y, Fang G-C, Lin S-W, Cheng S-H, Wong K-T, Kuo T-Y and Chou P T, 2014. The first tandem, all-exciplex-based WOLED. *Sci. Rep.* 4: 5161.

109. Nakagawa T, Ku S-Y, Wong K-T and Adachi C, 2012. Electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence generated by a spirobifluorene donor–acceptor structure. *Chem. Commun.* 48: 9580–9582.
110. Xie W, Zhao Y, Li C and Liu S, 2005. High-efficiency electrophosphorescent white organic light-emitting devices with a double-doped emissive layer. *Semicond. Sci. Technol.* 20: 1245.
111. Hotra Z, Stakhira P, Cherpak V, Volyniuk D, Voznyak L, Gorbulyk V and Tsizh B, 2012. Effect of thickness of CuI hole injection layer on properties of organic light emitting diodes. *Photon. Lett. Poland.* 4: 35–37.
112. Tan X, Volyniuk D, Matulaitis T, Keruckas J, Ivaniuk Kh, Helzhynskyy I, Stakhira P and Grazulevicius J V, 2020. High triplet energy materials for efficient exciplex-based and fullTADF-based white OLEDs. *Dyes and Pigments.* 177: 108259.
113. Etienne Baranoff and Basile F E Curchod, 2015. Flrpic: archetypal blue phosphorescent emitter for electroluminescence. *Dalton Trans.* 44: 8318–8329.
114. Jong–Kwan, Bin Nam–Sung Cho and Jong–In Hong, 2012. New host material for high–performancblue phosphorescent organic electroluminescent devices. *Adv. Mater.* 24: 2911–2915.
115. Nam Eun Jeong, Kim Jun Ho, Kim Bong-Ok, Kim Sung Min, Park No Gill, Kim Young Sik, Kim Young Kwan and Ha Yunkyong, 2004. A synthesis and luminescence study of Ir(ppz)₃ for organic light-emitting devices. *Bull. Chem. Soc. Jap.* 77: 751–755.
116. Motoyama Takao, Sasabe Hisahiro, Seino Yuki, Takamatsu Jun-ichi and Kido Junji, 2011. An α -carboline-containing host material for high-efficiency blue and green phosphorescent OLEDs. *Chem. Lett.* 40: 306–308.
117. Pfeiffer M, Leo K, Zhou X, Huang J S, Hofmann M, Werner A and Blochwitz-Nimoth J, 2003. Doped organic semiconductors: physics and application in light emitting diodes. *Organ. Electron.* 4: 89–103.
118. Weiying Gao and Antoine Kahn, 2002. Electronic structure and current injection in zinc phthalocyanine doped with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: interface versus bulk effects. *Organ. Electron.* 3: 53–63.

119. Qing Zhang, Bo Wang, Jianghong Tan, Guangyuan Mu, Wei Yi, Xialei Lv, Shaoqing Zhuang, Wei Liu and Lei Wang, 2017. Optimized electron-transport material based on m-terphenyldiphenylphosphine oxide with the harmonious compatibility of high ET and electron mobility for highly efficient OLEDs. *J. Mater. Chem. C*. 5: 8516–8526.
120. Grybauskaite-Kaminskiene G, Ivaniuk Kh, Bagdziunas G, Turyk P, Stakhira P, Baryshnikov G, Volyniuk D, Cherpak V, Minaev B, Hotra Z, Agren H and Grazulevicius J V, 2018. Contribution of TADF and exciplex emission for efficient “warm-white” OLEDs. *J. Mater. Chem. C*. 6: 1543–1550.
121. Lungenschmied C, Dennler G, Neugebauer H, Sariciftci S N, Glatthaar M, Meyer T and Meyer A, 2007. Flexible, long-lived, large-area, organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 91: 379–384.
122. Szmytkowski J, 2007. The photocurrent quantum efficiency dependence on the applied voltage in organic solar cells. *Semicond. Sci. Technol.* 22: 1329–1331.
123. Krebs F C, 2007. Low band gap polymer materials for organic solar cells solar energy. *Mater. Sol. Cells*. 91: 953–961.
124. Niggemann M, Zimmermann B, Haschke J, Glatthaar M and Gombert A, 2008. Organic solar cell modules for specific applications – from energy autonomous systems to large area photovoltaics. *Thin Solid Films*. 516: 7181–7187.
125. Toccoli T, Boschetti A, Corradi C, Guerini L, Mazzola M and Iannotta S, 2003. Codeposition of phthalocyanines and fullerene by SuMBE: characterization and prototype devices. *Synth. Metals*. 138: 3–7.
126. Brousse B, Ratier B and Moliton A, 2004. Vapor deposited solar cells based on heterojunction or interpenetrating networks of zinc phthalocyanine and C60. *Thin Solid Films*. 451–452: 81–85.
127. F.B. Dias, T.J. Penfold, A.P. Monkman, Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules, *Methods Appl. Fluoresc.* 5 (2017).
128. Y. Wada, H. Nakagawa, S. Matsumoto, Y. Wakisaka, H. Kaji, Organic light emitters exhibiting very fast reverse intersystem crossing, *Nat. Photonics* 2020 1410. 14 (2020) 643–649.

129. M.K. Etherington, J. Gibson, H.F. Higginbotham, T.J. Penfold, A.P. Monkman, Revealing the spin–vibronic coupling mechanism of thermally activated delayed fluorescence, *Nat. Commun.* 2016 71. 7 (2016) 1–7.
130. C. Han, J. Zhang, P. Ma, W. Yang, H. Xu, Host engineering based on multiple phosphorylation for efficient blue and white TADF organic light-emitting diodes, *Chem. Eng. J.* 405 (2021) 126986.
131. T. Serevičius, R. Skaisgiris, I. Fiodorova, G. Kreiza, D. Banevičius, K. Kazlauskas, S. Tumkevičius, S. Juršėnas, Single-exponential solid-state delayed fluorescence decay in TADF compounds with minimized conformational disorder, *J. Mater. Chem. C.* 9 (2021) 836–841.
132. T. Serevičius, R. Skaisgiris, J. Dodonova, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, S. Tumkevičius, Minimization of solid-state conformational disorder in donor–acceptor TADF compounds, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2019) 265–272.
133. P. Data, M. Okazaki, S. Minakata, Y. Takeda, Thermally activated delayed fluorescence vs. room temperature phosphorescence by conformation control of organic single molecules, *J. Mater. Chem. C.* 7 (2019) 6616–6621.
134. Y. Liu, M. Nishiura, Y. Wang, Z. Hou, π -conjugated aromatic enynes as a single-emitting component for white electroluminescence, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 5592–5593.
135. F. Physik, M. Schober, Charge Transport in Organic Light-Emitting Diodes Experiments & Simulations, (n.d.).
136. B.W. D’Andrade, S. Datta, S.R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov, M.E. Thompson, Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors, *Org. Electron.* 6 (2005) 11–20.
137. J. Jayakumar, T.L. Wu, M.J. Huang, P.Y. Huang, T.Y. Chou, H.W. Lin, C.H. Cheng, Pyridine-Carbonitrile-Carbazole-Based Delayed Fluorescence Materials with Highly Congested Structures and Excellent OLED Performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 21042–21048.
138. D. Gudeika, O. Bezikonnyi, D. Volyniuk, E. Skuodis, P.H. Lee, C.H. Chen, W.C. Ding, J.H. Lee, T.L. Chiu, J. V. Grazulevicius, Oxygen sensing and OLED

applications of di-: tert -butyl-dimethylacridinyl disubstituted oxygafluorene exhibiting long-lived deep-blue delayed fluorescence, *J. Mater. Chem. C.* 8 (2020) 9632–9638.

139. V.M. Divac, D. Šakić, T. Weitner, M. Gabričević, Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of Zaleplon: Determination of ground and excited state dipole moments, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 212 (2019) 356–362.

140. N.M. Ataga, Y. Kaifu, M. Kolzumi,] Solvent Effects upon Fluorescence Spectra 465 Solvent Effects upon Fluorescence Spectra and the Dipolemoments of Excited Molecules*, 1956.

141. D.G. Chen, T.C. Lin, C.L. Chen, Y.T. Chen, Y.A. Chen, G.H. Lee, P.T. Chou, C.W. Liao, P.C. Chiu, C.H. Chang, Y.J. Lien, Y. Chi, Optically Triggered Planarization of Boryl-Substituted Phenoxazine: Another Horizon of TADF Molecules and High-Performance OLEDs, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 12886–12896.

142. G. Grybauskaite-Kaminskiene, D. Volyniuk, V. Mimaite, O. Bezikonnyi, A. Bucinskas, G. Bagdziunas, J. V. Gražulevičius, Aggregation-Enhanced Emission and Thermally Activated Delayed Fluorescence of Derivatives of 9-Phenyl-9H-Carbazole: Effects of Methoxy and tert-Butyl Substituents, *Chem. – A Eur. J.* 24 (2018) 9581–9591.

143. G. Kreiza, D. Banevičius, J. Jovaišaitė, K. Maleckaitė, D. Gudeika, D. Volyniuk, J. V. Gražulevičius, S. Juršėnas, K. Kazlauskas, Suppression of benzophenone-induced triplet quenching for enhanced TADF performance, *J. Mater. Chem. C.* 7 (2019) 11522–11531.

144. M. Mahmoudi, J. Keruckas, K. Leitonas, S. Kutsiy, D. Volyniuk, J. V. Gražulevičius, Exciplex-forming systems with extremely high RISC rates exceeding 10^7 s⁻¹ for oxygen probing and white hybrid OLEDs, *J. Mater. Res. Technol.* 10 (2021) 711–721.

145. K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato, C. Adachi, Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion, *Nat. Photonics.* 6 (2012) 253–258.

146. S.-G. Ihn, N. Lee, S.O. Jeon, M. Sim, H. Kang, Y. Jung, D.H. Huh, Y.M. Son, S.Y. Lee, M. Numata, H. Miyazaki, R. Gómez-Bombarelli, J. Aguilera-Iparraguirre, T. Hirzel, A. Aspuru-Guzik, S. Kim, S. Lee, An Alternative Host Material for Long-Lifespan Blue Organic Light-Emitting Diodes Using Thermally Activated Delayed Fluorescence, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1600502.
147. M. Godumala, S. Choi, M.J. Cho, D.H. Choi, Recent breakthroughs in thermally activated delayed fluorescence organic light emitting diodes containing non-doped emitting layers, *J. Mater. Chem. C.* 7 (2019) 2172–2198.

**Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про
апробацію результатів дисертації**

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Гельжинський І.І., Верига А.Д., **Куцій С.А.** (2020) Схема тестування OLED-матриці білого кольору випромінювання. *Вісник вінницького політехнічного інституту*, 6, 115-120. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2020-153-6-115-120>.
2. І Helzhynsky, **SA Kutsiy**, AD Veryha, NV Lukova-Chuyko (2021) The scheme of OLED control device for room lighting. *Telecommunication and Informative Technologies*, 1 (70), 16-26. <http://tit.dut.edu.ua/index.php/telecommunication/article/view/2367>.
3. I. Helzhynsky, **S. Kutsiy**, A. Veryha, K. Ivaniuk, T. Dudok (2021) Development of portable device for measurement of dynamic and static light-emission wOLED characteristics. *Technology audit and production reserves*, 1 (57), 30–33. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2021.225239>.
4. **S. Kutsiy**, Y. Danyliv, I. Danyliv, M. Hladun, N. Barylo, P. Stakhira, A. Fechan, V. Gorbulik (2021) The development of non-doped OLED based on donor-acceptor tetrachloropyridine-carbazole material with the emission in "deep-blue" region. *Infocommunication technologies and electronic engineering*, 2(2). <https://doi.org/10.23939/ictee2021.02.123>.
5. I Helzhynsky, **S Kutsiy**, S Albota (2021) Electro-optic properties of double-type emission of organic electroluminescence device. *Ukrainian Journal of Physical Optics*, 22(1), 53-60. http://ifo.lviv.ua/journal/UJPO_PDF/2021_1/0601_2021.pdf.
6. Malek Mahmoudi, Jonas Keruckas, Karolis Leitonas, **Stepan Kutsiy**, Dmytro Volyniuk, Juozas V Gražulevičius (2021) Exciplex-forming systems with extremely high RISC rates exceeding 10^7 s^{-1} for oxygen probing and white hybrid OLEDs. *Journal of Materials Research and Technology*, 10, 711-721. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.12.058>.

Публікації у матеріалах наукових конференцій:

1. Dmytro Volyniuk, Malek Mahmoudi, Galyna Sych, Matas Guzauskas, Xiaofeng Tan, **Stepan Kutsiy**, Khrystyna Ivaniuk, Igor Helzhynskyy, Pavlo Stakhira, Juozas V. Grazulevicius (2020) Exploiting Exciplex-Based Emitters in Structure of White Light Emitting Diodes. *Baltic polymer symposium*. Теза конференції (zoom). Palanga, Lithuania.
2. Ivaniuk Kh., **Kutsiy S.**, Helzhynskyy I., Kuchniy G., Stakhira P., HotraZ. (2019) A New Interface Engineering Method is Demonstrated for the Preparation of An Efficient White Organic light-emitting Diode (Woled). *Physical And Technological Problems Of Transmission, Processing and Storage of Information in Infocommunication Systems 8th International Scientific Practical Conference*. Теза конференції. Chernivtsi, Ukraine.
3. Ivaniuk Kh., **Kutsiy S.**, Helzhynskyy I., Fechan A., Stakhira P., Hotra Z. (2019) Deep Blue Fluorescence Organic Light-emitting Diode/*Physical and Technological Problems of Transmission, Processing and Storage of Information in Infocommunication Systems 8th International Scientific Practical Conference*. Теза конференції. Chernivtsi, Ukraine.
4. H.Ivaniuk, P.Stakhira, I.Helzhynskyy, **S.Kutsiy**, Z.Hotra, T.Deksnys, D.Volyniyk, J.Grazulevicius, V.Gorbulic (February 25–29, 2020) Contribution of fluorescence and exciplex emission into efficient white OLED. *Advanced trends in radioelectronics, telecommunications and computer engineering : proceedings of 15th International conference TCSET-2020*(pp.821–824).Lviv, Slavske, Ukraine.
5. Іванюк Х. Б., **Куцїй С.А.**, Вірт В. В., Гельжинський І. І., Стахіра П. Й., Готра З. Ю. (8–10 листопада 2018) Високоєфективний червоний OLED для дисплейних технологій нового покоління. *Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах : матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції* (с. 22).Чернівці, Україна.
6. Malek Mahmoudi, Dalius Gudeika, Dmytro Volyniuk, **Stepan Kutsiy**, Jurate Simokaitiene, Juozas V. Grazulevicius (2021) Effect of Different Additional

Electron Accepting Moieties on Electroluminescent Properties of Trifluoromethyl-containing Multicarbazoles. *Advanced materials and technologies: book of abstracts of the 23rd international conference-school*. ISSN 1822-7759.(p. 100).Palanga, Lithuania.

7. Malek Mahmoudi, Dalius Gudeika Dmytro Volyniuk, **Stepan Kutsiy**, Jurate Simofaitaene, Juozas V. Grazulevicius (2021) Effect of different additional electron accepting moieties on electroluminescent properties of trifluoromethyl-contraini. *Advanced materials and technologies: book of abstracts of the 23rd international conference-school*. ISSN 1822-7759. (p. 140).Palanga, Lithuania.

8. Taras Dyhdalovych, Andriy Fechan, **Stepan Kutsiy**, Serhii Melnykov (February 2022) Development of the automated system of analysis and quality assessment of visible light sources. *Proceedings - 16th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering*.(TCSET). (p. 694).

«ЗАТВЕРДЖУЮ»



АКТ

про використання результатів дисертації аспіранта
Куція Степана Андрійовича «Розроблення білих світловипромінюючих структур
на основі синіх флуоресцентних та експлексоутворюючих органічних емітерів»
представленої на здобуття наукового ступеня доктора філософії
у навчальному процесі кафедри електронної інженерії

Комісія у складі зав.кафедри електронної інженерії д.т.н., проф. Яремчук І.Я., д.ф.-м.н., проф. Микитюк З.М., д.т.н., проф. Стахіра П.Й. та д.філ. Булавінець Т. О. склала даний акт про те, що результати дисертації аспіранта Куція С.А. «Розроблення білих світловипромінюючих структур на основі синіх флуоресцентних та експлексоутворюючих органічних емітерів» використано у навчальному процесі кафедри електронної інженерії.

Зокрема, модернізовано лабораторний практикум для студентів спеціальності 171 «Електроніка» з дисципліни «Органічна електроніка», в якому використано результати розроблення оптичних сенсорів кисню та архітектури і технології білих високоефективних органічних світлодіодів для систем освітлення.

Голова комісії
завідувач кафедри фотоніки
д.т.н., проф.

Яремчук І.Я.

Члени комісії:
д.ф.-м.н., проф.

Микитюк З.М.

д.т.н., проф.

Стахіра П.Й.

д.філ.

Булавінець Т. О.