

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МЕЛЬНИКОВ СЕРГІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 621.382.592

ДИСЕРТАЦІЯ

**ВИКОРИСТАННЯ ЕФЕКТУ СПОВІЛЬНЕНОЇ ФЛУОРЕСЦЕНЦІЇ ДЛЯ
ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ОРГАНІЧНИХ СВІТЛОДІОДІВ**

171 «Електроніка»
(шифр і назва спеціальності)

17 «Електроніка та телекомунікації»
(галузь знань)

Подается на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

_____/С.О.Мельников/

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

Львів – 2024

АНОТАЦІЯ

Мельников С.О. «Використання ефекту сповільненої флуоресценції для підвищення ефективності органічних світлодіодів» – 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, 2024.

Дисертаційна робота присвячена підвищенню ефективності OLED-структур на основі термічно-активованої сповільненої флуоресценції, пошуку нових та перспективних органічних напівпровідникових матеріалів для формування ексиплексоутворювальних TADF-структур в OLED та органічних лазерах.

У першому розділі проведено аналіз механізму утворення термічно-активованої сповільненої флуоресценції (TADF) в ексиплексоутворюючих системах. Підтверджено актуальність та практичну цінність органічних TADF-матеріалів з точки зору застосування їх в OLED-структурах. Розглянуто нові підходи у використанні органічних напівпровідникових матеріалів в якості активного середовища підсилення лазерів із розподіленим зворотнім зв'язком (P33).

У другому розділі досліджено новосинтезований органічний напівпровідник 4-етил-3,5-біс[40-(N,N-дифеніламін)біфеніл-4-іл]-4H-1,2,4-тріазол (TPA-TZ). За допомогою термогравіметричного аналізу TPA-TZ встановлено температуру плавлення та температуру склування, що становили 173 °C та 68 °C відповідно. Значення температури кристалізації не було зафіксовано, що свідчить про перехід матеріалу з фази розплаву до твердого стану. Значення потенціалу іонізації (IP) та спорідненості до електрона (EA) були оцінені за початком перших потенціалів окиснення та відновлення після та становили 5,49 та 3,14 eV відповідно. За спектрами фотолюмінесценції та фосфоресценції оцінено енергії першого синглетного $S_1 = 3,12$ eV і триплетного

$T_1 = 2,63$ eВ збуджених станів, що добре узгоджуються з результатами теоретичних розрахунків TD DFT. Встановлено, що міжмолекулярний ексиплекс на основі донорної новосинтезованої сполуки TPA-TZ з акцепторною складовою на основі PO-T2T характеризуються часами затухання фотолюмінесценції довготривалою ($\tau_{DF}=5,2$ мкс) складовою, що підтверджує наявність TADF-ефекту. На основі органічного напівпровідника TPA –TZ сформовано OLED-структуру з електролюмінесценцією блакитного кольору із залежними від прикладеної напруги кольірними координатами CIE1931: (0.20, 0.17) при 8 В і (0.20, 0.23) при 14 В. Максимальна зовнішня квантова ефективність пристрою становила 3.5 %, а максимальну яскравість - 8400 кд/м² при 13 В. Також на основі міжмолекулярної ексиплексоутворювальної системи TPA-TZ:PO-T2T сформовано багат шарову світловипромінювальну гетероструктуру із кольірними координатами (0.31, 0.48). OLED-пристрій продемонстрував яскравість 3995 кд/м² і зовнішню квантову ефективність 7% при 10 В.

У третьому розділі наведено результати дослідження трьох новосинтезованих органічних карбазоловмісних напівпровідників 2tCzPy. У даних сполуках енергетичне положення першого триплетного (T_1) рівня енергії є близьким до значення 3 eВ, тоді як положення синглетних рівнів енергії S_1 змінюються від 3,3 до 3,17 eВ. У результаті синглет-триплетне розщеплення (ΔE_{ST}) сполук зменшилися з 0,25 eВ для 2tCzPy до 0,14 eВ для 4tCzPy. На основі даних матеріалів шляхом поєднання електролюмінесценції екситонного, ексиплексного та ексимерного типу створено повноколірні OLED-структури з близькими до природнього білого світла координатами (0.31, 0.35), (0.32, 0.34) та (0.38, 0.34), максимальною яскравістю 10000 кд/м² та зовнішньою квантовою ефективністю від 5% до 7%.

У четвертому розділі досліджено та запропоновано нові активні середовища підсилення для лазерів із розподіленим зворотнім зв'язком на основі новосинтезованих органічних напівпровідників. Досліджено вплив концентраційної флуоресцентної домішки на параметри генерації. Отримано генерацію лазерного випромінювання з використанням новосинтезованого

матеріалу DG-21 на довжині хвилі 545 нм при енергії накачки 686 нДж імпульсним лазером із довжиною хвилі випромінювання 447 нм та тривалістю імпульсів від 40 до 90 нс.

Ключові слова: спектрофотометрія, термогравіметрія, оптичні матеріали, TADF, наночастинки, ексиплекс, білий OLED, електронний транспорт, оптичне поглинання, інтерфейс, рідкий кристал, E7, холестерико-нематична суміш, оптична заборонена зона.

Список публікацій здобувача:

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. P. Stakhira H. Petrovska, I. Yaremchuk, **S. Melnykov**, D. Volyniuk.(2022) Study of liquid crystal cell doped with BODIPY for lasing application. *Information and communication technologies, electronic engineering*, 2 (1), 102–109. <https://doi.org/10.23939/ictee2022.01.102>.

2. **С. Мельников**, Т. Булавінець, П. Стахіра, І. Яремчук. (2023) Моделювання плазмонних властивостей частинок моносольфіду міді в ближньому іч діапазоні. *Infocommunication Technologies and Electronic Engineering*, 3(2), 187–193. <https://doi.org/10.23939/ictee2023.02.187>.

3. Minaev B., Stakhira P., Panchenko O., Minaeva V., Kutsiy S., **Melnykov S.**, ... & Ågren H. (2024). Theoretical and experimental investigation of exciplex-forming and electroluminescent properties of 4-ethyl-3, 5-bis [40-(N, N-diphenylamine) biphenyl-4-yl]-4H-1, 2, 4-triazole. *Optical Materials*, 147, 114606. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114606>.

4. **Melnykov, S.**, Helzhynskyy, I., Bulavinets, T., & Stakhira, P. (2024). Thermally Activated Delayed Fluorescence in Organic Semiconductors and Its Application in Light-Emitting Diodes. *East European Journal of Physics*, (1), 31-42. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2024-1-02>.

5. **Melnykov, S.**, Bilas, O. (2024). Development of white organic light emitting diodes based on carbazole-derived compounds. *Technology Audit and Production Reserves*, 2 (3 (76)). <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2024.301770>

Публікації у матеріалах наукових конференцій:

1. P. Stakhira, K. Ivaniuk, I. Danyliv, **S. Melnykov**, Y. Danyliv, M. Pittelkow. (2021) Application of Dianthracenylazatrioxa[8]circulene in OLEDs and QLEDs. *23rd International Conference-School “Advanced Materials and Technologies”*. Palanga, Lithuania.

2. T. Dyhdalovych, A. Fechan, S. Kutsiy, **S. Melnykov**. (2022) Development of the automated system of analysis and quality assessment of visible light sources. *IEEE 16th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (TCSET)*, 694-697.

3. Булавінець Т., Яремчук І., **Мельников С.**, Стахіра П. (2023) Плазмонні властивості несферичних наночастинок моно сульфїду міді. *Актуальні проблеми фундаментальних наук : матеріали V міжнародної наукової конференції* (Луцьк, Світязь, 01–05 червня 2023 року). С. 44.

4. Ivaniuk K., Stakhira P., Yaremchuk I.; Kutsiy S., **Melnykov S.**, Bulavinets T., Volyniuk D.; Klymenko I., Sych G., Karaush-Karmazin N.; Ali A. (2023) (Tetrafluorovinylphenyl) carbazole as a multifunctional Material for OLED applications. *The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2023)*.

ABSTRACT

Melnykov S.O. "Using the effect of delayed fluorescence to increase the efficiency of organic light-emitting diodes" - 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, 2024.

The thesis is devoted to increasing the efficiency of the OLED structure based on thermally activated delayed fluorescence, the search for new and promising organic semiconductors for the exciplex-forming TADF structures in OLEDs and organic lasers.

In the first chapter, the mechanism of formation of thermally activated delayed fluorescence (TADF) in exciplex-forming systems is analyzed. The relevance and practical value of organic TADF materials from the point of view of their application in OLED structures have been confirmed. New approaches to the use of organic semiconductors as an active amplification element in distributed-feedback lasers are considered.

In the second chapter, the newly synthesized organic semiconductor 4-ethyl-3,5-bis[40-(N,N-diphenylamine)biphenyl-4-yl]-4H-1,2,4-triazole (TPA-TZ) is investigated. By means of thermogravimetric analysis of TPA-TZ, the melting point and glass formation temperature were determined to be 173 °C and 68 °C, respectively. The value of the crystallization temperature was not recorded, which negatively affects the transition of the material from the melt phase to the solid state. The values of ionization potential (IP) and electron affinity (EA) were estimated from the onset of the first oxidation and reduction potentials after formation of 5.49 and 3.14 eV, respectively. The photoluminescence and phosphorescence spectra estimated the energy of the first singlet $S_1 = 3.12$ eV and triplet $T_1 = 2.63$ eV excited states, which are in good agreement with the results of theoretical TD DFT calculations. It was established that the intermolecular exciplex based on the newly synthesized donor

compound TPA-TZ with the acceptor component based on PO-T2T is characterized by photoluminescence decay times with a long-term ($\tau_{DF}=5.2 \mu s$) component, which confirms the presence of the TADF effect. Based on the organic semiconductor TPA-TZ, an OLED structure with blue electroluminescence was formed with CIE1931 color coordinates dependent on the applied voltage: (0.20, 0.17) at 8 V and (0.20, 0.23) at 14 V. The maximum external quantum efficiency of the device was 3, 5%, and the maximum brightness is 8400 cd/m² at 13 V. A multilayer light-emitting heterostructure with color coordinates (0.31, 0.48) was also formed on the basis of the TPA-TZ:PO-T2T intermolecular exciplex-forming system. The OLED device demonstrated a brightness of 3995 cd/m² and an external quantum efficiency of 7% at 10 V.

The third chapter presents the results of the research of three newly synthesized organic carbazole-containing semiconductors 2*t*CzPy, 3*t*CzPy and 4*t*CzPy. In these compounds, the energy position of the first triplet (T_1) energy level is close to 3 eV, while the position of the singlet energy level S_1 varies from 3.3 to 3.17 eV. As a result of singlet-triplet splitting (ΔE_{ST}) of the compounds decreased from 0.25 eV for 2*t*CzPy to 0.14 eV for 4*t*CzPy. On the basis of these materials formed full-color OLED structures with coordinates (0.31, 0.35), (0.32, 0.34) and (0.38, 0.34) close to natural white light with a maximum brightness of 10,000 cd/m² and external quantum efficiency from 5% to 7%.

In the fourth chapter, new active amplification element in distributed-feedback lasers based on newly synthesized organic semiconductors are investigated and proposed. The influence of the fluorescent impurity concentration on the generation parameters was investigated. The generation of laser emission was obtained using the newly synthesized material DG-21 at a wavelength of 545 nm at a pump energy of 686 nJ by a pulsed laser with an emission wavelength of 447 nm and pulse duration from 40 to 90 ns.

Key words: spectrophotometry, termogravimetry, optical materials, TADF, nanoparticles, exciplex, WOLED, electron transport, optical absorption, interface, liquid crystal, E7, cholesterol-nematic mixture, optical bandgap.

The list of author's publication:

Papers where basic scientific results of thesis were published:

1. P. Stakhira H. Petrovska, I. Yaremchuk, **S. Melnykov**, D. Volyniuk. (2022) Study of liquid crystal cell doped with BODIPY for lasing application. *Information and communication technologies, electronic engineering*, 2 (1), 102–109. <https://doi.org/10.23939/ictee2022.01.102>.

2. **S. Melnykov**, T. Bulavinets, P. Stakhira, I. Yaremchuk. (2023) Modeling the plasmonic properties of copper monosulfide particles in the near IR range. *Infocommunication Technologies and Electronic Engineering*, 3(2), 187–193. <https://doi.org/10.23939/ictee2023.02.187>.

3. Minaev, B., Stakhira, P., Panchenko, O., Minaeva, V., Kutsiy, **S., Melnykov**, S., ... & Ågren, H. (2024). Theoretical and experimental investigation of exciplex-forming and electroluminescent properties of 4-ethyl-3, 5-bis [40-(N, N-diphenylamine) biphenyl-4-yl]-4H-1, 2, 4-triazole. *Optical Materials*, 147, 114606. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114606>.

4. **Melnykov, S.**, Helzhynskyy, I., Bulavinets, T., & Stakhira, P. (2024). Thermally Activated Delayed Fluorescence in Organic Semiconductors and Its Application in Light-Emitting Diodes. *East European Journal of Physics*, (1), 31-42. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2024-1-02>.

5. **Melnykov, S.**, Bilas, O. (2024). Development of white organic light emitting diodes based on carbazole-derived compounds. *Technology Audit and Production Reserves*, 2 (3 (76)). <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2024.301770>

Proceedings that certify an approvement of thesis materials:

1. P. Stakhira, K. Ivaniuk, I. Danyliv, **S. Melnykov**, Y. Danyliv, M. Pittelkow. (2021) Application of Dianthracenylazatrioxa[8]circulene in OLEDs and QLEDs. *23rd International Conference-School "Advanced Materials and Technologies"*. Palanga, Lithuania.

2. T. Dyhdalovych, A. Fechan, S. Kutsiy, **S. Melnykov**. (2022) Development of the automated system of analysis and quality assessment of visible light sources. *IEEE*

16th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (TCSET), 694-697.

3. Bulavinets T., Yaremchuk I., **Melnykov S.**, Stakhira P. (2023) Plasmonic properties of non-spherical copper monosulfide nanoparticles. Actual problems of fundamental sciences: materials of the 5th international scientific conference (Lutsk, Svityaz, June 01–05, 2023).C. 44.

4. Ivaniuk K., Stakhira P., Yaremchuk I.; Kutsiy S., **Melnykov S.**, Bulavinets T., Volyniuk D.; Klymenko I., Sych G., Karaush-Karmazin N.; Ali A. (2023) (Tetrafluorovinylphenyl) carbazole as a multifunctional Material for OLED applications. *The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2023).*

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	12
ВСТУП	13
РОЗДІЛ I. Застосування TADF-матеріалів в OLED-структурах та органічних напівпровідників в активних елементах PЗЗ-лазерів	20
1.1. Синглет-триплетне енергетичне розщеплення (ΔE_{ST}) та TADF механізм	23
1.2. TADF-випромінювачі на основі донорно-акцепторної пари.....	27
1.3. Органічні світлодіоди на основі нелегованих TADF емітерів.	31
1.4. OLED на основі легованого TADF емітера	35
1.5. TADF OLED на основі агрегаційно – індукованої емісії.....	40
1.6. Імплементация наночастинок як метод підвищення ефективності OLED-структури	43
1.7. Лазери із розподіленим зворотним зв'язком на основі органічного напівпровідника та рідкого кристала.	44
1.8. Висновки до 1 розділу	52
РОЗДІЛ II. Дослідження новосинтезованої сполуки TPA-TZ та розроблення OLED-структур на її основі	54
2.1. Вибір та обґрунтування матеріалів для органічних світловипромінювальних структур	55
2.2. Дослідження органічних напівпровідників фізичними та фізико-хімічними методами.....	57
2.3. Розроблення OLED-структур на основі органічного напівпровідника TPA-TZ та їх виготовлення методом термовакуумного осадження.....	67
2.4. Дослідження електролюмінесцентних властивостей виготовлених OLED	72

2.5. Висновки до другого розділу	76
РОЗДІЛ III. Розроблення повноколірних OLED-структур на основі новосинтезованих органічних напівпровідників 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCzPy.....	78
3.1. Дослідження термічних та електро-хімічних властивостей.....	78
3.2. Дослідження фото-фізичних характеристик новосинтезованих сполук.....	81
3.3. Властивості інжекції та транспортування заряду	89
3.4. Характеристика та аналіз OLED-пристроїв на основі органічних напівпровідників 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCz2Py	91
3.5. Висновки до третього розділу	95
РОЗДІЛ IV. Розроблення лазерів із розподіленим зворотнім зв'язком на основі органічних напівпровідників у рідкокристалічному середовищі ..	96
4.1. РЗЗ-лазер на основі органічного напівпровідника bThBODIPY	96
4.2. Структура лазера з розподіленим зворотним зв'язком на основі рідкого кристала та органічного люмінесцентного матеріалу DG-21.....	103
4.3. Висновки до четвертого розділу.....	107
ВИСНОВКИ	109
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	111
ДОДАТОК А.....	133
ДОДАТОК Б	135

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- OLED – органічний світловипромінювальний діод
- IC – внутрішня конверсія
- ISC – інтеркомбінаційна конверсія
- TADF – термінчно-активована сповільнена флуоресценція
- IQE – внутрішня квантова ефективність
- RISC – інтеркомбінаційна конверсія
- HOMO – найвища зайнята молекулярна орбіталь
- LUMO – найнижча вакантна молекулярна орбіталь
- CT – перенесення заряду
- ACQ – загасання зумовлене агрегацією
- AIE – агрегаційно-індукована емісія
- TICT – гвинтове внутрішньомолекулярне перенесення заряду
- RTP – фосфоресценція при кімнатній температурі
- TG – триболомінесценція
- EML – емісійний шар
- EQE – зовнішня квантова ефективність
- CV – циклічна вольтамперометрія
- DSC – диференціальна скануюча калориметрія
- PLQY – квантовий вихід фотолюмінесценції
- ITO – оксид індію-олова
- TGA – термогравіметричний аналіз
- IP – потенціал іонізації
- EA – спорідненість до електрона
- HLCT – гібридизований локальний збуджений стан і стан перенесення заряду
- HEL – дірково-інжекційний шар
- HTL – дірково-транспортний шар
- ETL – електрон-транспортний шар
- TOF - часопролітний метод

ВСТУП

Актуальність теми. Сучасний стан розвитку OLED-технологій в значній мірі обумовлює комерційну привабливість систем освітлення на основі органічних світлодіодів та OLED-дисплеїв, що володіють низкою переваг над рідкокристалічними дисплеями. Зокрема OLED-дисплеї є тоншими, мають меншу вагу. Крім того, вони характеризуються широким кутом огляду (до 180°) та вищою контрастністю кольорів. Значущим аргументом, що відкриває нові дизайнерські можливості виробництва OLED-дисплеїв та їхньої реалізації на ринку електронної техніки є технологічна спроможність формування OLED - дисплеїв на гнучких підкладках із функціональною можливістю до згину та розгортання екрану. Щодо доцільності використання органічних світлодіодів у світловипромінювальних приладах, слід відзначити низьке значення енергоспоживання OLED та відсутність токсичних речовин в їх конструкції, що створює передумови як до глобальної економії енергоресурсів, так і до зменшення промислового навантаження на стан довкілля.

Наявність ефекту термічно активованої уповільненої флуоресценції (TADF) в органічних світловипромінювальних матеріалах (емітерах), що проявляється в «збиранні» триплетних екситонів в органічних напівпровідникових комплексах, які не містять благородних металів, створює чудові передумови до застосування TADF матеріалів у технології виготовлення органічних світловипромінювальних діодів (OLED). Значущий прогрес у вирішенні теоретичних та технічних завдань, що досягається в процесі розроблення високоефективних TADF матеріалів, прокладає шлях до формування майбутнього органічної електроніки.

Додатковим прикладним значенням напівпровідникових матеріалів є їхнє застосування у виробництві органічних лазерів із розподіленим зворотнім зв'язком (РЗЗ). Перспектива такого напрямку полягає у використанні ефекту короткотривалої випромінювальної люмінесценції, що притаманна флуоресцентним матеріалам у якості активного середовища у лазерах із РЗЗ.

Суттєвою проблемою при розробленні РЗЗ-лазерів на основі органічних матеріалів є мінімізація енергії накачки, необхідної для досягнення генерації. Це, у свою чергу, вимагає оптимізації як структури оптичного зворотного зв'язку, так і оптичного поглинання органічного матеріалу на довжині хвилі генерації.

Існує низка технологічних та конструктивних факторів, притаманних OLED, що потребують покращення. До них слід віднести: високі енергетичні бар'єри для інжекції електронів і дірок на межі електрод/органіка та транспортоспроможність носіїв через гетероструктуру та доволі суттєвий відсоток невивипромінювальної рекомбінації.

Шляхом до покращення ефективності OLED-структур та органічних лазерів на основі TADF є пошук нових та перспективних матеріалів для формування ексиплексоутворюючих TADF-структур. Отже, напрямок дисертаційного дослідження на використання ефекту сповільненої флуоресценції для підвищення ефективності органічних світлодіодів 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» «Розроблення OLED-структур для дисплейних технологій та новітніх систем освітлення, а також пристроїв електроніки на основі органічних та композитних матеріалів, із залученням різних технологічних методів формування та комплексного дослідження їх параметрів». Робота поетапно виконана за такими темами:

- Органічний пристрій з внутрішнім підсиленням фотоструму для реєстрації сигналів низької інтенсивності в ближній інфрачервоній області спектра, 2023-2025рр., МОН України, № 0123U101690.
- Розроблення плазмонних наноструктурованих підкладок для підсилення SERS сигналу при детектуванні вибухових речовин, 2024-2026рр., МОН України, № 0124U000823.

- Розроблення гнучких механолюмінісцентних органічних гетероструктур з агрегаційно-індукованим підсиленням електролюмінісценції для систем освітлення, 2021-2022рр., МОН України, №0121U109506.
- Проект міжнародного обміну дослідницькими співробітниками MEGA Marie Curie «Випромінювачі без важких металів для джерел світла нового покоління», 2019-2022рр., ID:823720.

Мета та завдання досліджень полягає у розробленні високоефективних повноколірних OLED-структур на основі ексиплексоутворювальних карбазоло-модифікованих TADF-матеріалів, а також флуоресцентних матеріалів для пристроїв відображення інформації та органічних лазерів із розподіленим зворотнім зв'язком.

Об'єктом дослідження є комплексні властивості новосинтезованих органічних напівпровідників із міжмолекулярним ексиплексоутворенням і OLED-структур на їх основі та процеси лазерної генерації органічного напівпровідника у середовищі холестерико-нематичної суміші рідкого кристала.

Предметом дослідження є сформовані послідовним вакуумним нанесенням органічні світловипромінювальні гетероструктури, яким притаманний міжмолекулярний TADF-ефект та безрезонаторний лазер з оптичною накачкою на основі холестерико-нематичного рідкого кристалу з флуоресцентною органічною домішкою.

Методи досліджень:

Для вирішення завдань, поставлених у роботі, використано:

- науково-технічну літературу за тематикою дисертаційної роботи з інформаційних баз та мереж Інтернет;
- сучасні методи дослідження фізичних властивостей новосинтезованих функціональних плівок та гетероструктур на їх основі (метод циклічної вольтамперометрії, диференціальної скануючої калориметрії, термогравіметричний аналіз, оптична та ультрафіолетова спектроскопія, фото-іонізаційна спектроскопія, вольт-амперна характеристика);

- технологічне обладнання для формування органічних гетероструктур методом термо-вакуумного напилення та методом центрифугування;

Наукова новизна одержаних результатів полягає у комплексному вирішенні науково-технічних задач із дослідження новосинтезованих TADF-емітерних карбазоловмісних матеріалів та високоефективних багат шарових світловипромінювальних структур широкого спектру видимого випромінювання на їх основі. Досліджено можливість використання органічних новосинтезованих матеріалів для генерації лазерного випромінювання.

Зокрема:

1. Встановлено, що в OLED-структурах CuI/TAPC/DPEPO:2tCzPy/TPbI/Ca:Al, CuI/TAPC/DPEPO:3tCzPy/TPbI/CaAl та CuI/TAPC/DPEPO:4tCz2Py/TPbI/Ca:Al спектри випромінювання характеризуються трьома інтенсивними смугами, що зумовлені високоенергетичною областю оптичного випромінювання флуоресцентного типу новосинтезованих органічних напівпровідників 2tCzPy, 3tCzPy, 4tCz2Py, широкими інтенсивними смугами у діапазоні 460-550 нм ексиплексного типу та довгохвильового ексимерного випромінювання TAPC.
2. Встановлено, що міжмолекулярний ексиплекс на основі донорної новосинтезованої сполуки TPA-TZ з акцепторною складовою на основі PO-T2T характеризуються часами затухання фотолюмінесценції довготривалою ($\tau_{DF}=5,2$ мкс) складовою. Ефект TADF у сформованій ексиплексній системі був підтверджений незначним синглет-триплетним розщепленням енергії (ΔE_{ST} , $T_1 = 0,1$ еВ), що уможливило TADF-процес.
3. В сполуках 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCzPy енергетичне положення першого триплетного (T_1) рівня енергії є близьким до значення 3 еВ, тоді як положення синглетних рівнів енергії S_1 змінюються від 3,3 до 3,17 еВ. У результаті синглет-триплетне розщеплення (ΔE_{ST}) сполуки зменшилися з 0,25 еВ для 2tCzPy до 0,14 еВ для 4tCzPy.

4. Сполуки 3tCzPy і 4tCzPy показали відмінну термічну стабільність. Температура втрати маси 5% була зареєстрована при 362, 411 і 409 °C відповідно та температура плавлення 432 і 386°C. Жодна з синтезованих сполук не була охарактеризована температурами склування (T_g), що робить такі сполуки хорошими кандидатами для використання їх у технології термо-вакуумного нанесення.
5. Встановлено, що інтенсивність генерації лазерного випромінювання з використанням новосинтезованого матеріалу DG-21 отримується при енергії накачки 686 нДж імпульсним лазером із довжиною хвилі випромінювання 447 нм та тривалістю імпульсів від 40 до 90 нс. Довжина хвилі генерації становила 545 нм.

Практичне значення отриманих результатів полягає у розробленні повноколірних OLED-структур та органічних РЗЗ-лазерів, які можуть бути перспективними для промислового використання у дисплейних технологіях та лазерній техніці.

Зокрема:

1. Створено OLED білого кольору випромінювання з кольірними координатами (0.31, 0.35), (0.32, 0.34) та (0.38, 0.34), близькими до природнього білого світла (0.33, 0.33), отриманих змішуванням електролюмінесценції екситонного, ексиплексного та ексимерного типу. В OLED-структурах на основі ексиплексів DPEPO:2tCzPy, DPEPO:3tCzPy та DPEPO:4tCz2Py спостерігається залежність кольорової гами випромінювання від прикладеної напруги. Напруга включення білого OLED становить 6 В, максимальна яскравість світловипромінювальних структур становила 10000 кд/м². Пристрої демонстрували достатньо-високу зовнішню квантову ефективність від 5% до 7%.
2. Розроблена вискоелективна багат шарова нанорозмірна світловипромінювальна гетероструктура на основі новосинтезованого ексиплексоутворюючого донорного матеріалу TPA-TZ та комерційно-доступного ексиплексоутворюючого акценторного матеріалу PO-T2T

широкого спектру випромінювання, колірні координати якого становлять (0.31, 0.48). OLED-пристрій продемонстрував яскравість 3995 кд/м² і зовнішню квантову ефективність 7% при 10 В.

3. На основі новосинтезованого флуоресцентного емітера ТРА-TZ сформовано гетероструктуру ІТО/CuI/ТСТА/ТРА-TZ/BCP/Ca:Al з колірними координатами (0.20, 0.17) при 8 В і (0.20, 0.23) при 14 В. Пристрій демонструє максимальну зовнішню квантову ефективність 3.5 % та максимальну яскравість 8400 кд/м² при 13 В.
4. Запропоновано простий метод дослідження нових активних лазерних середовищ і оптимізації концентраційної флуоресцентної домішки на параметри генерації.

Особистий внесок здобувача. У дисертаційній роботі узагальнено результати теоретичних та експериментальних досліджень, виконаних автором самостійно та в співавторстві, де йому належить розробка методів, вибір і обґрунтування напрямків досліджень, постановка задач, розробка методів побудови OLED - структур. За участі автора проведено експериментальні електро-хімічні, термічні та фото-фізичні дослідження новосинтезованих органічних напівпровідників. Також за участі автора розроблено активне підсилювальне середовище для лазерів із розподіленим зворотнім зв'язком на основі новосинтезованого органічного напівпровідника.

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: 23rd International Conference-School "Advanced Materials and Technologies" (2021, Palanga, Lithuania), IEEE 16th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering TCSET (2022, Zoom), Актуальні проблеми фундаментальних наук: V міжнародна наукова конференція (2023, Луцьк, Україна) The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" NANO-2023 (Bukovel, Ukraine, 2023).

Публікації. Основні результати досліджень опубліковано у 9 наукових працях, зокрема у 5 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 науковому періодичному виданні іншої держави, яке включене до наукометричної бази Scopus та Web of Science; 4 матеріалах та тезах доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (155 найменувань) та 2 додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 135 сторінок, з яких 98 сторінок основного тексту, та містить 62 рисунка і 10 таблиць. Анотація, зміст, перелік умовних позначень, список використаних джерел та додатки викладено в роботі на 37 сторінках.

РОЗДІЛ I

ЗАСТОСУВАННЯ TADF-МАТЕРІАЛІВ В OLED-СТРУКТУРАХ ТА ОРГАНІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ В АКТИВНИХ ЕЛЕМЕНТАХ РЗЗ-ЛАЗЕРІВ

Органічні світловипромінювальні діоди (OLED) - це електролюмінісцентні прилади з багатошаровою структурою органічних напівпровідникових матеріалів, що затиснуті між прозорим анодом і металевим катодом (рис.1.1). При прикладенні до електродів OLED (катода та анода) зовнішньої напруги носії заряду (електрони та дірки) потрапляють відповідно в електронні та діркові інжекційні шари з подальшою інжекцією в електронно- та дірково-транспортні плівки, звідки дрейфують в емісійний (світловипромінювальний) шар в якому під впливом кулонівської взаємодії формують екситони [1-4].

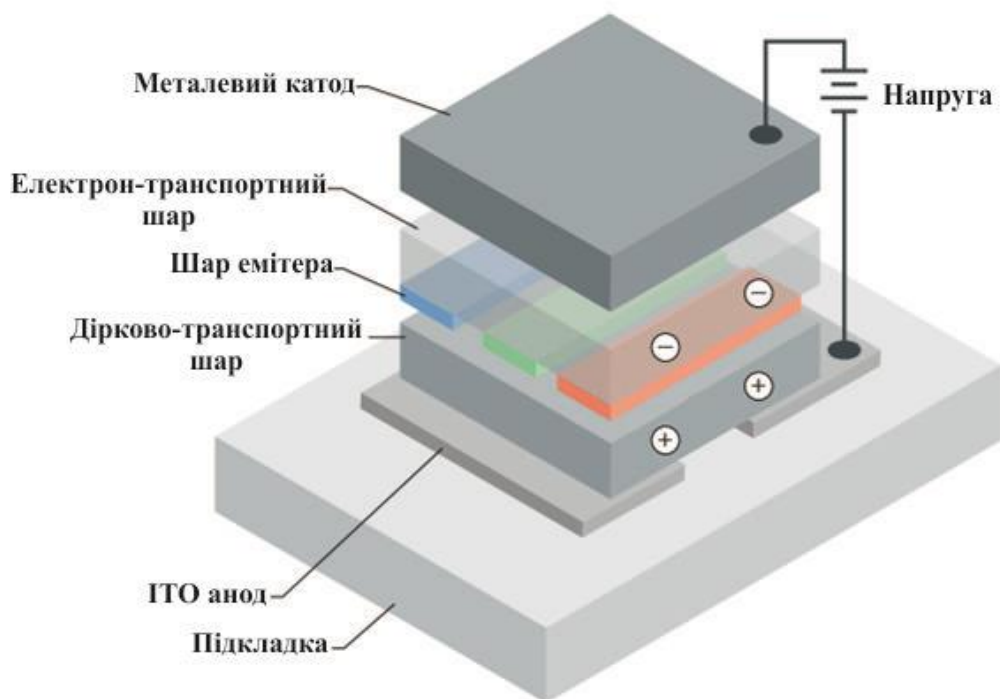


Рис. 1.1. Схематичне зображення багатошарової структури приладу на основі органічного світлодіода (OLED)

По суті, екситони являють собою емітерну молекулу в збудженому стані (рис. 1.2). Молекулярні збуджені стани можна класифікувати як електрично рівноважні стани, утворені за умови обміну енергією та зарядом між сусідніми молекулами, що мають синглетний або триплетний характер. У емітерній молекулі одночасно існують дві системи електронних рівнів: синглетні S_n і триплетні T_n .

Триплетні екситони мають доволі великий час життя, оскільки випромінювальний перехід в основний стан заборонений. Це еквівалентно непрямим переходам у кристалах. Триплетні екситони можуть поширюватись на великі відстані (до 100 нм), тоді як синглетні не можуть дифундувати більше ніж на 10 нм.

Кожному енергетичному рівню відповідає набір коливальних станів. Під час переходу збудженої молекули у рівноважний стан можуть відбуватися як випромінювальні, так і невипромінювальні переходи. В цьому контексті розрізняють внутрішню (IC) та інтеркомбінаційну конверсію (ISC). Внутрішня конверсія характеризується внутрішньо молекулярними переходами між різними електронними станами однакової мультиплетності наприклад, $S_2 \rightarrow S_1$ (синглет-синглетний) та $T_2 \rightarrow T_1$ (триплет-триплетний). Слід зауважити, що ймовірність таких переходів тим більша, чим менша різниця між енергетичними рівнями вихідного і кінцевого стану.



Рис. 1.2. Енергетична діаграма рівня, що демонструє основні процеси люмінесценції в емітерній молекулі (ліворуч: флуоресцентна молекула; в центрі: фосфоресцентна молекула; праворуч: молекула TADF). Неперервні стрілки вказують на випромінювальні процеси. Пунктирні стрілки представляють безвипромінювальну релаксацію.

Сумарний спін електронів для синглетного стану рівний нулю оскільки електрони спарені. Для триплетного стану сумарний спін рівний двом, а мультиплетність на відміну від одиниці для синглетного відповідно відповідає трьом. Зазвичай основний незбуджений стан (стан S_0) органічних молекул є синглетним, а отже теоретично дозволеним є випромінювальний перехід з нижнього синглетного збудженого стану - S_1 в основний S_0 стан. Такий випромінювальний перехід з коротким часами релаксації, в наносекундному діапазоні називають флуоресценцією.

На відміну від фосфоресценції, що є теоретично забороненим випромінюючим переходом триплетних екситонів з нижчого триплетного збудженого стану T_1 в основний S_0 часи рекомбінації перебувають в мікросекундному або мілісекундному діапазонах. Зауважимо, що часи релаксації для триплетних переходів суттєво скорочуються під впливом на емітерну молекулу зовнішніх чинників, таких як тепловий вплив або кисень [5,6]. Інтеркомбінаційна конверсія, тобто переходи між двома ізоенергетичними коливальними рівнями належать до станів різної мультиплетності. Наприклад,

молекула з нульового коливального рівня стану S_1 може перейти на ізоенергетичний коливальний рівень триплетного стану T_2 , а згодом, в результаті коливальної релаксації, на рівень T_1 . Переходи між станами різної мультиплетності, в принципі, заборонені, однак спін-орбітальне перекривання може бути достатнім, щоб частково зняти заборону [7-9].

Слід зазначити, що наявність рідкоземельних металів (наприклад, Ir і Pt) збільшує ймовірність спін-орбітального перекривання і, таким чином, зростає ймовірність інтеркомбінаційної конверсії, що приводить до фосфоресцентного випромінювання при кімнатній температурі. Таким чином, такий підхід уможливорює залучення як триплетних, так і синглетних екситонів в процес світлової рекомбінації, що теоретично дозволяє отримувати значення внутрішньої квантової ефективності (EQE) пристрою наближеною до 100%. Так на сьогодні максимальне значення EQE органічних фосфоресцентних OLED на основі новітніх фосфоресцентних металевих комплексів демонструє дуже високе значення, понад 50% [10-13].

1.1. Синглет-триплетне енергетичне розщеплення (ΔE_{ST}) та TADF механізм

Органічні світлодіоди на основі TADF використовують молекулярні системи з невеликим розподілом енергії між синглетним і триплетним станами. Це може бути реалізовано або в станах внутрішньомолекулярного переносу заряду молекул з майже ортогональними донорними та акцепторними частинами, або в міжмолекулярних ексиплексних станах, утворених між відповідною комбінацією окремих донорних і акцепторних матеріалів [14-15,16,17]. Інший спосіб задіяння триплетних екситонів в OLED є використання емітерів, яким притаманна термічно активована уповільнена флуоресценція. Фактично, цей тип молекул має вузький енергетичний проміжок між триплетним і синглетним збудженими станами, так що теплової енергії, наявної за кімнатної температури, достатньо, щоб активувати зворотний міжкомбінаційний перехід (зворотний ISC), сприяючи повному перетворенню триплет в синглетний стан,

запускаючи збір синглетів. Коли щільна близька до нуля, можливий зворотний міжсистемний перехід (RISC) [17-19]. Найбільш перспективним і ефективним підходом до збирання триплетних екситонів із залученням процесу RISC є використання TADF випромінювачів. У TADF емітері RISC конверсія може бути легко активована тепловим рухом молекули за достатньо високих температур (більше 300 K). Ефективність TADF в основному визначається чутливим до температури RISC процесом. Функціональна залежність константи швидкості RISC (k_{RISC}) від температури можна виразити рівнянням Больцмана:

$$k_{RISC} \propto \exp(\Delta E_{ST}/k_B T), \quad (1.1)$$

де T – температура, а k_B – стала Больцмана.

Загальновідомо, що наявність в емітерних молекул вузької енергетичної щільності ΔE_{ST} меншої ніж 0,2 eV уможливорює ефективний процес RISC [20].

ΔE_{ST} можна визначити як різницю енергії нижнього синглету (E_S) і триплетного (E_T) збудженого стану:

$$E_S = E + K + J \quad (1.2)$$

$$E_T = E + K - J \quad (1.3)$$

$$\Delta E_{ST} = E_S - E_T = 2J \quad (1.4)$$

де E – орбітальна енергія, K – енергія відштовхування електрона, J – енергія обміну або обмінний інтеграл [21].

$$J = \int_{-\infty}^{\infty} F_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda, \quad (1.5)$$

де $F_D(\lambda)$ – нормалізований спектр випромінювання донора, ϵ_A – стандарт молярного коефіцієнта поглинання акцептора, λ – довжина хвилі.

Відомо, що у результаті утворення спряженого зв'язку в органічних напівпровідниках формуються зв'язувальні π - та розпушувальні π^* - молекулярні орбіталі. Ці орбіталі формують вузькі енергетичні рівні, які розчіплюються на зони. Заповнену π - орбіталь називають вищою занятою молекулярною орбіталю HOMO (highest occupied molecular orbital), а розпушувальну π^* - орбіталь – нижньою вакантною молекулярною орбіталю LUMO (lowest unoccupied molecular orbital).

Таким чином, значення енергетичної щільності ΔE_{ST} в два рази перевищує значення J . З рівняння (1.4) зрозуміло, що невелике значення ΔE_{ST} може бути отримано за допомогою невеликого інтеграла перекриття (5) тобто розділенням просторових хвильових функцій НОМО і LUMO. Зауважимо, що молекулярні TADF випромінювачі є структурами, які складається з донорно - акцепторних (D-A) або з донор-акцептор-донорних (D-A-D) складових, що характеризуються внутрішньо-молекулярними станами перенесення заряду між акцепторними і донорними компонентами. Ці компоненти TADF емітера перебувають так далеко один від одного на ортогональних орбіталах, що спін-орбітальна взаємодія між ними є дуже незначною, що робить RISC сценарій мало ймовірним. З молекулярної точки забезпечити мале значення ΔE_{ST} може просторово скручена структура, оскільки під час ефективного розподілу НОМО та LUMO значення обмінного інтеграла може становити малу величину. Близьке до нуля значення ΔE_{ST} можна отримати просторовим розділенням електронних густин граничних орбіталей, як це показано на рис. 1.3а. Просторове розділення електронних густин НОМО та LUMO рівнів в молекулі із закрученою D-A-структурою зображено на рис. 1.3б. Поворот під прямим кутом між складовими D і A є важливим для формування TADF молекули. Ці два ключові фактори між синглетним станом 1ST і триплетним станом 3ST з незначною енергетичною щільністю забезпечують емісію TADF.

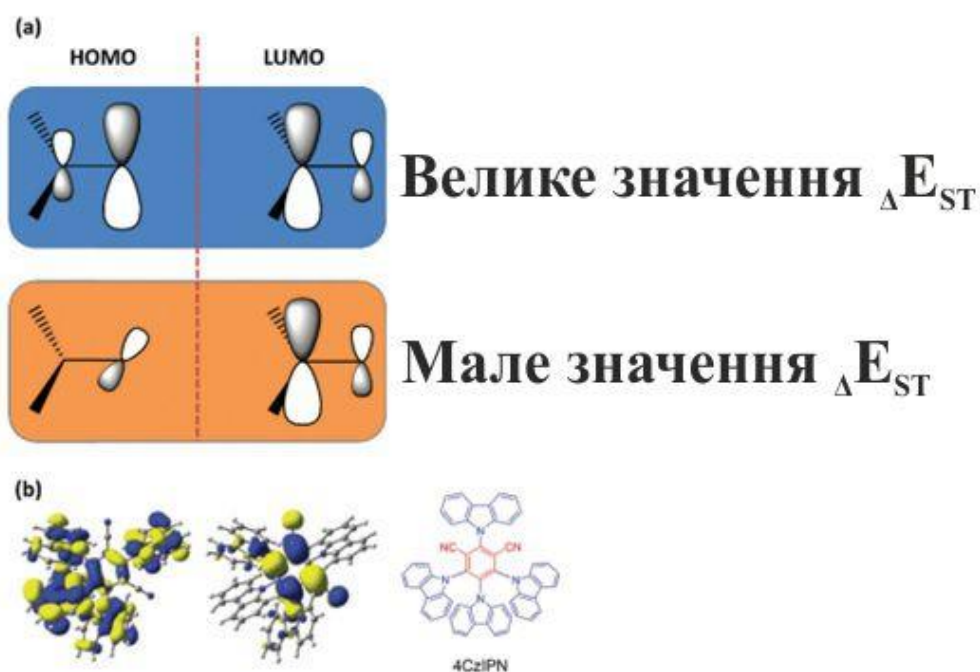


Рис. 1.3. (а) Стратегія реалізації малих значень ΔE_{ST} в органічних TADF молекулах. HOMO: найвища зайнята молекулярна орбіталь, LUMO: найнижча незайнята молекулярна орбіталь, ΔE_{ST} : енергетична щілина між станами S_1 і T_1 .

(b) Електронна густина в HOMO та LUMO типового прикладу (4CzIPN) органічних TADF молекул із закрученою молекулою типу D–A структура. На вставці показано молекулярну структуру. [22]

Крім оптимальних значень ΔE_{ST} і k_{RISC} , для отримання ефективного TADF випромінювання важливою є також відносно велике значення константи швидкості випромінювання k_f - швидкості переходу синглетного екситону зі стану S_1 в стан S_0 . Однак, велике значення k_f та близьке до нуля ΔE_{ST} конфліктують між собою, що вимагає ретельного проектування молекулярних структур для одночасної реалізації необхідних параметрів. Наприклад, деякі похідні кетонів мають відносно невелике значення ΔE_{ST} , але виявляють фосфоресценцію тільки за низької температури через велике значення k_f для триплетних екситонів [23-25]. З іншого боку, завдяки особливому поєднанню спряженості, що виникає в результаті скрученої центральної групи $-CQ=$ в декількох дифенілкетонів з різними донорними групами, що приєднані до

фенольного кільця, наявне цікаве подвійне TADF випромінювання білого кольору. На відміну від типових флуоресцентних емітерів з доволі вузькими спектрами випромінювання TADF випромінювачі зазвичай демонструють гіршу монохромність. Для покращення чистоти випромінювання вводять стеричні перешкоди в ядро TADF емітера або підсилюють жорсткість акцепторного фрагмента і, таким чином, придушують молекулярне обертання між донорними і акцепторними складовими [22,26]. Ще одним ключовим напрямком, що дозволяє подолати обмеження на використання флуоресцентних барвників в технології електролюмінесцентних пристроїв є вивчення перспективних TADF емітерів з ефектом індукованої агрегації. Справа в тім, що під дією π - π взаємодії TADF молекули легко агрегують, що призводить до гасіння люмінесценції зумовленої агрегацією (ACQ). Такий ефект серйозно обмежує застосування TADF емітерів в оптоелектронних пристроях. Щоб подолати виникнення ACQ, в останнє десятиліття були розроблені численні органічні барвники з властивістю агрегаційно – індукованої емісії (AIE). Фактично, розчини AIE люмінофори характеризуються вкрай низькою квантовою ефективністю фотолюмінесценції, тоді як їхня люмінесценція різко посилюється в твердому стані. Таке явище посиленої емісії прийнято інтерпретувати як обмеження міжмолекулярних обертань та гвинтового внутрішньомолекулярного перенесення заряду (TICT). Отже, механізми перенесення заряду та закручені молекулярні структури мають вирішальний вплив на фотофізичні властивості TADF емітерів, які є важливими для високоефективних OLED-пристроїв.

1.2. TADF-випромінювачі на основі донорно-акцепторної пари.

Відносна простота синтезу та висока якість світлового випромінювання TADF емітерів на основі донорно-акцепторної пари зумовлює їх широке використання в органічних приладах оптоелектроніки. Однак наявність великого кута кручення між D і A фрагментами може сприяти значним стеричним перепонам. В цьому контексті застосування орто-D-A-сполук є простою і

ефективною стратегією формування майже вертикально скрученої молекулярної конфігурації для отримання якнайменшого значення ΔE_{ST} , а також ефективного TADF процесу. Су і його колеги [27] розробили серію D–A молекул на основі груп TRZ як акцепторів і похідних дибензотиофена або тіантрена (TE) в якості донорів. Наявність впливу важких атомів сірки сприяло збільшенню коефіцієнту SOC і як наслідок уможливило проходженню ISC. В синглетному стані oTE-DRZ (рис.1.4) жорстке молекулярне оточення молекули запобігало виникненню невіпрямінюючого переходу, а наявні дозволені фосфоресцентні переходи сприяють ще каскадній конверсії та підвищенню часу життя довгоживучих триплетних екситонів.

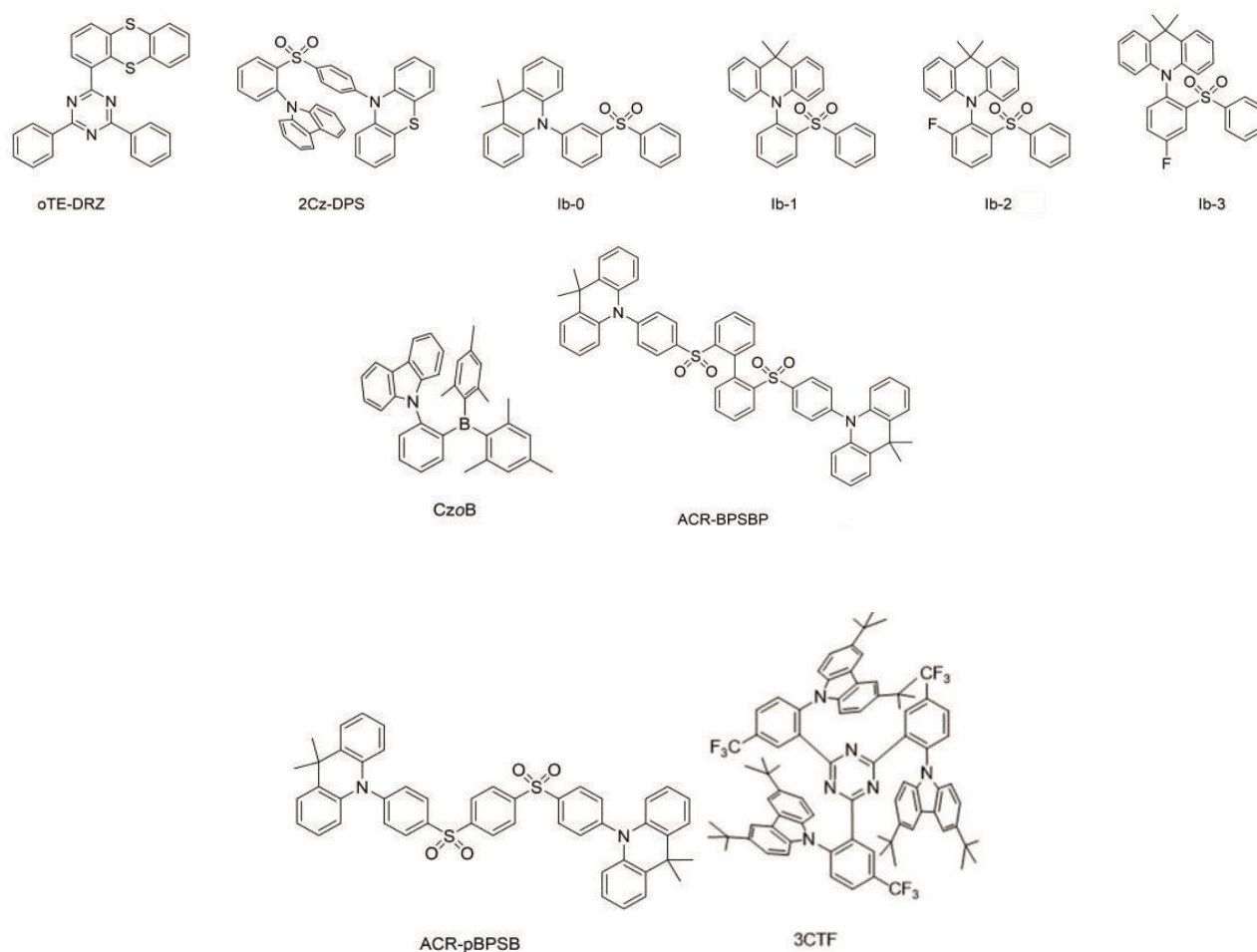


Рис. 1.4. Молекулярна структура TADF емітерів на основі донорно-акцепторної пари.

Було встановлено, що кристал oTE-DRZ (рис. 1.4) демонструє властивості подвійного каналу (TADF і фосфоролумінесценцію при кімнатній температурі (RTP) з зеленувато-синю люмінесценцію з квантовою ефективністю фотолюмінесценції (PLQY 87%.) (рис. 1.5) за рахунок обмеження міжмолекулярних та внутрішньомолекулярних степенів свободи руху. Завдяки наявності сильних π - π -міжмолекулярних зв'язків OLED на основі тонких плівок o TE-DRZ показали EQE до 20,6%. Щоб досягти високого IQE для простих випромінювачів TADF. Чі та його колеги [28] повідомили про розроблення нового молекулярного дизайну та синтезували скручені молекулярні TADF емітери шляхом введення ортозв'язаної донорної ланки карбазолу, що утворює асиметричну структуру D-A-D'. Безпосередня просторова близькість донора та акцептора в асиметричній структурі може посилити наскрізне перенесення заряду (TSCT), тим самим пригнічувати молекулярні вібрації запобігаючи енергетичних втрат. Дані рентгеноструктурного аналізу вказують на суттєвий зв'язок між фенотіазином (D') та дифенілсульфоном (A). Завдяки двоканалному механізму перенесення заряду (CT) молекулярна сполука 2Cz-DPS (рис.1.4) демонструє високі значення (91,9 %) твердотільної PLQ і максимального квантового виходу електролюмінесценції = 28,7%. Тією ж групою [29] було розроблено і синтезовано дві скручені D-A молекули, що характеризувались наддовгими часами релаксації RTP (room temperature phosphorescence) і TADF, а саме o-Cz і p-Cz, в яких бере участь донор карбазолу і акцептор бензофенону як пов'язані відповідно орто-і пара-способом. Було показано, що такі молекули демонструють невелику ΔE_{ST} , яка сприяє ISC та RISC в умовах двоканалного CT, що, у свою чергу, збільшує кількість задіяних триплетних екситонів для збільшення TADF ефективності. Зрештою, o-Cz продемонстрував надтривалий час життя 0,84 с і квантову ефективність 16,6%. Для балансування часу життя та PLQY емітера Ван та його колеги [30] розробили та синтезували три молекули TADF з скрученою структурою на основі дифенілсульфонових та 9,9-диметил акридинових груп. Видаливши фенільну групу з Ib-Ph, щоб зменшити відстань між фрагментами D та A, можна досягти наскрізне перенесення заряду TSCT.

Матеріали характеризувались багатofункціональними емісійними властивостями, включаючи TADF, фосфоресценцію за кімнатної температури, агрегацію та триболомінесценцію (TL), яка може бути викликана дією механічного подразника. Було виявлено, що молекули, що демонструють TSCT, показують PLQY майже 100%. Ib-1 та Ib-3 (рис. 1.4) проявляють очевидні TL властивості (рис. 1.5). Обидва кристали показали хорошу кристалічність після подрібнення, що свідчило про хорошу механічну стабільність матеріалів.

Хоча ефективні матеріали синіх емітерів TADF вкрай необхідні для комерціалізації органічних світлодіодів, існує ряд невирішених проблем при імплементації їх в технологічний маршрут виготовлення OLED. Зокрема: висока частота їхнього випромінювання негативно чиним впливає на термін придатності синіх OLED за рахунок швидкої деградації випромінювального матеріалу [31-33]. Крім того, для таких приладів типовою проблемою є швидкий спад ефективності роботи в режимі високої яскравості. Тому розроблення стабільних синіх випромінювачів для OLED, є одним із найскладніших завдань. Кідо та його колеги [34] запропонували нову стратегію отримання синього TADF, використовуючи групи 9,9-диметил-9,10-дигідроакридину (ACR) як донора та подвійні сульфонільні групи як акцептора. Молекули ACR-BPSBP (рис.4) і ACR-pBPSB (рис. 1.4) мали однакові донори та акцептори, але характеризувались різними зв'язками. Порівняно з ACR-pBPSB молекула ACR-BPSBP (рис.1.4) має більш скручену структуру і демонструє вищу PLQY за рахунок обмеження довжини спряженості. Оскільки матеріал ACRBPSBP (рис.1.4) демонстрував стеричні труднощі з боку орто-фенілсульфонільної групи, була вибрана ортогональна конфігурація з великим торсіонним кутом 85° . Ця молекула продемонструвала синє випромінювання з максимумом випромінювання в околі при 460 нм та з значенням $PLQY = 82\%$. Однак ACR-pBPSB (рис.1.4) з витягнутою формою демонстрував зелену емісію з максимумом 490 нм з $PLQY 76\%$.

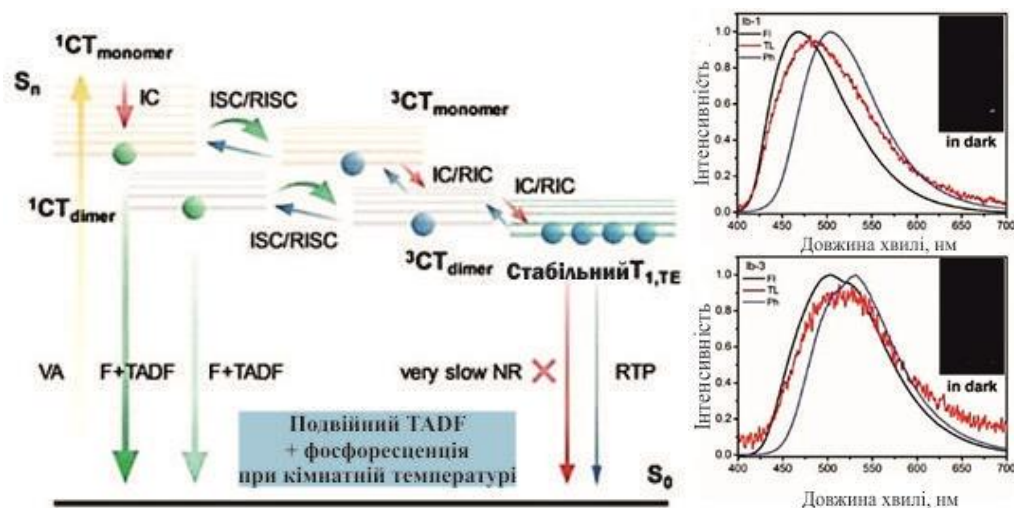


Рис. 1.5. Діаграма енергетичних збуджених рівнів 1CTF , 2CTF і 3CTF) (а).
Спектри флуоресценції (FI), триблюмінесценції (TL) та фосфоресценції (Ph)
Ib-1 і Ib-3 в твердому стані (б)

1.3. Органічні світлодіоди на основі нелегованих TADF емітерів.

Нелеговані емітерні шари в структурі OLED мають ряд переваг, по відношенню до «легованих» систем (гість-господар): зокрема спрощується процес виготовлення, також більшість нелегованих пристроїв характеризуються нижчою напругою живлення, більш високою яскравістю та меншим спадом ефективності ніж леговані пристрої. Крім того неоднорідності, що виникають при поділі фаз в системі гість – господар які відсутні в нелегованому емітері є шкідливими для стабільності кольору та ефективності пристрою. Проте в кількісному відношенні OLED на основі нелегованих емітерних шарів значно поступаються легованим. Хороша термічна та фотохімічна стабільність TADF нелегованих емітерів є важливою умовою для їх застосування в OLED технології. Про таку стійкість можна судити з енергії дисоціації молекулярних зв'язків. Прикладом наявності відносно високої енергії дисоціації зв'язку, що сприяє збільшенню тривалості терміну придатності TADF – OLED, спостерігається в емітерній молекулі на основі комбінації стабільного акцептора (тріазину) з донорним фрагментом (карбазола) [35-37]. Також ключовим параметром OLED є значення величини зовнішньої квантової ефективності

(η_{EQE}), яку можна представити як $\eta_{EQE} = IQE \times \eta_{out}$ де IQE і η_{out} є внутрішньою квантовою ефективністю пристрою та коефіцієнтом виходу світла відповідно. Для OLED на основі TADF формула для визначення IQE записується у вигляді:

$$IQE = \left[0.25\Phi_p + \{0.75 + 0.25(1 - \Phi_p)\} \frac{\Phi_d}{1 - \Phi_p} \right] \gamma, \quad (1.6)$$

де γ – коефіцієнт балансу зарядів, Φ_p та Φ_d — вклад миттєвої флуоресценції та уповільненої флуоресценції у квантовий вихід фотолюмінесценції (Φ_{PL}) відповідно: $\Phi_{PL} = \Phi_p + \Phi_d$. Значення γ зазвичай дорівнює 1.0 для більшості сучасних багаточарових OLED.

Нелеговані OLED на основі зеленої емітерної молекули DMAC-BP демонструють значення EQE та максимальну яскравість 18,9% та $\sim 50\,000$ кдм⁻² відповідно [38]. Органічні світлодіоди на основі DBT-BZ-DMAC, що показують комбіноване випромінювання, викликане агрегацією та TADF володіють максимальним значенням EQE 14,2% та незначним спадом ефективності струму на 0,46% від пікових значень до значень при 1000 кдм⁻² [39]. Також у нелегованому зеленому OLED з емітером на основі CP-BP-PXZ, особливістю якого є наявність довготривалої флуоресценції, що спричинена агрегацією показав EQE значення 18,4% з незначним падінням ефективності струму на 1,2% при 1000 кдм⁻² [40]. Ексіплексні TADF OLED є ще одним типом нелегованих пристроїв рис.1.6.

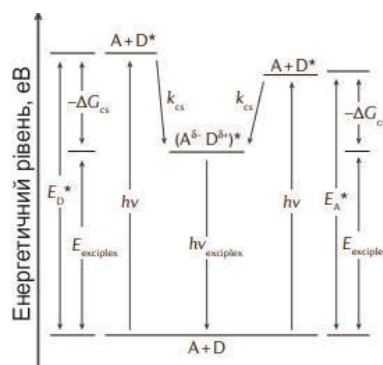


Рис. 1.6. Електронна енергетична діаграма, що демонструє процес формування ексиплексу та взаємозв'язку на енергетичних рівнях.

По-перше, донори та акцептори утворюють збуджені донори та акцептори основного стану або утворюють збуджені акцептори та донори основного стану при високоенергетичному збудженні. Потім донорні екситони та акцепторні екситони об'єднуються в ексиплекс. Нарешті, ексиплекс розпадається на донорну та акцептору складову. При цьому відбувається перехід в основний стан з випромінюванням.

Ексиплексами називають комплекси в збудженому стані (СТ), що утворюються в наслідок інтерфейсової взаємодії збудженої молекули (наприклад акцептора) з іншою незбудженою молекулою (наприклад донора) ($1A^* + D \rightarrow 1(A D)^*$). Надалі комплекс розпадається на позитивну дірку і негативний електрон з переходом в основний стан S_0 з випромінюванням світла. Електростатична взаємодія позитивно зарядженого донора з негативно зарядженим акцептором, що перебувають на невеликій віддалі один від одного, уможливорює стабілізацію ексиплексу. Подібно до внутрішньо-молекулярного TADF в TADF ексиплексних сполуках просторова орієнтація положень НОМО та LUMO для D і A складових та міжмолекулярна відстань між ними, визначають формування механізму RISC. Було виявлено, що ексиплекси, що випромінюють порівняно високоенергетичне світло характеризуються відносно невеликою енергією СТ від молекули до молекули і навпаки. Моделювання енергії випромінювання в твердій фазі показало, що стан СТ залежать від міжмолекулярної відстані між молекулами D і A та їхньої просторової орієнтації. Для підтвердження були проведенні експериментальні спостереження. Формували шар ексиплексу з молярним співвідношенням 1:1 трис (4-карбазол-9-ілфеніл) аміна (ТСТА) та 4,6-біс (3,5-ді (піридин-4-іл) феніл) -2-метилпіримідин (В4Ру-МРМ) на скляній підкладці [41]. Хімічні структури та рівні енергії ТСТА і В4РуМРМ показано на рис.1.7а. Положення рівня НОМО визначали за допомогою ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії, а рівні LUMO розраховувалися від рівня НОМО та краю поглинання ультрафіолетового спектра оптичного поглинання. Спектр оптичного поглинання плівки, відповідає спектрам поглинання ТСТА та В4РуМРМ, це

вказує на те, що в твердому стані не відбулося агрегації чи утворення комплексу СТ. На рис.1.7б показано спектральну часову залежність ексіплексного випромінювання. Зміна часового параметра інтенсивного світлового імпульсу фіксувалась високошвидкісною фотореєструвальною камерою. Фотолюмінісцентне збудження зразків проводили імпульсним азотним лазером з довжиною хвилі генерації 337 нм. Наявність різних часових спектральних розподілів вказують на швидкий та уповільнений механізми затухання флюоресценції ексіплексу. В інтегрованому спектрі випромінювання переважає ексіплексна емісія. Спостерігався поступовий спектральний зсув у низько енергетичну область, так, зі зміщенням випромінювання від $\lambda = 493$ нм на початку області спостерігалася швидка емісійна ділянка ($t = 0-10$ нс) до $\lambda = 535$ нм, а в довгохвильовій області – уповільнена випромінювальна смуга ($t = 10-70$ мкс). Спектральний червоний зсув з уповільненою емісією є особливістю ексіплексу, що викликаний ефектом поляризації під впливом середовища господаря [42,43].

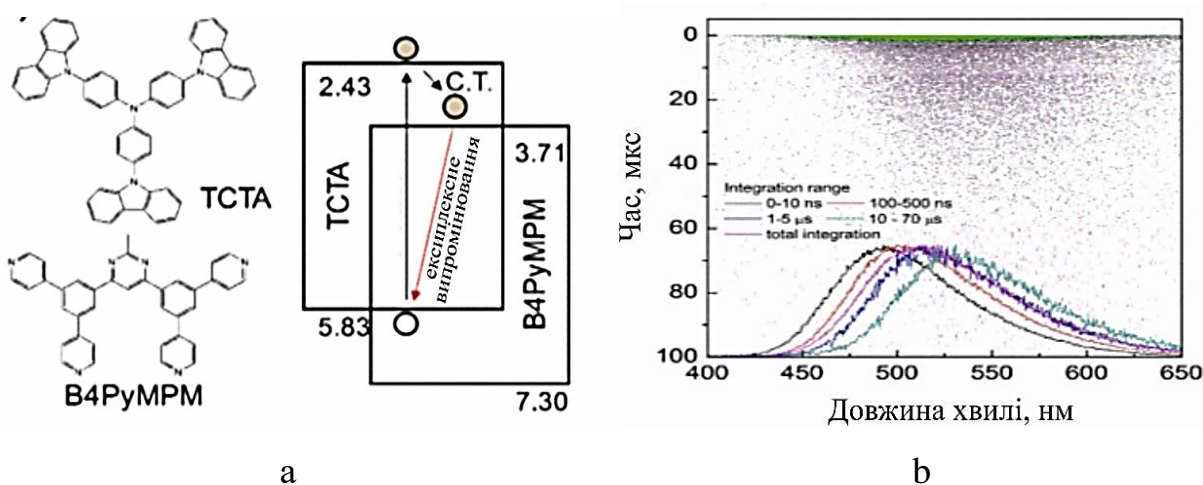


Рис. 1.7. а) Хімічні структури трис(4-карбазол-9-ілфеніл)-амін (ТСТА) та 4,6-біс (3,5-ді (піридин-4-іл)феніл)-2-метилпіримідин (В4РyМРМ) з рівнями енергії, б) часові залежності спектрів амплітуди фотолюмінесценції ексіплексів.

Для подальшого підвищення ефективності використання ексіплексного підходу в технології органічних світловипромінювальних пристроїв доцільно розробляти для використання D і A молекули з високим рівнем PLQY, при цьому для мінімізації гасіння триплетних станів у процесі TADF, донорні та акцепторні молекули мають містити з високоенергетичні триплетні рівні енергії [44,45].

1.4. OLED на основі легованого TADF емітера

Для запобігання анігіляції екситонів в органічних світлодіодах на основі легованих TADF систем (гість-господар), емітер зазвичай диспергується у твердотільну матричну плівку (в компонент господаря). До матеріалу господаря ставлять низку вимог, зокрема: енергія триплетів матричної молекули має бути вищою ніж у TADF емітера, HOMO і LUMO рівні мають бути правильно орієнтовані, органічний матричний напівпровідник має характеризуватися широкою забороненою зоною та біполярною рухливістю носіїв заряду для максимізації утворення екситонів в емітерному шарі. Крім того матриця має бути морфологічно стабільною і володіти хорошими плівко утворювальними властивостями. У більшості випадків при виготовленні органічних світлодіодів з TADF-емітерами використовуються традиційні вихідні матеріали, які спочатку були розроблені для фосфоресцентних металоорганічних комплексів на основі важких металів[46]. Типовими матричними молекули з високими триплетними енергіями є: DPPO (T1: 3,3 eV)[47], PPF (T1: 3,1 eV) [48], mCPCN(T1: 3,03 eV)[49], CzSi (T1: 3,0 eV) [49], mCBP (T1: 2,9 eV)[50], TPBi (T1: 2,7 eV) [51]. Для високоефективного зеленого випромінювача 4CzIPN було синтезовано кілька матеріалів з функцією господаря [52-54], для OLED з якими спостерігалась квантова ефективність до 31,2% (таблиця 1.1). Було розроблено багато матричних матеріалів для синього випромінювача DMAC-DPS. Зокрема, OLED з максимальною EQE на рівні 23,0% був отриманий з використанням в якості компоненти господаря DPETPO [55]. Слід зауважити, що завдяки локально дипольній взаємодії полярні матричні плівки можуть стабілізувати збуджений стан CT гостьового емітера. Випромінювання TADF OLED при цьому

зміщується в червону область спектра. Так, для синього TADF-випромінювача DDMA-ТХО2 за рахунок об'єднання емітера з матрицею правильної полярності енергія стану ^1CT знижується, а ΔE_{ST} мінімізується, в результаті чого EQE досягає значень 22,4% для пристрою з CIE координати (0,16, 0,24) [56].

Табл. 1.1. Фотолюмінесцентні та електролюмінесцентні характеристики репрезентативних низькомолекулярних матеріалів TADF

Молекула		λ_{PL} (nm)	ΔE_{ST} (eV)	Φ_{PL} Host toluene (%)	τ_{PF} (ns)/ τ_{DF} (μs)	CE (cdA^{-1})	PE (lmW^{-1})	EQE _{max} (%)
DMAC- DPS	PL:mCP film (10wt%)	464	0.09	90/80	2.1/3.1	-	-	19.5
	EL:DPEPO film (10wt%)					-	-	
	mCP film (10wt%)					-	19	19.5
	PL:mCP film (10wt%)					39.7	44.4	23.0
	EL:DPEPO film (10wt%)							
DMAC- TRZ	mCPCN film (8wt%)	495	0.05	90/83	20.3/1.9	66.8	65.6	26.5
	PL: mCPCN film (10wt%)					61.1	45.7	20

	EL: neat film							
4CzIPN	CBP film (6wt%)	507	0.08	93.8/-	17.8/5.1	-	-	19.3
	3CzPFP (1%)					-	-	31.2
PXZ-TRZ	CBP film (6wt%)	545	0.08	66/43	20/1.1	-	-	12.5
DACT-II	CBP film (9wt%)	529	0.009	63.7/100	-/-	-	-	29.6
TPA-DCPP	Neat film	708	0.13	14/84	20.8/0.76	4.0	-	9.8
НАР-3TPA	26mCPy film (6±1wt%)	610	0.17	91/-	-/100	25.9	22.1	17.5

Білі TADF OLED знайшли широке застосування в сучасних дисплейних приладах та системах освітлення, що створило передумови до подальшого збільшення інвестиції в область їх досліджень. Білі TADF OLED зазвичай отримують змішуванням трьох базових (RGB) випромінювальних кольорів. Наприклад: зелених (4CzPN), червоних (4CzTPN-Ph) та синіх (3CzTRZ) випромінювачів з матриці (mCBP і PPT) [57-59]. З оптимізованою гетеро структурою, що складається з 4CzPN: mCBP(3 нм)/4CzTPN-Ph:mCBP (2 нм)/3CzTRZ:PPT (10 нм), TADF OLED пристрій досяг максимального значення EQE =17,6% і CIE_{x,y} (0,26, 0,38). Використання гібридних «тепло-білі» WOLED отриманих з використанням TADF емітера синього кольору (2CzPN) і жовтого люмінофора PO-01 в окремих випромінювальних шарах (рис.1.8) уможливило досягти значень EQE_{max} на рівні 22,6% та (CIE_{x,y}=(0,45, 0,48)) [34]. Комбінуючи жовтий TADF-емітер PXZDSO2 з темно-синім флуоресцентним

випромінювачем NI-1-PhTPA, були виготовлені світлодіоди теплого білого кольору, що досягають EQE_{max} 15,8% ($CIE_{x,y}=(0,401, 0,476)$). Крім того, коли був введений темно-червоний флуоресцентний компонент, були отримані триколірні білі OLED з $EQE_{max} = 19,2\%$ ($CIE_{x,y}=(0,348, 0,577)$), з дуже високим індексом передавання кольору 95 [59,60].

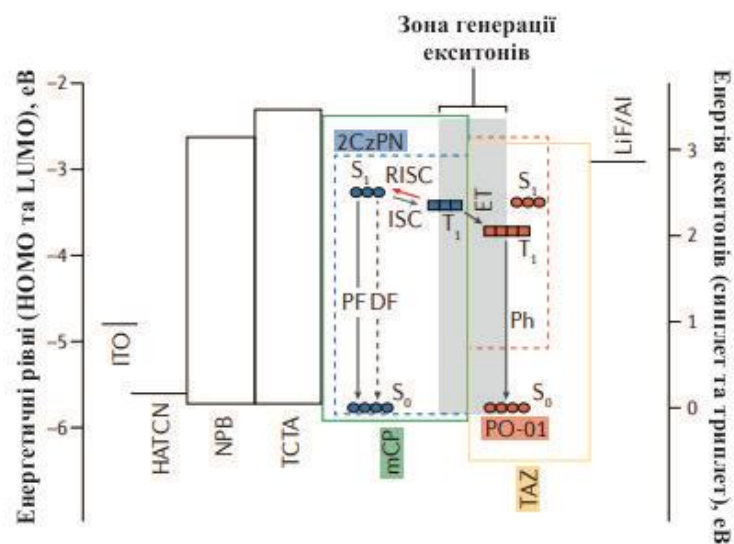


Рис. 1.8. Рівні енергії, енергії екситонів та механізм випромінювання світла матеріалів, що використовуються у гібридних білих органічних світлодіодах

Гібридний білий OLED має два випромінювальні шари (EML). Перший EML, близький до шару переносу дірок (NPB), містить 2CzPN у матриці mCP. У другому EML, розташованому поруч із електрон транспортним шаром, PO-01 легований у матрицю. Емісійні шари розташовані між шаром перенесення електронів TAZ та шаром блокування електронів/екситонів TCTA. HATCN використовується як шар інжекції дірок. Велике енергетичне зміщення вищої зайнятої молекулярної орбіталі (НОМО) TAZ і НОМО mCP запобігає транспорту дірок між сусідніми шарами, що переносять дірки. У зоні генерації екситонів (сірий колір) дірка та електрон можуть поєднуватися за допомогою кулонівських сил з утворенням екситонів.

Правильна орієнтація молекули може підвищити ефективність легованих OLED Емітер з горизонтальним дипольним моментом переходу забезпечує набагато більшу ефективність вихідного зв'язку, ніж вертикально орієнтований диполь за рахунок чого підвищується EQE [61]. Теоретично EQE можна збільшити до 46% для ідеально горизонтально орієнтованих емітерів без використання зовнішніх вивідних структур із $\Phi_{PL} = 1$ та $\Theta = 1$, де Φ_{PL} –квантовий вихід фотолюмінесценції, Θ – відсоток горизонтальних диполів серед усіх випромінюючих диполів. Наприклад, через високий відсоток усіх випромінюючих диполів ($\Theta=92\%$) поєднання компоненти господаря DPEPO і TADF емітера CC2TA як випромінюючого шару забезпечило $EQE_{max} = 11 \pm 1\%$ [62] (рис.1.9). Ефективність горизонтальної орієнтації емітерів, була вищою (31,3%), ніж у ізотропних емітерів (20,6%).

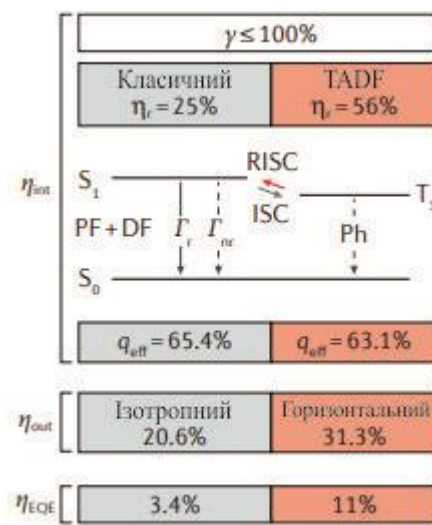


Рис. 1.9. Індивідуальний вміст ізотропних та горизонтальних синглетів у зовнішню квантову ефективність (EQE або η_{EQE}) в орієнтованому EML

У лівому стовпці перераховані типові значення для ізотропного синглетного випромінювача, а в правому стовпці перераховані типові значення для орієнтованого TADF випромінювача), що дозволяє EQE набувати значення вищі за можливі значення класичної межі. TADF збільшує відсоток випромінювальних екситонів η_r внаслідок зворотної конверсії триплетних

екситонів у синглетний стан, що, своєю чергою, підвищує внутрішню квантову ефективність (η_{int}). Горизонтальна орієнтація дипольних моментів переходу в EML збільшує ефективність виведення (η_{out}). Передбачається, що радіаційна квантова ефективність однакова в обох сценаріях. Однак, оскільки фактори Перселла залежать від орієнтації, під час розрахунку використовуються різні значення квантової ефективності випромінювання η_{EQE} .

1.5. TADF OLED на основі агрегаційно – індукованої емісії

Нелегований OLED, в якому використовується біс(3-(9,9-диметил-9,10-дигідроакридин)феніл) сульфон (mSOAD) демонструє чудові сині електролюмінесцентні характеристики з максимумом випромінювання 488 нм і $EQE = 14,0\%$. Крім того, напруга включення такого OLED становить 3,1 В з максимальним вихідним 31,7 кд/А. Високі характеристики демонструють AIDF OLED на основі емітера DMAC-DPS. Пізніше Янг та його колеги повідомили про високоефективні OLED, з використанням двох ізомерів як емітерів: ізомер біс-[3-(9,9-диметил-9,10-дигідроакридин) феніл] сульфону (mSOAD) і біс-сполуки [2-(9,9-диметил-9,10-дигідроакридин) феніл]сульфону (o-ACSO₂). Обидві ці молекули мають хороші TADF властивості з відмінною розчинністю та ефектом АІЕ завдяки великим кутам закручування між донорними та акцепторними фрагментами (табл.1.2) [63, 64].

Табл. 1.2. Продуктивність не легованих AIDF OLED

Сполука	λ_{EL} , нм	V_{on} , В	L_{max} , кд/м ²	CE_{max} , кдА ⁻¹	PE_{max} , ЛмВ ⁻¹	EQE, %
m-DTPACO	480	3.9	10005	4.8	2.8	2.4
m-ACSO ₂	486	4.1	-	37.9	23.8	17.2
mSOAD	488	3.1	-	31.7	28.4	14.0
o-ACSO ₂	492	4.4	-	14.1	7.8	5.9
ЕСРРТТ	494	5.6	10090	3.437	-	-

G2B	500 ^a	4.3 ^a	-	11.3	7.1	4.8
	500 ^b	3.4 ^b		14.0	11.5	5.7
CP-BP-DMAC	502	2.7	37680	41.6	37.9	15.0
DBT-BZ-DMAC	508	2.7	27270	43.3	35.7	14.2
G3B	513 ^a	3.6 ^a	-	8.7	6.6	3.6
	516 ^b	2.9 ^b		7.7	5.7	2.9
p-DTPACO	517	3.9	7354	10.8	8.2	3.7
ECDPPT	517	5.8	7561	2.478	-	-
DCPDAPM	521	3.2	123371	26.88	15.63	8.2
SBDBQ-DMAC	544	2.8	14578	35.4	32.7	10.1

Дещо кращу ефективність ніж AIDF OLED на основі емітера DMAC-DPS демонструє світловипромінювальний органічний прилад, виготовлений з використанням mACSO₂ з електролюмінесценцією в синьо-зеленій області з максимумом в околі 486 нм, напругою включення 4,1 В, максимальним виходом по струму 37,9 кд/А, енергоефективністю 23,8 лм/Вт та EQE 17,2%. При використанні в технології OLED іншого ізомеру o-ACSO₂ випромінювання дещо зміщується в червону область спектру з максимумом при 492 нм та EQE =5,9 %, напруга включення OLED відповідає значенню 4,4 В за максимальної струмової ефективності 14,1 кд/А і максимальним виходом потужності 7,8 лм/Вт [63]. Також, синьо-зелений OLED був отриманий Тангом і його колегами з використанням трифенілетилену як АІЕ блока, карбазола та тіантрен-9,9,10,10-тетраоксида (ЕСРРТТ) як донора та акцептора відповідно [65]. Потенційне застосування такого барвника як випромінювального шару в нелегованому OLED демонструвало випромінювання з максимумом при 494 нм, Напруга включення приладу становила 5,6В при максимальній яскравості 10090 кд/м² та

з максимальною струмовою ефективністю 3,437кд/А. Лі та його колеги [66] проаналізували застосування АІЕ емітерів з притаманним їм TADF ефектом у нелегованих зелених органічних світлодіодах, про які раніше повідомляли Сюй Чжан та колеги [67,68]. Порівнюючи симетричну та асиметричну конфігурацію донорної та акцепторної груп, тобто використовуючи один (фенотіазин) або два різних донори (фенотіазин та феноксазин) у поєднанні з однією центральною акцепторною складовою (біс-фенілсульфона), автори прийшли до висновку, що асиметрична будова емітерів є ключовою умовою для досягнення високих значень характеристик у досліджуваних пристроях. Дійсно, нелегована плівка в органічних світлодіодах асиметричного PTSOPO забезпечувала більш високу густину струму, більш високу яскравість та вищий EQE, ніж симетричний PTSOPT. Зокрема, нелегований пристрій PTSOPO може досягати максимальної EQE= 17,0% зеленої електролюмінесценції. Асиметрична потрійна структура була також успішно досліджена Таном та його колегами [40] для отримання органічних світлодіодів, що випромінюють різні кольори. Емітер на основі конфігурації D-A-D', де фрагмент D-A утворений 9-феніл-9H-карбазолом, пов'язаним у третьому положенні з бензоїльною ланкою (CP-BP) і використовує 9,9-диметил-9,10.-дигідроакридин (DMAC) як третій заступник забезпечує синьо-зелену генерацію OLED. Цікаво, що орбіталі HOMO локалізовані на електроно-донорній частині D (DMAC), а LUMO - на ядрі бензофенону (BP) і розширені до другої половини карбазольного фрагмента і як наслідок емітер характеризується меншим значенням ΔE_{ST} в порівнянні з аналогічними молекулами, що містять феноксазин (PXZ) або фенотіазин (PTZ) замість DMAC (0,33, 0,45 та 0,11 eV для CP-BP-PXZ, CP-BP PTZ та CP-BP-DMAC відповідно). Крім того, закручене фенільне кільце в 9 положенні карбазолу перешкоджає щільному упакуванню між молекулами і послаблює міжмолекулярні взаємодії, тим самим зменшуючи вплив ACQ на плівку. Максимум спектральної довжини випромінювання OLED на основі такого емітера становить 502 нм. Прилад характеризується низькою напругою включення (2,7 В), максимальною яскравістю 37 680 кд/м², максимальна енергоефективність 37,9 лм/Вт та EQE=

15,0%. Варто зазначити дуже низький спад (0,2%) вказує на високі показники нелегованого синьо-зеленого OLED [40,69].

1.6. Імплементация наночастинок як метод підвищення ефективності OLED-структури

Зі швидким розвитком нанотехнологій наноматеріали привернули велику увагу в різних сферах завдяки своїм унікальним властивостям. Використання функціональних наночастинок (НЧ) продемонстровано як універсальну та ефективну стратегію для подальшого підвищення ефективності OLED завдяки їхнім унікальним оптичним, електронним і магнітним властивостям. Наприклад, наночастинок металу або оксиду металу можуть модифікувати поверхню контакту електрод/органічний шар і спричинити покращення інжекційних властивостей [70-72]. Наночастинок металу можуть індукувати сильний локалізований поверхнево-плазмонний резонанс (ЛППР), який збільшує швидкість випромінювальної рекомбінації емітерів через зв'язок у ближньому полі [71]. Розсіювання світла, викликане НЧ, може вилучати більше захоплених фотонів і, таким чином, підвищить ефективність виводу світла, а, отже, і EQE [73,74]. Окрім того, вплив магнітного поля на органічні емітери забезпечує нову методологію для подальшого підвищення IQE під зовнішніми магнітними полями на практиці [75]. На рисунку 1.10 наведено властивості НЧ, що використовуються для підвищення ефективності OLED.

Деякою мірою можна вважати технологічним проривом імплементацию наночастинок (НЧ) в OLED структуру. Зокрема, завдячуючи унікальним оптичним та електронним властивостям НЧ металів та оксидів металів вдається покращити ввід носіїв струму з електродів в структуру модифікуючи інтерфейс електрод/органічний інжекційний шар НЧ або проводячи ними легування транспортних органічних шарів можна підвищити рухливість носіїв заряду функціональних плівок [76-78]. Проведені теоретичні дослідження та моделювання показали, що оптимально підібрані форма, розмір та параметри

наночастинок (наприклад, CuS) можуть значно посилити поглинання у необхідній ділянці спектру. [79]

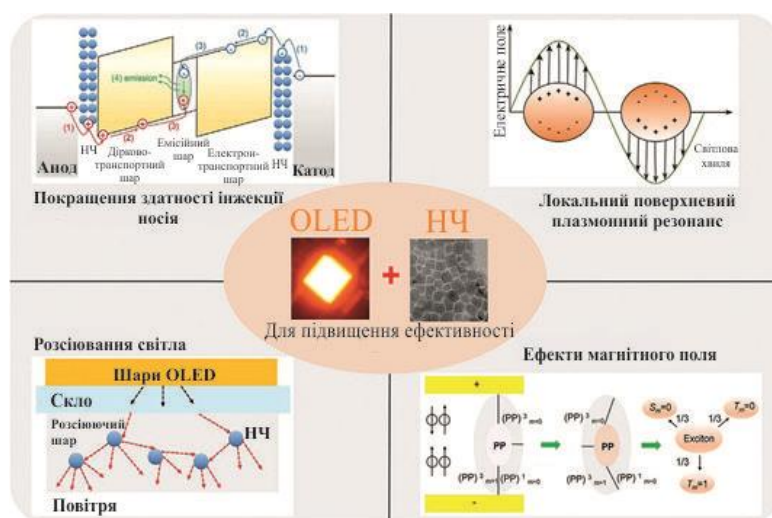


Рис. 1.10. Застосування НЧ в OLED-структурах

1.7. Лазери із розподіленим зворотним зв'язком на основі органічного напівпровідника та рідкого кристала.

Лазери з розподіленим зворотним зв'язком не потребують зовнішніх дзеркал. На етапі виготовлення таких лазерів в об'ємі середовища посилення формується решітка. Фактично решітка є дзеркалом резонатора. Однак воно не локалізоване, як у звичайних лазерах, а розподілене вздовж поширення генерованого випромінювання з середовищем посилення. Період решітки Λ в основному визначає довжину хвилі генерації, яка повинна бути в області спектра люмінесценції підсилювального середовища. Розподілений позитивний зворотний зв'язок виникає в підсилювальному середовищі за рахунок періодичних змін показника заломлення $n(z)=n(z+\Lambda)$ та/або посилення лазерного середовища $g(z)=g(z+\Lambda)$ з періодичністю Λ .

Лазери з розподіленим зворотним зв'язком можна умовно розділити на дві групи, а саме хвилеводні лазери та лазери з вертикальним резонатором. У першому випадку лазер є прозорою підкладкою, на яку наноситься підсилювальне середовище. Ґратка з необхідним періодом формується в об'ємі

підсилювача або на його поверхні, або на межі між підсилювачем і підкладкою. Слід зазначити, що середній показник заломлення середовища посилення повинен бути вищим, ніж показник заломлення підкладки. Таким чином, на поверхні підкладки формується хвилевід. Генерована хвиля поширюється підсилювальним середовищем у двох протилежних напрямках завдяки взаємодії з ґраткою [80, 81]. Товщина хвилевідного шару повинна бути вибрана так, щоб у хвилеводі могла поширюватися тільки одна локалізована мода.

Генерація відбувається на довжинах хвиль λ_g , для яких приблизно виконуються умови Бреґґа, і які можна визначити таким чином:

$$\lambda_g \approx \frac{2\Lambda n_{ef}}{m}, \quad (1.7)$$

де $m=1,2,3\dots$ визначає порядок умов Бреґґа, n_{ef} — ефективний показник заломлення хвилеводу, який задовольняє наступні умови $\max(n_s, n_1) < n_{ef} < n_a$, де n_1 - показник заломлення хвилеводу шару, що примикає до активного середовища, n_s — показник заломлення підкладки, n_a — середній показник заломлення середовища посилення.

Теорія таких лазерів детально описана в літературі [82-85]. Порядок умов Бреґґа m важливий як з точки зору генерації вихідного хвилеводного лазера, так і з точки зору визначення періоду решітки для отримання заданої довжини хвилі генерації. Тому його можна отримати з рівняння (1.7): $\Lambda \approx \frac{m\lambda_g}{2n_{ef}}$. Якщо $m=1$, $\lambda_g=0,6$ мкм і $n_{ef}=1,5$, то необхідний період решітки Λ становитиме 0,2 мкм; $\Lambda=0,4$ мкм у випадку $m=2$. Голографічним методом можна сформувати решітку з періодом $\Lambda=0,4$ мкм. Це спрощує технологію виготовлення хвилеводних лазерів.

Вихідне лазерне випромінювання виходить з торців хвилеводу з ґратами і поширюється по хвилеводу без решітки при виконанні умов Бреґґа першого порядку ($m=1$). Це важливо для побудови оптичних інтегральних схем. Вихідне випромінювання поширюється майже вздовж нормалі до підкладки за умов Бреґґа другого порядку ($m=2$) [85,86]. Хвилеводні лазери з розподіленим

зворотним зв'язком можна використовувати як датчики для вимірювання показника заломлення навколишнього середовища [87, 88].

У другому випадку лазери з вертикальним резонатором також можуть працювати в умовах Брегга першого, другого та вищих порядків, а довжина хвилі резонатора приблизно визначається рівнянням:

$$\lambda_g \approx \frac{2\Lambda n_a}{m}, \quad (1.8)$$

де n_a – середній показник заломлення підсилювального середовища поблизу довжини хвилі генерації.

Вихідне випромінювання поширюється вздовж осі резонатора в умовах Брегга першого порядку в лазерах з вертикальним резонатором. Наближена теорія чистих відбивних ґраток в умовах Брегга першого порядку, відповідно лазерів з вертикальним резонатором, наведена в посиланнях [89,90]. Така відбивна решітка має певну спектральну ширину високого відбиття, де коефіцієнт відбиття визначається модуляцією показника заломлення решітки та її товщини. Крім того, спектральна ширина високого коефіцієнта відбиття збільшується зі збільшенням різниці між мінімальним і максимальним значеннями показника заломлення решітки. Слід також зазначити, що генерація в структурах відбувається приблизно на довжинах хвиль, де коефіцієнт відбиття від неактивної ґратки близький до нуля. Генерація може бути отримана за мінімального порогу накачування на довжинах хвиль, що відповідають краям спектру смуги високого відбиття [91].

Холестеричним рідким кристалам властива природна просторова періодичність зміни показника заломлення. Тому такий кристал можна розглядати як відбивну дифракційну ґратку з системою паралельних шарів товщиною $P/2$ і середнім показником заломлення n_a . P — крок холестеричної спіралі, відповідно період решітки дорівнює $\Lambda=P/2$. Таким чином, можна отримати середовище посилення для лазерів з розподіленим зворотним зв'язком і вертикальних резонаторів шляхом розчинення органічного напівпровідника в кристалі.

У нещодавніх дослідженнях все частіше звертається увага на можливість оптичного посилення в кристалах органічних напівпровідників, у тонких плівках аморфних напівпровідників та органічних лазерах [92,93]. Лазерна генерація в холестеричному рідкому кристалі є типовим прикладом бездзеркального резонансного посилення світла в самоорганізованих фотонних кристалах. Спектр оптичного пропускання кристалів містить спектральну область, тобто оптичну заборонену зону, в якій деякі світлові моди відбиваються назад. Відповідний спектральний діапазон називається смугою селективного відбиття, а періодичні структури, що використовуються для формування оптичного зворотного зв'язку, називаються дзеркалами Брегга [94,95]. Стосовно режиму вибіркового відбивання світла варто зазначити, що фотонні кристали є середовищем із розподіленим зворотним зв'язком, а не звичайним дзеркалом, тобто у структурі кристалів світлова хвиля багаторазово відбивається, утворюючи квазістоячу.

Застосування органічних матеріалів – це недорогий та перспективний напрямок для виробництва органічних мікролазерів з розподіленим зворотнім зв'язком, що генерують світло у видимій області спектра [96-98]. Властивості даних матеріалів можуть створити передумови для практичного застосування органічних плівок у лазерах як з оптичною, так і з електричною накачкою [99,100]. Основною перевагою структур на органічній основі є можливість різноманітних молекулярних архітектур, що також легко реалізується у фотонних пристроях [101,102]. Також, суттєвою перевагою органічних напівпровідників перед неорганічними аналогами є те, що процес синтезу - простіший та швидший, без використання дорогих каталізаторів [103-105]. Вони більш стабільні порівняно з традиційними комплексами Ir (III) та Pt (II) [106]. Таким чином, органічні сполуки менш чутливі до умов при нанесенні на підкладку, тоді як неорганічні комплекси вимагають точного контролю температури під час нанесення.

Варто відзначити, що органічні емітери дешеві у виробництві та переробці, а також прості у нанесенні на будь-яку підкладку [107]. Крім того, пристрої на їх

основі показали чудову біосумісність [108]. Розробка відтворюваних і масштабованих протоколів для синтезу та контрольованої кристалізації з подальшою експериментальною перевіркою органічних емітерів мають значний вплив на розуміння їхніх фізичних властивостей [109-111].

Однією з проблем є мінімізація підсилення, необхідного для досягнення генерації, щоб мінімізувати необхідну енергію накачування. Зрозуміло, що ця мінімізація вимагає одночасної оптимізації як структури оптичного зворотного зв'язку, так і поглинання оптичного матеріалу на довжині хвилі генерації. Незважаючи на різке зниження порогів генерації, зусилля щодо оптимізації геометричних параметрів DFB-лазерів і матеріалів продовжуються. Матеріали для органічних середовищ лазерного підсилення можуть бути отримані з молекул із широким спектром молекулярних мас. Одним із перспективних матеріалів для лазерного застосування є BODIPY та їх похідні. Вони представляють інтерес завдяки високому квантовому виходу фотолюмінесценції. BODIPY пропонують різноманітні місця для функціональності, і позиція впливає на характеристики флуоресценції та стимульованого випромінювання [112, 113]. У дослідженнях [114] показано, що BODIPY є кращими з точки зору порогу та навантаження барвника порівняно зі стандартним лазерним барвником, таким як DCM.

Створення лазерів на барвниках ґрунтується на принципі резонансного підсилення за допомогою оптичного зворотного зв'язку. Виробники лазерів досягають ефект оптичного зворотного зв'язку за допомогою дзеркальних резонаторів. Передусім, лазерні резонатори є складними у виробництві та вимагають точного юстування, що спричинило розроблення лазерів на бездзеркальних механізмах оптичного зворотного зв'язку. Таким механізмом є вибіркоче відбиття світла в холестеричних рідких кристалах, які за особливих умов діють як одномірні фотонні кристали. Випромінювання світла від флуоресцентного барвника, розчиненого в холестеричних рідких кристалах, пригнічується в спектральному діапазоні оптичної забороненої зони, яка є смугою селективного відбиття для холестеричних рідких кристалів, але

просочується як дуже підсилене лазерне випромінювання на краях оптичної забороненої зони. На сьогодні, високоефективні флуоресцентні барвники для лазерів на холестеричних рідких кристалах користуються великим попитом.

У своєму дослідженні Чапран та колеги продемонстрували новосинтезований емісійний матеріал bThBODIPY (Рис.1.11), який застосовано як барвник у холестеричному рідкому кристалі для генерації з оптичною накачкою. Матеріал представляє собою темно-червону тверду речовину, яка легко утворює плівки з концентрованих розчинів у звичайних органічних розчинниках [115].

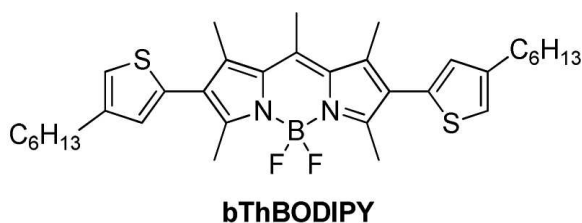


Рис.1.11. Формула сполуки bThBODIPY

У результаті досліджень було отримано спектри поглинання та випромінювання розчину 10^{-5} М у CH_2Cl_2 та напиленої шляхом термовакуумного осадження плівки bThBODIPY, які показано на Рис.1.12.

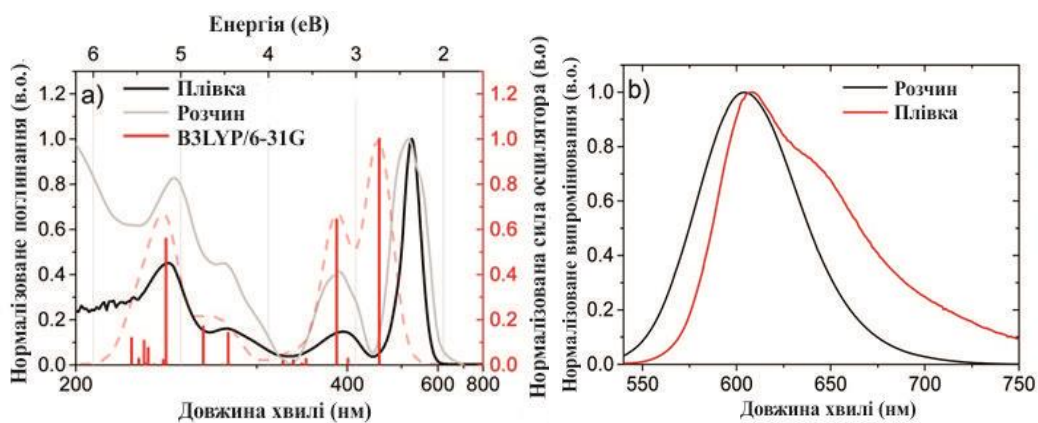


Рис.1.12. Спектри поглинання (а) та випромінювання (b) розчину 10^{-5} М у CH_2Cl_2 та напиленої шляхом термовакуумного осадження плівки bThBODIPY

Флуоресцентні характеристики показали, що bThBODIPY можна використовувати для лазерної генерації та матеріал здатен виконувати функцію барвника для лазера на холестеричному рідкому кристалі.

Для виготовлення лазера Чапран та колеги використовували два експериментальні підходи. У першому експерименті барвник розчиняли у пласкому шарі холестеричного рідкого кристалу. У другому експерименті барвник розчиняли в оптично-ізотропному розчиннику: плоский капіляр із цим ізотропним розчинником був затиснутий між двома ідентичними безбарвними планарними осередками холестеричного рідкого кристалу, які слугували Бреґівськими дзеркалами резонансу.

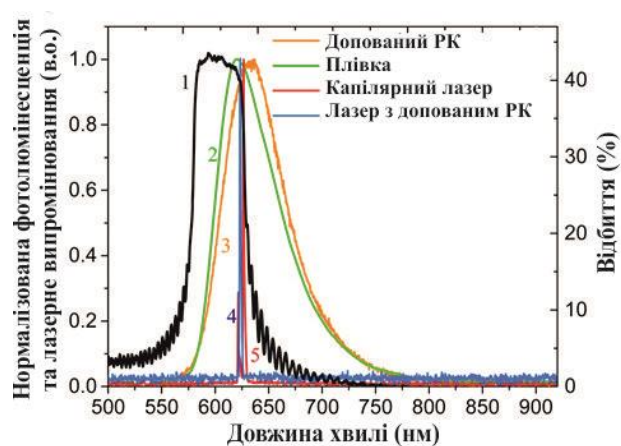


Рис.1.13. Спектри фотолюмінесценції та лазерного випромінювання bThBODIPY

Щоб отримати ефективну лазерну генерацію, оптична заборонена зона повинна перекриватися смугою випромінювання барвника. Спектральне розташування оптичної забороненої зони холестеричної суміші визначається концентрацією хіральної леґуючої домішки в рідкокристалічній матриці. На рис.1.13. зображені спектри фотолюмінесценції та випромінювання лазерів на основі bThBODIPY. У першому експерименті генерація лазера була зареєстрована на довгохвильовому краю оптичної забороненої зони холестерика, підтверджуючи його фотонну природу. Генерація була стабільною для значень

енергії збудження, що перевищували поріг близько $0,6 \text{ мкДж імпульс}^{-1}$ (рис.1.15).

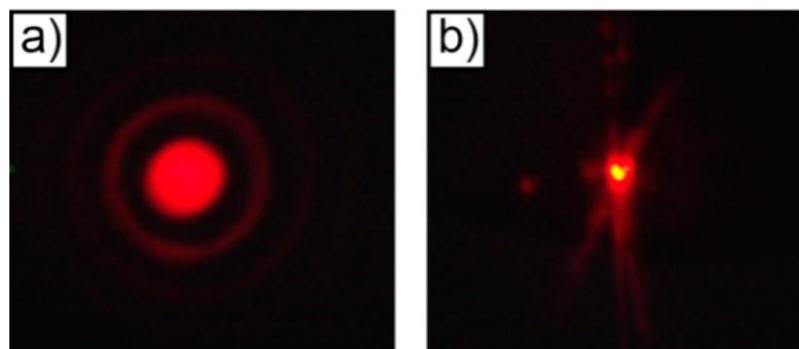


Рис.1.14. Зображення лазерного випромінювання у першому (а) та другому (б) експериментах

Лазерне випромінювання відбувається в обидві сторони, отже, справжня вихідна енергія лазерного випромінювання вдвічі перевищує значення, виміряне за допомогою вимірювача енергії, показане на рисунку.

Лазер із другого експерименту створює генерацію, подібну до класичного випадку з холестеричним рідким кристалом, легованим барвником. Збудження ізотропного розчину барвника лазерним променем під кутом падіння 10° , сфокусованим усередині капіляра, призвело до стабільної генерації (рис.1.15) на довгохвильовому краю оптичної забороненої зони холестерика.

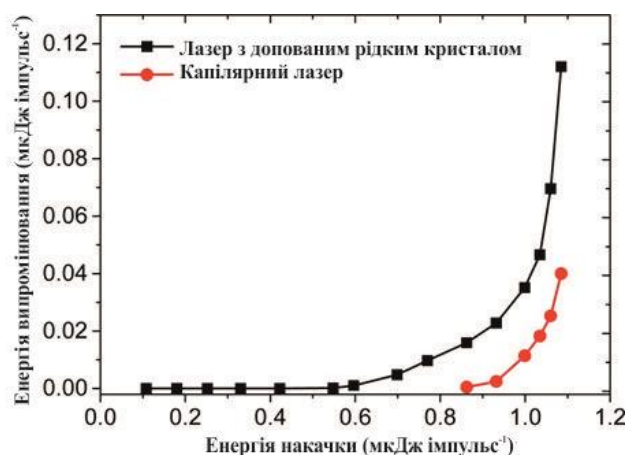


Рис.1.15. Залежність енергії лазерного випромінювання від енергії накачки для лазера 1 та лазера 2

Випромінювання було близьке до випромінювання в комірці холестеричного рідкого кристалу із добавкою барвника і підтверджує, що ефект генерації має фотонний характер, навіть якщо барвник не розчинений у рідкому кристалі. Стабільна генерація була зареєстрована для значень енергії збудження вище $0,9 \text{ мкДж імпульс}^{-1}$ (червона лінія на малюнку). Ця енергія значно вища за поріг активації для генерації в осередку з добавкою барвника і пов'язана, швидше за все, з втратою енергії на межах розділу капілярів. Незважаючи на те, що поріг активації енергії генерації вищий для капілярної конструкції, ніж для звичайної комірки, легованої барвником, капілярна конструкція може бути дуже зручною, коли кількість емісійного матеріалу обмежена. Крім того, один і той самий капілярний лазер можна вставити між різними парами комірок рідкого кристалу, які демонструють різні квантові заборонені зони, що зумовлює спектральний зсув лазерного випромінювання.

1.8. Висновки до 1 розділу

Використання TADF-матеріалів як емітерів або як матриці компонента господаря для інших випромінювачів у OLED за останні кілька років швидко прогресує та вважається технологією OLED наступного покоління. TADF OLED вже тепер демонструють співмірно-високу ефективність з OLED-пристроями на основі фосфоресцентних матеріалів з металоорганічними комплексами, які містять благородні метали. Стало помітним досягненням розроблення молекулярних структур, які вирішують протиріччя між великим значенням константи швидкості випромінювання зі збудженого стану S_1 і малим значенням ΔE_{ST} . Багато нових матеріалів з TADF властивостями також показали багатообіцяючий потенціал для інших застосувань зокрема: в органічних УФ-фотодетекторах, флуоресцентних сенсорах та сенсорах на основі механолюмінохромізму, що і використовують переваги невеликих значень ΔE_{ST} та ефективний процес RISC у TADF молекулах. Однак дослідження та розробки TADF матеріалів все ще перебувають на стадії розвитку. Отже існує необхідність розробки нових стратегій молекулярного дизайну та детальних теоретичних

напрацювань для створення матеріалів на TADF ефекті, яким притаманні інші фотофізичні властивості. Мають виникнути нові концептуальні рішення моделі на використання та контроль екситонів за допомогою процесу TADF для поширення матеріалів типу TADF на інші галузі досліджень.

Окрім того, органічні напівпровідники продемонстрували великий потенціал як матеріали для лазерного підсилення завдяки поєднанню високого доступного оптичного підсилення, технологічності розчину та широкого спектру випромінювання. Основними елементами органічних лазерів, як і всіх інших, є активне середовище, структура оптичного зворотного зв'язку та джерело накачки. Підсилення, наявне в матеріалі, збільшується зі збільшенням щільності люмінофорів у збудженому стані. Ця щільність, передусім, залежить від рівня енергії накачки. Як наслідок, це зумовлює характерну порогову поведінку лазерів, тобто генерація розпочинається тільки тоді, коли накачка стає достатньою для забезпечення високої щільності люмінофорів у збудженому стані для компенсації втрат.

РОЗДІЛ II

ДОСЛІДЖЕННЯ НОВОСИНТЕЗОВАНОЇ СПОЛУКИ ТРА-TZ ТА РОЗРОБЛЕННЯ OLED-СТРУКТУР НА ЇЇ ОСНОВІ

Одним з основних завдань розвитку органічної електроніки є синтез та створення нових світловипромінювальних напівпровідникових матеріалів, придатних для виготовлення OLED з високою спектральною чистотою кольору, великим терміном придатності та мінімальним спадом квантової ефективності електролюмінесценції у високояскравісних режимах експлуатації.

До TADF-матеріалів, які застосовуються у системі «гість-господар», ставлять низку вимог, а саме: високу та збалансовану рухливість заряду, високу електрохімічну та термічну стабільності, відповідні рівні енергії HOMO та LUMO для інжекції заряду. Такі матеріали використовують не лише для подолання агрегаційно-індукованого загасання OLED та забезпечення дірково-електронної рекомбінації у світловипромінювальному шарі гетероструктури, а й для додаткового акумулювання триплетів у системі «гість-господар». Ще однією з вимог до таких матеріалів є здатність до утворення однорідних тонких плівок з аморфною структурою. Для запобігання кристалізації аморфних плівок під дією джоулівського нагріву під час проходження струму через структуру OLED емітерний матеріал повинен характеризуватися високою температурою склування.

Отже, вибір матеріалів для формування високоефективних функціональних шарів OLED базується на детальному дослідженні їхніх термічних (температура склування, кристалізації, плавлення), електрофізичних (рівні HOMO та LUMO, потенціал іонізації) та фотофізичних властивостей (спектри поглинання та випромінювання, квантовий вихід).

У цьому розділі представлено результати дослідження електрохімічних, термічних і фотофізичних, а також ексиплексоутворювальних властивостей новосинтезованого органічного напівпровідника 4-етил-3,5-біс[40-(N,N-дифеніламін)біфеніл-4-іл]-4H-1,2,4-тріазол (ТРА-TZ) та розглянуто перспективи

його використання під час виготовлення світловипромінювальних гетероструктур.

2.1. Вибір та обґрунтування матеріалів для органічних світловипромінювальних структур

Вибір функціональних матеріалів для OLED проводився на основі аналізу їх фотофізичних, термічних, електрохімічних, електрооптичних характеристик. На основі фотофізичних характеристик визначається спектр та квантовий вихід фотолюмінесценції, які дозволяють передбачити колір та ефективність свічення ОСВС на основі досліджуваних матеріалів. Термічні дослідження, з врахуванням температури склування T_c , дозволяють передбачити температурний діапазон стабільного функціонування OLED та визначити температуру плавлення $T_{пл}$, кристалізації $T_{кр}$, та незворотної деградації T_d матеріалів. Проведення електрохімічних експериментів дозволяє визначити потенціал іонізації I_p , енергетичні рівні HOMO та LUMO, які використовувались для розроблення OLED та дозволяють дослідити електрохімічну стабільність матеріалів, тощо. Електрооптичні дослідження, що ґрунтуються на основі явища фотоефекту, проводяться для визначення рухливості носіїв заряду та використовувались для оцінки електропровідних параметрів матеріалів, зокрема рухливості носіїв заряду, потенціалу іонізації плівок та ін. Детальне вивчення цих та інших параметрів органічних напівпровідників було необхідним для створення розроблених OLED.

Сьогодні існує велика кількість комерційних органічних матеріалів, що використовуються для створення OLED-структур. Характеристики комерційних матеріалів, обраних під час розроблення OLED, наведено у таблиці 2.1, а відповідні їм хімічні формули приведено на рисунку 2.1.

Окрім комерційних органічних матеріалів, існує велика кількість наукових лабораторій, що працюють над розробленням та синтезом матеріалів, що підходять для використання під час розроблення OLED-структур. Синтез таких матеріалів зумовлений потребою створення нових органічних

світлопроріювальних структур із покращеними параметрами яскравості, енергоефективності, стабільності роботи, тощо. Відповідно до показників ефективної діркової провідності та високої термостабільності похідних карбазолів, вони часто використовуються та модифікуються в якості електропровідних та світлопроріювальних матеріалів для OLED.

Табл. 2.1. Характеристики комерційних органічних напівпровідників

Матеріал	НОМО, еВ	LUMO, еВ	$\lambda_{\text{абс}}$, нм	$\lambda_{\text{випр}}$, нм	Температура плавлення, °С
BCP	6,4	2,9	280	380	280~282
TCTA	5.83	2.43	326	386	298~300
PO-T2T	7,55	3,50	272	378	460

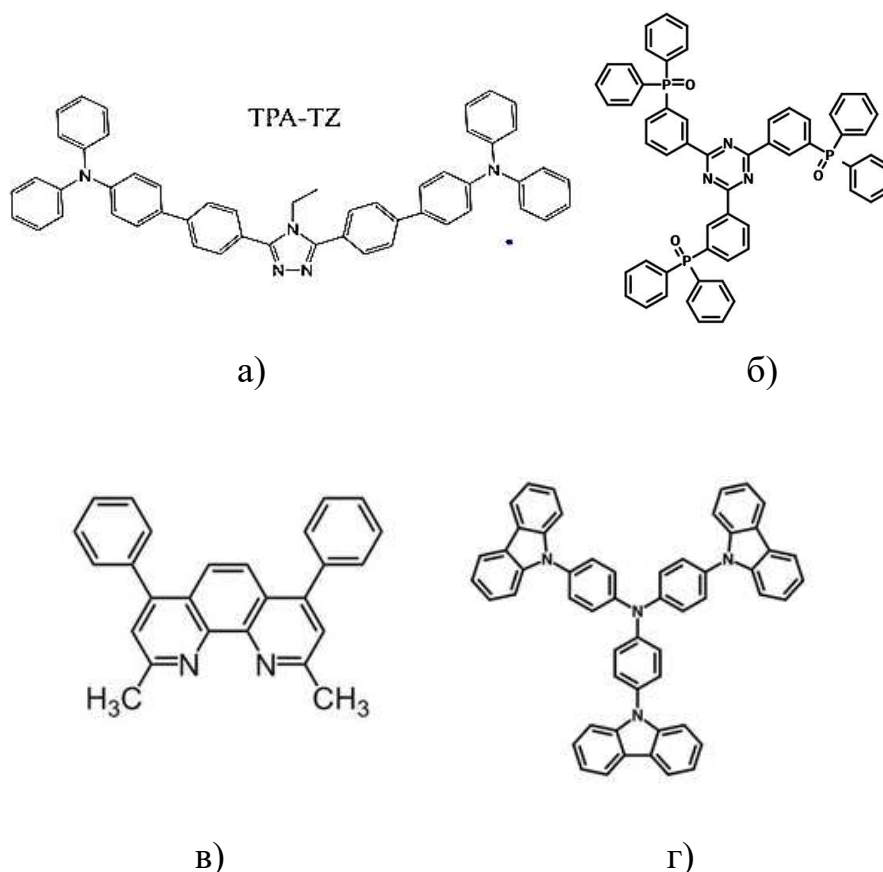


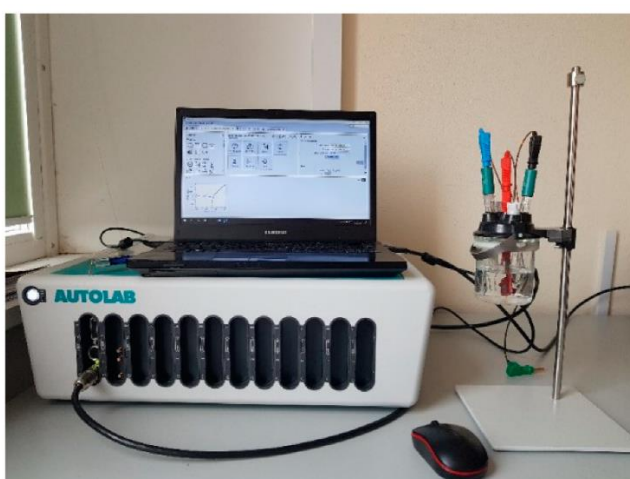
Рис. 2.1. Хімічні формули органічних напівпровідників TPA-TZ (а), PO-T2T (б), BCP (в), TCTA (г)

2.2. Дослідження органічних напівпровідників фізичними та фізико-хімічними методами

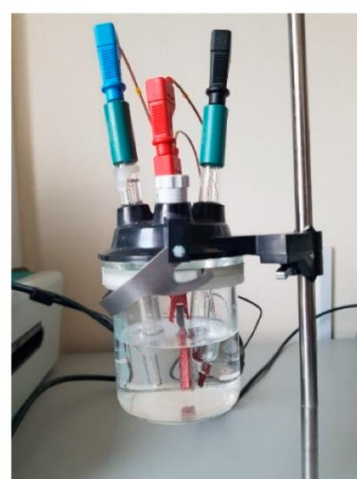
Визначення енергетичних рівнів HOMO та LUMO

За допомогою методу циклічної вольт-амперометрії (CV) у роботі проведено дослідження рівнів електронної енергії сполуки ТРА-TZ шляхом застосування позитивної та негативної напруги за допомогою триелектродної комірки Bio-Logic та потенціостата-гальваностата Bio-Logic SP-150 (рис.2.2). Як робочий електрод використовувався скловугільний електрод, як допоміжний – платиновий, як електрод порівняння використано Ag^+/Ag . Вимірювання проводили в сухому розчині. Результати досліджень приведені у таблиці 2.2, а CV-криві показано на рисунку 2.3.

Для забезпечення чистоти та чіткої площі поверхні електродів перед початком вимірювань проведено полірування їх поверхні механічним шляхом та оброблено деіонізованою водою [116]. Для видалення будь-яких адсорбованих речовин, що залишилися після процедури полірування, виконано декілька CV-сканувань у простому електроліті до виникнення чітких піків, що спостерігалися на амперограмах [117-119].



а)



б)

Рис. 2.2. Потенціостат-гальваностат micro AUTOLAB Type III (а) та триелектродна комірка Bio-Logic SAS (б)

Досліджувана сполука ТРА-TZ показала біполярну поведінку, що вказує на хороший розподіл зарядів між частинами D і А всередині молекули. CV-криві демонструють повністю відновний пік при 1,3 В, що свідчить про електрохімічну стабільність. Перші піки окислення та відновлення спостерігалися при 0,69 та – 1,66 В відповідно.

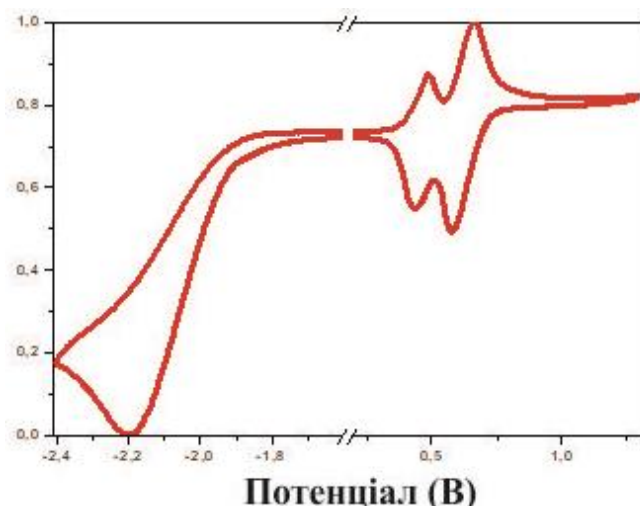


Рис. 2.3. Циклічна вольт-амперограма сполуки ТРА-TZ

Значення потенціалу іонізації (IP_{CV}) і спорідненості до електрона (EA_{CV}) були оцінені за початком перших потенціалів окиснення та відновлення після калібрування за фероценом (Fc/Fc^+). Значення IP та EA (5,49 та 3,14 eV відповідно) сполуки ТРА-TZ та порівняння цих показників із сполукою РО-T2T приведено у табл. 2.2.

Табл. 2.2. Енергетичні рівні сполук ТРА-TZ та РО-T2T.

Сполука	$IP_{CV}/HOMO$, eV	$EA_{CV}/LUMO$, eV
ТРА-TZ	5.49/4.72	3.14/1.74
РО-T2T	7.5*/6.76	3.5*/1.92

*Значення іонізаційного потенціалу (IP_{CV}) і спорідненості до електрона (EA_{CV}), оцінені за початком перших потенціалів окиснення та відновлення, і

DFT, розраховані окисно-відновні параметри на основі енергій HOMO і LUMO.
 $IP_{CV} = E_{ox\ onset} + 4.8$; EA – спорідненість до електрона, $EA_{CV} = 4.8 - |E_{red\ onset}|$.
* взято з посилання. [120].

Дослідження термічних властивостей сполуки TPA-TZ

Для проведення досліджень термічних властивостей сполуки TPA-TZ застосовано метод диференціальної скануючої калориметрії (DSC) та комерційний диференціальний скануючий калориметр Perkin-Elmer DSC (рис.2.4). Швидкість нагрівання підтримувалася на $10^{\circ}C/хв$ для плавлення та розкладання молекул в азотній атмосфері при швидкості потоку 30 мл/хв. Результати досліджень представлені на рис.2.5.



Рис. 2.4. Диференціальний скануючий калориметр Perkin-Elmer DSC

Під час першого нагрівання зафіксовано сигнал температури плавлення, що становила $173^{\circ}C$, проте не було зафіксовано значення температури кристалізації, що свідчить про перехід матеріалу з фази розплаву до твердого стану. У результаті повторного нагрівання вдалося отримати сигнал температури склування, що становив $68^{\circ}C$. Температура плавлення, отримана за допомогою методу диференціальної скануючої калориметрії (DSC), добре узгоджується з температурами плавлення молекул капілярним методом.

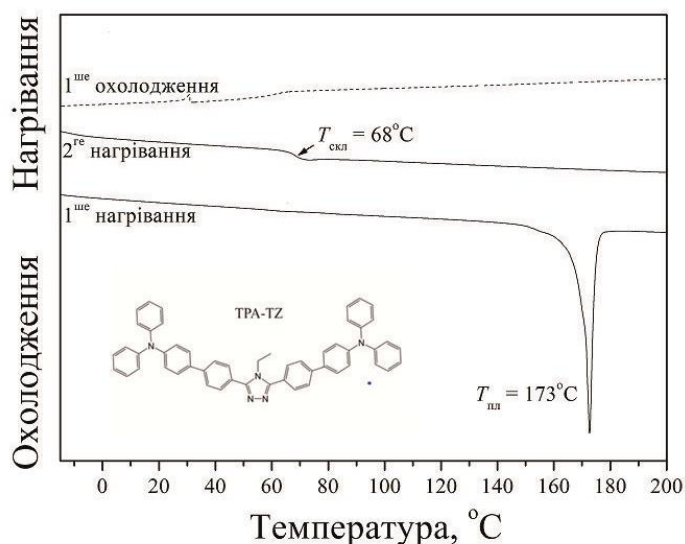


Рис. 2.5. Криві вимірювання термічних властивостей сполуки TPA-TZ методом диференціальної скануючої калориметрії DSC

Дослідження фотофізичних властивостей сполуки TPA-TZ

Дослідження спектрів оптичного поглинання електромагнітного випромінювання сполуки TPA-TZ проводилися у розчині тетрагідрофурану (THF) з концентрацією $\sim 10^{-5}$ М за допомогою спектрофотометра Shimadzu UV-2450 (рис.2.6). Джерелом випромінювання спектрофотометра Shimadzu UV-2450 є дугова ксенонова лампа, випромінювання якої проходить через подвійний монохроматор та фотопомножувач, потрапляє на кювету із досліджуваним зразком та, після цього, фіксується детектувальним пристроєм.

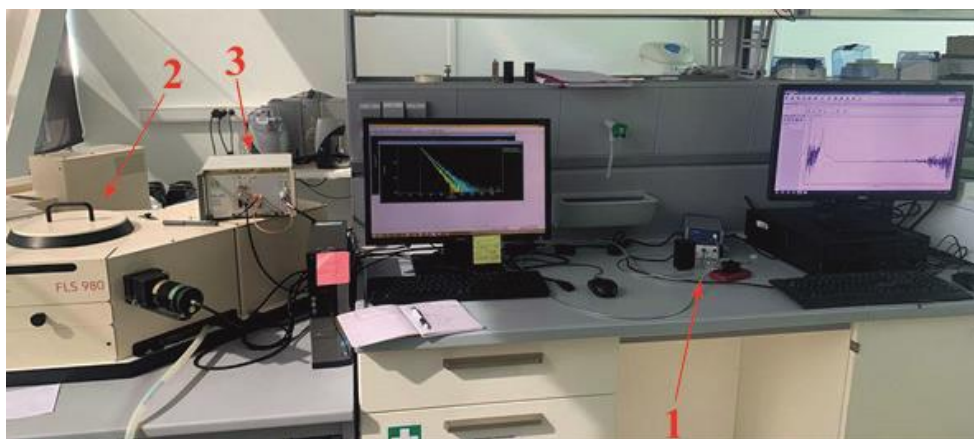


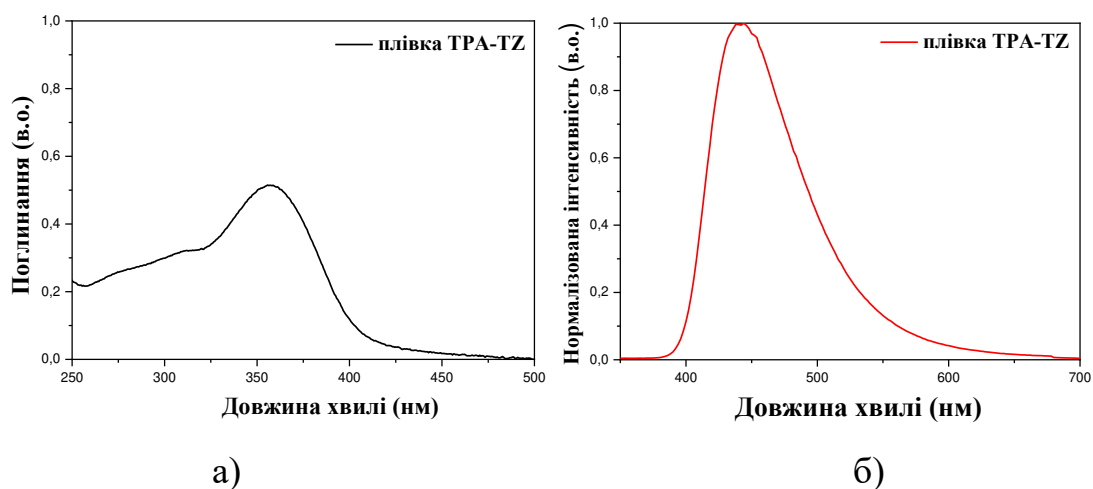
Рис. 2.6. Зображення спектрофотометрів Shimadzu UV-2450 (1) та Edinburgh Instruments FLS980 (2) із лазером PicoQuant LDH-DC-375 (3)

На рис. 2.7, а представлено результати спектрофотометрії: зареєстрований спектр поглинання молекули ТРА-TZ у твердій плівці. Діапазон вимірювань складав 200-800 нм, адже він є типовим для спектрів поглинання більшості органічних напівпровідників. Результати вимірювання показали, що досліджувана сполука демонструє максимальну інтенсивність поглинання випромінювання на довжині хвилі 360 нм.

Спектри фотолюмінесценції та фосфоресценції молекули ТРА-TZ у розчині THF при 77 К та у плівці, а також часи загасання плівки були виміряні за допомогою спектрометра Edinburgh Instruments FLS980 і лазера PicoQuant LDH-DC-375 (довжина хвилі генерації 374 нм) як джерела збудження, представлені на рисунку 2.7 б-г.

Спектри фотолюмінесценції було зареєстровано із розчинів та плівок, нанесених на кварцову підкладку шляхом збудження їх світловим випромінюванням ультрафіолетового або видимого діапазону.

Із зареєстрованих спектрів фотолюмінесценції та фосфоресценції було оцінено енергії першого синглетного (S_1) і триплетного (T_1) збуджених станів, що становила $S_1 = 3,12$ еВ, $T_1 = 2,63$ еВ відповідно. Отримані значення енергії S_1 і T_1 добре узгоджуються з результатами теоретичних розрахунків TD DFT (табл.2.4).



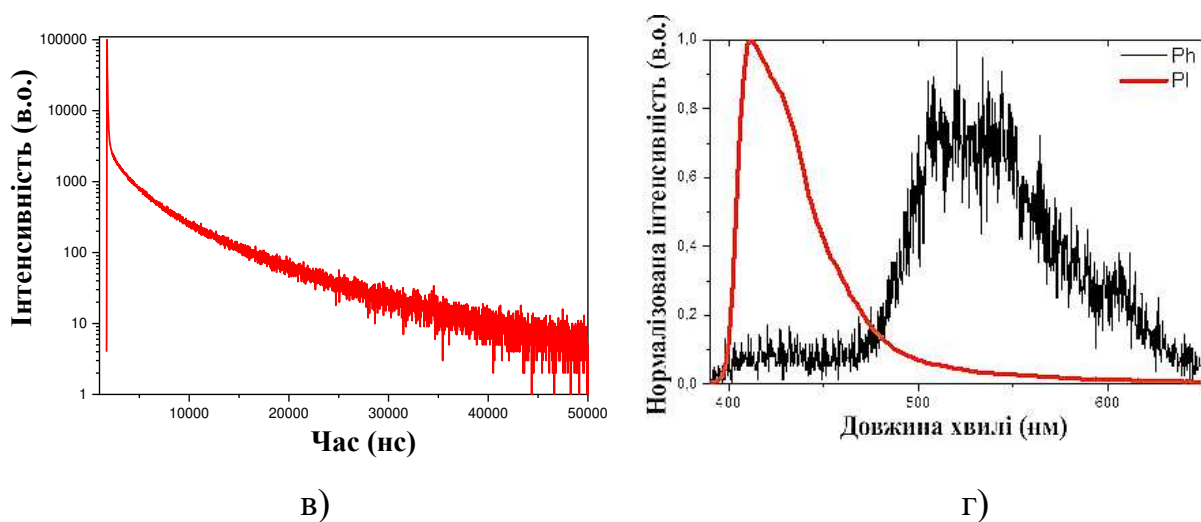


Рис. 2.7. Спектри поглинання (а), фотолюмінесценції (б), часи загасання плівки ТРА-TZ (в), спектри фотолюмінесценції та фосфоресценції сполуки ТРА-TZ у розчині THF при 77 К (г)

Часи загасання фотолюмінесценції, представлені на рис.2.7 в, було виміряно за допомогою спектрометра Edinburgh Instruments FLS980 та часо-кореляційної системи оптичного випромінювання PicoHarp 300. Джерелом світлового випромінювання даної системи є лазерний діод. Збудження відбувалося на довжині хвилі 440 нм із тривалістю імпульсу 70 пс та швидкістю сканування 1 МГц.

Основними блоками спектрометра Edinburgh Instruments FLS980 є джерело світла, монохроматор, коліматор та детектор. Світло, що генерується джерелом (ксенонова лампа), надходить до монохроматора, де розкладається за допомогою набору ґраток та призм на монохроматичне світло. Далі спектр потрапляє до коліматора, який складається з металевої трубки з опуклою лінзою на одному кінці та регульованою щілиною на іншому. Отримане випромінювання, відбите дзеркалами та сфокусоване лінзою, потрапляє на досліджуваний зразок, після якого розташований детектор. На детекторі фіксується отримане після проходження через кювету зі зразком випромінювання та перетворюється у електричний струм.

Дослідження ексиплексоутворювальних властивостей сполуки ТРА-TZ

Сполуку ТРА-TZ досліджено як електронно-донорний компонент, що утворює міжмолекулярний ексиплекс із зеленим випромінюванням і термічно активованою уповільненою флуоресценцією (TADF). Отримані результати дослідження сполуки ТРА-TZ можна пояснити наявністю високоенергетичних положень триплетних рівнів і флуоресценції в небесно-блакитній області спектру.

Вибір РО-T2Т як електронно-акцепторного компоненту досліджуваного ексиплексу базується на добре відомих електрофізичних характеристиках: значеннях енергетичних рівнів НОМО і LUMO, температурних режимах процесу формування плівки, високих значеннях енергії триплетних станів [121]. Повна назва РО-T2Т відома як 2,4,6-трис[3-(дифенілфосфініл)феніл]-1,3,5-тріазин. Це електроннодефіцитна (акцепторна) напівпровідникова молекула з триазиновим центром і трьома трифенілфосфінами. Акцепторний характер РО-T2Т підтверджується результатами DFT та циклічною вольт-амперометрією. Він показує вищу спорідненість до електронів і вищий потенціал іонізації, ніж ТРА-TZ (табл. 2.2).

Максимуми піків поглинання та випромінювання сполуки РО-T2Т спостерігається при 272 нм та 405 нм відповідно, що пояснюється переходам π - π^* ядра 1,3,5-трифенілтріазину. Енергія найнижчого триплету (E_T) РО-T2Т дорівнює 2,99 еВ та належить до найвищої енергетичної вібронної підсмуги спектрів фосфоресценції, вимірної при 77 К. Значення енергетичних рівнів НОМО та LUMO становлять 7,55 еВ та 3,5 еВ відповідно.

Крім того, численні дослідження OLED-структур на основі РО-T2Т свідчать про його технологічну сумісність з різними класами органічних напівпровідників, що має важливе значення для створення нових оптоелектронних пристроїв.

Плівки на основі суміші ТРА-TZ:РО-T2Т демонструють випромінювання ексиплексного типу, яке, як і для типового ексиплексу, батохромно зміщене

порівняно з фотолюмінесценцією донорної та акцепторної сполук, взятих окремо (рис. 2.8).

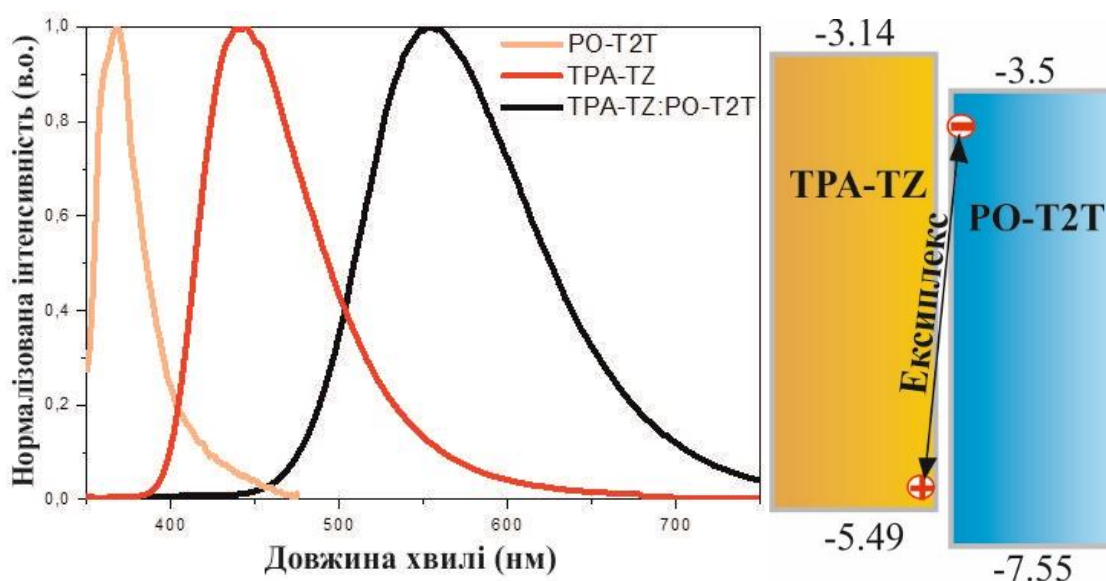


Рис. 2.8. Нормалізовані спектри фотолюмінесценції сполук ТРА-TZ, РО-T2Т та їхньої суміші у плівці

Максимум довжини хвилі випромінювання фотолюмінесценції ексиплексу ТРА-TZ:РО-T2Т спостерігається на довжині хвилі 553 нм. Час життя збудженого стану оцінювали подвійними експоненціальними підгонками, що характеризуються швидкою ($\tau_{PF}= 54,4$ нс) та довготривалою ($\tau_{DF}=5,2$ мкс) складовими. Ефект TADF у сформованій ексиплексній системі був підтверджений незначним синглет-триплетним розщепленням енергії ($\Delta E_{S1T1} = 0,1$ eV), що ініціювало процес RISC і, таким чином, випромінювання TADF (рис. 2.8).

Квантовий вихід фотолюмінесценції (PLQY) визначався з використанням інтегрувальної сфери. При цьому проведено реєстрування спектрів флуоресценції чистого розчину THF та дослідних розчинів сполуки. Отримані результати вимірювання було використано для розрахунку квантової ефективності за допомогою програмного забезпечення Lab Solutions RF. Результати проведених досліджень представлено в таблиці 2.3.

Табл. 2.3. Фотофізичні параметри молекулярної експлексоутворювальної суміші ТРА-TZ:РО-T2Т, отримані за кімнатної температури

$\lambda_{\text{max}}^{\text{PL}}$, нм	553
E_{S1} , eВ	2.24
E_{T1} , eВ	2.14
ΔE_{S1T1} , eВ	0.1
PLQY, %	10.95

На рисунку 2.9 показано спектри фотолюмінесценції плівки суміші ТРА-TZ:РО-T2Т, зареєстровані при різних температурах за допомогою кріостату із безперервною подачею рідкого азоту. Вимірювання за кімнатної температури проводилися також у кріостаті у середовищі вакууму (10^{-5} мм рт.ст.) без подавання азоту. При зміні температури від 77 до 300 К спостерігається зростання інтенсивності фотолюмінесценції, що підтверджує наявність термічно-активованої сповільненої флуоресценції.

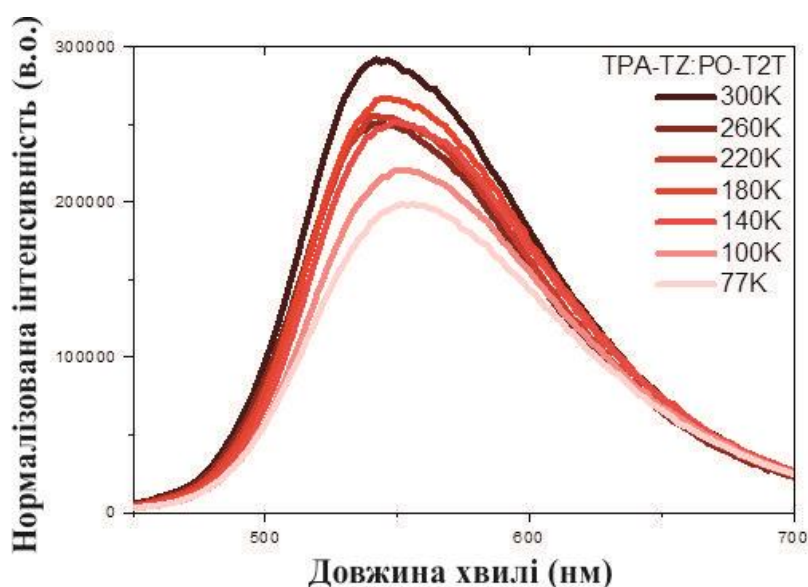


Рис. 2.9. Нормалізовані спектри випромінювання суміші ТРА-TZ:РО-T2Т у плівці при температурі від 77 К до 300 К

На рисунку 2.10. продемонстровано криві затухання фотолюмінесценції плівки TPA-TZ:PO-T2T за різних температур від 77 К до 300 К. Отримані результати показали, що криві затухання характеризуються двома складовими: короткочасною (в наносекундному діапазоні) і довготривалою (в мікросекундному діапазоні). Таким чином, довготривала складова залежить від температури. Виникнення термічно-активованого процесу пояснюється збільшенням співвідношення сповільнених і швидких часових складових із підвищенням температури.

Співвідношення сповільнених компонентів до швидких у структурі TPA-TZ:PO-T2T поступово збільшувалося з підвищенням температури демонструючи наявність термічно-активованого процесу. Підвищення температури до 300 К підтверджує наявність TADF-властивостей структури TPA-TZ:PO-T2T. Однак із підвищенням температури від 77 до 300 К було помічено явне збільшення інтенсивності ексиплексу (рис. 2.10). Подібні спостереження були виявлені раніше в багатьох системах і були пояснені безвипромінювальним зворотним міжсистемним переходом (RISC) ексиплексів TADF за високих температур [21].

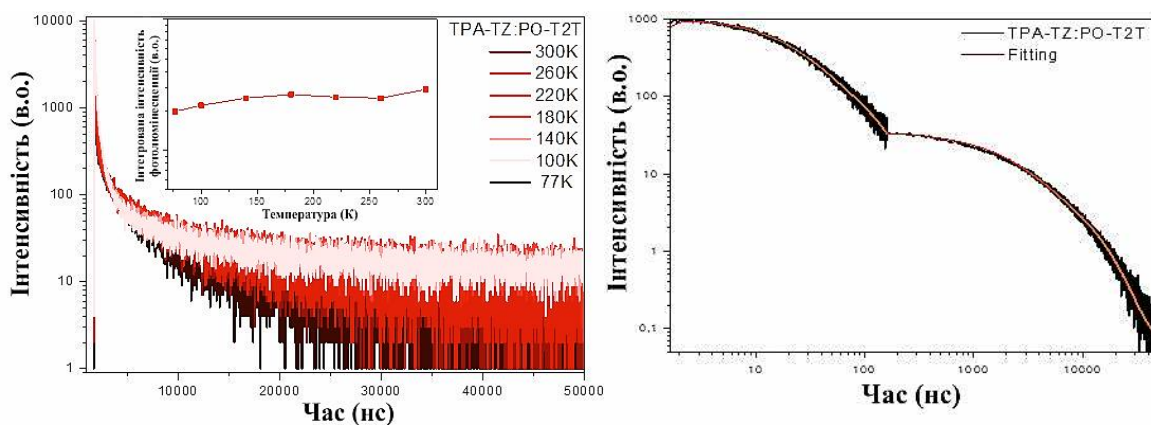


Рис. 2.10. Криві затухання фотолюмінесценції плівки TPA-TZ:PO-T2T при температурах від 77 К до 300 К

2.3. Розроблення OLED-структур на основі органічного напівпровідника TPA-TZ та їх виготовлення методом термовакuumного осадження.

Під час виготовлення OLED-структур як оптично-прозорий електрод використано нанесений на скляну підкладку оксид індію олова (ІТО). Це напівпровідник *n*-типу, що часто використовується для створення світловипромінювальних гетероструктур завдяки своїй універсальності, високій електропровідності (близько $2 \times 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), високій прозорості ($\approx 90\%$ у видимому діапазоні спектру) та ширині забороненої зони близько 4 еВ [122].

Висока електропровідність плівок ІТО пов'язана з його кубічною кристалічною структурою, що сприяє легкому руху електронів і, відповідно, високій електропровідності. Для підвищення електропровідності ІТО можуть застосовуватися різноманітні домішки. Також на електропровідність ІТО впливає товщина, однорідність та якість плівки. Тонкі плівки мають кращу провідність, оскільки забезпечують менший опір. Неоднорідні та дефектні плівки можуть знизити електропровідність. Окрім цього, важливою властивістю ІТО є прозорість у видимому спектральному діапазоні. Це дає можливість використовувати його як електрод у OLED-структурах, а отже, забезпечує проходження через нього світла, що генерується світлодіодом, без значних втрат інтенсивності. Також ІТО є стійким до окислення та корозії, що значно збільшує термін використання OLED.

Під час виготовлення OLED-структур, описаних у роботі, як підкладки використано комерційне скло Osilla із нанесеним тонким шаром оксиду індію олова (ІТО) розміром 20 мм×15 мм (рис.2.11).



Рис. 2.11. Скляна підкладка із витравленим шаром ІТО

Для отримання тонких однорідних органічних плівок на ІТО підкладці застосовано метод термовакуумного осадження. Напилення функціональних плівок відбувалося пошарово із використанням установки вакуумного напилення УВР-3М (рис. 2.12).



Рис. 2.12. Установка термовакуумного напилення УВР-3М

Напилення відбувалося при залишковому тиску у камері 10^{-3} Па. Інші температурні та технологічні режими нанесення тонких функціональних шарів OLED-структур наведено у таблиці 2.4.

Табл. 2.4. Температурні та технологічні режими напилення органічних шарів OLED-структур

Матеріал	Температура напилення, °С	Швидкість напилення, нм/с	Товщина плівки, нм
CuI	300	0.3-0.5	8
ТСТА	350	0.3-0.5	40

TPA-TZ: PO-T2T	400	0.3-0.5	40
BCP	285	0.3-0.5	10
Ca	860	6	50
Al	670	6	200

Аналіз енергетичної діаграми показав, що енергетичний бар'єр між анодним і світловипромінювальним шарами гетероструктури становить 1 еВ, що спричиняє погіршення інжекції дірок до емітерного шару. Щоб зменшити енергетичні бар'єри згідно значення IP 5,49 еВ для TPA-TZ, як інжекційний шар обрано CuI [123]. Напилення проведено за температури випарника близько 300 °С зі швидкістю 0.3-0.5 нм/с.

У якості дірково-транспортного шару обрано 2,2',2''-трис-(N-карбазоліл)-трифеніламін (ТСТА) [124]. Формування такого шару відбувалося за температури 350 °С зі швидкістю осадження 0.3-0.5 нм/с.

Емітерні шари TPA-TZ та PO-T2T формувалися за температури 200 та 460 °С відповідно зі швидкістю осадження 0.3-0.5 нм/с. Напилення електронно-транспортного шару BCP відбувалося при температурі 285 °С зі швидкістю 0.3-0.5 нм/с.

Металевий катод сформовано з послідовно нанесених металевих плівок кальцію та алюмінію. Напилення відбувалося на установці ВУП-4 (рис.2.13). Кальцій, як матеріал катода з низькою роботою виходу електронів, забезпечує хорошу інжекцію електронів в електрон-транспортний шар диметил-4,7-дифеніл-1,10-фенантроліну (BCP) [125].



Рис. 2.13. Установка термо-вакуумного напыления металлических пленок ВУП-4, що використовувалася для формування металевого катоду OLED-структур

Швидкість напылення плівок при формуванні OLED-структур регулювалася температурою нагріву випарників (рис.2.14).



Рис.2.14. Карусель із випарниками установки термо-вакуумного напылення

Контроль товщини плівок відбувався в процесі напылення за допомогою кварцового резонатора. Він розташований поблизу підкладок так, щоб на ньому формувалася плівка такої ж товщини, як і на підкладках (рис.2.15). При цьому маса самої пластинки кварцового резонатора збільшувалася, внаслідок чого його резонансна частота змінювалася. Вимірювання частоти кварцового резонатора

проводилося за допомогою частотоміра ЧЗ-34. Зміну резонансної частоти пропорційно зміні маси можна розрахувати за наступною формулою:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\Delta m}{m}, \quad (2.1)$$

де m – початкова маса пластинки кварцового резонатора; Δm – зміна маси пластинки кварцового резонатора; ν – резонансна частота кварцового резонатора; $\Delta\nu$ – зміна резонансної частоти кварцового резонатора.

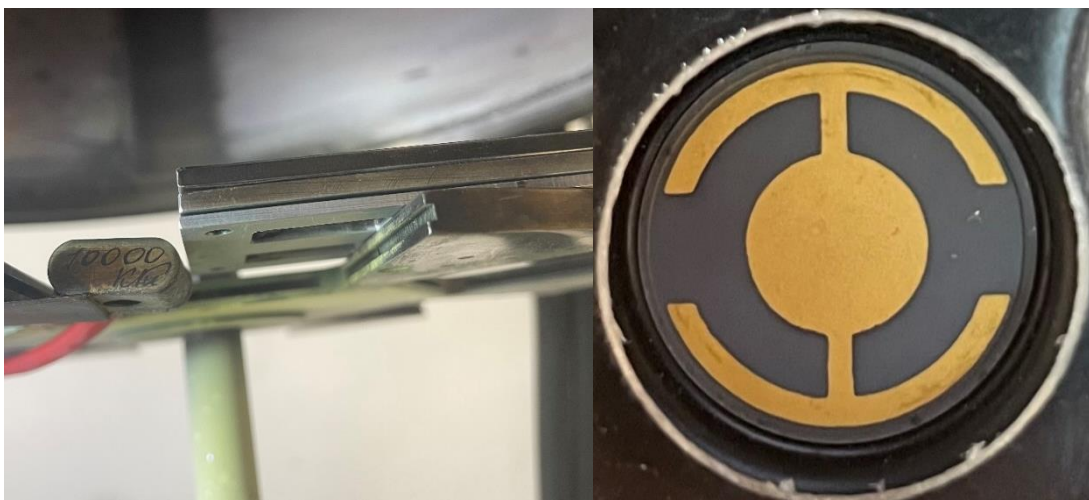


Рис. 2.15. Кварцовий резонатор установки термо-вакуумного напилення

Розрахунок товщини осаджених на підкладку тонких плівок проводився за формулою:

$$\Delta\nu = \frac{\pi D^2 d \rho}{4m} \nu \quad (2.2)$$

де D – діаметр пластинки кварцу; ρ – густина матеріалу плівки.

2.4. Дослідження електролюмінесцентних властивостей виготовлених OLED

Для дослідження електролюмінесцентних властивостей були виготовлені методом термовакuumного нанесення дві OLED структури: із ТРА-TZ (Пристрій 1) та ексіплексними емісійними шарами (Пристрій 2) на скляній підкладці з покриттям ІТО. Енергетичні діаграми цих гетероструктур показано на рис.2.16.

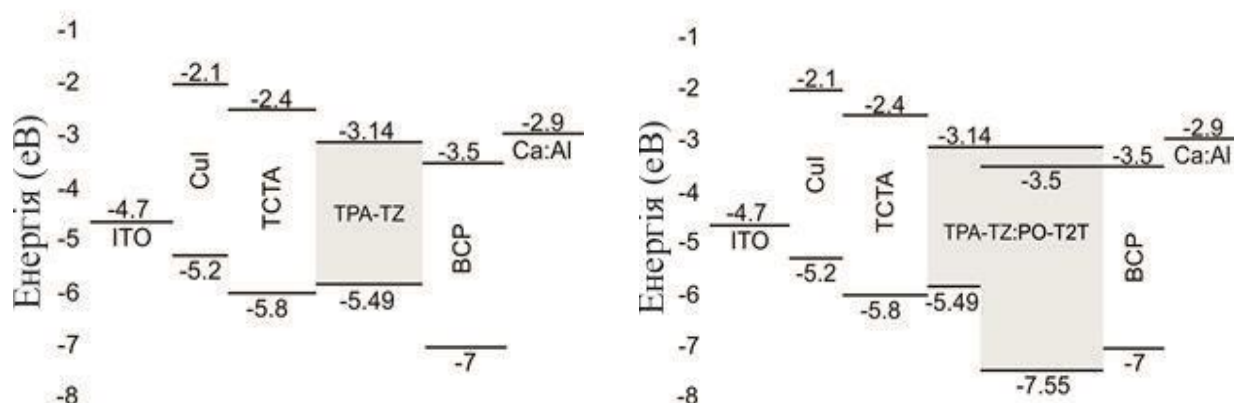


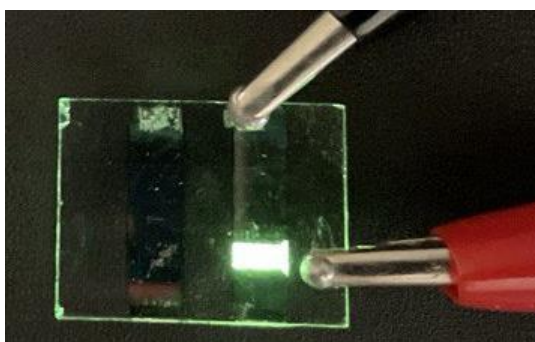
Рис. 2.16. Енергетичні діаграми виготовлених OLED-структур

Пристрій А продемонстрував випромінювання в небесно-блакитній області спектру (рис. 2.17, а) з двома чітко виділеними максимумами довжин хвиль електролюмінесценції при 428 нм і 478 нм (рис.2.18, а). Координати СІЕ 1931 (x, y) (рис. 2.19) для цього пристрою виявилися залежними від напруги зі значеннями (0.20, 0.17) при 8 В і (0.20, 0.23) при 14 В.



а)

б)



в)

Рис. 2.17. Світлини електролюмінесценції пристрою А при 8В(а) і 14В(б) та пристрою В при 13В (в)

На відміну від структури А, структура OLED В показує стабільні спектри електролюмінесценції, зняті при різних напругах (рис. 2.18, б), і демонструє зелене випромінювання з максимумом довжини хвилі 537 нм з координатами СІЕ 1931 (x, y) (0.31, 0.48) (див. рис. 2.19).

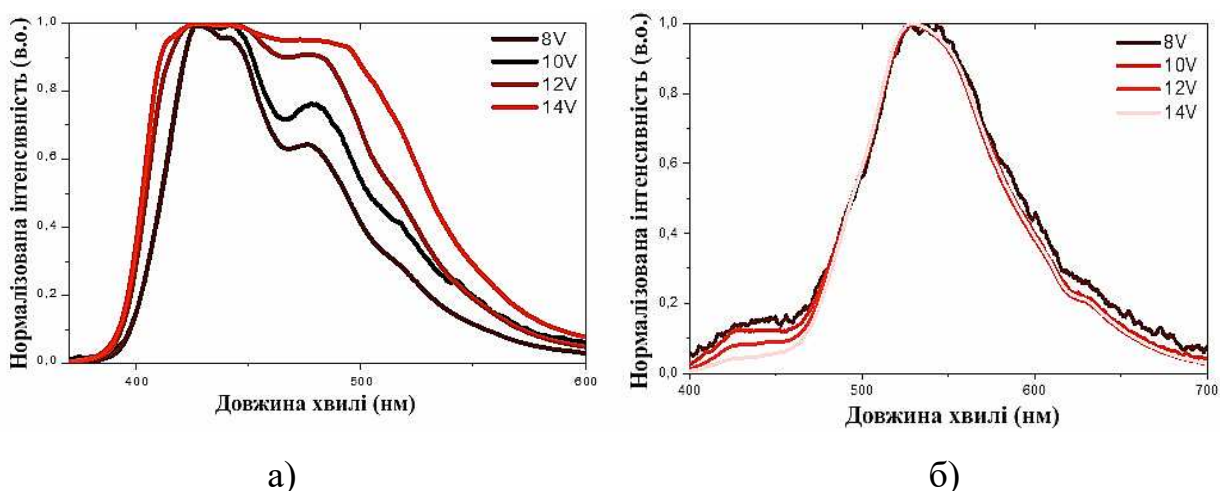
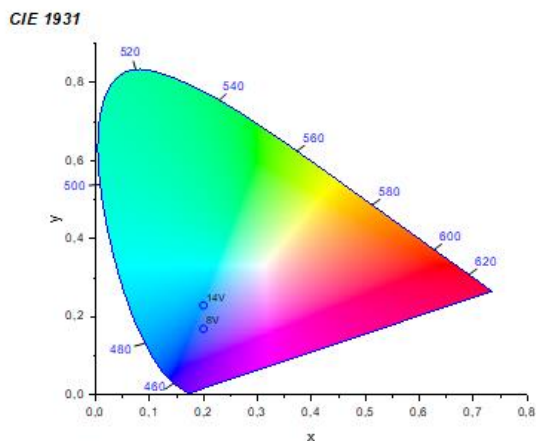
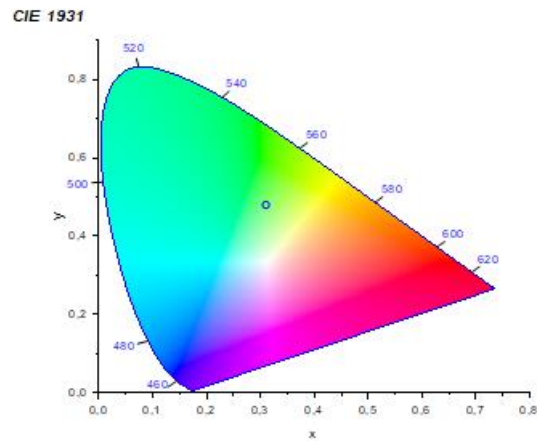


Рис. 2.18. Нормалізована інтенсивність електролюмінесценції пристрою А (а) та пристрою В (б)

Вимірювання вольт-амперних та вольт-яскравісних характеристик розроблених світловипромінювальних гетероструктур проводилися за допомогою розробленого тестувального стенду (рис.2.20), характеріографа Hewlett Packard 4145A та спектрометра Ocean Optics.



Пристрій А



Пристрій В

Рис. 2.19. Колірні діаграми пристроїв А та В згідно з координатами СІЕ 1931



Рис. 2.20. Характеріограф Hewlett Packard 4145А та стенд для тестування OLED

Результати вимірювання показали, що пристрій А демонструє максимальну зовнішню квантову ефективність 3.5 %, максимальну ефективність за струмом 4,77 кд/А та максимальну яскравість 8400 кд/м² при 13 В (рис. 2.21).

OLED-пристрій В продемонстрував яскравість 3995 кд/м², ефективність струму 22 кд/А, енергоефективність 6,77 лм/Вт і зовнішню квантову ефективність 7% при 10 В (рис. 2.22). Слід зазначити, що це значення EQE для пристрою В підтверджує можливість збору триплетів у системі етил-ТРА-TZ:PO-T2T, оскільки теоретична межа EQE для OLED на основі короткочасної флуоресценції становить 5% [126].

Отримані параметри виготовлених OLED-пристроїв занесено в таблицю 2.5.

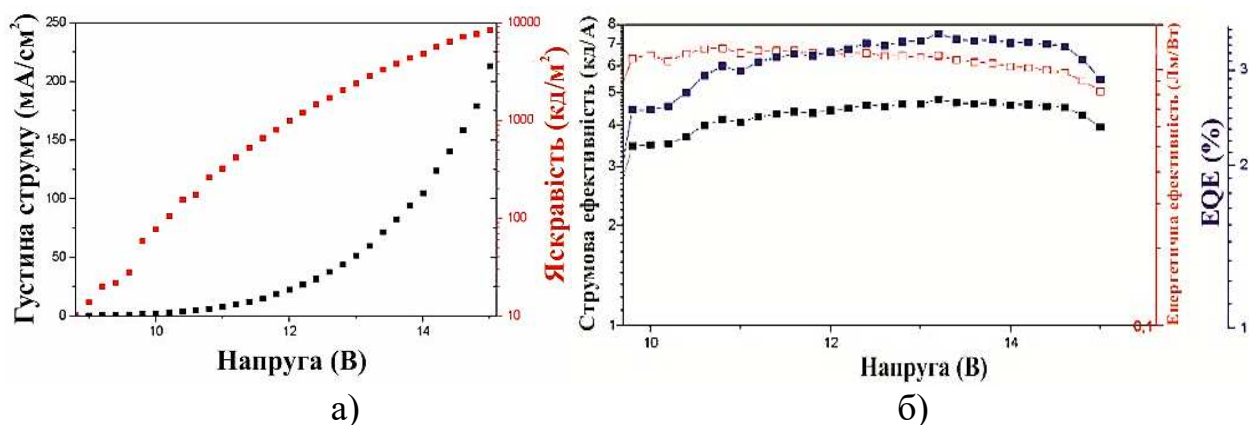


Рис. 2.21. Залежність густини струму та яскравості (а) від прикладеної напруги та залежність струмової ефективності і зовнішнього квантового виходу від напруги (б) у пристрої А.

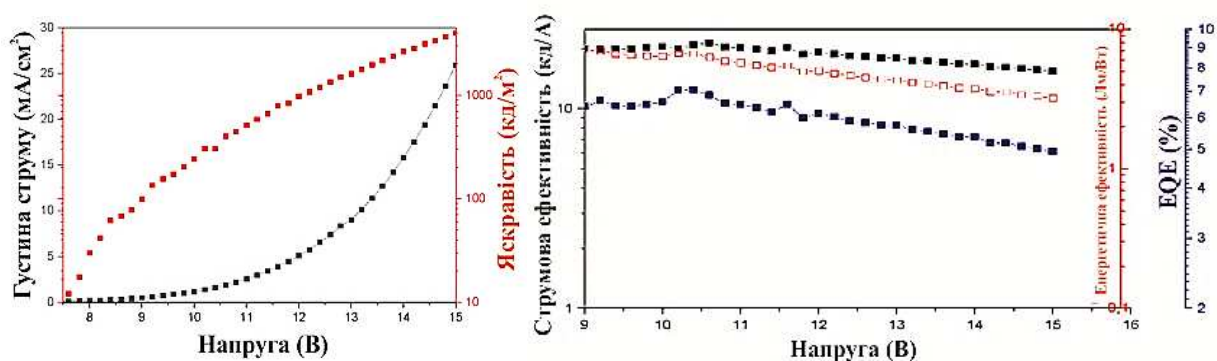


Рис. 2.22. Залежність густини струму та яскравості (а) від прикладеної напруги та залежність струмової ефективності і зовнішнього квантового виходу від напруги (б) у пристрої В.

Табл. 2.5. Параметри електролюмінесценції виготовлених OLED-пристроїв.

Пристрій	Емісійний шар	Напруга включення (В) ^a	Макс. яскравість (кд/м ²)	CE _{max} (кд/А) ^b	EQE _{max} , % ^c	CIE (x; y) ^d
А	TPA-TZ	8,2	8408	4,77	3,5	(0.20,0.23)
В	TPA-TZ/PO-T2T	7.4	3995	21,34	7	(0.31,0.48)

^a Напруга включення при люмінесценції $10 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, ^b Максимальна струмова ефективність, ^c Максимальний квантовий вихід, ^e Колірні координати згідно з міжнародним стандартом (CIE) 1931.

2.5. Висновки до другого розділу

У цьому розділі виконано аналіз електрохімічних, термічних, фотофізичних та ексиплексоутворюючих властивостей новосинтезованого органічного напівпровідника TPA-TZ.

Для подальшої розробки OLED-структури визначено енергетичні рівні HOMO і LUMO молекули TPA-TZ, що становлять 4.72 eV та 1.74 eV відповідно. Досліджено спектри флуоресценції та фосфоресценції донорної молекули TPA-TZ у рідкому та твердому середовищах за різних температур у діапазоні від 77 до 300 K. Інтенсивна флуоресценція досліджуваної сполуки пояснюється внутрішньомолекулярним переходом із перенесенням заряду від дифеніламінової (донорної) частини до центральної частини барвника з характерним перерозподілом електронів у триазольному кільці (акцепторі). Спектри фотолюмінесценції та фосфоресценції TPA-TZ у плівці та у розчині THF при 77 K досліджували разом із барвником 2,4,6-трис[3-(дифенілфосфініл)феніл]-1,3,5-триазин (PO-T2T). Він був використаний як електронно-акцепторний компонент досліджуваного ексиплексу TPA-TZ:PO-T2T, який характеризується відносно високим енергетичним рівнем збудженого нижчого триплетного стану. Плівки твердотільної суміші TPA-TZ і PO-T2T показали випромінювання ексиплексного типу, дещо зміщене у червону область спектру порівняно із фотолюмінесценцією донорної і акцепторної сполук окремо.

Підтверджено ефект TADF у розробленій системі ексиплексу, використовуючи як теоретичні, так і експериментальні підходи, включаючи стаціонарну та часову спектроскопію за температур від 77 K до 300 K.

Виготовлено дві OLED структури: з емісійним шаром TPA-TZ (пристрій А) і з ексиплексоутворювальною молекулярною сумішшю TPA-TZ і PO-T2T (пристрій В). Показано, що пристрій А демонструє максимальну зовнішню

квантову ефективність 3.5%, максимальну ефективність за струмом 4,77 кд/А та максимальну яскравість 8400 кд/м² при 13 В. OLED-пристрій В продемонстрував яскравість 3995 кд/м², ефективність за струмом 22 кд/А, енергетичну ефективність 6,77 лм/Вт і зовнішню квантову ефективність 7 % при напрузі 10 В.

РОЗДІЛ III

РОЗРОБЛЕННЯ ПОВНОКОЛІРНИХ OLED-СТРУКТУР НА ОСНОВІ НОВОСИНТЕЗОВАНИХ ОРГАНІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCz2Py.

Відкриття термоактивованої сповільненої флуоресценції (TADF) відіграло важливу роль у просуванні технології OLED [127]. Використання триплетного випромінювання в поєднанні з іншими підходами, такими як триплет-триплетна анігіляція, електрофосфоресценція, утворення екситонів тощо, дозволило подолати внутрішнє обмеження квантової ефективності 25% [128]. Вибір донорної та акцепторної частин має велике значення щодо оптимальної роботи пристрою. Різні донори, такі як акридин, феноксазин, феназин, успішно використовуються в випромінювачах TADF [129], однак карбазол залишається одним з найбільш широко використовуваних донорів [130]. Ретельне налаштування емітерної сполуки з акцептором, що утворює ексиплекс, а також інжекція та транспортування носіїв заряду у пристроях відіграють ключову роль у збільшенні зовнішньої квантової ефективності (EQE) та зниженні значень робочої напруги, що, у свою чергу, може збільшити ефективність пристрою.

Тому, у даному розділі представлено три новосинтезовані органічні напівпровідники 2tCzPy, 3tCzPy і 4tCzPy як кандидати для застосування в повноколірних OLED-пристроях. Наведено результати електро-хімічних, термічних та фото-фізичних досліджень напівпровідників. На їх основі виготовлено та досліджено повноколірні OLED-пристрої.

3.1. Дослідження термічних та електро-хімічних властивостей

Термічні властивості синтезованих сполук характеризували за допомогою термогравіметрії (TGA) та диференційної скануючої колориметрії (ДСК). Сполуки 2tCzPy, 3tCzPy і 4tCzPy (рис.3.1) показали відмінну термічну стабільність, оскільки їх температура втрати маси 5% була зареєстрована при 362, 411 і 409°C відповідно (рис. 3.1).

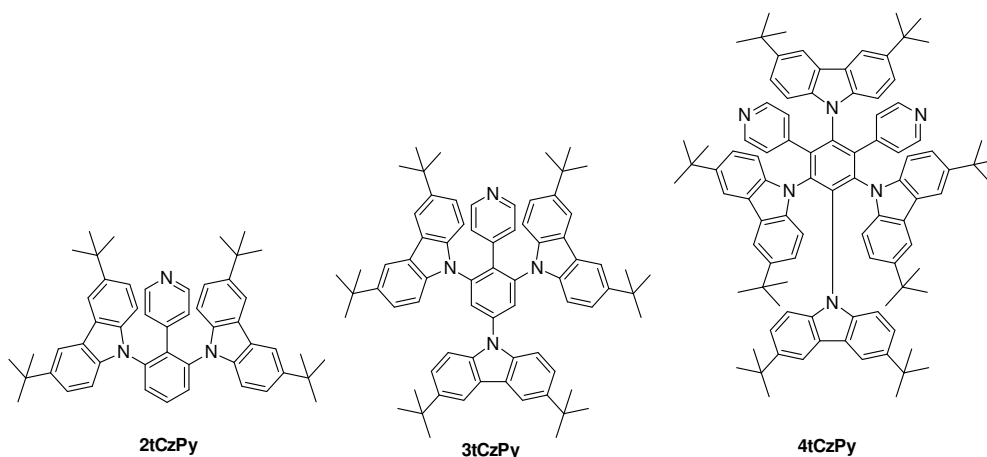
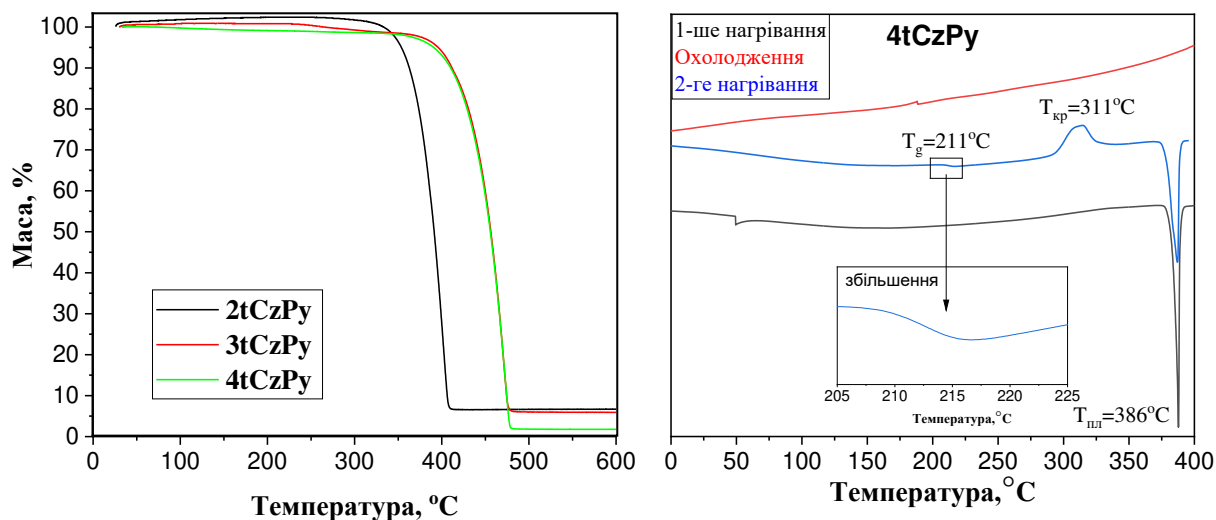


Рис. 3.1. Хімічні формули органічних напівпровідників 2tCzPy, 3tCzPy і 4tCzPy

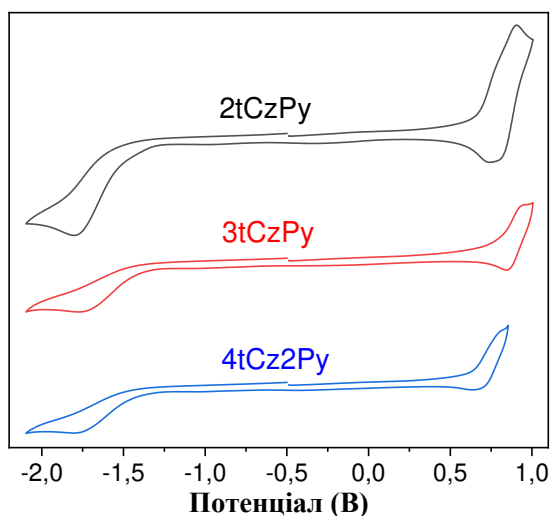
Усі сполуки були отримані у вигляді кристалічних зразків. Однак 2tCzPy продемонстрував значно нижчу температуру плавлення ($T_m=49^\circ\text{C}$) порівняно з 3tCzPy і 4tCzPy (432 і 386°C) (рис.3.26). Подібний випадок також спостерігався при реєстрації температур кристалізації; під час охолодження зразок 2tCzPy почав утворювати кристали за 28°C , тоді як 3tCzPy почав утворювати кристали за 334°C , а 4tCzPy не утворював жодних кристалічних структур до другого нагрівання за 311°C (рис.3.26). Крім того, температура плавлення 3tCzPy ($T_m=432^\circ\text{C}$) перевищила зареєстровану температуру 5% втрати маси ($T_{5\%}=411^\circ\text{C}$), що свідчить про те, що після плавлення 3tCzPy починає сублімуватись. Сполуки 2tCzPy та 3tCzPy не були охарактеризовані температурами склування (T_g), що свідчить про те, що сполуки є чисто кристалічними і не мають властивостей молекулярного склоутворення. Дані, отримані за допомогою вимірювань TGA та DSC, детально наведено в таблиці 3.1. Для 4tCzPy було виявлено дуже високу температуру склування T_g (210°C), що дозволяє подолати вплив джоулевого нагрівання оптоелектронних пристроїв. Це значення набагато вище, ніж T_g (84 - 109°C) раніше розроблених матеріалів TADF на основі ді-трет-бутилкарбазолілу [131] та більшості органічних напівпровідників, що використовуються в OLED, включаючи високостабільний TADF на основі мультикарбазолу. Можливими причинами

високої температури склування 4tCzPy можуть бути не лише відносно висока молекулярна маса, але й зв'язувальні здібності піридинів, що забезпечують міжмолекулярні взаємодії [132].



а)

б)



в)

Рис.3.2. Криві TGA (а), DSC (б) і CV (в) сполук 2tCzPy, 3tCzPy і 4tCzPy.

Для визначення енергетичних рівнів новосинтезованих сполук 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCzPy використовували циклічну вольтамперометрію (CV). Значення потенціалу іонізації (IP_{CV}) і спорідненості до електрона (EA_{CV}) були розраховані на основі потенціалів початку окислення та відновлення проти фероцену. Зведені

дані, отримані під час вимірювання CV, детально наведено в таблиці 3.1. Отримані значення IP_{CV} для 2tCzPy і 4tCzPy були дуже подібними, 5,44 і 5,43 еВ відповідно, тоді як 3tCzPy показав трохи вищі значення IP_{CV} при 5,57 еВ. Розраховані значення спорідненості до електрона для сполук 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCzPy становили 3,40, 3,40 та 3,47 еВ відповідно.

Табл. 3.1. Термічні та електро-фізичні властивості сполук 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCzPy.

Сполука	$T_{-5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{cr}, ^\circ\text{C}$	$E_{onset\ vs\ Fc}^{ox}$, В	$E_{onset\ vs\ Fc}^{red}$, В	IP_{CV} , еВ	EA_{CV} , еВ
2tCzPy	362	49	-	28	0.64	-1.33	5.44	3.47
3tCzPy	411	432	-	334	0.77	-1.40	5.57	3.40
4tCzPy	409	386	211	311	0.63	-1.40	5.43	3.40

$T_{-5\%}$ - температура 5% втрати маси, T_m – температура плавлення, T_{cr} - температура кристалізації, E_{onset}^{ox} – потенціал окиснення, виміряний з CV; E_{onset}^{red} – потенціал відновлення, виміряний з CV; IP_{CV} – потенціал іонізації, розрахований за формулою $IP_{CV} = E_{onset\ vs\ Fc}^{ox} + 4.8$; EA_{CV} – спорідненість до електрона, розрахована за формулою $EA_{CV} = E_{onset\ vs\ Fc}^{red} + 4.8$. Електродна система: додатковий електрод – платиновий дріт, електрод порівняння – срібний дріт і робочий електрод – вугільний стрижень, розчин електроліту (0,1 М) готували з тетрабутиламоній гексафторфосфату та сухого CH_2Cl_2 .

3.2. Дослідження фото-фізичних характеристик новосинтезованих сполук

Вплив розмноження фенілпіридинових та ди-трет-бутилкарбазолільних замісників у молекулярних структурах 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCzPy на їхні фото-фізичні властивості досліджено за допомогою спектроскопії стаціонарного поглинання та фотолюмінесценції (ФЛ) (рис.3.3). Для вивчення електронної поведінки 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCzPy в основному та збудженому станах досліджувалися спектри поглинання та ФЛ різних розчинів, вибираючи розчинники з широким діапазоном полярності та орієнтаційної поляризованості (Δf): гексан ($\epsilon=1,90$; $\Delta f=0,0012$), толуол ($\epsilon=2,38$; $\Delta f=0,014$), хлороформ ($\epsilon=4,81$; $\Delta f=0,15$), тетрагідрофуран (THF) ($\epsilon=7,6$; $\Delta f=0,210$), дихлорметан (DCM) ($\epsilon=0,217$, $\Delta f=0,217$), ацетон ($\epsilon=20,7$; $\Delta f=0,284$), ацетонітрил ($\epsilon=37,5$; $\Delta f=0,305$) [133].

Спектри поглинання розведених розчинів показали подібні форми для всіх трьох сполук в діапазоні 300-350 нм (рис.3.3 а-в). Низькоенергетична смуга демонструє чіткі коливальні структури з добре розділеними переходами 0-0 і 0-1 при 335 і 322 нм відповідно. Перехід 0-2 на 309 нм також видно у окремому «плечі». Ці переходи походять від локально збуджених станів карбазолу [134,135]. Оскільки локально – збуджені стани фрагментів піридину знаходяться на довжинах хвиль, нижчих за 300 нм [136], перекривання піридину викликає поглинання при вищих енергіях, ніж 4,1 еВ. Порівнюючи низькоенергетичні краї спектрів поглинання розчинів толуолу, на рисунку 3.3 можна спостерігати збільшення інтенсивності хвостів у порядку 2tCzPy→3tCzPy→4tCzPy. Це спостереження показує утворення станів внутрішньомолекулярного переносу заряду у спектрах поглинання. 2tCzPy, 3tCzPy і 4tCzPy показали подібну поведінку поглинання в усіх розчинниках, крім хлороформу та частково у DCM.

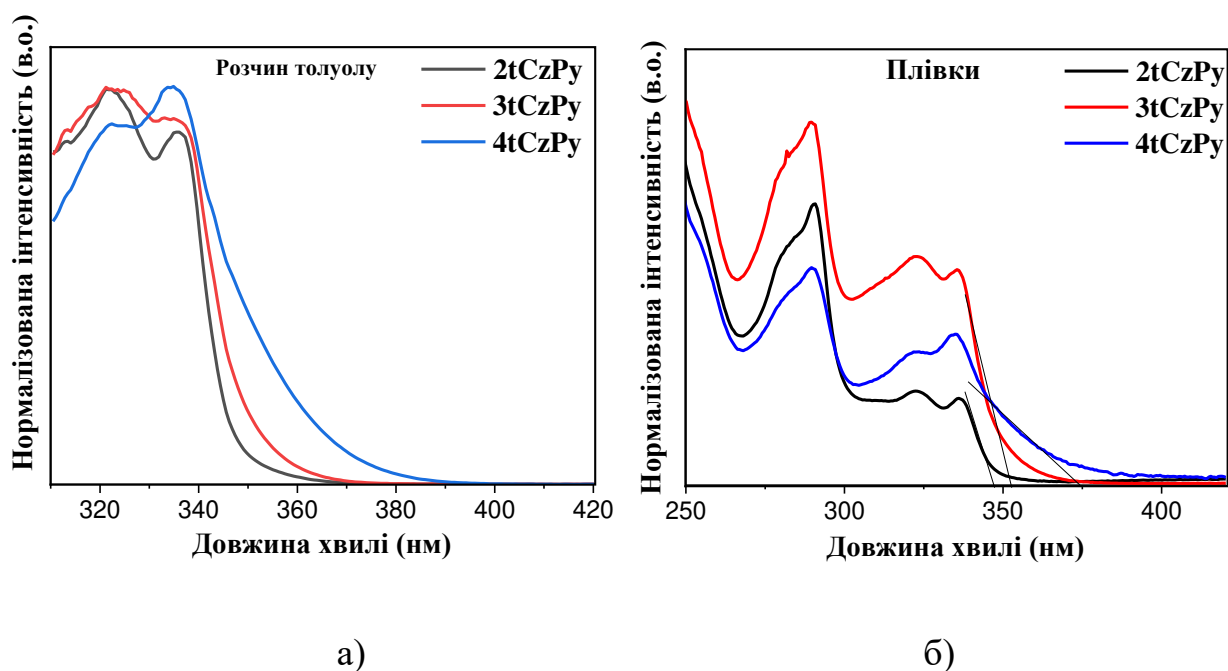
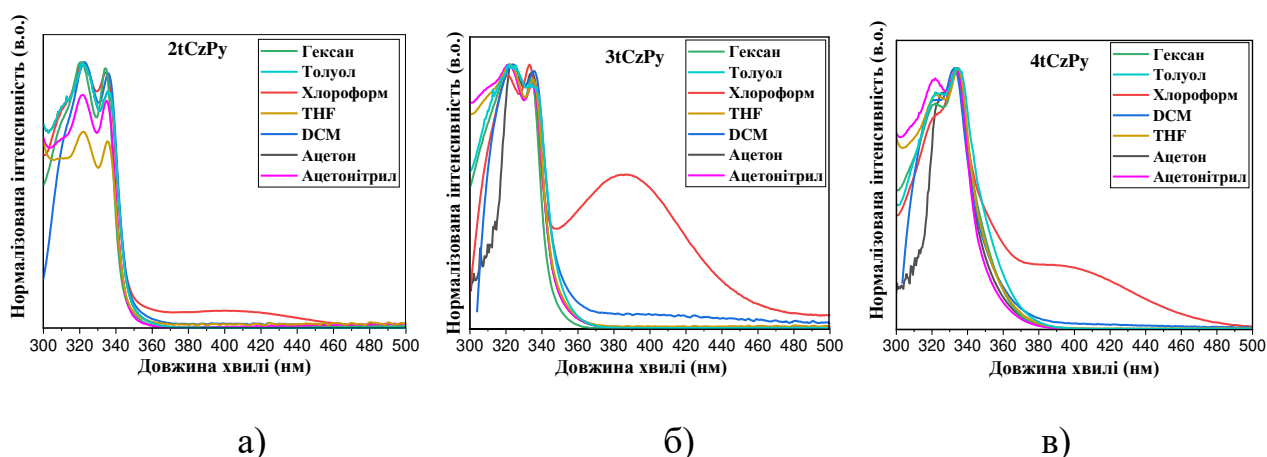


Рис. 3.3. Нормалізовані спектри поглинання сполук в толуолі (а) та у твердих плівках (б)

У хлороформі спостерігалася нова смуга поглинання при 401 нм для 2tCzPy, 387 нм для 3tCzPy і 392 нм для 4tCzPy. Щоб пояснити це спостереження, враховувалися нелінійні взаємодії розчинена речовина–розчинник, напр. утворення водневих зв'язків між розчиненою речовиною і розчинником [137]. Попередні дослідження повідомляли про міжмолекулярний комплекс піридину з хлороформом [138]. Швидше за все, такий комплекс між піридином і хлороформом виявляється для 2tCzPy, 3tCzPy і 4tCzPy як низькоенергетична смуга в розчинах хлороформу і DCM (рис. 3.4 а-в). Водневі зв'язки можуть сприяти піридин-хлороформному комплексу 2tCzPy, 3tCzPy і 4tCzPy, викликаючи подальші геометричні структурні зміни в цих молекулах. Слід зазначити, що випромінювання розчинів хлороформу 2tCzPy, 3tCzPy і 4tCzPy було результатом не тільки переносу заряду між фенілпіридином і ді-трет-бутилкарбазолілом, але також і піридин-хлороформним комплексом (рис.3.4 г-е). Наприклад, 2tCzPy у хлороформі характеризується спектрами ФЛ зі смугою, що виникає під час перенесення заряду на 432 нм, і смугою, що виникає від комплексу піридин-хлороформ, на 563 нм. Порівняно зі спектром 2tCzPy, спектри ФЛ хлороформного розчину 3tCzPy і 4tCzPy включають дві червоно-зміщені смуги при 438/566 нм і 462/612 нм відповідно.



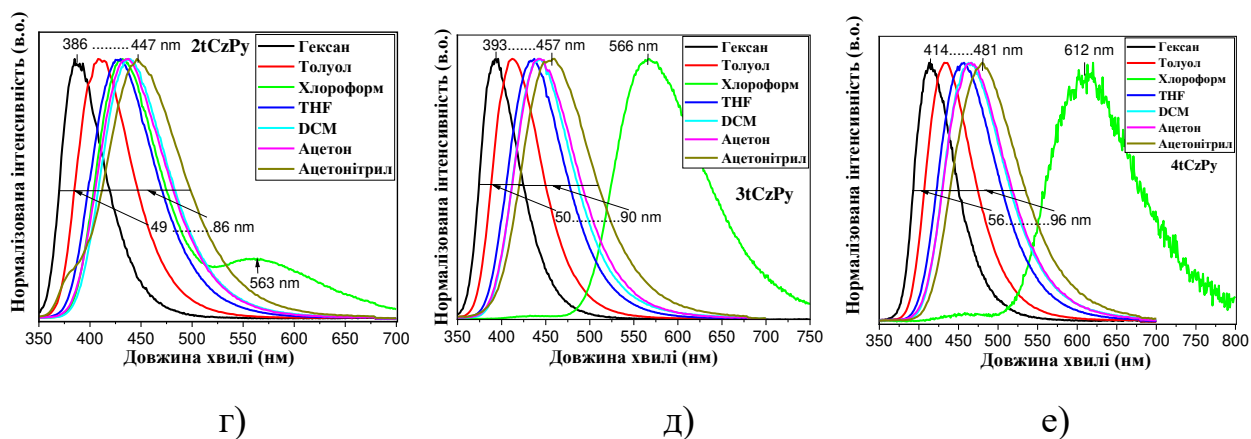


Рис. 3.4. Спектри поглинання (а-в) та фотолюмінесценції (д-е) сполук 2tCzPy, 3tCzPy і 4tCzPy в різних розведених розчинах

У порівнянні із багатьма іншими сполуками на основі мультикарбазолу, що демонструють TADF [139-141], спектри ФЛ толуольних розчинів 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCzPy характеризуються вузькою повною шириною на половині максимуму 62-68 нм (рис.3.4 г-е). Червоний зсув спектрів ФЛ відповідає кількості електродонорних ди-трет-бутилкарбазолільних та електроакцепторних 4-фенілпіридинових фрагментів у досліджуваних сполуках. Ця тенденція збігається із максимальними значеннями довжини хвилі спектрів ФЛ для різних розчинів (рис. 3.4 г-е). Порівняно з низькополярними розчинами, розширення максимумів випромінювання є очевидним зі збільшенням полярності розчинів. Максимальні значення довжини хвилі для 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCzPy у розчинах толуолу становили 410, 412 та 432 нм відповідно. Квантові виходи фотолюмінесценції (PLQYs) для толуольних розчинів сполук 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCzPy були зафіксовані як 20, 18 та 11% відповідно (табл. 3.2). Подібна тенденція червоного зсуву випромінювання була зафіксована на плівках. Максимальні значення довжини хвилі ФЛ для 2tCzPy і 3tCzP були зареєстровані при 407 нм, тоді як випромінювання 4tCz2Py було зміщено в червону область спектру випромінювання і зареєстровано при 430 нм. Квантові виходи ФЛ із тонких плівок сполук 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCz2Py були зареєстровані як 16, 7 та 7 % відповідно.

Часи загасання фотолюмінесценції вимірювали в наносекундному діапазоні з виявленням невеликої чутливості до кисню (рис. 3.5). Ця чутливість до кисню може бути пов'язана зі здатністю $2tCzPy$, $3tCzPy$ та $4tCz2Py$ до збирання триплетів через гібридизацію локально-збуджених станів та станів перенесення заряду (HLCT) [142]. Це припущення узгоджується з поведінкою випромінювання $2tCzPy$, $3tCzPy$ і $4tCzPy$ у твердій плівці (рис. 3.6а). Спектри ФЛ чистих плівок і плівок на основі Zeonex показують неструктуровану смугу з хвостом або плечем. Як видно на рисунках 3.5 б,в тривалість життя ФЛ збільшується, коли довжини хвилі випромінювання збільшуються від максимуму смуги (427 нм для плівки $4tCzPy$) до хвоста (539 нм для плівки $4tCzPy$). Крім того, час життя ФЛ збільшується після деоксигенації зразків, що вказує на підвищення інтенсивності випромінювання, коли триплети не гасять киснем. Така поведінка очікується для випромінювання через гібридизацію локально-збуджених станів та станів перенесення заряду (HLCT), яка дає змогу збирати триплети на хвилях низької енергії [143]. Під час аналізу сольватохромії $2tCzPy$, $3tCzPy$ і $4tCzPy$ з використанням графіків Ліпперта-Матаги Стоксівських зсувів як функції полярності розчинника [141], очікуваних двох нахилів для випромінювання HLCT не спостерігалося (рис. 3.6г) [144,145]. Однак, значення нахилу графіків Ліпперта-Матаги для $2tCzPy$, $3tCzPy$ і $4tCzPy$ становили 8864, 9332 і 8534 cm^{-1} відповідно. Ці значення вказують на комбінацію викидів HLCT за різних умов, оскільки вони занадто високі для чистих локально-збуджених станів та надто низькі для чистої емісії станів перенесення заряду.

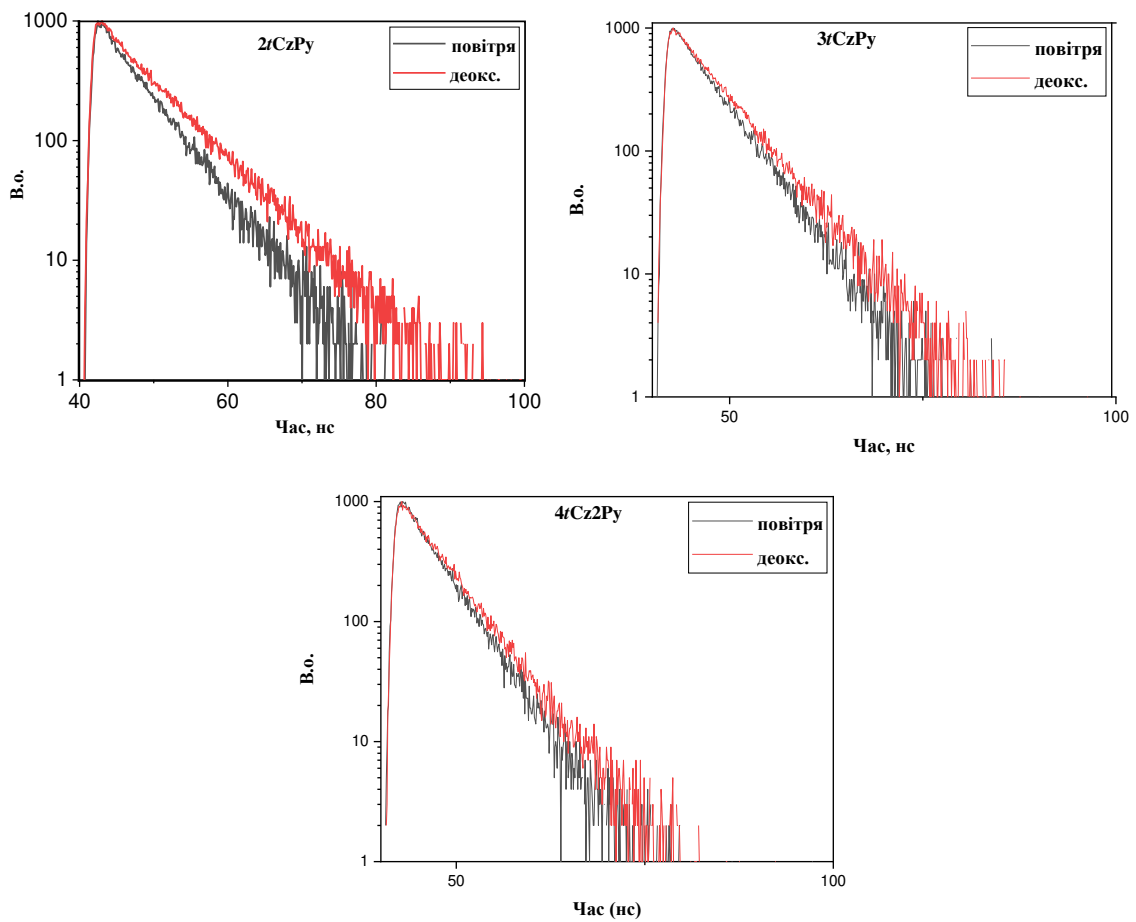
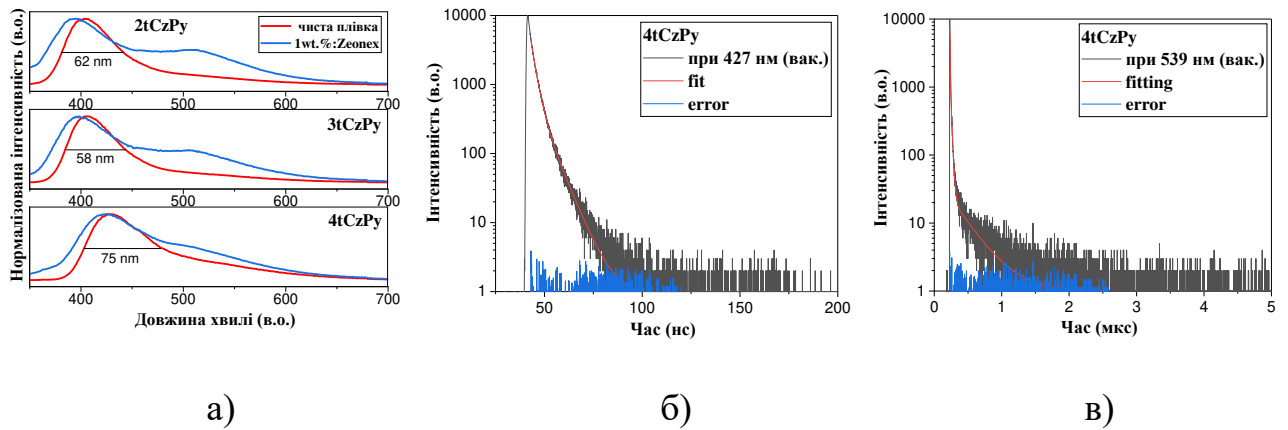


Рис. 3.5. Часи загасання фотолумінесценції повітрявмісного (повітря) та деоксигенованого (деокс.) толуольного розчину 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCz2Py



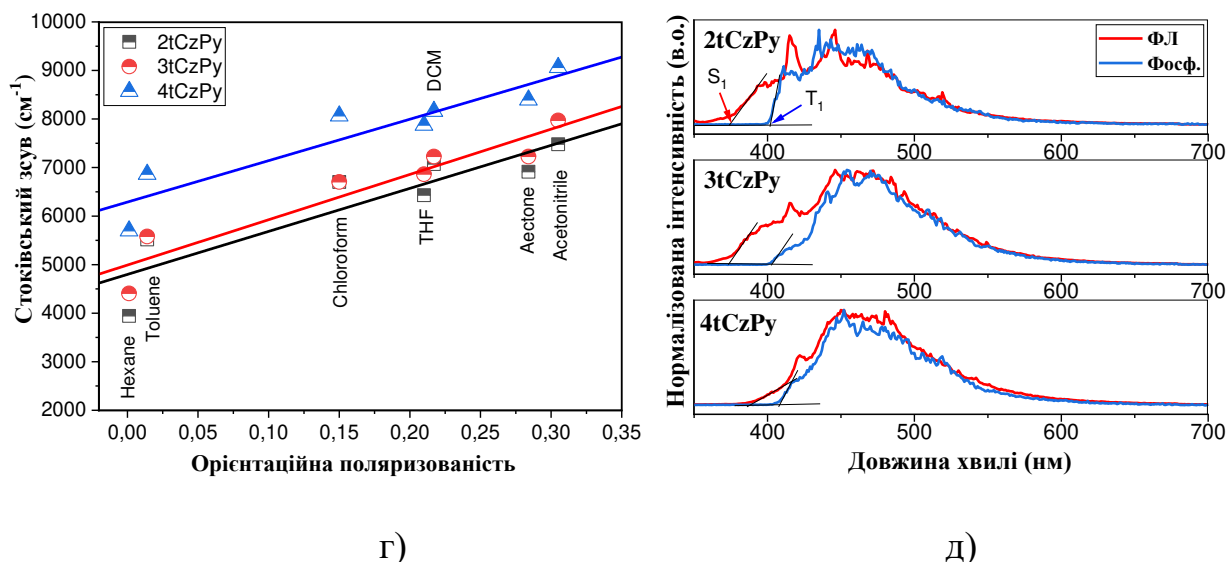


Рис. 3.6. Спектри ФЛ (а) чистих плівок 2tCzPy, 3tCzPy і 4tCzPy та із Zeonex, виміряні у вакуумі. Криві затухання ФЛ чистої плівки 4tCzPy, виміряні у вакуумі на довжинах хвиль 427 (б) і 539 нм (в). Стоксівський зсув (г) як функція орієнтаційної поляризованості (графіки Ліпперта-Матаги) різних розчинів 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCzPy. Спектри ФЛ і Phos. (д) розчинів ТГФ при 77К. Phos. спектри були виміряні із застосуванням затримки в 1 мс після збудження.

Записані при 77 К спектри ФЛ і фосфоресценції (Phos.) були отримані із заморожених розчинів сполук 2tCzPy, 3tCzPy і 4tCzPy у ТГФ (рис. 3.6д). Як показано стрілками для 2tCzPy, значення першого синглетного (S₁) і триплетного (T₁) рівнів енергії були оцінені з використанням довжин хвиль спектрів PL і Phos. Усі сполуки продемонстрували подібні триплетні енергії T₁, близькі до 3 еВ, тоді як їх синглетні енергії S₁ зменшилися з 3,3 до 3,17 еВ із розмноженням фенілпіридинових та ди-трет-бутилкарбазолільних замісників у молекулярній структурі 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCzPy (табл. 3.2). У результаті синглет-триплетне розщеплення (ΔE_{ST}) сполук зменшилося з 0,25 еВ для 2tCzPy до 0,14 еВ для 4tCzPy. Такі відносно високі значення ΔE_{ST} призвели до того, що звичайні властивості TADF не були виявлені для 2tCzPy, 3tCzPy і 4tCzPy. Тим не менш,

можна очікувати зворотний міжсистемний перехід від триплетних до синглетних рівнів енергії через HLCT.

Табл. 3.2. Фотофізичні, зарядоінжекційні та зарядотранспортні характеристики сполук 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCzPy.

Сполука		2tCzPy	3tCzPy	4tCz2Py
$\Phi_{PL}, \%$	Толуол/Плівка/ mCBP/DPEPO	20/16/20/11	18/7/33/10	11/7/13/18
$S_1/T_1/\Delta E_{ST},$ eV	ТГФ, 77К	3.31/3.08/0.25	3.31/3.07/0.24	3.19/3.03/0.14
$I_P^{PE},$ eV	Плівка	5.62	5.62	5.48
$E_g,$ eV		3.58	3.51	3.32
$E_A^{PE},$ eV		2.11	2.11	2.16
$\mu_e,$ cm ² /V·с		$1.5 \cdot 10^{-4}$ ^a	-	-
$\mu_h,$ cm ² /V·с		$1.2 \cdot 10^{-4}$ ^a	-	$4 \cdot 10^{-4}$ ^b

^a при електричному полі $1,8 \times 10^6$ В/см; ^b при електричному полі $0,9 \times 10^6$ В/см.

Для отримання властивостей TADF 2tCzPy, 3tCzPy і 4tCzPy змішували з електронно-акцепторною сполукою 2,4,6-трис[3-(дифенілфосфініл)феніл]-1,3,5-триазин (PO-T2T), що утворює ексиплекс. Спектри ФЛ твердофазної суміші PO-T2T з 2tCzPy, 3tCzPy або 4tCz2Py характеризуються додатковими низькоенергетичними смугами (рис.3.7а-в). Це спостереження свідчить про ексциплюотворювальні властивості досліджуваних сполук. Підхід до формування ексиплексу призвів до червоного зсуву темно-синього випромінювання 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCzPy, а також забезпечив ефективні властивості TADF (рис.3.7г-д). Навпаки, при диспергуванні в mCBP або DPEPO господаря спостерігалися чисті викиди 2tCzPy, 3tCzPy або 4tCzPy (рис.3.7а-в).

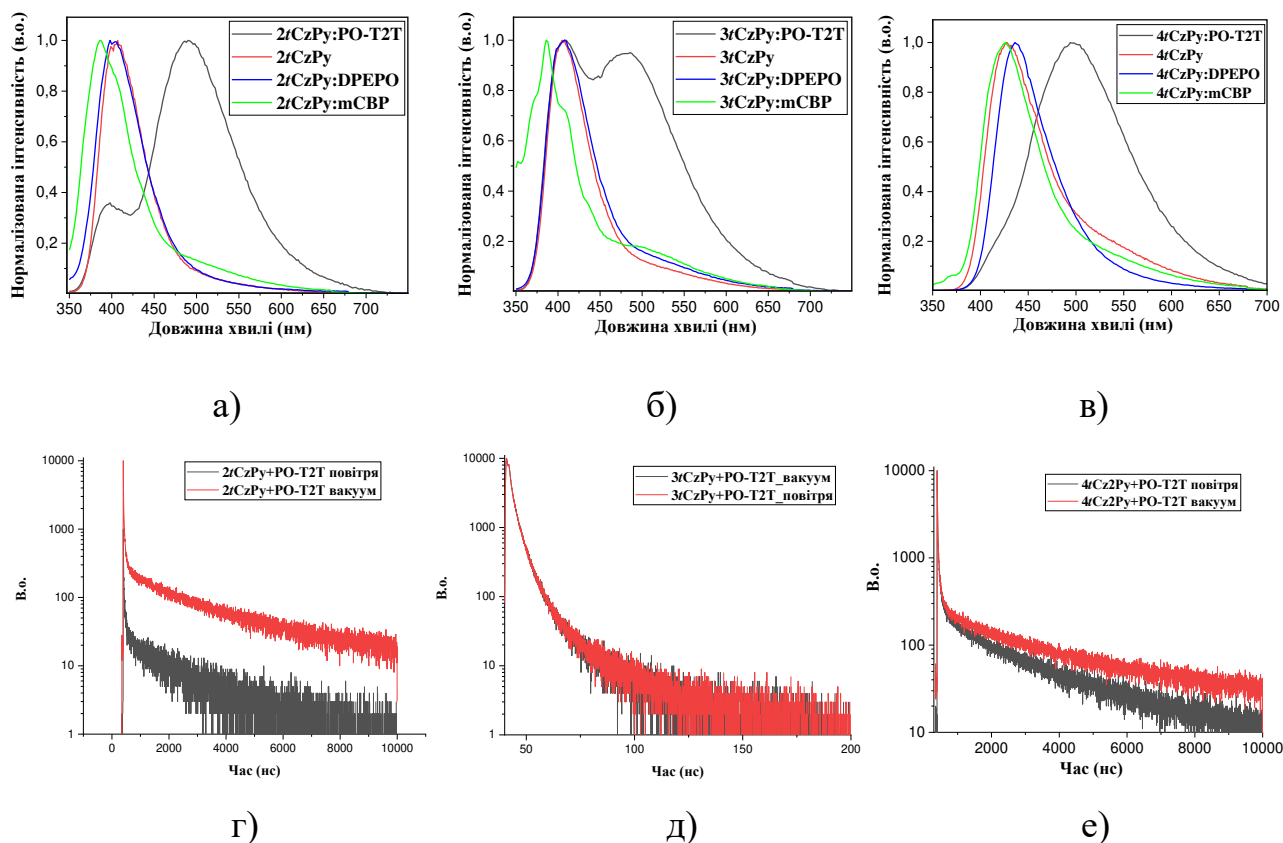


Рис. 3.7. Спектри ФЛ (а-в) та криві загасання ФЛ (г-е) твердофазної суміші сполук та PO-T2T на повітрі та у вакуумі

3.3. Властивості інжекції та транспортування заряду

Для проєктування оптоелектронних пристроїв необхідні значення потенціалу іонізації (I_p^{PES}) і спорідненість до електрона (E_A^{PES}) твердих плівок активних матеріалів. Фотоелектронна емісійна спектроскопія (PES) дозволила отримати значення I_p^{PES} для плівок 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCzPy (рис. 3,8а, табл. 3.3). Збільшення кількості ді-трет-бутилкарбазольних фрагментів у сполуках призводить до зниження значень I_p^{PES} з 5,62 до 5,48 еВ. Ці значення вказують на хорошу здатність інжекції дірок, коли плівки належним чином використовуються в структурах пристрою. Прямі вимірювання значень E_A^{PES} були неможливі; тому використано широко прийняті непрямі розрахунки за формулою $E_A^{PES} = I_p^{PES} - E_g$. Оптичні заборонені зони (E_g) були взяті зі спектрів поглинання плівок (рис. 3.3б). Розраховані значення E_A^{PES} (2,11-2,16 еВ) є відносно низькими для енергетичної безбар'єрної інжекції електронів із катодів,

таких як LiF/Al або Ca/Al. Значення I_P^{PES} і E_A^{PES} для плівок 2tCzPy, 3tCzPy і 4tCzPy відрізняються від їхніх значень I_{CV} і E_{CV} через різну поведінку органічних напівпровідників у розчинах і твердому стані, як це описано в літературі [146].

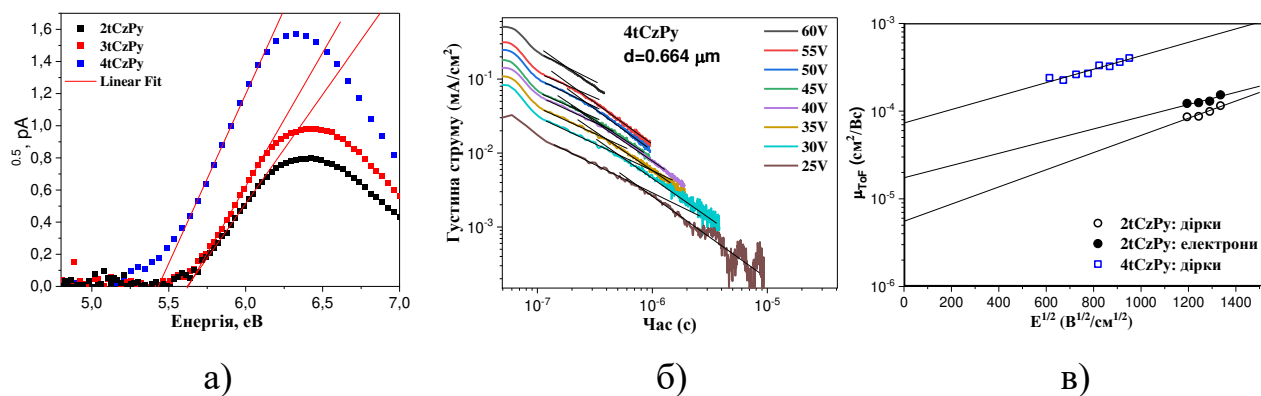


Рис. 3.8. Спектри фотоелектронної емісії (а) вакуумно-осаджених плівок 2tCzPy, 3tCzPy і 4tCzPy, перехідні процеси TOF для дірок для вакуумно-осадженої плівки 4tCzPy (б) і відповідні рухливості носіїв заряду при різних електричних полях (в).

Вимірювання часу прольоту (TOF) було виконано для дослідження властивостей переносу заряду вакуумно-осаджених плівок сполук (рис.3.8 б,в). Сполука 2tCzPy продемонструвала біполярний транспорт заряду з трохи вищою рухливістю електронів μ_e ($1,5 \cdot 10^{-4}$ см²/В·с), ніж рухливість дірок μ_h ($1,2 \cdot 10^{-4}$ см²/В·с) при тому самому електричному полі (E) $1,8 \cdot 10^6$ В/см. При нульових електричних полях різниця між нульовою рухливістю електронів і дірок, оцінена відповідно до підгонки за допомогою залежності електричного поля Пула-Френкеля $\mu_{e,h} = \mu_{0e,h} \cdot \exp(\beta_{e,h} \cdot E^{1/2})$, ($\mu_{0e} = 1,7 \cdot 10^{-5}$ см²/В·с і $\mu_{0h} = 5,5 \cdot 10^{-6}$ см²/В·с) вище, ніж при сильніших електричних полях. Ця різниця виникає через різні полезалежні параметри для рухливості електронів і дірок ($\beta_e = 0,016$ см^{1/2}/В^{1/2} і $\beta_h = 0,023$ см^{1/2}/В^{1/2}). Для шарів 3tCzPy та 4tCz2Py спостерігався лише транспорт дірок. Шар 4tCz2Py показав μ_h , досягаючи $4 \cdot 10^{-4}$ см²/В·с при електричному полі $0,9 \cdot 10^6$ В/см (рис.3.8 б,в). Для цього шару було отримано значення $\mu_{0h} = 7,3 \cdot 10^{-5}$

$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ і $\beta_h = 0,018 \text{ cm}^{1/2}/\text{V}^{1/2}$. Вимірювання TOF не дозволили оцінити рухливість заряду для шару 3tCzPy, очевидно, через високий енергетичний розлад. Це одне з обмежень техніки TOF [147]. Отож, вимірювання TOF дозволяють зробити висновок, що 2tCzPy і 4tCzPy мають більший потенціал для застосування в оптоелектронних пристроях, ніж 3tCzPy.

3.4. Характеристика та аналіз OLED-пристроїв на основі органічних напівпровідників 2tCzPy, 3tCzPy та 4tCz2Py

Сполуки 2tCzPy, 3tCzPy і 4tCzPy використовували для нанесення світловипромінювальних шарів OLED (рис.3.9). OLED-пристрої продемонстрували контрольований кольором електролюмінесцентний (EL) підхід на основі одного випромінюючого шару. Пристрої не були точно оптимізовані, але порівняння електролюмінесцентних властивостей сполук пропонує ідеї для розробки нових похідних фенілпіридину та ді-трет-бутилкарбазолілу.

OLED-пристрої були виготовлені з використанням такої структури: оксид індію, олова (ITO)/ йодид міді (CuI) (5 нм)/TAPC (40 нм)/ 2tCzPy, 3tCzPy або 4tCzPy, диспергований у біс[2-(дифенілфосфіно)феніл] ефіроксид (DPEPO) (30 нм) /2,2',2''-(1,3,5-бензинетриіл)-трис(1-феніл-1-Н-бензimidазол) (TPVi) (40 нм)/ Ca (20 нм):Al (100 нм). ITO був оптично прозорим анодом. CuI використовувався як шар інжекції дірок (HIL). TAPC використовувався як шар транспортування дірок (HTL). EML на основі системи «гість-господар» були виготовлені шляхом осадження 2tCzPy, 3tCzPy або 4tCzPy як емітера та DPEPO як «господаря», а відповідні пристрої були названі пристрій 1, пристрій 2 та пристрій 3 відповідно. TPVi використовувався як шар транспорту електронів (ETL). Кальцій використовувався як катод, пасивований алюмінієм.

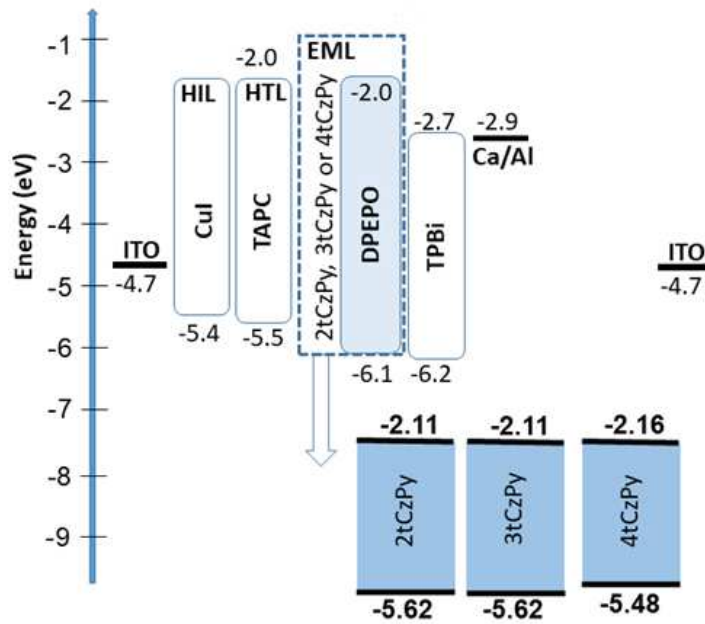


Рис. 3.9. Енергетична діаграма розроблених OLED-пристроїв

Пристрої 1-3 продемонстрували електролюмінесценцію з можливістю налаштування кольору у залежності від прикладеної напруги (рис. 3.11а). За напруги 13 В OLED-пристрої демонстрували білий колір з індексом передачі кольору (CRI), що досягав 80 із хорошою кольоропередачею (табл.3.3). Координати CIE були близькі до природного білого (0,33, 0,33). Колірна температура (КТ) коливалась від 3964 до 6368 К. Наприклад, значення КТ для пристрою 1 можна регулювати від 6562 до 3339 К (рис. 3.11б) [148]. Смути при 380-460 нм і 460-560 нм в OLED 1-3 відповідали НЛСТ флуоресценції випромінювачів 2tCzPy, 3tCzPy або 4tCzPy. На відміну від спектрів ФЛ чистих плівок емітерів і плівок їх молекулярних сумішей з інертним полімером Zeonex, які характеризуються хвостами/плечами при 460-560 нм (рис. 3.6а), ЕЛ пристроїв 1-3 характеризується смугами при 460-560 нм з добре вираженими максимумами [149]. Різні джерела збудження можуть бути причиною відмінностей між спектрами ФЛ та ЕЛ. У спектрах ЕЛ пристроїв 1-3 спостерігалася нова смуга з піком при 580 нм. Ця смуга відповідала за електролюмінесценцію OLED 1-3 з можливістю налаштування кольору. Інтенсивність смуги при 580 нм зростала зі збільшенням напруги. Спектри ЕЛ пристроїв 1-3 сильно залежали від

прикладеної напруги через утворення електроплексу з ТАРС (рис.3.10) [150–152].

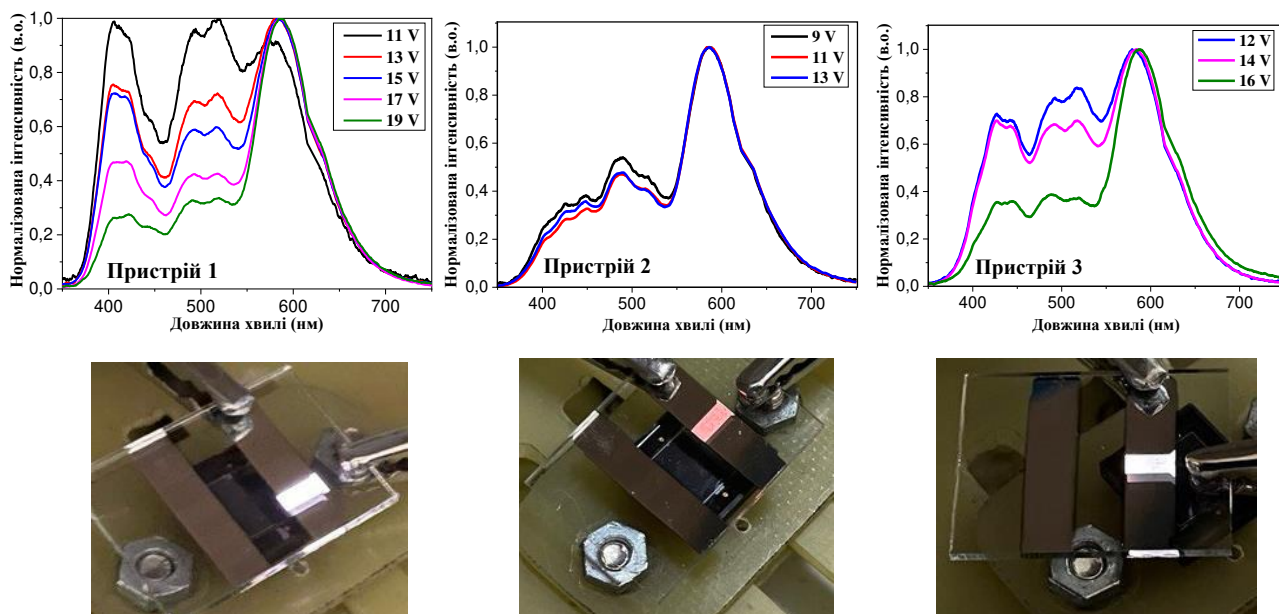
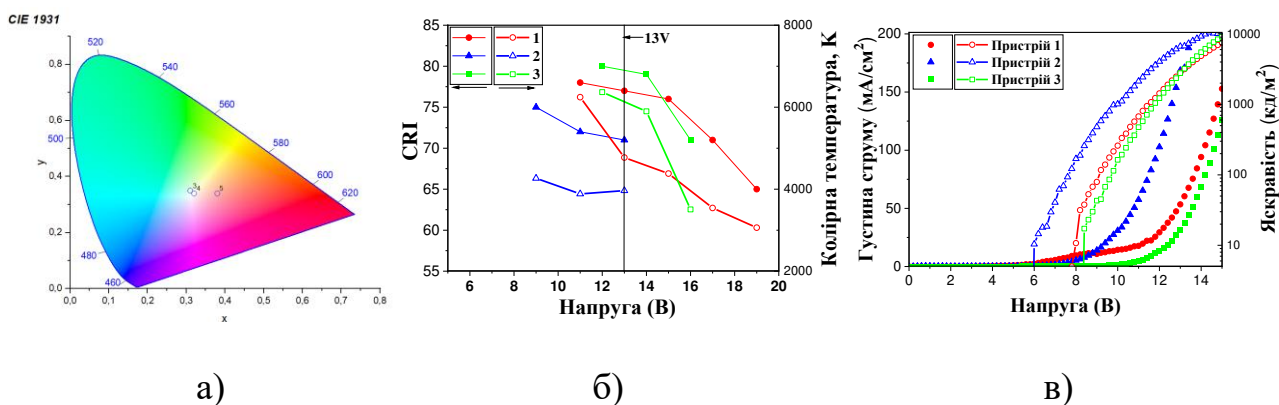


Рис. 3.10. Спектри електролюмінесценції OLED за різних напруг та їх світлини

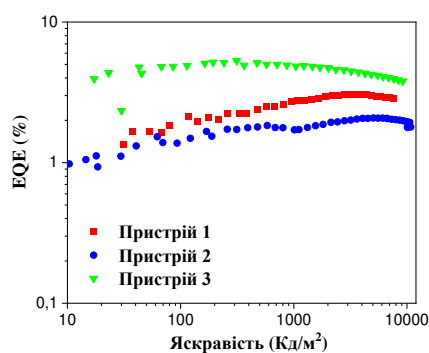
Для пристроїв 1-3 зафіксовані напруги включення (V_{on}) 6-8,4 В і висока яскравість, що перевищує 5000 кд/м^2 (рис.3.11 в, г). Таку відносно високу V_{on} можна пояснити високим енергетичним бар'єром для електронів на межі розділу EML/ETL. Існують бар'єри 0,7 eV між шарами DPЕРО і TPVi і приблизно 0,5 eV між 2tCzPy, 3tCzPy або 4tCzPy і TPVi (рис. 3.9). Високі робочі напруги розроблених OLED призводять до відносно низької енергоефективності (PE), яка досягає $4,6 \text{ лм/Вт}$ (табл. 3.3).



а)

б)

в)



г)

Рис. 3.11. Координати CIE1931 (а) Спектри ЕЛ, записані за різних напруг, CRI/TK (б), залежності густини струму/яскравості від напруги (в) та EQE (г) пристроїв 1-3.

Найвищий максимальний EQE 5,2% спостерігався для пристрою 3 на основі 4tCzPy (табл. 3.3). Пристрій 1, що містить 2tCzPy, показав максимальний EQE 3,1%. Пристрій 2, що містить 3tCzPy, продемонстрував EQE 2%. Найкращу продуктивність матеріалу 4tCzPy можна пояснити його найкращим поєднанням його фотофізичних властивостей, властивостей інжекції та транспортування заряду (табл. 3.3). Сполука 4tCzPy продемонструвала найнижче значення IP = 5,48 eV, сприятливе для ефективного введення дірок (рис. 3.8а). Вона показала добре збалансований транспорт дірок і електронів (рис. 3.8в), а також випромінювання HLCT і довгоживучу флуоресценцію (рис. 3.6в,д), що свідчить про триплетний збір.

Табл. 3.3. Основні параметри настроюваних за кольором білих OLED.

Пристрій	EML	V_o n, В	Макс. яскра вість, кд/м ²	CE max, кд/ А	PE max, Лм/ В	EQ E _{max} %	CIE 1931 (x, y)	C RI	T _к , К
OLED-пристрої зі структурою ITO/CuI/TAPC/EML/TPBi/Ca/Al									
1	2tCzPy (10wt.%):DPEPO	8	6900	5.2	1.3	3.1	(0.34, 0.35) ^a	77 a	477 2 ^a
2	3tCzPy (10wt.%):DPEPO	6	10100	4.1	1.2	2	(0.38, 0.36) ^a	71 a	396 4 ^a
3	4tCzPy (10wt.%):DPEPO	8.4	8300	10.6	4.1	5.2	(0.31, 0.34) ^a	80 a	614 3 ^a

^a CIE, CRI і T_K пристроїв 1-3 для спектрів ЕЛ, записаних при прикладеній напрузі 13 В. Розрахунки CIE, CRI і TC проведено згідно із методологією, описаною за посиланням [153].

3.5. Висновки до третього розділу

У цьому розділі досліджено властивості трьох нових похідних бензолу з різною кількістю піридинільних і ді-трет-бутилкарбазолільних замісників, їх оптоелектронні, термічні, електрохімічні, інжекційні, транспортні та електролюмінесцентні властивості. Сполуки демонструють темно-синю флуоресценцію з квантовою ефективністю до 33 % у твердому стані в результаті релаксації гібридизованих локальних станів і станів перенесення заряду. Під час електричного збудження біла електролюмінесценція з регульованим кольором досягається завдяки перекриттю випромінювання досліджуваних сполук і електроплаксового випромінювання шару, що транспортує дірки. Розроблено білі органічні світловипромінювальні діоди із регульованою колірністю. Пристрої продемонстрували зовнішню квантову ефективність 5,2% і регульовану колірну температуру в діапазоні від 3339 до 6562 К.

РОЗДІЛ IV

РОЗРОБЛЕННЯ ЛАЗЕРІВ ІЗ РОЗПОДІЛЕНИМ ЗВОРОТНІМ ЗВ'ЯЗКОМ НА ОСНОВІ ОРГАНІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ У РІДКОКРИСТАЛІЧНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Відомо, що лазери з розподіленим зворотним зв'язком не потребують зовнішніх дзеркал, а у ролі резонатора виступає решітка. У такому резонаторі дзеркала не локалізовані, а розподілені вздовж поширення випромінювання, створюваного активним середовищем. Період решітки визначає можливу довжину хвилі генерації, і він повинен потрапляти в спектральну область люмінесценції середовища посилення. Решітка формується в об'ємі середовища підсилення на етапі лазерного виготовлення.

У роботі запропоновано використання органічних напівпровідників та рідких кристалів як середовище посилення лазерів з розподіленим зворотнім зв'язком. Ці органічні сполуки розміщувалися між двома скляними пластинами, відстань між якими становила 25 мкм і фіксувалася спеціальними прокладками. Ця структура є лазером з вертикальним резонатором. Такий вибір пояснюється тим, що рідкі кристали можуть сповільнювати і навіть затримувати світло з довжинами хвиль поблизу фотонної забороненої зони. Отже, такі матеріали є цікавими для розробки нових джерел лазерного випромінювання. Слід зазначити, що нематичні рідкі кристали є найбільш популярними в промислових застосуваннях через відносно низьку в'язкість і існування в широкому діапазоні температур. Тому було використано холестерично-нематичну суміш для створення періодичної структури лазерів з розподіленим зворотним зв'язком.

4.1. РЗЗ-лазер на основі органічного напівпровідника bThBODIPY

На першому етапі досліджень були записані спектри випромінювання розчину (10^{-5} М в CH_2Cl_2) та вакуумно осадженої плівки bThBODIPY (рис. 4.1). Отримано зсув у синю область спектру плівки порівняно з твердим зразком. Цей легкий зсув пов'язаний із загалом більшою популяцією менших енергетичних

коливальних станів в результаті меншої енергії реорганізації у твердому стані. Проте спостерігався зсув у червону область спектру плівки на краю найнижчої смуги поглинання енергії порівняно з розчином. Різкий профіль меншої енергетичної смуги характерний для одиниці BODIPY молекули, тоді як інші смуги мають характер перенесення заряду між донорним і акцепторним компонентами, як це спостерігається для подібних похідних BODIPY [154].

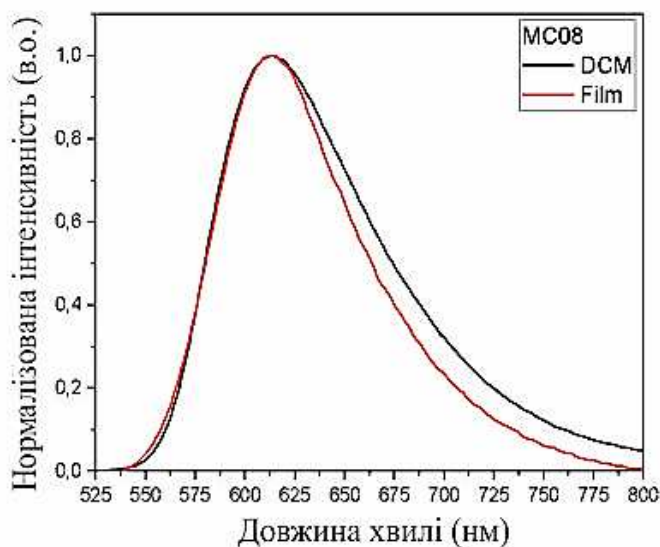


Рис. 4.1. Нормалізовані спектри випромінювання розчину та плівки bThBODIPY

Відомо, що довжина хвилі випромінювання холестеричних рідкокристалічних лазерів може бути налаштована за допомогою різних кутових градієнтів кроку. Його можна забезпечити шляхом зміни складу. У нашому випадку нематичний рідкий кристал E7 був змішаний з хіральною домішкою CB15 у такій пропорції, що висока площа відбиття решітки нематичних рідких кристалів узгоджується зі спектрами фотолюмінесценції bThBODIPY.

Спектр відбиття отриманої рідкокристалічної комірки наведено на рис.4.2. З рис. 4.2 видно, що максимальний коефіцієнт відбиття становить близько 100 % в діапазоні довжин хвиль від 600 до 700 нм. Повна ширина на половині максимуму становить близько 120 нм, що є типовим для таких кристалів.

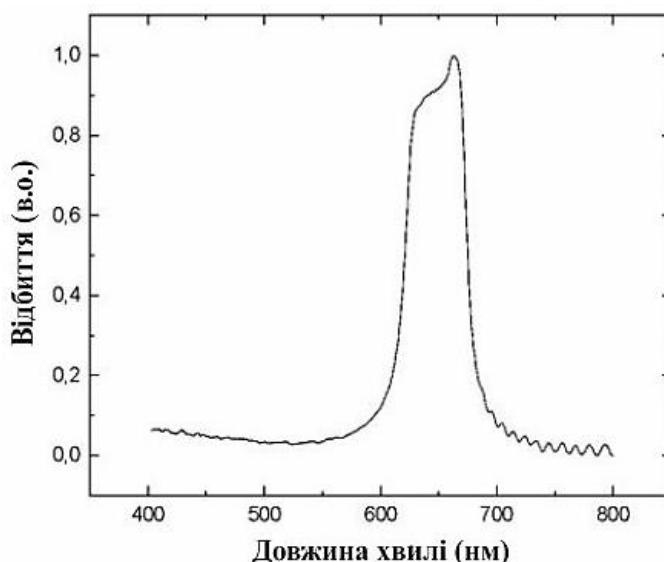


Рис. 4.2. Спектр відбиття отриманої рідкокристалічної комірки

Нематичний рідкий кристал був легований bThBODIPY з певною концентрацією ваги. Генераційні властивості bThBODIPY досліджено шляхом накачки виготовлених активних елементів РЗЗ-лазерів випромінюванням різних довжин хвиль. Для цього використовували два типи лазерів: алюмо-ітрієвий лазер з легуванням неодимом (Nd:YAG) другої гармоніки з довжиною хвилі 532 нм в імпульсному режимі та фемтосекундний лазер «Light Conversion» PHAROS з довжиною хвилі 515 нм в імпульсному режимі. Схеми збудження активних елементів РЗЗ-лазерів з різними лазерами практично схожі.

На рисунку 4.3. показана схема накачування фемтосекундним лазером PHAROS «Light Conversion», який може працювати в режимах генерації імпульсного випромінювання на довжинах хвиль 1030 нм, 515 нм і 343 нм з тривалістю імпульсу від 190 фс до 10 пс. Дослідження генераційних властивостей нематичних рідких кристалів, легованих bThBODIPY, проводилось при накачуванні випромінюванням з довжиною хвилі 515 нм та енергією до 30 мДж. Крім того, для накачування використовувався лазер другої гармоніки Nd:YAG з довжиною хвилі 532 нм в імпульсному режимі [155].

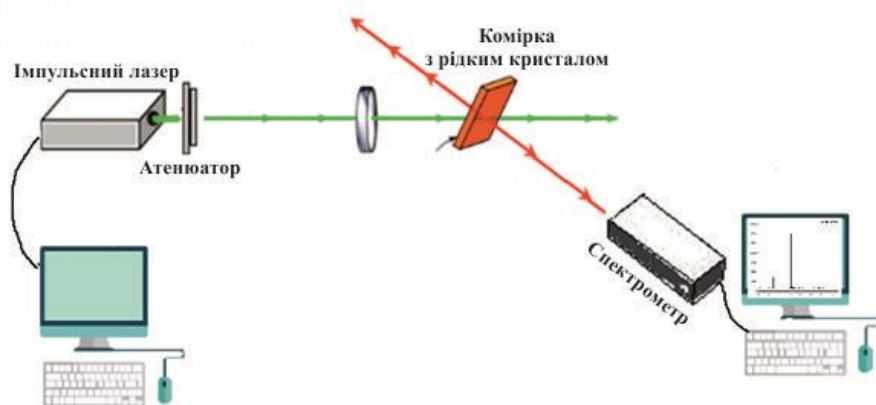


Рис. 4.3. Схема накачки РЗЗ-лазерів на основі нематичних рідких кристалів, легованих bThBODIPY

Нематична рідкокристалічна комірка, легована bThBODIPY, була прикріплена до гоніометра. Оптимальний кут падіння променя накачки підбирався експериментально. Промінь фокусувався лінзою на комірку діаметром близько 0,5-1 мм. Система керування лазером забезпечувала плавну зміну широкого діапазону параметрів накачки: частоти, тривалості імпульсу та енергії накачки. Додатковий атенюатор в схемі дозволив знизити енергію до мінімального значення. Спектри випромінювання записували за допомогою спектрометра.

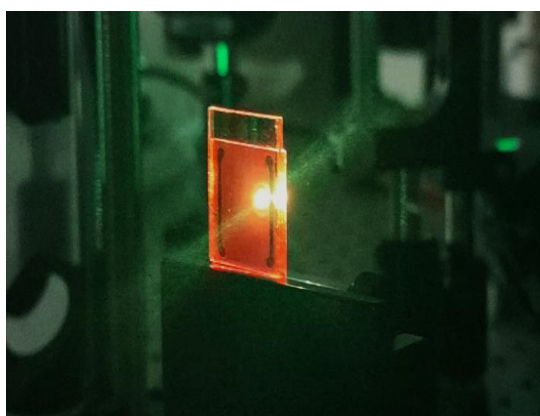


Рис. 4.4. Рідкокристалічна комірка, легована bThBODIPY, при збудженні випромінюванням із довжиною хвилі 515 нм

Для дослідження генераційних властивостей РЗЗ-лазерів на основі нематичних рідких кристалів, легованих bThBODIPY, було виготовлено кілька експериментальних зразків і отримано серію спектрів випромінювання. На рис. 4.4. наведено фотографію рідкокристалічної комірки, збудженої випромінюванням з довжиною хвилі 515 нм.

Першу серію досліджень проводили з накачуванням активних елементів Nd:YAG-лазером з довжиною хвилі 532 нм в імпульсному режимі. Тривалість імпульсу становила 10 мкс. Найбільш типові результати показані на рисунках 4.5, 4.6 та 4.7.

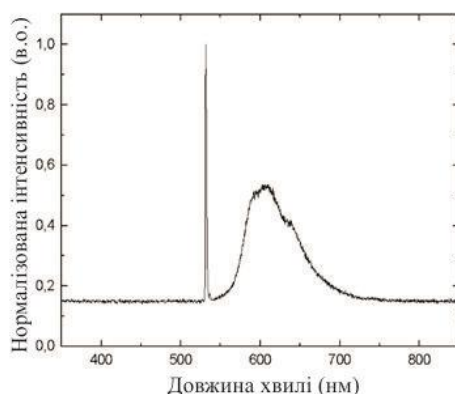


Рис. 4.5. Спектр випромінювання нематичного рідкого кристала, легованого bThBODIPY, при лазерній накачці з довжиною хвилі 532 нм при тривалості імпульсу 10 мкс та енергії близько 1 мкДж

Як видно з рис. 4.5, спектр випромінювання комірки практично повторює спектр фотолюмінесценції bThBODIPY. Очевидно, що в цьому випадку енергія накачування нижче порогового значення. Спектр фотолюмінесценції починає трохи звужуватися в області довжин хвиль найбільшого підсилення зі збільшенням енергії збудження. Це свідчить про наближення до порогу генерації (рис. 4.6). При подальшому збільшенні енергії накачування пік на кривій фотолюмінесценції стає більш виразним і звужується на довжині хвилі найбільшого підсилення (рис. 4.7). Цей режим відповідає незначному перевищенню порогу генерації.

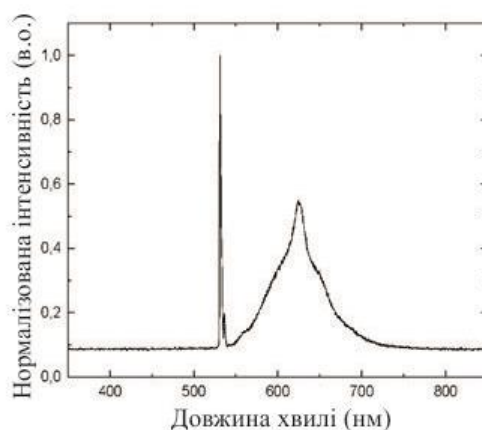


Рис. 4.6. Спектр випромінювання нематичного рідкого кристала, легованого bThBODIPY, під час лазерного накачування з довжиною хвилі 532 нм при тривалості імпульсу 10 мкс та енергії близько 5 мкДж.

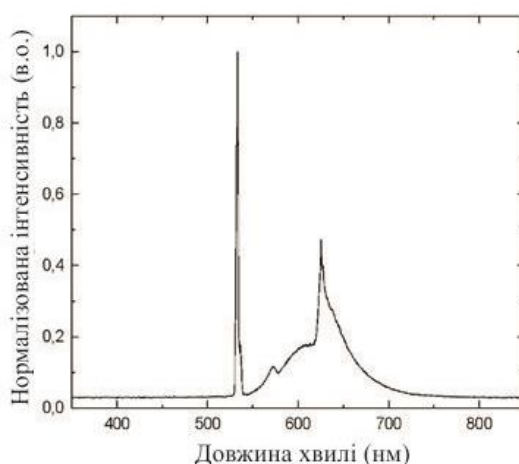


Рис. 4.7. Спектр випромінювання нематичного рідкого кристала, легованого bThBODIPY, під час лазерного накачування з довжиною хвилі 532 нм при тривалості імпульсу 10 мкс та енергії близько 12 мкДж.

Дослідження показали, що пік генерації для досліджуваної структури формується на довжині хвилі 625 нм під час накачування випромінюванням з довжиною хвилі 532 нм. Проте подальші зміни параметрів накачки не призвели до більшого підсилення і, відповідно, до вузкого піку випромінювання.

Подальші дослідження проводилися за допомогою фемтосекундного лазера «Light Conversion» PHAROS на довжині хвилі 515 нм. Дослідження

генераційних властивостей bThBODIPY проводили відповідно до різних параметрів випромінювання накачки: енергії, частоті, тривалості імпульсу. Найбільш типові результати показані на рис. 4.8 та 4.9.

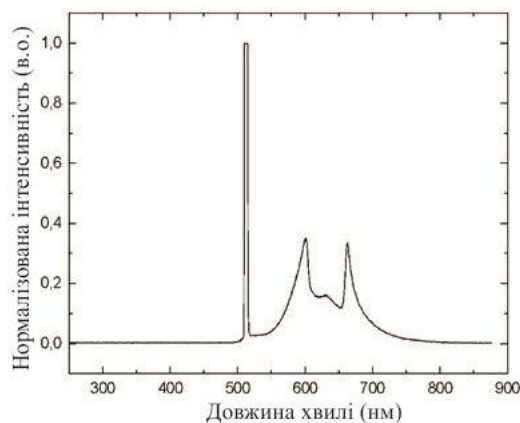


Рис. 4.8. Спектр випромінювання нематичних рідких кристалів, легованих bThBODIPY, при лазерному накачуванні з довжиною хвилі 515 нм за тривалості імпульсу 10 пс і енергії близько 17 мкДж.

Дослідження показали, що під час накачування з довжиною хвилі 515 нм досліджуваної структури утворюються два піки генерації на довжинах хвиль 608 нм і 669 нм. Змінюється співвідношення висот піків і спостерігаються різні підсилення на різних довжинах хвиль при незначних змінах кута нахилу комірки (рис. 4.9).

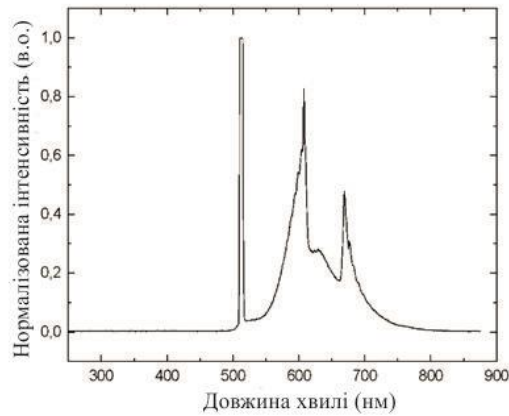


Рис. 4.9. Спектр випромінювання нематичних рідких кристалів, легованих bThBODIPY, при лазерній накачці з довжиною хвилі 515 нм за тривалості імпульсу 10 пс і енергії близько 32 мкДж.

Дослідження виготовлених активних елементів проводили відповідно до різних параметрів накачування, однак неможливо було досягти значного підсилення на одній із можливих довжин хвиль генерації 608 нм або 669 нм навіть при найвищих енергіях накачування. Таким чином, отримано звуження спектрів випромінювання з утворенням характеристичних піків на довжині хвилі 625 нм при накачці випромінювання з довжиною хвилі 532 нм і на довжинах хвиль 608 нм і 669 нм під час накачування випромінювання з довжиною хвилі 532 нм. Це свідчить про те, що у виготовлених активних елементах досягнуто незначне перевищення порогу генерації. Однак підсилення є недостатнім для подальшого звуження піків генерації.

4.2. Структура лазера з розподіленим зворотним зв'язком на основі рідкого кристала та органічного люмінесцентного матеріалу DG-21

Генерацію досліджували в 0,5% розчині люмінесцентного матеріалу DG-21 в холестерично-нематичній суміші на основі холестеричного рідкого кристала КЕТ 9600 (83%) з додаванням нематика РК Е7 (Merck), введенного капілярним методом у робоче середовище. Середовище складалося з двох

плоскопаралельних скляних підкладок, товщина кожної з яких становила 1,1 мм, розділених прокладками. Розпірки були покриті тонким шаром оптичного адгезивного герметика NOA68 (від Norland) для забезпечення точності товщини зазору осередку на рівні 1%. Внутрішні поверхні скляних підкладок клітин були покриті поліамідним орієнтаційним шаром PI2555 (від HD MicroSystems). Це сприяє планарній орієнтації рідкокристалічної суміші з кутом попереднього нахилу 20. Номінальний зазор середовищ, визначений інтерференційним методом в режимі пропускання, склав 23 мкм. Бічні розміри та активна площа комірки становили 16×20 мм² та 10×12 мм² відповідно. Зображення комірки у відбитому (зелений) і прохідному (жовтий) світлі представлені на рис.4.10. Висока рівномірність кольорів в межах активної області свідчить про високу якість виготовлених комірок.

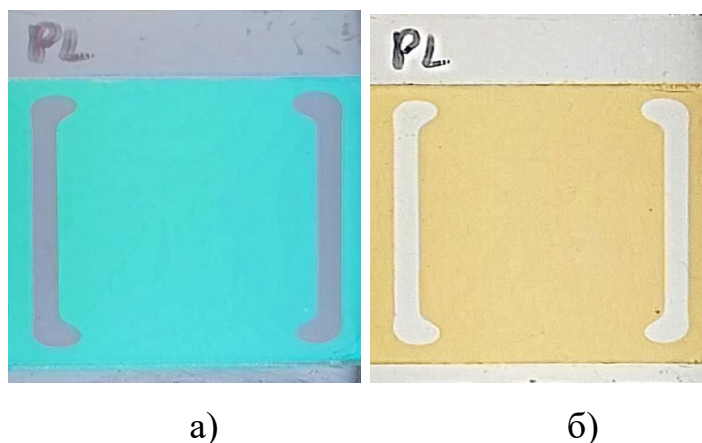


Рис. 4.10. Зображення рідкокристалічної комірки при відбитому світлі (а) і при поглинутому світлі (б)

Лазерна обробка виготовлених зразків

Спектри поглинання та люмінесценції виготовленого зразка наведені на рис. 4.11. Максимум люмінесценції припадає на довжину хвилі 520 нм. Тобто слід очікувати генерацію виготовленого зразка лазера в діапазоні довжин хвиль приблизно від 500 до 650 нм. Крім того, правий або лівий край смуги відбиття має бути в спектральній області максимальної інтенсивності люмінесценції для ефективної генерації (мінімальний поріг накачування), що знаходиться поблизу

довжини хвилі 520 нм. З іншого боку, довжина хвилі накачування випромінювання має бути близько 450 нм з урахуванням спектру поглинання.

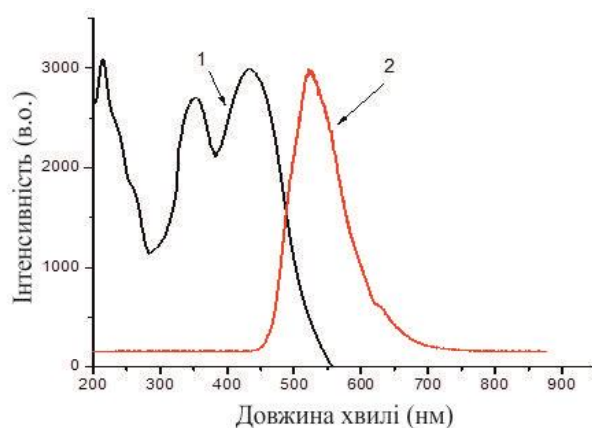


Рис. 4.11. Спектри поглинання (1) та люмінесценції (2) матеріалу DG-21. Спектр люмінесценції отримано для 0,5% розчину DG-21 в нематичному рідкому кристалі E7 (MERCK) при збудженні $\lambda=447$ нм.

У експериментах довжина хвилі накачки лазера становила 447 нм (напівпровідниковий лазер PDF/MDL-XD-447) з тривалістю імпульсу 40–70 нс. Генерація була стабільною із частотою повторення 1 кГц. Генероване випромінювання фіксувалося в напрямку, перпендикулярному до підкладок. Спектри випромінювання вимірювали за допомогою оптоволоконного спектрометра (Ocean Optics USB2000) з роздільною здатністю 1 нм. Для вимірювання порогу генерації використовувався лазерний вимірювач енергії OPNIR. Стабільна генерація була зареєстрована для енергії збудження вище 0,686 мкДж/імпульс. Зображення комірки в режимі генерації показано на рис. 4.12. Лазерний промінь генерується в результаті розсіювання частинками пилу в повітрі.

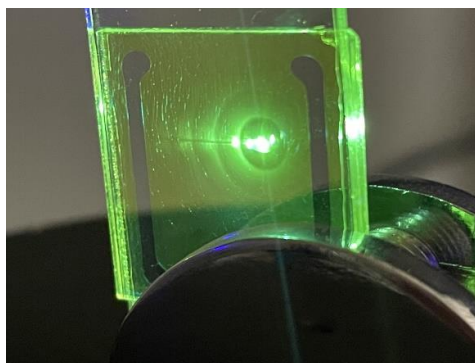


Рис. 4.12. Зображення комірки в режимі генерації при накачуванні напівпровідниковим лазером

Комбінації спектра генерації лазера накачування (447 нм), спектра відбиття рідкокристалічної комірки та спектра генерації лазера представлені на рис. 4.13. Генерація рідкокристалічної комірки відбувається на довжині хвилі 545 нм. Положення спектра генерації (крива 3) збігається з правим краєм смуги високого коефіцієнта відбиття (крива 2). Це відповідає теорії лазерів з розподіленим зворотним зв'язком. Слід зазначити, що спектр відбиття від комірки повністю відповідає зображенню комірки на відбитому світлі (рис.4.9а). Через низьку роздільну здатність спектрометра Ocean Optics USB2000 важко оцінити ширину спектру лазерного випромінювання з рис.4.13 (крива 3). Однак, враховуючи рис.4.13, вона досить близька до ширини спектра збуджувального випромінювання, яка становить менше 1 нм для лазера PDF/MDL-XD-447. Таким чином, можна стверджувати, що крива 3 на рис. 4.13 представляє генерацію.

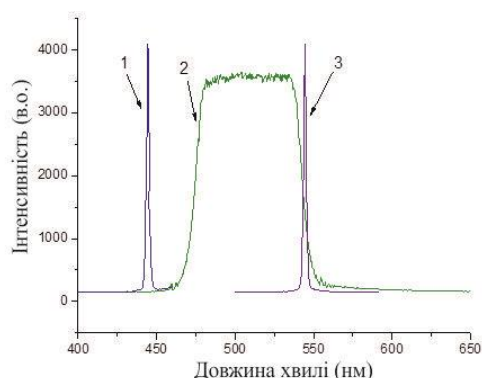


Рис. 4.13. Спектри накачування (1), селективного відбиття (2) для рідкокристалічної суміші КЕТ 9600+22% Е7 та генерації (3)

Додатковим підтвердженням того, що отримано саме генерацію, а не звуження спектру люмінесценції, є залежність генерованого випромінювання від енергії (потужності) накачки (рис.4.14). Спостерігається типова крива відповідної залежності для лазерів, яка складається з двох прямих. Перетин цих двох ліній відповідає пороговій енергії накачування 686 нДж. Люмінесценція спостерігається з одночасним звуженням спектру випромінювання, коли енергія накачки менша за порогову. Генерація починається з різкого звуження спектра випромінювання, коли потужність перевищує порогову.

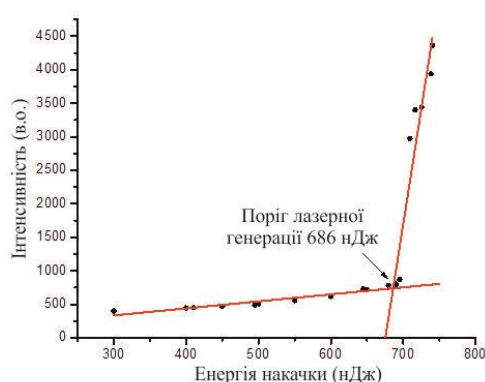


Рис. 4.14. Залежність інтенсивності генерації (світіння) від енергії імпульсу накачування. Тривалість імпульсів $T \sim$ від 40 до 90 нс.

4.3. Висновки до четвертого розділу

У цьому розділі виконано дослідження рідкокристалічних комірок, легованих органічними напівпровідниками, як складових елементів лазерів із розподіленим зворотнім зв'язком.

Дослідження показали, що рідкокристалічна комірка на основі суміші нематичного рідкого кристалу E7 та органічного напівпровідника bThBODIPY генерує випромінювання на довжині хвилі 625 нм під час накачування випромінюванням з довжиною хвилі 532 нм. При зміні параметрів накачки випромінювання залишалося стабільним, без змін інтенсивності та ширини спектру випромінювання.

Рідкокристалічна комірка на основі люмінесцентного матеріалу DG-21 в холестерично-нематичній суміші на основі холестеричного рідкого кристала KET 9600 з додаванням нематика РК E7 показала генерацію на довжині хвилі 545 нм. Положення спектра генерації збігається з правим краєм смуги високого коефіцієнта відбиття, що відповідає теорії лазерів з розподіленим зворотним зв'язком. Також варто зазначити, що спектр відбиття від комірки повністю відповідає зображенню комірки на відбитому світлі.

ВИСНОВКИ

1. Запропоновано нові структури ефективних повноколірних OLED на основі міжмолекулярного TADF-механізму. Спостерігалось широкосмугове ексиплексне випромінювання на основі донорних матеріалів 2tCzPy, 3tCzPy, 4tCz2Py і акцепторного матеріалу DPEPO, яке доповнювалося високоенергетичним природнім випромінюванням донорних складових та ексимерною емісією транспортного матеріалу TCTA. Розроблені OLED демонструють електролюмінесценцію із кольорними координатами (0.31, 0.35), (0.32, 0.34) та (0.38, 0.34), близькими до природнього білого світла (0.33, 0.33), високу зовнішню квантову ефективність від 5% до 7%. Напруга включення становила 6 В, максимальна яскравість світловипромінювальних структур становила 10000 кд/м².

2. Створено РЗЗ-лазер з оптичною накачкою на основі холестерико-нематичної рідкокристалічної комірки, легованої новосинтезованим органічним напівпровідником DG-21 в якості емітерної домішки. Під час імпульсного лазерного накачування на довжині хвилі випромінювання 447 нм з енергією 686 нДж та тривалістю імпульсів від 40 до 90 нс відбувалася лазерна генерація на довжині хвилі 545 нм.

3. Вперше виявлено явище термічної активованої уповільненої флуоресценції в міжмолекулярних ексиплексних структурах на основі новосинтезованого матеріалу TPA-TZ як донорної складової та PO-T2T - як акцепторної. Максимум довжини хвилі випромінювання фотолумінесценції ексиплексу TPA-TZ:PO-T2T спостерігався на довжині хвилі 553 нм, час затухання випромінюючої рекомбінації становив $\tau_{DF}=5,2$ мкс. Ефект TADF у сформованій ексиплексній системі підтверджувався незначним значенням енергетичної щілини $\Delta E_{S1T1} = 0,1$ еВ.

4. Запропоновано OLED-структуру зеленого кольору випромінювання на основі міжмолекулярного ексиплексу TPA-TZ:PO-T2T. Структура

ITO/CuI/TCTA/TPA-TZ:PO-T2T/BCP/Ca:Al продемонструвала стабільні спектри електролюмінесценції в околі довжини хвилі 537 нм з колірними координатами CIE 1931 (0.31, 0.48). Яскравість OLED становила 3995 кд/м², а зовнішня квантова ефективність - 7% при 10 В.

5. Сформовано світловипромінювальну гетероструктуру ITO/CuI/TCTA/TPA-TZ /BCP/Ca:Al, на основі новосинтезованого матеріалу TPA-TZ. OLED продемонстрував електролюмінесценцію в небесно-блакитній області спектру з двома чітко виділеними максимумами довжин хвиль – 428 нм і 478 нм. Колірні координати CIE 1931 виявилися залежними від напруги зі значеннями (0.20, 0.17) при 8 В і (0.20, 0.23) при 14 В.

6. Встановлено, що новосинтезовані органічні напівпровідники 2tCzPy, 3tCzPy, 4tCz2Py демонструють хорошу термічну стабільність із втратою маси 5%, температури плавлення матеріалів 49°C для 2tCzPy, 432°C для 3tCzPy та 386°C для 4tCzPy. Дані характеристики уможливають застосування цих матеріалів у технології формування органічних гетероструктур методом термо-вакуумного напилення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Forrest, S. R., Bradley, D. D., & Thompson, M. E. (2003). Measuring the efficiency of organic light-emitting devices. *Advanced Materials*, 15(13), 1043-1048. <https://doi.org/10.1002/adma.200302151>.
2. Fröbel, M., Schwab, T., Kliem, M., Hofmann, S., Leo, K., & Gather, M. C. (2015). Get it white: color-tunable AC/DC OLEDs. *Light: Science & Applications*, 4(2), e247-e247. <https://doi.org/10.1038/lsa.2015.20>
3. Ohon, N., Bulavinets, T., Yaremchuk, I., & Lesyuk, R. (2022). Plasmon-Exciton Interaction in Perspective Hetero-Systems. *East European Journal of Physics*, (4), 6-22. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2022-4-01>
4. Dumur, F. (2015). Recent advances in organic light-emitting devices comprising copper complexes: A realistic approach for low-cost and highly emissive devices?. *Organic Electronics*, 21, 27-39. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.02.026>
5. Baldo, M. A., O'brien, D. F., Thompson, M. E., & Forrest, S. R. (1999). Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film. *Physical Review B*, 60(20), 14422. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.14422>
6. Baldo, M. A., O'Brien, D. F., You, Y., Shoustikov, A., Sibley, S., Thompson, M. E., & Forrest, S. R. (2023). Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. In *Electrophosphorescent Materials and Devices* (pp. 1-11). Jenny Stanford Publishing. <https://doi.org/10.1038/25954>
7. Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K., Nomura, H., & Adachi, C. (2012). Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 492(7428), 234-238. <https://doi.org/10.1038/nature11687>
8. Tao, Y., Yang, C., & Qin, J. (2011). Organic host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes. *Chemical Society Reviews*, 40(5), 2943-2970. <https://doi.org/10.1039/C0CS00160K>

9. Godumala, M., Choi, S., Cho, M. J., & Choi, D. H. (2016). Thermally activated delayed fluorescence blue dopants and hosts: from the design strategy to organic light-emitting diode applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(48), 11355-11381. <https://doi.org/10.1039/C6TC04377A>
10. Yersin, H., Rausch, A. F., Czerwieniec, R., Hofbeck, T., & Fischer, T. (2011). The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(21-22), 2622-2652. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.01.042>
11. Wong, M. Y., & Zysman-Colman, E. (2017). Purely organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Advanced Materials*, 29(22), 1605444. <https://doi.org/10.1002/adma.201605444>
12. Li, Y., Liu, J. Y., Zhao, Y. D., & Cao, Y. C. (2017). Recent advancements of high efficient donor-acceptor type blue small molecule applied for OLEDs. *Materials Today*, 20(5), 258-266. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2016.12.003>
13. Yang, Z., Mao, Z., Xie, Z., Zhang, Y., Liu, S., Zhao, J., ... & Aldred, M. P. (2017). Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials. *Chemical Society Reviews*, 46(3), 915-1016. <https://doi.org/10.1039/C6CS00368K>
14. Tan, X., Volyniuk, D., Matulaitis, T., Keruckas, J., Ivaniuk, K., Helzhynskyy, I., ... & Grazulevicius, J. V. (2020). High triplet energy materials for efficient exciplex-based and full-TADF-based white OLEDs. *Dyes and Pigments*, 177, 108259. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108259>
15. Bucinskas, A., Ivaniuk, K., Baryshnikov, G., Bezikonnyi, O., Stakhira, P., Volyniuk, D., ... & Grazulevicius, J. V. (2020). Can attachment of tert-butyl substituents to methoxycarbazole moiety induce efficient TADF in diphenylsulfone-based blue OLED emitters?. *Organic Electronics*, 86, 105894. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105894>

16. Bunzmann, N., Krugmann, B., Weissenseel, S., Kudriashova, L., Ivaniuk, K., Stakhira, P., ... & Sperlich, A. (2021). Spin-and voltage-dependent emission from intra- and intermolecular TADF OLEDs. *Advanced Electronic Materials*, 7(3), 2000702. <https://doi.org/10.1002/aelm.202000702>
17. Kim, H. S., Lee, S. H., Yoo, S., & Adachi, C. (2024). Understanding of complex spin up-conversion processes in charge-transfer-type organic molecules. *Nature Communications*, 15(1), 2267. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-46406-5>
18. Zhang, Q., Li, B., Huang, S., Nomura, H., Tanaka, H., & Adachi, C. (2014). Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence. *Nature photonics*, 8(4), 326-332. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.12>
19. Lee, S. Y., Yasuda, T., Yang, Y. S., Zhang, Q., & Adachi, C. (2014). Luminous butterflies: efficient exciton harvesting by benzophenone derivatives for full-color delayed fluorescence OLEDs. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(25), 6402-6406. <https://doi.org/10.1002/anie.201402992>
20. Miller, J. L. (2013). Ceramic nanolattices hold up under pressure. *Physics Today*, 66(11), 14-15. <https://doi.org/10.1063/PT.3.2166>
21. Tao, Y., Yuan, K., Chen, T., Xu, P., Li, H., Chen, R., ... & Huang, W. (2014). Thermally activated delayed fluorescence materials towards the breakthrough of organoelectronics. *Advanced materials*, 26(47), 7931-7958. <https://doi.org/10.1002/adma.201402532>.
22. Lee, D. R., Kim, B. S., Lee, C. W., Im, Y., Yook, K. S., Hwang, S. H., & Lee, J. Y. (2015). Above 30% external quantum efficiency in green delayed fluorescent organic light-emitting diodes. *ACS applied materials & interfaces*, 7(18), 9625-9629. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01220>

23. Sun, J. W., Lee, J. H., Moon, C. K., Kim, K. H., Shin, H., & Kim, J. J. (2014). A fluorescent organic light-emitting diode with 30% external quantum efficiency. *Advanced Materials*, 26(32), 5684-5688. <https://doi.org/10.1039/C9RA02875G>
24. Im, Y., Kim, M., Cho, Y. J., Seo, J. A., Yook, K. S., & Lee, J. Y. (2017). Molecular design strategy of organic thermally activated delayed fluorescence emitters. *Chemistry of Materials*, 29(5), 1946-1963. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05324>
25. Yao, L., Yang, B., & Ma, Y. (2014). Progress in next-generation organic electroluminescent materials: material design beyond exciton statistics. *Science China Chemistry*, 57, 335-345. <https://doi.org/10.1007/s11426-013-5046-y>
26. Im, Y., Byun, S. Y., Kim, J. H., Lee, D. R., Oh, C. S., Yook, K. S., & Lee, J. Y. (2017). Recent progress in high-efficiency blue-light-emitting materials for organic light-emitting diodes. *Advanced Functional Materials*, 27(13), 1603007. <https://doi.org/10.1002/adfm.201603007>
27. Cai, X., Qiao, Z., Li, M., Wu, X., He, Y., Jiang, X., ... & Su, S. J. (2019). Purely organic crystals exhibit bright thermally activated delayed fluorescence. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(38), 13522-13531. <https://doi.org/10.1002/anie.201906371>
28. Mao, Z., Yang, Z., Xu, C., Xie, Z., Jiang, L., Gu, F. L., ... & Chi, Z. (2019). Two-photon-excited ultralong organic room temperature phosphorescence by dual-channel triplet harvesting. *Chemical Science*, 10(31), 7352-7357. <https://doi.org/10.1039/C9SC02282A>
29. Fu, H., Cheng, Y. M., Chou, P. T., & Chi, Y. (2011). Feeling blue? Blue phosphors for OLEDs. *Materials Today*, 14(10), 472-479. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70211-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70211-5)
30. Li, B., Yang, Z., Gong, W., Chen, X., Bruce, D. W., Wang, S., ... & Wang, Y. (2021). Intramolecular through-space charge transfer based TADF-active

multifunctional emitters for high efficiency solution-processed OLED. *Advanced Optical Materials*, 9(15), 2100180. <https://doi.org/10.1002/anie.202301896>

31. Chen, W. C., Lee, C. S., & Tong, Q. X. (2015). Blue-emitting organic electrofluorescence materials: progress and prospective. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(42), 10957-10963. <https://doi.org/10.1039/C5TC02420J>

32. Zhu, M., & Yang, C. (2013). Blue fluorescent emitters: design tactics and applications in organic light-emitting diodes. *Chemical Society Reviews*, 42(12), 4963-4976. <https://doi.org/10.1039/c3cs35440g>

33. Winter, S., Reineke, S., Walzer, K., & Leo, K. (2008, April). Photoluminescence degradation of blue OLED emitters. In *Organic Optoelectronics and Photonics III* (Vol. 6999, pp. 445-452). SPIE. <https://doi.org/10.1117/12.782784>

34. Liu, M., Komatsu, R., Cai, X., Sasabe, H., Kamata, T., Nakao, K., ... & Kido, J. (2017). Introduction of twisted backbone: a new strategy to achieve efficient blue fluorescence emitter with delayed emission. *Advanced Optical Materials*, 5(19), 1700334. <https://doi.org/10.1002/adom.201700334>

35. Tsai, W. L., Huang, M. H., Lee, W. K., Hsu, Y. J., Pan, K. C., Huang, Y. H., ... & Wu, C. C. (2015). A versatile thermally activated delayed fluorescence emitter for both highly efficient doped and non-doped organic light emitting devices. *Chemical communications*, 51(71), 13662-13665. <https://doi.org/10.1039/C5CC05022G>

36. Dias, F. B., Bourdakos, K. N., Jankus, V., Moss, K. C., Kamtekar, K. T., Bhalla, V., ... & Monkman, A. P. (2013). Triplet harvesting with 100% efficiency by way of thermally activated delayed fluorescence in charge transfer OLED emitters. *Advanced Materials*, 25(27), 3707-3714. <https://doi.org/10.1002/adma.201300753>

37. Hirata, S., Sakai, Y., Masui, K., Tanaka, H., Lee, S. Y., Nomura, H., ... & Adachi, C. (2015). Highly efficient blue electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence. *Nature materials*, 14(3), 330-336. <https://doi.org/10.1038/nmat4154>

38. Zhang, Q., Tsang, D., Kuwabara, H., Hatae, Y., Li, B., Takahashi, T., ... & Adachi, C. (2015). Nearly 100% internal quantum efficiency in undoped electroluminescent devices employing pure organic emitters. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 27(12), 2096-2100. <https://doi.org/10.1002/adma.201405474>
39. Guo, J., Li, X. L., Nie, H., Luo, W., Gan, S., Hu, S., ... & Tang, B. Z. (2017). Achieving high-performance nondoped OLEDs with extremely small efficiency roll-off by combining aggregation-induced emission and thermally activated delayed fluorescence. *Advanced Functional Materials*, 27(13), 1606458. <https://doi.org/10.1002/adfm.201606458>
40. Huang, J. et al. (2017). Highly Efficient Nondoped OLEDs with Negligible Efficiency Roll-Off Fabricated from Aggregation-Induced Delayed Fluorescence Luminogens. *Angew. Chem. Int. Ed.* 129, 13151–13156. <https://doi.org/10.1002/anie.201706752>
41. Hu, X., Aizawa, N., Kim, M., Huang, M., Li, Z., Liu, G., ... & Wang, Y. (2022). Dual-acceptor thermally activated delayed fluorescence emitters: Achieving high efficiency and long lifetime in orange-red OLEDs. *Chemical Engineering Journal*, 434, 134728. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134728>
42. Kesari, S., Mishra, B. K., & Panda, A. N. (2022). Excited states in RED/near infrared region TADF molecules: TDDFT vs ADC (2). *Chemical Physics Letters*, 791, 139383. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139383>
43. Dias, F. B., Penfold, T. J., & Monkman, A. P. (2017). Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules. *Methods and applications in fluorescence*, 5(1), 012001. <https://doi.org/10.1088/2050-6120/aa537e>
44. Ji, S. C., Zhao, T., Wei, Z., Meng, L., Tao, X. D., Yang, M., ... & Lu, C. Z. (2022). Manipulating excited states via Lock/Unlock strategy for realizing efficient thermally activated delayed fluorescence emitters. *Chemical Engineering Journal*, 435, 134868. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134868>

45. Suzuki, K., Kubo, S., Shizu, K., Fukushima, T., Wakamiya, A., Murata, Y., ... & Kaji, H. (2015). Triarylboron-Based Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiencies Exceeding 20%. *Angewandte Chemie*, 127(50), 15446-15450. <https://doi.org/10.1002/anie.201508270>
46. Lin, M. S., Yang, S. J., Chang, H. W., Huang, Y. H., Tsai, Y. T., Wu, C. C., ... & Wong, K. T. (2012). Incorporation of a CN group into mCP: a new bipolar host material for highly efficient blue and white electrophosphorescent devices. *Journal of Materials Chemistry*, 22(31), 16114-16120. <https://doi.org/10.1039/C2JM32717A>
47. Zhang, Q., Li, B., Huang, S., Nomura, H., Tanaka, H., & Adachi, C. (2014). Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence. *Nature photonics*, 8(4), 326-332. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.12>
48. Park, I. S., Lee, S. Y., Adachi, C., & Yasuda, T. (2016). Full-color delayed fluorescence materials based on wedge-shaped phthalonitriles and dicyanopyrazines: systematic design, tunable photophysical properties, and OLED performance. *Advanced functional materials*, 26(11), 1813-1821. <https://doi.org/10.1002/adfm.201505106>
49. Cho, Y. J., Yook, K. S., & Lee, J. Y. (2014). High efficiency in a solution-processed thermally activated delayed-fluorescence device using a delayed-fluorescence emitting material with improved solubility. *Advanced Materials*, 26(38), 6642-6646. <https://doi.org/10.1002/adma.201402188>
50. Hirata, S., Sakai, Y., Masui, K., Tanaka, H., Lee, S. Y., Nomura, H., ... & Adachi, C. (2015). Highly efficient blue electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence. *Nature materials*, 14(3), 330-336. <https://doi.org/10.1038/nmat4154>
51. Senes, A., Meskers, S. C., Greiner, H., Suzuki, K., Kaji, H., Adachi, C., ... & Janssen, R. A. (2017). Increasing the horizontal orientation of transition dipole

moments in solution processed small molecular emitters. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(26), 6555-6562. <https://doi.org/10.1039/C7TC01568B>

52. Kim, B. S., & Lee, J. Y. (2014). Phosphine oxide type bipolar host material for high quantum efficiency in thermally activated delayed fluorescent device. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(11), 8396-8400. <https://doi.org/10.1021/am501301g>

53. Seino, Y., Inomata, S., Sasabe, H., Pu, Y. J., & Kido, J. (2016). High-performance green OLEDs using thermally activated delayed fluorescence with a power efficiency of over 100 lm W⁻¹. *Advanced Materials*, 28(13), 2638-2643. <https://doi.org/10.1002/adma.201503782>

54. Gaj, M. P., Fuentes-Hernandez, C., Zhang, Y., Marder, S. R., & Kippelen, B. (2015). Highly efficient organic light-emitting diodes from thermally activated delayed fluorescence using a sulfone-carbazole host material. *Organic Electronics*, 16, 109-112. <https://doi.org/10.1007/s00894-016-3047-4>

55. Zhang, J., Ding, D., Wei, Y., Han, F., Xu, H., & Huang, W. (2015). Multiphosphine-Oxide Hosts for Ultralow-Voltage-Driven True-Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Diodes with External Quantum Efficiency beyond 20. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 28(3), 479-485. <https://doi.org/10.1002/adma.201502772>

56. Dos Santos, P. L., Ward, J. S., Bryce, M. R., & Monkman, A. P. (2016). Using guest-host interactions to optimize the efficiency of TADF OLEDs. *The journal of physical chemistry letters*, 7(17), 3341-3346. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b01542>

57. Nishide, J. I., Nakanotani, H., Hiraga, Y., & Adachi, C. (2014). High-efficiency white organic light-emitting diodes using thermally activated delayed fluorescence. *Applied Physics Letters*, 104(23). <https://doi.org/10.1063/1.4882456>

58. Zhang, D., Duan, L., Li, Y., Zhang, D., & Qiu, Y. (2014). Highly efficient and color-stable hybrid warm white organic light-emitting diodes using a blue material with

thermally activated delayed fluorescence. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(38), 8191-8197. <https://doi.org/10.1039/C4TC01289E>

59. Li, X. L., Xie, G., Liu, M., Chen, D., Cai, X., Peng, J., ... & Su, S. J. (2016). High-Efficiency WOLEDs with High Color-Rendering Index based on a Chromaticity-Adjustable Yellow Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter. *Advanced Materials* (Deerfield Beach, Fla.), 28(23), 4614-4619. <https://doi.org/10.1002/adma.201505963>

60. Angioni, E., Chapran, M., Ivaniuk, K., Kostiv, N., Cherpak, V., Stakhira, P., ... & Skabara, P. J. (2016). A single emitting layer white OLED based on exciplex interface emission. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(17), 3851-3856. <https://doi.org/10.1039/C6TC00750C>

61. Nowy, S., Krummacher, B. C., Frischeisen, J., Reinke, N. A., & Brütting, W. (2008). Light extraction and optical loss mechanisms in organic light-emitting diodes: Influence of the emitter quantum efficiency. *Journal of Applied Physics*, 104(12). <https://doi.org/10.1063/1.3043800>

62. Mayr, C., Lee, S. Y., Schmidt, T. D., Yasuda, T., Adachi, C., & Brütting, W. (2014). Efficiency enhancement of organic light-emitting diodes incorporating a highly oriented thermally activated delayed fluorescence emitter. *Advanced Functional Materials*, 24(33), 5232-5239. <https://doi.org/10.1002/adfm.201400495>

63. Li, J., Zhang, R., Wang, Z., Zhao, B., Xie, J., Zhang, F., ... & Guo, K. (2018). Zig-Zag Acridine/Sulfone Derivative with Aggregation-Induced Emission and Enhanced Thermally Activated Delayed Fluorescence in Amorphous Phase for Highly Efficient Nondoped Blue Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Optical Materials*, 6(6), 1701256. <https://doi.org/10.1002/adom.201701256>

64. Wu, K., Wang, Z., Zhan, L., Zhong, C., Gong, S., Xie, G., & Yang, C. (2018). Realizing highly efficient solution-processed homojunction-like sky-blue OLEDs by using thermally activated delayed fluorescent emitters featuring an aggregation-

induced emission property. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(7), 1547-1553. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b00344>.

65. Dong, X., Wang, S., Gui, C., Shi, H., Cheng, F., & Tang, B. Z. (2018). Synthesis, aggregation-induced emission and thermally activated delayed fluorescence properties of two new compounds based on phenylethene, carbazole and 9, 9', 10, 10'-tetraoxidethianthrene. *Tetrahedron*, 74(4), 497-505. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.12.022>

66. Lee, I. H., Song, W., & Lee, J. Y. (2016). Aggregation-induced emission type thermally activated delayed fluorescent materials for high efficiency in non-doped organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 29, 22-26. <https://doi.org/10.1002/adma.201605444>

67. Huang, L., Wen, X., Liu, J., Chen, M., Ma, Z., & Jia, X. (2019). An AIE molecule featuring changeable triplet emission between phosphorescence and delayed fluorescence by an external force. *Materials Chemistry Frontiers*, 3(10), 2151-2156. <https://doi.org/10.1039/C9QM00509A>

68. Z. Xie, C. Chen, S. Xu, J. Li, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, Z. Chi. (2015) White-light emission strategy of a single organic compound with aggregation-induced emission and delayed fluorescence properties *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 7181–7184; *Angew. Chem.* 2015, 127, 7287–7290. <https://doi.org/10.1002/anie.201502180>

69. Melnykov, S., Helzhynskyy, I., Bulavinets, T., & Stakhira, P. (2024). Thermally Activated Delayed Fluorescence in Organic Semiconductors and Its Application in Light-Emitting Diodes. *East European Journal of Physics*, (1), 31-42. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2024-1-02>

70. Xiang, H. Y., Li, Y. Q., Meng, S. S., Lee, C. S., Chen, L. S., & Tang, J. X. (2018). Extremely efficient transparent flexible organic light-emitting diodes with nanostructured composite electrodes. *Advanced Optical Materials*, 6(21), 1800831. <https://doi.org/10.1002/adom.201800831>

71. Jeon, S., Lee, S., Han, K. H., Shin, H., Kim, K. H., Jeong, J. H., & Kim, J. J. (2018). High-quality white OLEDs with comparable efficiencies to LEDs. *Advanced Optical Materials*, 6(8), 1701349. <https://doi.org/10.1002/adom.201701349>
72. Seino, Y., Inomata, S., Sasabe, H., Pu, Y. J., & Kido, J. (2016). High-performance green OLEDs using thermally activated delayed fluorescence with a power efficiency of over 100 lm W⁻¹. *Advanced Materials*, 28(13), 2638-2643. <https://doi.org/10.1002/adma.201503782>
73. Salehi, A., Fu, X., Shin, D. H., & So, F. (2019). Recent advances in OLED optical design. *Advanced Functional Materials*, 29(15), 1808803. <https://doi.org/10.1002/adfm.201808803>
74. Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian journal of chemistry*, 12(7), 908-931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
75. Zada, A., Muhammad, P., Ahmad, W., Hussain, Z., Ali, S., Khan, M., ... & Maqbool, M. (2020). Surface plasmonic-assisted photocatalysis and optoelectronic devices with noble metal nanocrystals: design, synthesis, and applications. *Advanced Functional Materials*, 30(7), 1906744. <https://doi.org/10.1002/adfm.201906744>
76. Yu, T., Deng, L., Xia, P., Lu, Y., Zhan, N., & Chen, S. (2019). Ultrahigh-performance blue organic light-emitting diodes based on SiO₂ coated Ag nanocubes and its working mechanism. *Organic Electronics*, 75, 105388. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105388>
77. Nagar, M. R., Shahnawaz, Yadav, R. A. K., Lin, J. T., & Jou, J. H. (2020). Nanocomposite electron-transport layer incorporated highly efficient OLED. *ACS Applied Electronic Materials*, 2(6), 1545-1553. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00166>

78. Zhang, D. D., Xu, J. L., & Sun, H. B. (2021). Toward high efficiency organic light-emitting diodes: role of nanoparticles. *Advanced Optical Materials*, 9(6), 2001710. <https://doi.org/10.1002/adom.202001710>
79. Melnykov S., T. Bulavinets, P. Stakhira, I. Yaremchuk. (2023) Моделювання плазмонних властивостей частинок моносольфіду міді в ближньому іч діапазоні. *Infocommunication technologies and electronic engineering*, 3 (2), 187-193. <https://doi.org/10.23939/ictee2023.02>.
80. Oki, Y., Yoshiura, T., Chisaki, Y., & Maeda, M. (2002). Fabrication of a distributed-feedback dye laser with a grating structure in its plastic waveguide. *Applied optics*, 41(24), 5030-5035. <https://doi.org/10.1364/AO.41.005030>
81. Ubukata, T., Isoshima, T., & Hara, M. (2005). Wavelength-Programmable Organic Distributed-Feedback Laser Based on a Photoassisted Polymer-Migration System. *Advanced Materials*, 17(13), 1630-1633. <https://doi.org/10.1002/adma.200402080>
82. Kogelnik, H., & Shank, C. V. (1972). Coupled-wave theory of distributed feedback lasers. *Journal of applied physics*, 43(5), 2327-2335. <https://doi.org/10.1063/1.1661499>
83. Yariv, A., & Yeh, P. (1983). *Optical waves in crystal propagation and control of laser radiation*.
84. Saliminia, A., Villeneuve, A., Galstyan, T. V., LaRochelle, S., & Richardson, K. (1999). First-and second-order Bragg gratings in single-mode planar waveguides of chalcogenide glasses. *Journal of lightwave technology*, 17(5), 837. <https://doi.org/10.1109/50.762901>
85. R Goldenberg, L. M., Lisinetskii, V., & Schrader, S. (2013). Azobenzene lasers tuned over a 200 nm range. *Advanced Optical Materials*, 1(7), 527-533. <https://doi.org/10.1002/adom.201300195>
86. Smirnova, T. N., Sakhno, O. V., Fitio, V. M., Gritsai, Y., & Stumpe, J. (2014). Simple and high performance DFB laser based on dye-doped nanocomposite volume

- gratings. *Laser Physics Letters*, 11(12), 125804. <https://doi.org/10.1088/1612-2011/11/12/125804>
87. Lu, M., Choi, S. S., Irfan, U., & Cunningham, B. T. (2008). Plastic distributed feedback laser biosensor. *Applied Physics Letters*, 93(11). <https://doi.org/10.1063/1.2987484>
88. Mappes, T., Vannahme, C., Klinkhammer, S., Bog, U., Schelb, M., Grossmann, T., ... & Lemmer, U. (2010, May). Integrated photonic lab-on-chip systems for biomedical applications. In *Micro-Optics 2010* (Vol. 7716, pp. 196-205). SPIE. <https://doi.org/10.1117/12.858205>
89. Fitio, V. M., & Smirnova, T. N. (2012). Analysis of light wave diffraction and amplification by reflection grating operating in the second-order Bragg regime. 2. Reflectivity and spectral characteristics of a grating. *JOSA B*, 29(5), 944-949. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.29.000944>
90. Fitio, V., Bendziak, A., Yezhov, P., Hryn, V., Sakhno, O., & Smirnova, T. (2022). Diffraction of a finite-cross-section light beam by the grating: Theoretical analysis and experimental verification. *Optik*, 252, 168550. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.168550>
91. Khurgin, J. B., & Tucker, R. S. (2018). *Slow light: Science and applications*. CRC press. <https://doi.org/10.1201/9781315219059>
92. Nastishin, Y. A., & Dudok, T. H. (2013). Optically pumped mirrorless lasing. A review. Part I. Random lasing. *Ukrainian journal of physical optics*, (14, № 3), 146-170. <https://doi.org/10.3116/16091833/14/3/146/2013>
93. Dudok, T. H., & Nastishin, Y. A. (2014). Optically pumped mirrorless lasing. A review. Part II. Lasing in photonic crystals and microcavities. *Ukrainian journal of physical optics*, (15, № 2), 47-67. <https://doi.org/10.3116/16091833/15/2/47/2014>

94. Kopp, V. I., Fan, B., Vithana, H. K. M., & Genack, A. Z. (1998). Low-threshold lasing at the edge of a photonic stop band in cholesteric liquid crystals. *Optics letters*, 23(21), 1707-1709. <https://doi.org/10.1364/OL.23.001707>
95. Palffy-Muhoray, P., Cao, W., Moreira, M., Taheri, B., & Munoz, A. (2006). Photonics and lasing in liquid crystal materials. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 364(1847), 2747-2761. <https://doi.org/10.1098/rsta.2006.1851>
96. Bonal, V., Villalvilla, J. M., Quintana, J. A., Boj, P. G., Lin, N., Watanabe, S., ... & Díaz-García, M. A. (2020). Blue and Deep-Blue-Emitting Organic Lasers with Top-Layer Distributed Feedback Resonators. *Advanced Optical Materials*, 8(24), 2001153. <https://doi.org/10.1002/adom.202001153>
97. Hamanaka, V. N., Salsberg, E., Fonseca, F. J., & Aziz, H. (2020). Investigating the influence of the solution-processing method on the morphological properties of organic semiconductor films and their impact on OLED performance and lifetime. *Organic Electronics*, 78, 105509. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105509>
98. Wang, T., & Zhang, X. (2017). Laser excitation induced modifications on distributed feedback microcavities using organic semiconductors. *Optics Communications*, 392, 95-99. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2017.01.048>
99. Senevirathne, C. A., Sandanayaka, A. S., Karunathilaka, B. S., Fujihara, T., Bencheikh, F., Qin, C., ... & Adachi, C. (2021). Markedly improved performance of optically pumped organic lasers with two-dimensional distributed-feedback gratings. *ACS photonics*, 8(5), 1324-1334. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.0c01728>
100. Zhang, Q., Tao, W., Huang, J., Xia, R., & Cabanillas-Gonzalez, J. (2021). Toward electrically pumped organic lasers: a review and outlook on material developments and resonator architectures. *Advanced Photonics Research*, 2(5), 2000155. <https://doi.org/10.1002/adpr.202000155>

101. Fu, Y., & Zhai, T. (2020). Distributed feedback organic lasing in photonic crystals. *Frontiers of Optoelectronics*, 13, 18-34. <https://doi.org/10.1007/s12200-019-0942-1>
102. Verma, V. B., & Elarde, V. C. (2021). Nanoscale selective area epitaxy: From semiconductor lasers to single-photon sources. *Progress in Quantum Electronics*, 75, 100305. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2020.100305>
103. Minotto, A., Bulut, I., Rapidis, A. G., Carnicella, G., Patrini, M., Lunedei, E., ... & Cacialli, F. (2021). Towards efficient near-infrared fluorescent organic light-emitting diodes. *Light: Science & Applications*, 10(1), 18. <https://doi.org/10.1038/s41377-020-00456-8>
104. Data, P., & Takeda, Y. (2019). Recent advancements in and the future of organic emitters: TADF-and RTP-active multifunctional organic materials. *Chemistry—An Asian Journal*, 14(10), 1613-1636. <https://doi.org/10.1002/asia.201801791>
105. Meier, S. B., Tordera, D., Pertegas, A., Roldan-Carmona, C., Orti, E., & Bolink, H. J. (2014). Light-emitting electrochemical cells: recent progress and future prospects. *Materials Today*, 17(5), 217-223. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.029>
106. Wu, T., Zheng, Y. X., Longhi, G., & Law, G. L. (2021). Chiral Organic Chromophoric Systems in the Enhancement of Circularly Polarized Luminescence. *Frontiers in Chemistry*, 9, 635655. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.635655>
107. Torricelli, F., Alessandri, I., Macchia, E., Vassalini, I., Maddaloni, M., & Torsi, L. (2022). Green materials and technologies for sustainable organic transistors. *Advanced Materials Technologies*, 7(2), 2100445. <https://doi.org/10.1002/admt.202100445>
108. Zhu, C., Liu, L., Yang, Q., Lv, F., & Wang, S. (2012). Water-soluble conjugated polymers for imaging, diagnosis, and therapy. *Chemical reviews*, 112(8), 4687-4735. <https://doi.org/10.1021/cr200263w>

109. Holmes, N. P., Chambon, S., Holmes, A., Xu, X., Hirakawa, K., Deniau, E., ... & Bousquet, A. (2021). Organic semiconductor colloids: From the knowledge acquired in photovoltaics to the generation of solar hydrogen fuel. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 56, 101511. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2021.101511>
110. Jatautiene, E., Simokaitiene, J., Sych, G., Volyniuk, D., Ivaniuk, K., Stakhira, P., ... & Grazulevicius, J. V. (2021). Adjustment of electronic and emissive properties of indolocarbazoles for non-doped OLEDs and cholesteric liquid crystal lasers. *Applied Materials Today*, 24, 101121. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101121>
111. Ledwon, P., Motyka, R., Ivaniuk, K., Pidluzhna, A., Martyniuk, N., Stakhira, P., ... & Ågren, H. (2020). The effect of molecular structure on the properties of quinoxaline-based molecules for OLED applications. *Dyes and pigments*, 173, 108008. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108008>
112. Kuehne, A. J., & Gather, M. C. (2016). Organic lasers: recent developments on materials, device geometries, and fabrication techniques. *Chemical Reviews*, 116(21), 12823-12864. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00172>
113. Bassan, E., Gualandi, A., Cozzi, P. G., & Ceroni, P. (2021). Design of BODIPY dyes as triplet photosensitizers: electronic properties tailored for solar energy conversion, photoredox catalysis and photodynamic therapy. *Chemical Science*, 12(19), 6607-6628. <https://doi.org/10.1039/D1SC00732G>
114. Esnal, I., Valois-Escamilla, I., Gómez-Durán, C. F., Urías-Benavides, A., Betancourt-Mendiola, M. L., López-Arbeloa, I., ... & Peña-Cabrera, E. (2013). Blue-to-orange color-tunable laser emission from tailored boron-dipyrrromethene dyes. *ChemPhysChem*, 14(18), 4134-4142. <https://doi.org/10.1002/cphc.201300818>
115. Marian Chapran, Enrico Angioni, Neil J. Findlay, Benjamin Breig, Vladyslav Cherpak, Pavlo Stakhira, Tell Tuttle, Dmytro Volyniuk, Juozas V. Grazulevicius, Yuriy A. Nastishin, Oleg D. Lavrentovich, and Peter J. Skabara. (2017). An Ambipolar BODIPY Derivative for a White Exciplex OLED and Cholesteric Liquid Crystal Laser

toward Multifunctional Devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (5), 4750-4757 <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13689>

116. Zoski, C. G. (Ed.). (2006). *Handbook of electrochemistry*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51958-0.X5000-9>

117. Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Fundamentals and applications. Electrochemical methods*, 2(482), 580-632.

118. Compton, R. G., & Banks, C. E. (2018). *Understanding voltammetry. Simulation of electrode processes*. <https://doi.org/10.1142/P910>

119. Graham, D. J. (2018). *Standard operating procedures for cyclic voltammetry*.

120. Rafiee, M., Abrams, D. J., Cardinale, L., Goss, Z., Romero-Arenas, A., & Stahl, S. S. (2024). *Cyclic voltammetry and chronoamperometry: mechanistic tools for organic electrosynthesis*. *Chemical Society Reviews*. <https://doi.org/10.1039/D2CS00706A>

121. Lee, J. H., Cheng, S. H., Yoo, S. J., Shin, H., Chang, J. H., Wu, C. I., ... & Kim, J. J. (2015). An exciplex forming host for highly efficient blue organic light emitting diodes with low driving voltage. *Advanced Functional Materials*, 25(3), 361-366. <https://doi.org/10.1002/adfm.201402707>.

122. Kulkarni, A. K., Schulz, K. H., Lim, T. S., & Khan, M. (1997). Electrical, optical and structural characteristics of indium-tin-oxide thin films deposited on glass and polymer substrates. *Thin Solid Films*, 308, 1-7. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00526-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00526-9)

123. Stakhira, P., Cherpak, V., Volynyuk, D., Ivastchyshyn, F., Hotra, Z., Tataryn, V., & Luka, G. (2010). Characteristics of organic light emitting diodes with copper iodide as injection layer. *Thin Solid Films*, 518(23), 7016-7018, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.06.051>.

124. <https://www.ossila.com/products/tcta>

125. <https://www.ossila.com/products/bathocuproine>
126. Minaev, B., Stakhira, P., Panchenko, O., Minaeva, V., Kutsiy, S., Melnykov, S., ... & Ågren, H. (2024). Theoretical and experimental investigation of exciplex-forming and electroluminescent properties of 4-ethyl-3, 5-bis [40-(N, N-diphenylamine) biphenyl-4-yl]-4H-1, 2, 4-triazole. *Optical Materials*, 147, 114606. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114606>
127. Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K., Nomura, H., & Adachi, C. (2012). Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 492(7428), 234-238. <https://doi.org/10.1038/nature11687>
128. Yang, Z., Mao, Z., Xie, Z., Zhang, Y., Liu, S., Zhao, J., ... & Aldred, M. P. (2017). Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials. *Chemical Society Reviews*, 46(3), 915-1016. <https://doi.org/10.1039/C6CS00368K>
129. Zhang, Q., Li, B., Huang, S., Nomura, H., Tanaka, H., & Adachi, C. (2014). Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence. *Nature photonics*, 8(4), 326-332. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.12>
130. Ledwon, P. (2019). Recent advances of donor-acceptor type carbazole-based molecules for light emitting applications. *Organic Electronics*, 75, 105422. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105422>
131. Mahmoudi, M., Gudeika, D., Volyniuk, D., Leitonas, K., Butkute, R., Danyliv, I., & Grazulevicius, J. V. (2021). Tuning of spin-flip efficiency of blue emitting multicarbazolyl-substituted benzonitriles by exploitation of the different additional electron accepting moieties. *Chemical Engineering Journal*, 423, 130236. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130236>.
132. Zhang, L., & Cole, J. M. (2015). Anchoring groups for dye-sensitized solar cells. *ACS applied materials & interfaces*, 7(6), 3427-3455, <https://doi.org/10.1021/am507334m>.

133. Zhang, Y., Qile, M., Sun, J., Xu, M., Wang, K., Cao, F., ... & Zhang, C. (2016). Ratiometric pressure sensors based on cyano-substituted oligo (p-phenylene vinylene) derivatives in the hybridized local and charge-transfer excited state. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(42), 9954-9960., <https://doi.org/10.1039/c6tc03157a>.
134. Wong, K. T., Chen, Y. M., Lin, Y. T., Su, H. C., & Wu, C. C. (2005). Nonconjugated hybrid of carbazole and fluorene: a novel host material for highly efficient green and red phosphorescent OLEDs. *Organic letters*, 7(24), 5361-5364, <https://doi.org/10.1021/ol051977h>.
135. Danyliv, Y., Ivaniuk, K., Danyliv, I., Bezzvikonnyi, O., Volyniuk, D., Galyna, S., ... & Grazulevicius, J. V. (2023). Carbazole- σ -sulfobenzimide derivative exhibiting mechanochromic thermally activated delayed fluorescence as emitter for flexible OLEDs: Theoretical and experimental insights. *Dyes and pigments*, 208, 110841., <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110841>.
136. Su, S. J., Takahashi, Y., Chiba, T., Takeda, T., & Kido, J. (2009). Structure–Property Relationship of Pyridine-Containing Triphenyl Benzene Electron-Transport Materials for Highly Efficient Blue Phosphorescent OLEDs. *Advanced functional materials*, 19(8), 1260-1267., <https://doi.org/10.1002/adfm.200800809>.
137. Mataga, N., Chosrowjan, H., & Taniguchi, S. (2005). Ultrafast charge transfer in excited electronic states and investigations into fundamental problems of exciplex chemistry: Our early studies and recent developments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6(1), 37-79, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2005.02.003>.
138. Goldman, E., & Ragle, J. L. (1986). Complex of pyridine with chloroform: deuterium nuclear quadrupole coupling. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(24), 6440-6446, <https://doi.org/10.1021/j100282a008>.
139. Woo, S. J., Ha, Y. H., Kim, Y. H., & Kim, J. J. (2020). Effect of ortho-biphenyl substitution on the excited state dynamics of a multi-carbazole TADF molecule.

Journal of Materials Chemistry C, 8(35), 12075-12084,
<https://doi.org/10.1039/d0tc02627a>.

140. Mahmoudi, M., Gudeika, D., Kutsiy, S., Simokaitiene, J., Butkute, R., Skhirtladze, L., ... & Grazulevicius, J. V. (2022). Ornamenting of blue thermally activated delayed fluorescence emitters by anchor groups for the minimization of solid-state solvation and conformation disorder corollaries in non-doped and doped organic light-emitting diodes. *ACS applied materials & interfaces*, 14(35), 40158-40172, <https://doi.org/10.1021/acsami.2c12475>.

141. Yuan, W., Zhang, M., Zhang, X., Cao, X., Sun, N., Wan, S., & Tao, Y. (2018). The electron inductive effect of CF₃ on penta-carbazole containing blue emitters: Trade-off between color purity and luminescent efficiency in TADF OLEDs. *Dyes and Pigments*, 159, 151-157, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.06.017>.

142. Li, W., Liu, D., Shen, F., Ma, D., Wang, Z., Feng, T., ... & Ma, Y. (2012). A twisting donor-acceptor molecule with an intercrossed excited state for highly efficient, deep-blue electroluminescence. *Advanced Functional Materials*, 22(13), 2797-2803, <https://doi.org/10.1002/adfm.201200116>.

143. Mataga, N., Kaifu, Y., & Koizumi, M. (1956). Solvent effects upon fluorescence spectra and the dipolemoments of excited molecules. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 29(4), 465-470, <https://doi.org/10.1246/bcsj.29.465>.

144. Jairam, T., & Hong, W. P. (2022). Recent progress in imidazole based efficient near ultraviolet/blue hybridized local charge transfer (HLCT) characteristic fluorophores for organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 10(43), 16173-16217, <https://doi.org/10.1039/d2tc03601k>.

145. Tagare, J., & Vaidyanathan, S. (2018). Recent development of phenanthroimidazole-based fluorophores for blue organic light-emitting diodes (OLEDs): an overview. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(38), 10138-10173, <https://doi.org/10.1039/c8tc03689f>.

146. Sworakowski, J. (2018). How accurate are energies of HOMO and LUMO levels in small-molecule organic semiconductors determined from cyclic voltammetry or optical spectroscopy?. *Synthetic Metals*, 235, 125-130., <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.11.013>.
147. Melianas, A., Pranculis, V., Xia, Y., Felekidis, N., Inganäs, O., Gulbinas, V., & Kemerink, M. (2017). Photogenerated carrier mobility significantly exceeds injected carrier mobility in organic solar cells. *Advanced Energy Materials*, 7(9), 1602143, <https://doi.org/10.1002/aenm.201602143>.
148. Shizu, K., Tanaka, H., Uejima, M., Sato, T., Tanaka, K., Kaji, H., & Adachi, C. (2015). Strategy for designing electron donors for thermally activated delayed fluorescence emitters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(3), 1291-1297. <https://doi.org/10.1021/jp511061t>.
149. Melnykov, S., Bilas, O. (2024). Development of white organic light emitting diodes based on carbazole-derived compounds. *Technology Audit and Production Reserves*, 2 (3 (76)). <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2024.301770>.
150. Pu, Y. J., Koyama, Y., Otsuki, D., Kim, M., Chubachi, H., Seino, Y., ... & Aizawa, N. (2019). Exciplex emissions derived from exceptionally long-distance donor and acceptor molecules. *Chemical science*, 10(40), 9203-9208., <https://doi.org/10.1039/c9sc04262h>.
151. Wei, M., Gui, G., Chung, Y. H., Xiao, L., Qu, B., & Chen, Z. (2015). Micromechanism of electroplex formation. *physica status solidi (b)*, 252(8), 1711-1716, <https://doi.org/10.1002/pssb.201552098>.
152. Butkute, R., Lygaitis, R., Mimaite, V., Gudeika, D., Volyniuk, D., Sini, G., & Grazulevicius, J. V. (2017). Bipolar highly solid-state luminescent phenanthroimidazole derivatives as materials for blue and white organic light emitting diodes exploiting either monomer, exciplex or electroplex emission. *Dyes and Pigments*, 146, 425-437, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.07.029>.

153. Hasabeldaim, E. H. H., Swart, H. C., & Kroon, R. E. (2023). Luminescence and stability of Tb doped CaF₂ nanoparticles. *RSC advances*, 13(8), 5353-5366, <https://doi.org/10.1039/d2ra07897j>.
154. Chen, Y., Zhao, J., Guo, H., & Xie, L. (2012). Geometry relaxation-induced large Stokes shift in red-emitting borondipyrromethenes (BODIPY) and applications in fluorescent thiol probes. *The Journal of organic chemistry*, 77(5), 2192-2206. <https://doi.org/10.1021/jo202215x>
155. P. Stakhira H. Petrovska, I. Yaremchuk, S. Melnykov, D. Volyniuk. (2022) Study of liquid crystal cell doped with BODIPY for lasing application. *Information and communication technologies, electronic engineering*, 2 (1), 102–109. <https://doi.org/10.23939/ictee2022.01.102>

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

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. P. Stakhira H. Petrovska, I. Yaremchuk, **S. Melnykov**, D. Volyniuk. (2022) Study of liquid crystal cell doped with BODIPY for lasing application. *Information and communication technologies, electronic engineering*, 2 (1), 102–109. <https://doi.org/10.23939/ictee2022.01.102>.

2. **С. Мельников**, Т. Булавінець, П. Стахіра, І. Яремчук. (2023) Моделювання плазмонних властивостей частинок моносольфіду міді в ближньому іч діапазоні. *Infocommunication Technologies and Electronic Engineering*, 3(2), 187–193. <https://doi.org/10.23939/ictee2023.02.187>.

3. Minaev, B., Stakhira, P., Panchenko, O., Minaeva, V., Kutsiy, S., **Melnykov, S.**, ... & Ågren, H. (2024). Theoretical and experimental investigation of exciplex-forming and electroluminescent properties of 4-ethyl-3, 5-bis [40-(N, N-diphenylamine) biphenyl-4-yl]-4H-1, 2, 4-triazole. *Optical Materials*, 147, 114606. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114606>.

4. **Melnykov, S.**, Helzhynskyu, I., Bulavinets, T., & Stakhira, P. (2024). Thermally Activated Delayed Fluorescence in Organic Semiconductors and Its Application in Light-Emitting Diodes. *East European Journal of Physics*, (1), 31-42. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2024-1-02>.

5. **Melnykov, S.**, Bilas, O. (2024). Development of white organic light emitting diodes based on carbazole-derived compounds. *Technology Audit and Production Reserves*, 2 (3 (76)). <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2024.301770>.

Публікації у матеріалах наукових конференцій:

1. P. Stakhira, K. Ivaniuk, I. Danyliv, **S. Melnykov**, Y. Danyliv, M. Pittelkow. (2021) Application of Dianthracenylazatrioxa[8]circulene in OLEDs and QLEDs. *23rd International Conference-School “Advanced Materials and Technologies”*. Palanga, Lithuania.
2. T. Dyhdalovych, A. Fechan, S. Kutsiy, **S. Melnykov**. (2022) Development of the automated system of analysis and quality assessment of visible light sources. *IEEE 16th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (TCSET)*, 694-697.
3. Булавінець Т., Яремчук І., **Мельников С.**, Стахіра П. (2023) Плазмонні властивості несферичних наночастинок моно сульфїду міді. *Актуальні проблеми фундаментальних наук : матеріали V міжнародної наукової конференції* (Луцьк, Світязь, 01–05 червня 2023 року). С. 44.
4. Ivaniuk K., Stakhira P., Yaremchuk I.; Kutsiy S., **Melnykov S.**, Bulavinets T., Volyniuk D.; Klymenko I., Sych G., Karaush-Karmazin N.; Ali A. (2023) (Tetrafluorovinylphenyl) carbazole as a multifunctional Material for OLED applications. *The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2023)*.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор

з науково-педагогічної роботи

Національного університету

«Львівська політехніка»

 Олег ДАВИДЧАК

«__» _____ 2024р.

АКТ

про використання результатів дисертації аспіранта
Мельникова Сергія Олександровича «Використання ефекту сповільненої
флуоресценції для підвищення ефективності органічних світлодіодів»
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.т.н., проф. Стахіри П.Й., д.філ., доц. Булавінець Т.О. та к.т.н., Іванюк Х.Б. склала даний акт про те, що результати дисертації аспіранта Мельникова С.О. «Використання ефекту сповільненої флуоресценції для підвищення ефективності органічних світлодіодів» використано у навчальному процесі кафедри електронної інженерії.

Зокрема, модернізовано лабораторний практикум для студентів спеціальності 171 «Електроніка» з дисципліни «Функціональна електроніка ч.1», в якому використано результати досліджень, щодо розроблення на основі ефекту термічно активованої сповільненої флуоресценції органічних світловипромінювальних структур та їх характеристизації.

Голова комісії
завідувачка кафедри ЕЛІ
д.т.н., проф.



Ірина ЯРЕМЧУК

Члени комісії:
д.т.н., проф.



Павло СТАХІРА

д.філ., доц.



Тетяна БУЛАВІНЕЦЬ

к.т.н.

Христина ІВАНЮК