

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

*Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису*

ТУРИК ПАВЛО МИХАЙЛОВИЧ

Прим. № _____

УДК 621.315.592

**«ОРГАНІЧНІ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНІ НАНОСТРУКТУРИ З
ДОВГОТРИВАЛОЮ ФЛУОРЕСЦЕНЦІЄЮ ДЛЯ ОПТИЧНИХ
СЕНСОРІВ»**

05.27.01 – твердотільна електроніка
(шифр і назва спеціальності)

05 «Технічні науки»
(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

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

_____ П.М. Турик

Науковий керівник:

Готра Зенон Юрійовий
доктор технічних наук, професор

***Ідентичність усіх примірників дисертації
ЗАСВІДЧУЮ:***

*Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.13, д.ф.-м.н., проф.*

Д.М. Заячук

Львів – 2017

АНОТАЦІЯ

Турик П.М. Органічні світловипромінювальні наноструктури з довготривалою флуоресценцією для оптичних сенсорів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.01 «Твердотільна електроніка» (171–Електроніка). – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2017.

Дисертаційна робота спрямована на створення високоефективних органічних світловипромінювальних структур, включаючи структури на основі фосфоресценції та термічно активованої довготривалої флуоресценції (ТАДФ), а також на реалізацію гібридних структур з двоканальною передачею енергії від органічного ексиплексного інтерфейсу до неорганічних наночастинок для джерел випромінювання оптичних сенсорів.

У першому розділі на основі проведеного аналізу сучасного стану розвитку органічних світловипромінювальних структур показано, що вони набули значного прогресу в системах освітлення, транзисторах, органічних фотоприймачах та сонячних батареях. Не менш важливу роль вони відіграють в області хімічних та біологічних сенсорів.

Охарактеризовано явище електролюмінісценції в органічних напівпровідниках. Показано відмінності між флуоресцентними та фосфоресцентними молекулами.

Показано, що одним із перспективних підходів до покращення ефективності органічних світловипромінювальних структур є використання емітера який не містить атомів важкого металу, для забезпечення ефективної довготривалої флуоресценції. Механізм ТАДФ характерний як для окремої молекули, так і для міжмолекулярної взаємодії (ексиплексу).

Протягом останніх десятиліть велика увага зосереджена на квантових точках. Їхньою важливою властивістю є забезпечення квантування

енергетичного спектра електронів внаслідок обмеження їхнього руху дебройлівською довжиною хвилі в усіх трьох осьових напрямках.

У другому розділі обґрунтовано вибір матеріалів досліджень. Описано основні вимоги, які необхідно враховувати під час розробки фосфоресцентних органічних світловипромінювальних структур. Похідні карбазолу чи індолу часто використовуються при молекулярному дизайні матеріалів-господарів з високою триплетною енергією. Крім того похідні карбазолів часто використовуються як фрагменти ТАДФ матеріалів.

Описано методики та здійснено розрахунок рухливості носіїв зарядів нових органічних матеріалів за допомогою часопролітного методу (TOF) та методу екстракції носіїв заряду при лінійному зростанні напруги (CELIV).

Наведено розрахунок ефективності передачі енергії за допомогою Ферстерського механізму між ексиплексом ТСТА/Врphen (донором) та наночастинками BaZrO₃ (акцептором).

У третьому розділі наведено результати досліджень нових матеріалів-господарів з карбазол-індольними фрагментами та здійснено формування, оптимізацію та розрахунок фосфоресцентних органічних світловипромінювальних структур на їх основі.

Термічні дослідження підтвердили, що нові карбазол-індольні матеріали-господарі можуть використовуватися для отримання тонких аморфних шарів на підкладках з високими значеннями температури склування від 89°C для Господаря 1 до 130°C для Господаря 3.

Зі спектрів поглинання матеріалів-господарів виявлено дві смуги з максимумами на 293 нм і 342 нм. Їх можна віднести до π - π^* переходу фрагментів 9-фенілкарбазолу. Ширина забороненої зони була оцінена за допомогою лінійної апроксимації початку спектрів поглинання та рівна для всіх матеріалів 3,53 еВ. Матеріали-господарі показали однакові зміщення Стокса приблизно 24 нм. Довжини хвиль піків флуоресценції розчинів матеріалів-господарів були ідентичними при 77 К та при кімнатних температурах, що вказує на відсутність переносу заряду.

Квантова ефективність флуоресценції досліджуваних матеріалів-господарів у розчині тетрагідрофурану варіювалася від 22,9 до 44,2%. Було виявлено, що розрахункові значення триплетних енергій становлять 3,03 еВ для Господаря 1, 2,65 еВ для Господаря 2 та 3,02 еВ для Господаря 3, що цілком збігається з експериментальними значеннями.

Дослідження матеріалів-господарів за допомогою циклічної вольтамперметрії підтвердили, що всі матеріали електрохімічно стабільні. Крім того, оцінено потенціали іонізації твердих плівок фотоемісійним методом на повітрі. Потенціали іонізації карбазол-індольних матеріалів-господарів є умірними ($\approx 5,7$ еВ).

На основі нових матеріалів-господарів були виготовлені фосфоресцентні органічні світловипромінювальні структури. Підтвердженням ефективної інжекції з електродів та перенесення дірок і електронів в емітуючий шар є порівняно низькі значення напруги ввімкнення 3,5 В, 3,7 В і 3,0 В (на 1 кд/м²) для структур А, Б і В відповідно. Найнижча максимальна яскравість ≈ 2600 кд/м² спостерігалася для структури А (для структури Б ≈ 8300 кд/м² та В ≈ 4500 кд/м²), що вказує на гіршу продуктивність Господаря 1 щодо Господаря 2 та Господаря 3.

Розроблені структури А, Б, В були оптимізовані для забезпечення покращення випромінювальних параметрів (структури Г, Д і Е). Оптимізації структур дозволили порівнянно знизити енергетичні бар'єри для електронів і дірок та покращили напруги ввімкнення до 2,4 В і 2,7 В (при 1 кд/м²) (структури Д та Е).

У четвертому розділі наведено результати досліджень нових матеріалів, що містять у своїй структурі 1,3,5-триазин у якості ядра та похідні карбазолу в якості плеч молекули. Здійснено формування та розрахунок ексиплексних органічних світловипромінювальних структур на їх основі.

За допомогою електрохімічних досліджень встановлено, що початок окислення карбазольних матеріалів перебуває на рівні 0,60 В, 0,45 В та 0,32 В

для 1CzNC, 2CzNC та 3CzNC відповідно. Використовуючи значення початкового окислення, розраховано рівні потенціалів іонізації.

Показано, що матеріали 1-3CzNC поглинають світло в ультрафіолетовій області спектра. Форми та діапазон довжин хвиль основних смуг поглинання майже умірні. Характерні піки спостерігаються на 269 нм, 271 нм та 299 нм. Більш того, смуги меншої інтенсивності знаходяться в довгохвильовій області (325-360 нм).

Виявлено, що різниця довжин хвиль емісії між 1CzNC і 3CzNC дорівнює 0,17 еВ. Цей ефект пов'язаний з більшою кількістю амінокарбазольних одиниць.

Для перевірки ексиплексних властивостей одного із синтезованих матеріалів із найвищим квантовим виходом (3CzNC) в якості донора використано два відомих ексиплексоутворювальних акцептора Bphen та TPBi.

Проведено дослідження ексиплексоутворювальних властивостей матеріалу 3CzNC. Ексиплексне випромінювання плівок 3CzNC:Bphen та 3CzNC:TPBi далеке від флуоресценції плівки 3CzNC та флуоресценції використаних акцепторів.

Для визначення ТАДФ властивостей сумішей 3CzNC:Bphen та 3CzNC:TPBi були записані залежності інтенсивності фотолюмінінесценції від лазерного потоку. Оскільки нахили лінійних залежностей інтенсивності фотолюмінінесценції від лазерного потоку для досліджуваних сумішей виявилися близькими до 1, то підтверджується наявність ТАДФ.

Розроблені структури Є та Ж на основі 3CzNC відповідно характеризуються високими яскравостями 18614 кд/м² та 13565 кд/м², струмовими ефективностями 15,51 кд/А та 10,32 кд/А, напругами ввімкнення 7,2 В та 5,2 В.

У п'ятому розділі наведено результати досліджень властивостей наночастинок BaZrO₃ в якості емісійного шару для гібридних світловипромінювальних структур.

Показано, що в спектрі електролюмінесценції BaZrO_3 спостерігається три смуги емісії з максимумами на 372 нм, 386 нм, 538 нм та слабке плече при 410 нм. За допомогою атомно-силової мікроскопії встановлено, що поверхня ТСТА/ BaZrO_3 має порівняно низьку шорховатість, прийнятну для формування світловипромінювальної структури.

Встановлено, що органо-неорганічна структура 3 (ITO/ТСТА/ BaZrO_3 /Vphen/Ca/Al) характеризується передачею енергії від ексиплексу до наночастинок BaZrO_3 . Структура 3 демонструє максимальну яскравість 3465 кд/м², струмову ефективність 3,88 кд/А та зовнішню квантову ефективність $\approx 1,26\%$.

Ключові слова: органічні світловипромінювальні структури, довготривала флуоресценція, квантові точки, ексиплекс, фосфоресценція.

Список публікацій за темою дисертації:

1. **Turyk P.** High-triplet-energy derivatives of indole and carbazole as hosts for blue phosphorescent organic light-emitting diodes / Juozas Vidas Grazulevicius, Dalius Gudeika, Karolis Norvaisa, Egle Stanislovaityte, Oleksandr Bezikonnyi, Dmytro Volyniuk, Pavlo Turyk, Iryna Hladka, Valeriy M. Yashchuk // *Dyes and Pigments*. – 2017. –Vol. 139. – P. 487-497.

2. **Turyk P.** BaZrO_3 perovskite nanoparticles as emissive material for organic/inorganic hybrid light-emitting diodes / K. Ivaniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, G. Baryshnikov, B. Minaev, Z. Hotra, P. Turyk, Ya. Zhydachevskii, D. Volyniuk, O. Aksimentyeva, B. Penyukh, A. Lazauskas, S. Tamulevičius, J.V. Grazulevicius, H. Ågren // *Dyes and Pigments*. – 2017. –Vol. 145. – P. 399-403.

3. **Turyk P.** Primary converters for optical sensors of physical values based on polymer dispersed cholesteric liquid crystal / Y. Bashtyk, O. Bojko, A. Fechan, P. Grzyb, P. Turyk // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2017. – Vol. 642. – P. 41-46.

4. **Turyk P.** The localized surface plasmon resonance in multi-walled carbon nanotubes / Z. Hotra, P. Turyk // 13th International Conference on Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science (TCSET). – 2016. – P. 412-414.

5. **Турик П.М.** Температурний сенсор на основі селективного відбивання в рідких кристалах / З.М. Микитюк, А.В. Фечан, О.Є. Сушинський, Г.І. Барило, О.В. Бойко, Х.Б. Іванюк, П.М. Турик // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології, – 2012.– №2(24).– С.147-151.

6. Пат. UA 94082 У. Україна, МПК G02F 1/13. Спосіб виготовлення первинного перетворювача оптоволоконного сенсора температури / З.Ю. Готра, З.М. Микитюк, А.В. Фечан, О.Є. Сушинський, Т.В. Пристай, М.В. Вісьтак, **П.М. Турик**; заяв. і патентотримувач – Національний університет «Львівська політехніка». – № 201405687; заявл. 26.05.2014; опубл. 27.10.2014, Бюл. № 20.

Список публікацій, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. **Турик П.** Непряма активація зеленого випромінювання з нанодисперсного BaZrO_3 для органічно-неорганічних гібридних світловипромінювальних діодів / Х. Іванюк, В. Черпак, П. Стахіра, П. Турик, Г. Баришніков, Б. Мінаєв, Я. Жидачевський, Д. Волинюк, О. Аксіментьєва, Й.В. Граджулевіціус, Х. Агрєн // Розвиток прикладної науки, освіти та студентського самоврядування на Буковині: Матеріали всеукраїнської наукової конференції. – Чернівці, 2017. – С. 207-209.

8. **Турик П.М.** Оптоелектронний сенсор температури/ З.М. Микитюк, А.В. Фечан, О.Є. Сушинський, Д. Прошак, П.М. Турик, А.З. Гнат // Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки: Матеріали 2-ої Міжнародної науково-практичної конференції. – Чернівці, 2012. – С.166.

9. **Турик П.М.** Моделювання впливу поверхневих умов та зовнішніх полів в магнітокерованих планарних світловодних структурах / З.Ю. Готра, Ю. Потенські, А.В. Фечан, В.І. Коцун, О.В. Чабан, П.М. Турик //

“Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки: Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції. – Чернівці, 2013. – С. 182.

10. **Turyk P.** Primary converters for optical sensors of physical values based on polymer dispersed cholesteric liquid crystal / Yu. Bashtyk, O. Wojko, A. Fechan, P. Grzyb, P. Turyk // The 10-th International Conference «Electronic processes in organic and inorganic materials» (ICEPOM–10). –Ternopil, 2016. – P. 52.

11. **Turyk P.** The cholesteric liquid crystals with dispersed polymer as a primary sensors / G. Bład, O. Wojko, A. Fechan, P. Grzyb, P. Turyk // The 16th Topical Meeting on the Optics of Liquid Crystals “OLC 2015”. – Poland, Sopot, 2015. – PB-05.

12. **Turyk P.M.** The influence of hole-transporting layer CuI on the organic solar cells performance / P.J. Stakhira, N.V. Kostiv, P.M. Turyk, I.P. Kremer, Z. Yu. Hotra, H.I. Barylo, O. Gereley, O. Bilas // Vth International Scientific Practical Conference “Physical and technological problems of transmission, processing and storage of information in infocommunication systems”. – Chernivtsi, 2016. – P. 253.

13. **Турик П.М.** Вплив дірково-транспортного шару MoO₃ на фотовольтаїчні властивості органічного сонячного елемента / П.Й. Стахіра, М.Р. Гладун, П.М. Турик // Сучасні інформаційні технології в економіці, менеджменті та освіті: Матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції. – Львів, 2016.– С. 56-59.

ABSTRACT

Turyk P.M. Organic light-emitting nanostructures with long-term fluorescence for optical sensors. Proficiency scientific treatise on the rights of the manuscript.

A thesis submitted in fulfilment of the candidate of Engineering Science degree in technical sciences on specialty 05.27.01 «Solid-state electronics»

(171 - Electronics). – Lviv Polytechnic National University of Ministry for Education and Science of Ukraine, Lviv, 2017.

The thesis is directed at the creation of high-efficient organic light-emitting structures, including structures based on phosphorescence and thermally activated delayed fluorescence (TADF), as well as on the implementation of hybrid structures with dual-channel energy transfer from the organic exciplex interface to inorganic nanoparticles for radiation sources of optical sensors.

In the first section, based on the analysis of the current state of organic light-emitting structures, it has been shown that they have achieved significant progress in lighting systems, transistors, organic photodetectors and solar cells. They play an equally important role in the field of chemical and biological sensors.

The phenomenon of electroluminescence in organic semiconductors was characterized. Differences between fluorescence and phosphorescent molecules are shown.

It is shown that one of the promising approaches to improving the efficiency of organic light-emitting structures is the use of an emitter which does not contain heavy metal atoms to provide effective long-term fluorescence. The mechanism of TADF is typical both for a single molecule and for intermolecular interaction (exciplex).

Over the past decades, much attention has been focused on quantum dots. Their impressive property is to ensure the quantization of the energy spectrum of electrons as a result of limiting their motion by the De Broglie wavelength in all three axial directions.

The second section justifies the choice of research materials. The main requirements that need to be taken into account during the development of phosphorescent organic light-emitting structures are described. Derivatives of carbazole or indole are often used in the molecular design of materials-holders with high triplet energy. In addition, carbazole derivatives are often used as fragments of TADF materials.

The technique is described and the calculation of the mobility of carriers of charges of new organic materials by means of the time of flight method (TOF) and the method of charge carrier extraction by linearly increasing voltage (CELIV).

The energy transfer efficiency calculation using the Forster mechanism between TCTA/Bphen (donor) and BaZrO₃ nanoparticles (acceptor) is presented.

In the third section, the results of the research of new host-materials with carbazole-indole fragments are presented, and the formation, optimization and calculation of phosphorescent organic light-emitting structures on their basis was carried out.

Thermal studies have confirmed that new carbazole-indole host-materials can be used to obtain thin amorphous layers on substrates with high values of glass transition temperature from 89°C for Host 1 to 130°C for Host 3.

From the absorption spectra of the host-materials, two bands with maxima of 293 nm and 342 nm were detected. They can be attributed to π - π^* transition of fragments of 9-phenylcarbazole. The width of the band gap was estimated by linear approximation of the start of absorption spectra and equal to 3.53 eV for all materials. The host-materials showed the same Stokes shifts about 24 nm. The wavelengths of the fluorescence peaks of solutions of host-materials were identical at 77 K and at room temperatures, indicating a lack of charge transfer.

The quantum fluorescence efficiency of the studied host-materials in the solution of tetrahydrofuran ranged from 22.9 to 44.2%. It was found that the estimated values of the triplet energies are 3.03 eV for the Host 1, 2.65 eV for Host 2 and 3.02 eV for Host 3, which are identical with the experimental values.

Investigation of host-materials using cyclic voltammetry has confirmed that all materials are electrochemically stable. In addition, the potentials of ionization of solid films are estimated by the photoemission method in the air. The potentials of ionization of carbazole-indole host-materials are proportional (≈ 5.7 eV).

On the basis of the new host-materials produced phosphorescent organic light-emitting structures. Confirmation of effective injection of electrodes and the transfer of holes and electrons to the emitting layer are relatively low values of the inclusion

voltages of 3.5 V, 3.7 V and 3.0 V (1 cd/m^2) for devices A, Б and B, respectively. The lowest maximum brightness of $\approx 2600 \text{ cd/m}^2$ was observed for the structure A (for the structure Б $\approx 8300 \text{ cd/m}^2$ and B $\approx 4500 \text{ cd/m}^2$), indicating the worse performance of Host 1 relative to Host 2 and Host 3.

The developed structures A, Б, B were optimized to provide improved radiating parameters (structures Г, Д and E). Optimization of structures allowed to lower the energy barriers for electrons and holes in a comparable manner and improved the voltage up to 2.4 V and 2.7 V (at 1 cd/m^2) (structures Д and E).

The fourth section presents the results of research into new materials containing 1,3,5-triazine as a nucleus and derivatives of carbazole as shoulders of a molecule. The formation, calculation of exciplex organic light-emitting structures on their basis was made.

With the aid of electrochemical studies, it was found that the beginning of the oxidation of carbazole materials is 0.60 V, 0.45 V, and 0.32 V for 1CzNC, 2CzNC and 3CzNC, respectively. Using the values of initial oxidation, calculated levels of ionization potentials.

It is shown that materials 1-3CzNC absorb light in the ultraviolet part of the spectrum. The forms and range of wavelengths of the main absorption bands are almost proportional. Characteristic peaks are observed at 269 nm, 271 nm and 299 nm. Moreover, strips of lower intensity are in the long-wave region (325-360 nm).

It was found that the difference in wavelengths between 1CzNC and 3CzNC is 0.17 eV. This effect is associated with more aminocarbazole units.

To verify the exciplex properties of one of the synthesized materials with the highest quantum yield (3CzNC) as a donor, two known exciplex-forming acceptors, Bphen and TPBi, have been used.

The study of the exciplex-forming properties of 3CzNC material is described. Exciplex radiation of films 3CzNC:BPhen and 3CzNC:TPBi is far from the fluorescence of the 3CzNC film and the fluorescence of the used acceptors.

To determine the TADF properties of the 3CzNC:BPhen and 3CzNC:TPBi mixtures, the photoluminescence intensity dependence of the laser flux was recorded.

Since the inclination of the linear dependences of the intensity of photoluminescence on the laser stream for the investigated mixtures were close to 1, then the presence of TADF is confirmed.

The developed ϵ and κ structures based on 3CzNC are characterized by high brightness of 18614 cd/m² and 13565 cd/m², with current efficiencies of 15.51 cd/A and 10.32 cd/A, 7.2 V and 5.2 V.

The fifth section presents the results of research on the properties of BaZrO₃ nanoparticles (BZO) as emission layer for hybrid light-emitting structures.

It is shown that in the spectrum of electroluminescence BaZrO₃ there are three emission bands with maxima of 372 nm, 386 nm, 538 nm and a weak shoulder at 410 nm. With the aid of atomic force microscopy, it has been found that the surface of TCTA/BaZrO₃ has a relatively low roughness, which is acceptable for the formation of light emitting structures.

It was found that the organo-inorganic structure 3 (ITO/TCTA/BaZrO₃/Bphen/Ca/Al) is characterized by the transfer of energy from the exciplex to BaZrO₃ nanoparticles. Structure 3 has a maximum brightness of 3465 cd/m², current efficiency of 3.88 cd/A and external quantum efficiency \approx 1.26%.

Key words: organic light-emitting structures, long-term fluorescence, quantum dots, exciplex, phosphorescence.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	16
ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД СУЧАСНОГО СТАНУ РОЗВИТКУ ОРГАНІЧНИХ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИХ ТА СЕНСОРНИХ СТРУКТУР.....	27
1.1. Використання органічних світловипромінювальних структур у сенсорних технологіях	27
1.2. Довготривала світловипромінювальна рекомбінація на синглетних та триплетних екситонах.....	29
1.3. Органічні ТАДФ молекули: структурні та генераційно- рекомбінаційні особливості.....	34
1.4. Природа ексиплексної рекомбінації та її використання в органічних світловипромінювальних структурах.....	41
1.5. Характеристика квантових точок та їхні перспективи для світловипромінювальних структур.....	48
Висновки до першого розділу та постановка задач досліджень.....	51
РОЗДІЛ 2. ВИБІР МАТЕРІАЛІВ, МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ.....	53
2.1. Обґрунтування вибору матеріалів дослідження.....	53
2.2. Методи вимірювання рухливості носіїв зарядів в органічних тонких плівках.....	58
2.3. Методика визначення енергетичної взаємодії за допомогою Ферстерівського механізму.....	66
2.4. Методика формування чутливого елемента та підсилювача оптичного сенсора на основі холестеричних рідких кристалів.....	69
Висновки до другого розділу.....	74
РОЗДІЛ 3. СИНІ ФОСФОРЕСЦЕНТНІ ОСВС НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ	

КАРБАЗОЛУ З ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИМ ПОЛОЖЕННЯМ ТРИПЛЕТНИХ РІВНІВ.....	76
3.1. Дослідження термічних властивостей матеріалів з карбазол-індольними фрагментами	76
3.2. Дослідження електрофізичних та люмінесцентних властивостей нанорозмірних органічних тонких плівок матеріалів з карбазол-індольними фрагментами.....	78
3.3. Формування фосфоресцентних ОСВС в системі “гість-господар” та дослідження вольт-амперних характеристик та світловипромінювальних характеристик.....	85
Висновки до третього розділу.....	91
РОЗДІЛ 4. ВИСОКОЕФЕКТИВНІ СИНІ ОСВС ЕКСИПЛЕКСНОГО ТИПУ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ КАРБАЗОЛІВ.....	93
4.1. Електрохімічні властивості карбазольних матеріалів 1-3CzNC... 93	93
4.2. Визначення потенціалу іонізації та дослідження флуоресцентних властивостей плівок карбазольних матеріалів 1-3CzNC... 95	95
4.3. Ексиплексоутворювальні властивості новосинтезованих карбазольних матеріалів 1-3CzNC.....	99
4.4. Порівняльна характеристика сформованих ексиплексних ОСВС.....	104
Висновки до четвертого розділу.....	107
РОЗДІЛ 5. НАНОЧАСТИНКИ BaZrO_3 ЯК ЕМІСІЙНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ОРГАНІЧНО/НЕОРГАНІЧНИХ ГІБРИДНИХ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИХ ДІОДІВ.....	109
5.1. Дослідження люмінесцентних властивостей наночастинок BaZrO_3	109
5.2. Морфологічний аналіз органо-неорганічного інтерфейсу ТСТА\BZO та формування гібридної світловипромінювальної структури на його основі.....	110

5.3. Дослідження характеристик розробленої гібридної структури з використанням наночастинок BaZrO_3	114
5.4. Дослідження оптичних властивостей чутливого елемента та підсилювача на основі холестеричних рідких кристалів.....	117
Висновки до п'ятого розділу.....	122
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	124
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	126

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

OCBC	органічна світловипромінювальна структура
ЗКЕ	зовнішня квантова ефективність
ВКЕ	внутрішня квантова ефективність
Господар 1	9-{4-[біс(1-етил-5-метокси-1Н-індол-3-іл)метил]феніл}-9Н-карбазол
Господар 2	9-{4-[біс(1-етил-2-феніл-1Н-індол-3-іл)метил]феніл}-9Н-карбазол
Господар 3	9-{4-[біс(1-(4-метоксифеніл)-2-метил-1Н-індол-3-іл)метил]феніл}-9Н-карбазол
Flrpic	біс(40,60-дифторфенілпірідinato)-іридій (III) піколінат
1CzNC	N-(4,6-диметокси-1,3,5-триазин-2-іл)-9-етил-N-метил-9Н-карбазол-3-амін
2CzNC	N ² , N ⁴ -біс (9-етил-9Н-карбазол-3-іл)-6-метокси-N ² , N ⁴ -диметил-1,3,5-триазин-2,4-діамін
3CzNC	N ² ,N ⁴ ,N ⁶ -трис(9-етил-9Н-карбазол-3-іл)-N ² , N ⁴ , N ⁶ -триметил-1,3,5-триазин-2,4,6-триамін
TPBI	2,2',2''-(1,3,5-бензентриіл)-трис(1-феніл-1-Н-бензimidазол)
Vphen	4,7-дифеніл-1,10-фенантролін
TCTA	трис(4-карбазол-9-ілфеніл)амін
BZO	BaZrO ₃
ЕЛ	електролюмінесценція
ФЛ	фотолюмінесценція
CELIV	метод екстракцій носіїв заряду при лінійному зростанні напруги
TOF	часопролітний метод визначення рухливості
S ₁	синглетний енергетичний рівень
T ₁	триpletний енергетичний рівень

E_S	енергія синглетного рівня
E_T	енергія триплетного рівня
ΔE_{ST}	різниця енергій між синглетним та триплетним рівнями
HOMO	найвища зайнята молекулярна орбіталь
LUMO	найнижча вакантна молекулярна орбіталь
ТАДФ	термоактивована довготривала флуоресценція
ТТА	триплет-триплетна анігіляція
ППП	прямий інтеркомбінаційний перехід
ЗПП	зворотний інтеркомбінаційний перехід
LE	локально збуджені енергетичні стани
CT	енергетичні стани перенесення зарядів
3LE	локально збуджений триплетний стан
1CT	найнижчий синглетний збуджений стан
3CT	збуджений триплетний стан перенесення зарядів
ЗВК	зворотня внутрішня конверсія
Д-А	молекулярна структура донор-акцептор
T_g	температура склування
ІТО	оксид індію та олова
CuI	йодид міді
Ca	кальцій
Al	алюміній
ДСК	диференціальна скануюча калориметрія
ТГА	термогравіметричний аналіз
T_m	точка плавлення
$T_{ID-5\%}$	термічні 5%-ві втрати за вагою
THF	тетрагідрофуран
ЦВ	циклічна вольтамперометрія
$E_{пoc}^{ок}$	окислювальний потенціал
$IP_{цв}$	потенціал іонізації визначений циклічною

	вольтамперометрією
$I_{P\phi}$	потенціал іонізації визначений зі спектру фотоемісії
I_{P_T}	теоретично розрахований потенціал іонізації
$E_{A_{цв}}$	спорідненість до електрона визначена циклічною вольтамперометрією
m-MTDATA	4,4',4"-трис(Н-(3-метилфеніл)-Н-феніламіно)трифеніламін
R_q	середньоквадратична шороховатість
R_{sk}	значення перекоосу
R_{ku}	значення ексцесу
SEM	скануючий електронний мікроскоп
АСМ	атомно-силова мікроскопія

ВСТУП

Актуальність теми дослідження.

З моменту першої появи органічних світловипромінювальних структур (ОСВС) вони стали предметом інтенсивних досліджень. Такий інтерес насамперед зумовлений унікальними властивостями органічних напівпровідників та можливостями їх використання для створення елементів, пристроїв представлення і обробки інформації та сенсорних структур. ОСВС забезпечують покращення якості зображення, контрастності, володіють швидшим часом відгуку. Ще більш вражаючою перевагою ОСВС є їх здатність виготовлення на гнучких підкладках, що забезпечує зміну форми пристроїв, зазвичай вони є суттєво енергозберігаючі.

Органічні світловипромінювальні структури повинні мати високу квантову ефективність, демонструвати достатню стабільність. Одним із ключових завдань для підвищення ефективності ОСВС є визначення рекомбінаційних процесів. Відомо, що в процесі випромінювальної рекомбінації використання лише синглетних екситонів обмежує зовнішню квантову ефективність (ЗКЕ) флуоресцентних пристроїв до 5% при внутрішній квантовій ефективності (ВКЕ) в межах 25%. Використання металоорганічних комплексів для ОСВС уможливує задіяння триплетних станів. Такі комплекси демонструють високу ефективність випромінювання в червоній та зеленій областях спектру, але проявляють низьку спектральну чистоту кольору в синій області спектру.

Вирішення цієї проблеми для ОСВС можливе шляхом використання термічно активованої довготривалої флуоресценції (ТАДФ), яка є перспективним напрямком їх подальшого розвитку. Як у фосфоресцентних металоорганічних випромінювачах, органічні ТАДФ випромінювачі можуть задіювати як синглетні, так і триплетні енергетичні стани, при чому ВКЕ таких матеріалів теоретично може досягати 100%. Для покращення чистоти кольору свічення використовуються гібридні (органічно-неорганічні) випромінювальні

структури на квантових точках. Їхня висока ефективність та вузький спектр здатні підвищити ефективність сенсорних структур.

Тому, створення високоефективних ОСВС з використанням фосфоресценції і ТАДФ, а також реалізація гібридних ОСВС на квантових точках для джерел випромінювання оптичних сенсорів є актуально.

Зв'язок роботи з науковими роботами, планами і темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі «Електронні прилади» Національного університету «Львівська політехніка» і відповідає науковому напрямку кафедри електронних приладів «Дослідження та розроблення елементів, вузлів, приладів та технологічних процесів електронної техніки» в межах держбюджетної науково-дослідної роботи «Розроблення елементів та структурно-схемних рішень елементів та пристроїв органічної електроніки для реєстрації вмісту шкідливих газів у повітрі», (номер держреєстрації 0116U004141) та у межах міжнародного проекту FP7-PEOPLE-2013-IRES «Кольорові амбіполярні електропровідні полімери для однокомпонентних полімерних оптоелектронних приладів» (7-ма Рамкова угода).

Мета і задачі досліджень. Метою дисертаційної роботи є розроблення високоефективних ОСВС на основі новосинтезованих фосфоресцентних, експлексоутворювальних матеріалів та реалізація ОСВС на квантових точках для джерел випромінювання оптичних сенсорів.

Для досягнення мети роботи необхідно було вирішити наступні завдання:

- провести аналіз сучасного стану ОСВС, оптичних сенсорів та розробити нові нанорозмірні світловипромінювальних структури для оптичних сенсорів на основі довготривалої флуоресценції;
- провести дослідження термічних, фізичних та оптичних характеристик органічних функціональних нанорозмірних матеріалів та структур на основі новосинтезованих матеріалів-господарів: 9-{4-[біс(1-етил-5-метоксі-1Н-індол-3-іл)метил]феніл}-9Н-карбазол (Господар 1), 9-{4[біс(1-етил-2-феніл-1Н-індол-3-іл)метил]феніл}-9Н-карбазол (Господар 2)

9-{4-[біс(1-(4-метоксифеніл)-2-метил-1H-індол-3-іл)метил]феніл}9H-карбазол (Господар 3) з фосфоресцентним емітером біс(40,60-дифторфеніл-пірідinato)-іридій (III) піколінат (FIrpic) для високоефективних ОСВС;

- на основі новосинтезованих донорних N-(4,6-диметокси-1,3,5-триазин-2-іл)-9-етил-N-метил-9H-карбазол-3-амін (1CzNC), N₂,N₄-біс(9-етил-9H-карбазол-3-іл)-6-метокси-N₂, N₄-диметил-1,3,5-триазин-2,4-діамін (2CzNC), N₂,N₄,N₆-трис(9-етил-9H-карбазол-3-іл)-N₂,N₄,N₆-триметил-1,3,5-триазин-2,4,6-триамін (3CzNC) та акцепторних 2,2',2''-(1,3,5-бензентриіл)-тріс(1-феніл-1-H-бензimidазол) (TPVi), 4,7-дифеніл-1,10-фенантролін (Vrphen) матеріалів розробити ексиплексні ОСВС;
- на основі впроваджених в інтерфейсе органічне ГАДФ середовище трис(4-карбазол-9-ілфеніл) амін (ТСТА)/Vrphen наночастинок BaZrO₃ (BZO) провести комплексні дослідження для ОСВС на квантових точках;
- розробити нові елементи оптичних сенсорів з використанням холестеричних рідких кристалів та плазмонного резонансу.

Об'єктом дослідження є сформовані фосфоресцентні ОСВС системи “гість-господар” (використовуючи Господар 1, Господар 2 та Господар 3), ексиплексні ОСВС на основі новосинтезованих донорних матеріалів 1-3CzNC та ОСВС на квантових точках з впровадженням наночастинок BZO.

Предметом дослідження є внутрішньо-молекулярна та міжмолекулярна взаємодії між донорними та акцепторними молекулами, процеси перенесення заряду. Органічна інтерфейсна матриця з імплантованими наночастинами. Механізми перенесення енергії та канали електролюмінесценції.

Методи досліджень: для вирішення поставлених завдань в роботі використовувалися технологічна база формування нанорозмірних органічних та гібридних шарів, гетероструктур (методом термовакуумного осадження); сучасні методи дослідження структури та морфології (рентгеноструктурний аналіз, атомно-силова мікроскопія, Раман-спектроскопія); часопротітний метод

(TOF), метод екстракцій носіїв заряду при лінійному зростанні напруги (CELIV), вольтамперометрія.

Наукова новизна полягає в отриманні наступних узагальнених наукових закономірностей:

- Вперше на основі нових сполук похідних карбазолу та індолу: 9-{4-[біс(1-етил-5-метокси-1H-індол-3-іл)метил]феніл}-9H-карбазол, 9-{4-[біс(1-етил-2-феніл-1H-індол-3-іл)метил]феніл}-9H-карбазол, 9-{4-[біс(1-(4-метокси-феніл)-2-метил-1H-індол-3-іл)метил]феніл}-9H-карбазол розроблено нові ОСВС з низькими напругами ввімкнення від 2,4 В до 3,7 В, яскравістю порядку 4500 кд/м² (при 7 В), високою струмовою ефективністю до 38,6 кд/А та максимальною зовнішньою квантовою ефективністю електролюмінесценції до 18 %.
- Вперше встановлено, що потенціал іонізації та значення електронної спорідненості похідних карбазолу та індолу містяться в межах 5,61-5,74 еВ та 2,09-2,08 еВ відповідно, а тонкі плівки, отримані на основі даного матеріалу характеризуються аморфною структурою. Відносно високі електронна та діркова рухливості (вищі ніж $1,3 \times 10^{-3}$ см²/В×с) забезпечують високу квантову ефективність випромінювальної рекомбінації за рахунок збалансованості носіїв заряду в рекомбінаційній зоні світловипромінювальної структури.
- Вперше встановлено, що енергетичні положення найвищої зайнятої та найнижчої вакантної молекулярних орбіталей у новосинтезованих похідних карбазолу та триазину містяться в межах 5,4 еВ та 0,9 еВ відповідно. Квантовий вихід фотолюмінесценції вакуумно осадженої твердої плівки складає 4%. Рекомбінаційне випромінювання гетероструктур на основі похідних карбазолу та триазину (донорний матеріал) та Vphen (акцептний матеріал) характеризується більш тривалим часом загасання фотолюмінесценції (72 нс) відносно Vphen

(6,24 нс), що вказує на довготривалу флуоресцентну природу випромінювання.

- Вперше розроблено ОСВС на основі нових похідних карбазолу та триазину в якості джерел випромінювання оптичних сенсорів з низькими напругами ввімкнення від 5,2 В до 7,2 В, яскравістю порядку 18614 кд/м² (при 20 В), високою струмовою ефективністю до 15,51 кд/А максимальною зовнішньою квантовою ефективністю електролюмінісценції до 6,84%.
- Вперше проведено впровадження квантових точок ВаZrO₃ в ексиплексне середовище ТСТА/Vrphen, що забезпечило реалізацію органо-неорганічної (гібридної) структури для джерел випромінювання оптичних сенсорів з максимальною яскравістю 3465 кд/м² (при 15 В), струмовою ефективністю 3,88 кд/А, зовнішньою квантовою ефективністю електролюмінісценції 1,26% та довжиною хвилі випромінювання 490 нм. Визначена ефективність передачі енергії від ексиплекса до наночастинок на основі взаємного накладання спектра випромінювання органічного середовища та поглинання наночастинок.
- Створенно нову електронну структуру оптичного сенсора з використанням холестеричного рідкокристалічного матеріалу та полівінілової полімерної матриці з впровадженими багатостінковими вуглицевими нанотрубоками (діаметром 30-50 нм) з коефіцієнтом спектральної чутливості 0,05 нм/мг/м³.
- Вперше запропоновано спосіб виготовлення первинного перетворювача оптоволоконного сенсора температури з використанням холестеричного рідкого кристалу, пористого полімерного матеріалу та ОСВС.

Достовірність наукових результатів та запропонованих автором рішень, висновків, рекомендацій підтверджується обґрунтуванням базових положень, результатами апробації, експериментальними результатами отриманими на сучасному технологічному та вимірювальному обладнанні, доброю

відтворюваністю параметрів органічних плівкових нанорозмірних структур на основі відпрацьованих технологічних режимів їх формування, а також результатами в цій галузі інших авторів.

Практичне значення одержаних результатів роботи полягає в комплексному дослідженні новосинтезованих органічних напівпровідників та їхніх функціональних нанорозмірних гібридних плівок для практичного використання в якості світловипромінювальних шарів для створення високоефективних ОСВС:

- Розроблена технологія одночасного термовакuumного осадження широкозонного органічного напівпровідника похідних карбазолу та індолу (господар) з світловипромінювальною фосфоресцентною домішкою Fіrіс (гість) для створення високоефективних ОСВС синього кольору свічення з низькою напругою ввімкнення від 2,4 В, високою струмовою ефективністю до 38,6 кд/А та зовнішньою квантовою ефективністю електролюмінісценції до 18% .
- Розроблені технологічні методи формування пошарових ексиплексних гетероструктур (CuI/3CzNC/TPVi та CuI/3CzNC/Vphen) забезпечили створення високоефективних ОСВС синього кольору свічення з напругами ввімкнення від 5,2 В до 7,2 В, максимальною яскравістю порядку 18614 кд/м² (при 20 В) та максимальною зовнішньою квантовою ефективністю електролюмінісценції до 6,84%.
- Використання термовакuumного методу впровадження квантових точок ВаZrO₃ в органічне ексиплексне середовище TCTA/Vphen забезпечило створення гібридної світловипромінювальної структури на квантових точках. Отримана структура характеризується максимальною яскравістю 3465 кд/м² (при 15 В), струмовою ефективністю 3,88 кд/А та максимальною зовнішньою квантовою ефективністю електролюмінісценції 1,26%.

Особистий внесок здобувача.

Представлена дисертація містить аналіз науково-технічної літератури та результати експериментальних досліджень, що виконані дисертантом особисто та у співпраці з науковцями кафедри «Електронні прилади» Національного університету «Львівська політехніка» та кафедри «Полімерна хімія і технологія» Каунаського технологічного університету. Автором досліджено процеси фотолюмінесценції та фосфоресценції, встановлено спектри поглинання новосинтезованих матеріалів-господарів, що містять похідні карбазолу та індолу [1], досліджено плівки новосинтезованих матеріалів 1-3CzNC, включаючи спектри фотолюмінесценції, поглинання, квантову ефективність, часи загасання фотолюмінесценції. Сформував ексіплексні гетероструктури ITO/CuI/3CzNC/Bphen/Ca/Al, ITO/CuI/3CzNC/TPBI/Ca/Al, дослідив спектри електролюмінесценції приладів, здійснив розрахунок їх параметрів. Дослідив спектри електролюмінесценції органо-неорганічної структури [2, 7] та температурні залежності рідкого кристалу [5]. Провів розрахунок параметрів органічних структур [12, 13]. Сформував чутливі елементи сенсорів [3, 8], провів дослідження плазмонного резонансу [4], запропонував використання оптоволоконна для аналізу даних первинного перетворювача [6] та здійснив обробку експериментальних даних [9-11].

Апробація роботи:

Основні результати роботи доповідались на таких конференціях:

- II Міжнародна науково-практична конференція “Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки”. – Чернівці, Україна. – 2012.
- III Міжнародна науково-практична конференція “Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки”. – Чернівці, Україна. – 2013.
- The 16th Topical Meeting on the Optics of Liquid Crystals (OLC 2015). – Sopot, Poland. – 2015.

- The 10-th International Conference “Electronic processes in organic and inorganic materials” (ICEPOM–10). – Ternopil, Ukraine – 2016.
- 13th International Conference on Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science (TCSET-2016). – Lviv-Slavske, Ukraine.– 2016.
- V International Scientific Practical Conference “Physical and technological problems of transmission, processing and storage of information in infocommunication systems”. – Chernivtsi, Ukraine.– 2016.
- VII Всеукраїнська науково-практична конференція “Сучасні інформаційні технології в економіці, менеджменті та освіті”. – Львів, Україна.– 2016.
- Всеукраїнська наукова конференція “Розвиток прикладної науки, освіти та студентського самоврядування на буковині”. – Чернівці, Україна.– 2017.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано в 13 наукових працях, з них 5 у наукових фахових виданнях, у тому числі 4 у виданнях, що входять до наукометричних баз даних, новизна отриманих результатів підтверджена 1-м патентом України на корисні моделі.

Структура та об’єм дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, списку використаної літератури. Загальний обсяг дисертації становить 160 сторінок та містить 82 рисунки, 11 таблиць. Список використаних джерел складається зі 249 найменувань.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД СУЧАСНОГО СТАНУ РОЗВИТКУ ОРГАНІЧНИХ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИХ ТА СЕНСОРНИХ СТРУКТУР

1.1. Використання органічних світловипромінювальних структур у сенсорних технологіях

Органічні електронні пристрої набули швидкого розвитку та значного прогресу в системах освітлення, транзисторах, органічних фотоприймачах і сонячних батареях [1-3]. У порівнянні з пристроями на основі неорганічних напівпровідникових матеріалів, які все ще відіграють провідну роль на ринку оптоелектроніки, нові органічні електронні пристрої пропонують додаткові переваги, такі як можливість використання їх на великих площах, гнучкість та дешевизна виробництва. Органічні напівпровідникові матеріали як активні компоненти в пристроях зазвичай тонкі, легкі, економічні, хімічно стійкі та механічно гнучкі [4].

Також, використання органічних люмінесцентних матеріалів у хімічних та біологічних сенсорах є привабливим завдяки їхній високій чутливості та ефективності як до окремих аналітів, так і для їх суміші, що розпізнаються за допомогою алгоритмів розпізнавання [5, 6]. Найбільш перспективними з них є оптичні сенсори, які стали невід'ємною частиною аналітичної хімії. Сенсори рН [7], іонів [8], кисню [9], діоксиду вуглецю [10] та інших аналітів на основі люмінесцентних матеріалів добре зарекомендували себе та мають певні переваги над традиційними схемами зондування [11]. Однак, незважаючи на велику різноманітність таких сенсорів, зокрема для моніторингу середовища, їхня технологія виготовлення на сьогодні залишається складною та високовартісною.

Особливу увагу привертають оптичні сенсори на основі ОСВС, які дають змогу здешевити сенсори, зберігаючи високу чутливість та різноманітні режими роботи. Вони компактні та можуть використовуватися для масиву

аналітів, індивідуально, використовуючи один ОСВС піксель або навіть групу пікселів, виготовлених на малих розмірах [6, 12].

ОСВС можуть експлуатуватися в імпульсному режимі, щоб забезпечити моніторинг не тільки індукованих аналітом змін інтенсивності люмінесценції, а й зміни в часі загасання τ , викликаного аналітом за умови, що τ значно перевищує τ ЕЛ ОСВС [6]. Останній режим роботи є вигідним, оскільки він усуває проблему фону, що виникає з типово широким спектром ЕЛ. Крім того, під час роботи сенсора в режимі вимірювання змін τ помірна зміна інтенсивності джерела збудження має мінімальний вплив на чутливість сенсора. Внаслідок цього усувається необхідність частого калібрування та використання оптичних фільтрів, що призводить до більшої компактності та надійності пристрою.

Не менш важливою є унікальна можливість структурно інтегрувати не тільки ОСВС як чутливий компонент, але й тонкоплівковий фотоприймач та оптичні фільтри в одну оптичну сенсорну платформу. Матриці ОСВС та фотодетектора, оптичні фільтри можуть бути виготовлені на одній або двох окремих підкладках [6].

Типовий оптичний сенсор зазвичай складається з джерела світла, первинного та вторинного перетворювачів. З точки зору органіки перспективним є поєднання органічного фотодетектора, інтегрованого з ОСВС [13]. Інтеграція органічного фотодетектора з ОСВС призводить до кращого світлового взаємозв'язку порівнянно з тим, що існує між дискретними пристроями [14]. Такий сенсор може працювати в двох геометріях. У геометрії “фронтального виявлення” фотодетектор поміщається перед ОСВС та аналітом. У геометрії “зворотного виявлення”, фотодетектор розміщується позаду ОСВС, збираючи випромінювання, що проходить через прогалини між ОСВС.

Для прикладу, Савветів та ін. розробили інтегрований хімічний флуоресцентний сенсор з ОСВС для виявлення O_2 [15]. Кракер та співавт. розробили інтегрований сенсор O_2 та рН, використовуючи як джерело світла

ОСВС, і як перший у своєму роді органічний фотодіод у якості свого фотодетектора [16]. В іншій праці, Кім та співавт. [17] продемонстрували компактний мікрочіп, інтегрований з ОСВС та PIN-фотодіодом (діод з внутрішньою областю, затиснутий між сильно легованими областями р-типу та n-типу) для виявлення Родамін 6G.

Зазначино, що сенсорну платформу з використанням ОСВС робить привабливою також можливість виготовлення невеликих різнокольорових ОСВС пікселів, що будуть використовуватися для моніторингу різних аналітів. Такі пікселі в поєднанні з чутливими елементами можуть забезпечити комбінації для вимірювань різних аналітів, що підвищує продуктивність сенсора [6].

1.2. Довготривала світловипромінювальна рекомбінація на синглетних та триплетних екситонах

Про явище електролюмінесценції (ЕЛ) органічних напівпровідників вперше згадується в доповіді про використання органічних флуорофорів у 1987 році [18], подальші роки характеризуються бурхливим розвитком застосування органічних напівпровідників у світловипромінювальних структурах. До того ж зазначино, що стан розвитку явища ЕЛ в органічних структурах забезпечив конкурентоздатну комерціалізацію ОСВС. Відомо, що в органічних напівпровідниках інжектвані заряди під дією електричного збудження розподіляються на синглетних та триплетних рівнях молекули відповідно до спінової статистики у співвідношенні 25%:75% (рис. 1.1) [19-21].

Отже, синглетна частка становить 25%, що обмежує верхню межу ВКЕ флуоресцентних емітерів до 25%, у той час як триплетні екситони не випромінюють квантів світла [22].

Флуоресцентні молекули мають порівняно великий енергетичний бар'єр синглет-триплетного розщеплення (ΔE_{ST}) між синглетним S_1 та триплетним T_1 енергетичними рівнями [23]:

$$\Delta E_{ST} = E_S - E_T, \quad (1.1)$$

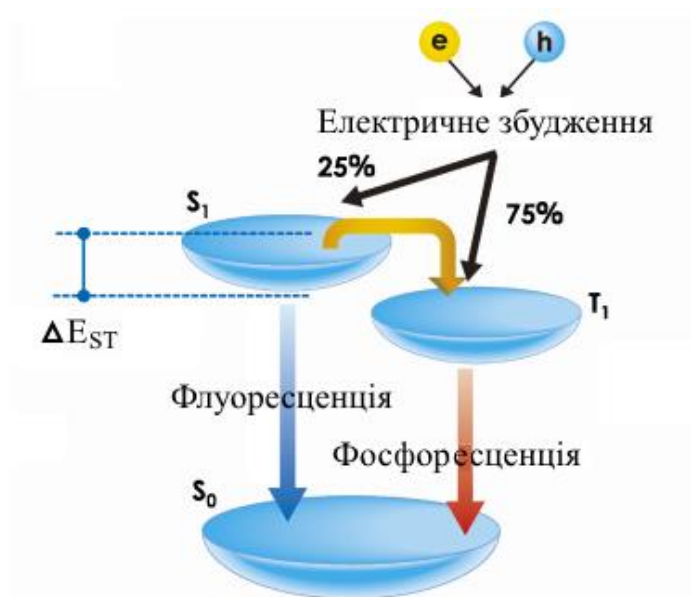


Рис. 1.1. Схематичне зображення енергетичних рівнів органічних молекул за наявності електричного збудження [24]

де E_S – енергія синглетного рівня S_1 , E_T – енергія триплетного рівня T_1 .

Типовий флуоресцентний емітер трис(8-гідроксихінолін) алюмінію (Alq_3) зображено на рис. 1.2 [25-29].

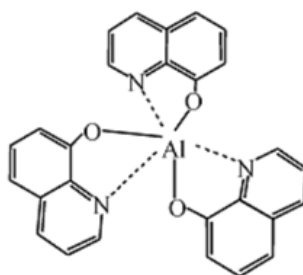


Рис. 1.2. Типовий флуоресцентний емітер Alq_3 [29]

Такі молекули зазвичай показують дуже слабкі прямий інтеркомбінаційний (ППП) та зворотний інтеркомбінаційний переходи (ЗПП). Це вказує на те, що перенесення синглетних екситонів рівня S_1 у триплетні екситони рівня T_1 і навпаки є квантовомеханічно забороненим та малоімовірним [30].

Поява фосфоресцентних емітерів значно підвищила ефективність ОСВС [20, 31-32]. Зазвичай це металоорганічні комплекси, що містять благородний атом важкого металу: іридій (Ir), платину (Pt), паладій (Pd), осмій (Os) та ін.. Через цей атом підсилюється спін-орбітальна взаємодія, що послаблює правила відбору раніше заборонених переходів у триплетний стан, тому підвищується ППП перехід між синглетами S_1 і триплетами T_1 .

Отже, створені синглетні екситони можуть бути ефективно передані в триплетні стани для розпаду при електричному збудженні. ОСВС на основі фосфоресцентних матеріалів теоретично може досягати ВКЕ = 100% [33].

На відміну від флуоресцентних молекул, фосфоресцентні володіють дуже великим значенням ΔE_{ST} . Вони мають дуже сильний ППП, що дозволяє швидкий перехід будь-яких синглетних екситонів у триплетні [23]. Типова структура фосфоресцентного емітера іридій-трис-(2-фенілпіридин) (Irppr_3) зображена на рис. 1.3 [34-38].

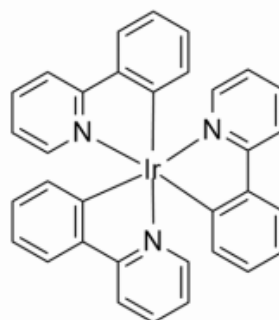


Рис. 1.3. Типова структура фосфоресцентного емітера Irppr_3 [23]

Для виготовлення ефективної фосфоресцентної ОСВС, металічний комплекс, як правило, використовуються в якості випромінювального гостя в матеріалі-господарі (рис. 1.4) для уникнення ефектів, пов'язаних з порівняно довгим життям збудженого стану. Отже, синтез і характеристика матеріалів-господарів мають велике значення для розроблення високоефективних фосфоресцентних ОСВС [39-40].

Для ефективної передачі енергії за Фестером (що використовується насамперед для голубого свічення в ОСВС) в системі “гість-господар” вимагається, щоб спектр випромінювання господаря значно перекривався зі спектром поглинання легуючої домішки (рис. 1.4).

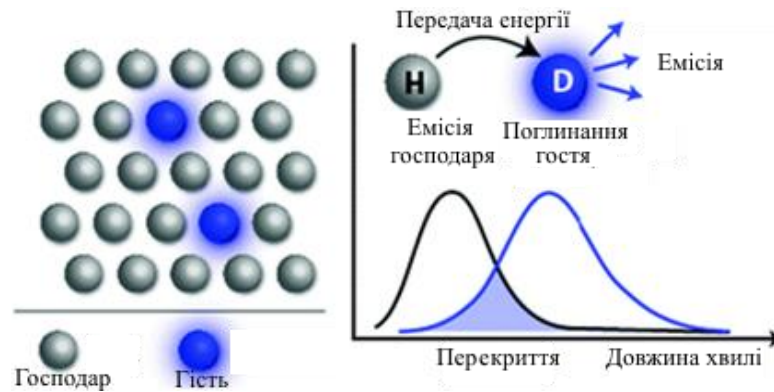


Рис. 1.4. Схематичне зображення підходу “гість-господар” [67]

Крім того, концентрації легування, які необхідні для оптимальної роботи пристрою, повинні складати кілька відсотків [41]. Типову структуру підходу “гість-господар” зображено на рис. 1.5.

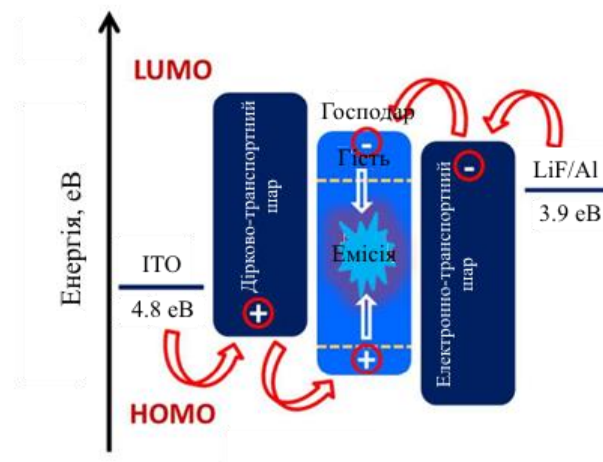


Рис. 1.5. Типова структура підходу “гість-господар” [43]

Під час розробки матеріалів-господарів необхідно забезпечити [42]:

- значно вищу триплетну енергію господаря ніж гостя для запобігання зворотному перенесенню енергії від гостя до господаря;

- значення рівнів найвищої зайнятої молекулярної орбіталі (НОМО) та найнижчої вакантної молекулярної орбіталі (LUMO) господаря повинні забезпечити ефективну інжекцію зарядів від сусідніх шарів структури;
- енергетична щілина між НОМО і LUMO повинна бути більша ніж у гостя, щоб полегшити перенесення зарядів до нього;
- необхідний амбіполярний характер господаря для збалансованості дірок і електронів у світловипромінювальному шарі;
- високу морфологічну стабільність.

Отже, матеріал-господар для синіх фосфоресцентних емітерів вимагає енергії рівня триплетів $E_T \approx 2,9$ еВ. Для поліпшення ВКЕ шляхом збору триплетних екситонів було запропоновано різноманітні підходи [44].

Краще встановленим підходом є використання фосфоресцентних випромінювачів при кімнатній температурі, тобто комплексів іридію чи платини як емісійної легуючої домішки, як сказано вище.

Ще одним із потенційних підходів до генерації синглетних екситонів є триплет-триплетна анігіляція (ТТА) [45] (рис. 1.6). Проте максимальна частка триплетів, які можуть бути перетворені в синглети процесом ТТА, становить 50%, у результаті чого верхня межа ВКЕ=62.5% [47-48].

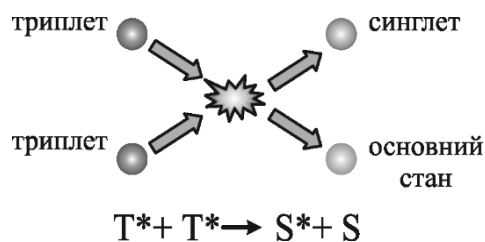


Рис. 1.6. Процес триплет-триплетної анігіляції [46]

Питання витрат стало одним з основних перешкод для такого типу люмінофорів. Хоча фосфоресцентні ОСВС зараз мають величезну перевагу в квантовій ефективності, вони все ще страждають від падіння світлової ефективності при високій густині струму викликаних ТТА [42].

Одним із перспективних підходів для покращення ефективності є використання люмінофора без важкого металу, який показує ефективну ТАДФ, що здатна задіювати синглетні та триплетні екситони флуоресцентного випромінювання [49-52].

1.3. Органічні ТАДФ молекули: структурні та генераційно-рекомбінаційні особливості

Явище ТАДФ було відомим з 1960 року [53], хоча потенційне використання ТАДФ випромінювачів в оптико-електронних приладах було запропоновано незалежно один від одного кількома групами на чолі з Адачі [52, 54] та ряду інших дослідників [55-60].

Механізм ТАДФ є молекулярною властивістю, яка спочатку була описана на основі поведінки емісії еозину (рис. 1.7). У цьому разі спостерігається уповільнена флуоресценція, яка спочатку була названа як флуоресценція Е-типу (еозин-типу) [62].

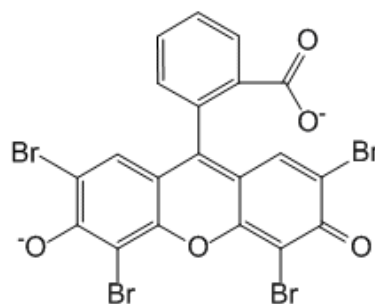


Рис. 1.7. Структура молекули еозина [61]

На рис. 1.8 наведено схематичні зображення синглетного та триплетного енергетичних рівнів органічних молекул за наявності електричного збудження, що характерне для ТАДФ.

Для утворення ТАДФ просторове перекриття між НОМО і LUMO повинне мати найменший енергетичний бар'єр ΔE_{ST} [63-64]. ΔE_{ST} варіюються в межах декількох сотень меВ. Ця тактика не тільки сприяє перемішуванню

синглетних та триплетних рівнів, але й полегшує ЗІП від T_1 до S_1 . Це сприяє активації ТАДФ за допомогою термічного поглинання.

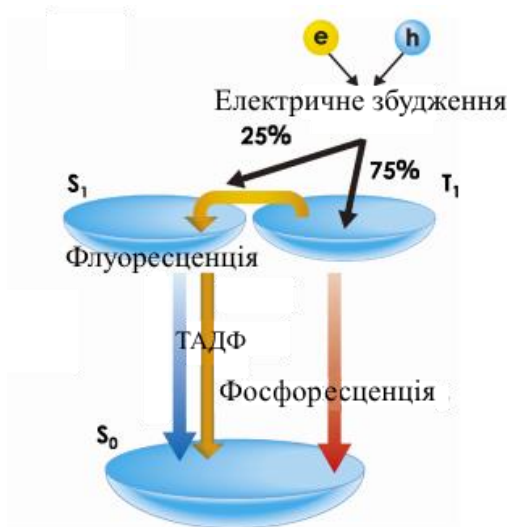


Рис. 1.8. Схематичне зображення механізму ТАДФ [24]

Незважаючи на різні структури ТАДФ молекул, більшість з них складається з ядра на основі вуглеводню. Такі молекули привертають велику увагу завдяки їхній універсальності та різноманітності молекулярних конструкцій. Це зазвичай надає перевагу для ОСВС, які характеризуються низькою напругою ввімкнення та простотою структури пристрою [65].

Розглянемо детальніше структуру збуджених станів ТАДФ емітера, яка має важливе значення під час проектування ОСВС. Крім $\pi\pi^*$ і $n\pi^*$ станів, які іноді називають локально збудженими станами (LE) за рахунок локалізації збудженого стану тільки на частині молекули (наприклад, донора) всередині молекули виникає стан перенесення заряду (CT) [66].

Невелике значення ΔE_{ST} є ключем до реалізації ефективного ТАДФ. Відомо, що дві умови повинні бути виконані, щоб забезпечити невеликий ΔE_{ST} [67]:

- невеликий обмінний інтеграл для переходу S_1 , який приблизно пропорційний до ступеня перекриття між початковим та кінцевим станами орбіталі та, як правило, реалізується за допомогою міжмолекулярного чи внутрішньомолекулярного переносу заряду;

- локально збуджений триплетний стан (^3LE) повинен бути близьким до (або навіть перевищувати) стан ^3CT (рис. 1.9).

Якщо теоретичними розрахунками точно передбачити енергію переходу молекул, тоді вартість розробки нових ТАДФ матеріалів може бути по суті знижена [67]. На рис. 1.9 зображено динаміку екситонів у ТАДФ емітері.

Залежно від полярності навколишнього середовища, енергія рівнів СТ може бути розташована вище або нижче від ^1LE стану. Збуджений стан СТ ТАДФ емітера стабілізується в полярному середовищі, тому його енергія менша, ніж у неполярному оточенні [69].

Стан СТ має дуже мале значення ΔE_{ST} і його важко виміряти, що є його характерною особливістю. В результаті, стан ^1CT характеризує найнижчий синглетний збуджений стан молекули, а ^3LE - триплетний локальний збуджений стан [69] (рис. 1.9).

Локально збуджений (LE) стан забезпечує високу ефективність емісії флуоресценції, водночас СТ стан має слабку енергією зв'язку екситона, що сприяє процесу ЗІП триплетних екситонів [70].

Основним правилом для використання триплетних екситонів є регулювання відносних положень ^3CT і триплетного локалізованого стану ^3LE . Тільки тоді, коли стан ^3LE близький чи навіть вищий ніж стан ^3CT , можна реалізувати ефективний ЗІП між ^1CT і ^3CT [71].

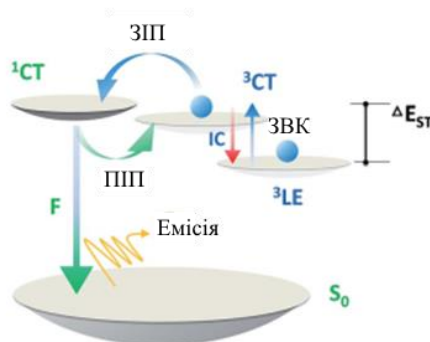


Рис. 1.9. Динаміка екситонів ТАДФ емітера [68]

Для аналізу процесу ЗІП, зв'язок між триплетними станами ^3CT і ^3LE повинен бути ретельно вивчений. Коли стан ^3LE нижчий ніж стан ^3CT ,

відбувається зменшення швидкості процесу ЗП через повільні швидкості зворотної внутрішньої конверсії (ЗВК) зі стану 3LE до 3CT . Швидкість ЗВК визначається енергетичною щільною та тепловою рівновагою між 3LE та 3CT [68, 72].

Коли стан 3LE нижчий ніж стан 3CT , виникають перешкоди ефективному процесу ЗП і збільшується ΔE_{ST} . Генерація триплетних екситонів стану 3LE в стан 1CT є важкою, що призводить до високої густини триплетних екситонів. Низький 3CT і мала енергія розщеплення $^1CT/^3CT$ забезпечують безперешкодний процес ЗП, що призводить до зменшення популяції триплетного екситона під час оптичного або електричного збудження [68].

Усі ТАДФ випромінювачі складаються з донорних і акцепторних фрагментів. Зазвичай існує один π -кон'югований блок акцептора в молекулі та два чи більше донори [69]. Вони схожі на так звані амбіполярні молекули-господарі і часто містять подібні фрагменти, які розташовані так, щоб реалізувати велику ширину забороненої зони, яка необхідна для розміщення домішкових молекул [73] (рис. 1.10).

Переважає більшість усіх опублікованих органічних випромінювачів ТАДФ містить донорні елементи карбазольного чи аріламінатного типу [75-79].

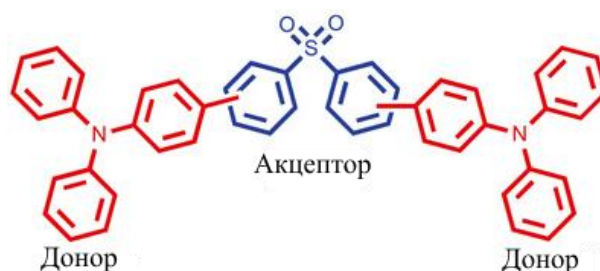


Рис. 1.10. Приклад структури ТАДФ молекули, що містить донорні та акцепторні частини [74]

Крім того, колір ТАДФ емітера залежить від вибору донорного й акцепторного фрагментів. Вибір донора диктує НОМО, в той час як від

акцептора залежить LUMO. Енергетична різниця між HOMO і LUMO є забороненою зоною, яка тісно пов'язана з кольором випромінювання емітера [23].

Типовий ТАДФ випромінювач тетракіс-N-карбазол-ізофта-лонітрил (4CzIPN) зображено на рис. 1.11 [63, 80-83].



Рис. 1.11. Типовий ТАДФ випромінювач 4CzIP [82]

На рис. 1.12 зображено схеми трьох основних концепцій для проектування ТАДФ випромінювачів.

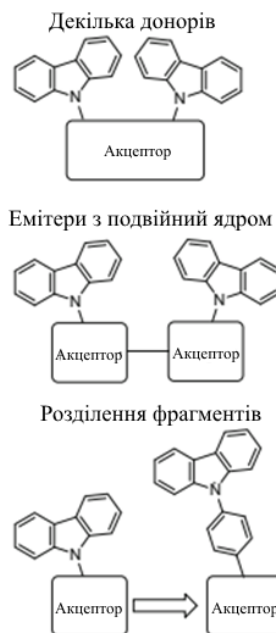


Рис. 1.12. Основні концепції для проектування ТАДФ емітерів [84]

Майже всі чисті органічні ТАДФ молекули характеризуються внутрішньомолекулярною структурою типу донор-акцептор (Д-А) з великими

стеричними перешкодами чи скрученою структурою між донорними і акцепторними одиницями. В таких молекулах Д-А типу просторове перекриття між НОМО і LUMO може бути зменшене через окремий розподіл НОМО і LUMO в електронно-донорні і електрон-акцепторні одиниці [70].

Найчастіше використовуваним серед них є підхід використання декількох донорів [84]. Для розділу НОМО і LUMO при малих ΔE_{ST} було запропоновано кілька нових молекулярних дизайнів, зокрема фізичний поділ донорних і акцепторних одиниць [85], Х-подібна молекулярна структура [86], подвійні акцепторні та донорні одиниці [87] та ін.

Адачі та співавтори [83] розробили серію високоефективних ТАДФ випромінювачів на основі карбазолдиціанобензену, де карбазол використаний в якості донора, а диціанобензен в якості акцептора (рис. 1.13).



Рис. 1.13. ТАДФ випромінювачі на основі карбазолдиціанобензену [83]

На рис. 1.14 наведено спектри фотолюмінесценції (ФЛ) ТАДФ випромінювачів на основі карбазолдиціанобензену та розчини їх при збудженні 365 нм.

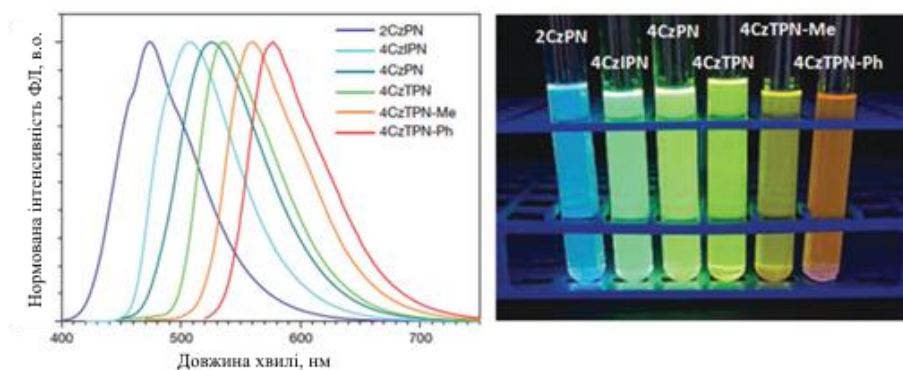


Рис. 1.14. Спектри фотолюмінесценції ТАДФ випромінювачів на основі карбазолдиціанобензену та розчини їх при збудженні 365 нм [83]

Лі та ін. [87] повідомили про ТАДФ випромінювач з подвійним ядром, синтезований шляхом поєднання двох ТАДФ фрагментів (рис. 1.15).

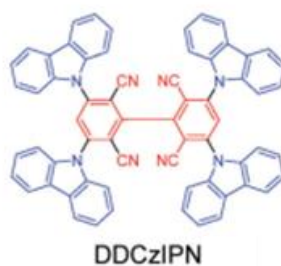


Рис. 1.15. ТАДФ випромінювач з подвійним ядром [87]

Порівняно з ТАДФ емітером з одним випромінювальним ядром з'єднання двох емітерних ТАДФ фрагментів в одну молекулу збільшили ЗКЕ в ТАДФ пристрої та підвищили коефіцієнт поглинання молекули.

Ці самі автори в новій роботі [88] описали подвійний емітерний підхід до проектування для підвищення ЗКЕ для ТАДФ пристроїв шляхом з'єднання двох випромінювачів через їхні донори (рис. 1.16).

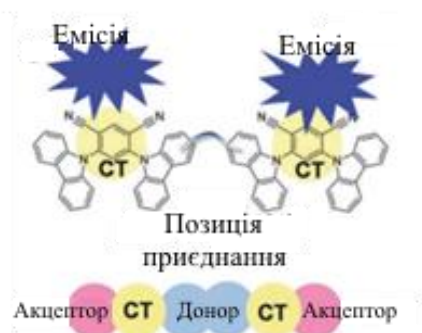


Рис. 1.16. Подвійний емітерний підхід до проектування ТАДФ емітерів [88]

У роботі [89] такі молекули містять бікарбазольний донор і два дифенілтриазинові акцептори (рис. 1.17). Все свідчить про те, що ОСВС на основі ТАДФ молекул є вчетверо ефективнішими за аналогічні ОСВС з використанням флуоресцентних молекул та дешевшими, оскільки відсутнє використання благородних металів, що привертає значну увагу наукових

дослідників [67] враховуючи, що вони показують зазвичай високий ЗКЕ ЕЛ [83].



Рис. 1.17. Приклад молекул з подвійними емітерами [89]

Зазначино, що ТАДФ емітери зазвичай показують широкий спектр випромінювання, демонструючи $\text{ЗКЕ} \approx 20\%$, що характерно для фосфоресцентних ОСВС [90]. На сьогодні повідомляється про численні ТАДФ матеріали, що покривають майже весь видимий діапазон з максимальним ЗКЕ в межах 30% [91].

У порівнянні зі звичайною флуоресценцією, час свічення якої складає наносекунди, ТАДФ демонструє його в діапазоні мікросекунди-мілісекунди, що надзвичайно перспективно.

Слід згадати про металоорганічні ТАДФ випромінювачі. У цьому разі НОМО часто містяться на металевих (або метал-галоїдних) орбітальних центрах, в той час як N-гетероциклічні ліганди (які також використовуються в органічних випромінювачах ТАДФ) містять LUMO [92-93]. Те ж саме стосується полімерних ТАДФ емітерів, де НОМО і LUMO розташовані на різних мономерах в полімерному ланцюзі [94].

1.4. Природа ексіплексної рекомбінації та її використання в органічних світловипромінювальних структурах

Міжмолекулярна Д-А структура, утворена між донором і акцептором за допомогою переносу заряду, добре відома як ексіплекс, що відбувається при електричному збудженні в ОСВС [95]. Ексіплекс широко використовується

для зміни кольору емісії чи створення ОСВС білого кольору свічення [96-99]. На рис 1.18 зображено ТАДФ механізм ексіплексної емісії.

Перехід електрона від LUMO акцептора до НОМО донора під час міжмолекулярної взаємодії має велике значення, щоб було забезпечено меншу обмінну енергію в порівнянні з внутрішньомолекулярними збудженими станами [95].

Ексіплексні системи характеризуються міжмолекулярним переносом заряду та надзвичайно малим ΔE_{ST} , оскільки їхні НОМО і LUMO розташовані на різних молекулах [52, 100-101].

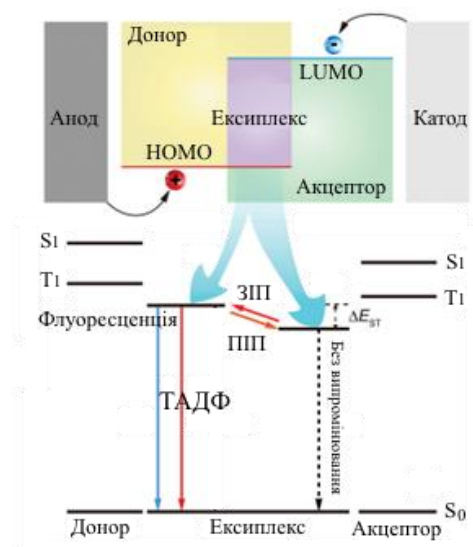


Рис. 1.18. ТАДФ механізм ексіплексної емісії [95]

Зазвичай спектр випромінювання в ексіплексі широкий і характеризується червоним зсувом що до випромінювання окремого акцептора або донора [102] (рис. 1.19). Для отримання сильної емісії ТАДФ в ексіплексі, відповідні молекули донора й акцептора повинні бути ретельно підібрані.

Проте важко вибрати донорні й акцепторні молекули в звичайних матеріалах для створення ексіплексних пристроїв з необхідними властивостями. Сьогодні існує декілька ексіплексних ОСВС, ЗКЕ яких перевищує 10% [103-108]. Ефективність більшість пристроїв погіршується при високій люмінесценції, що обмежує їх практичне застосування [109].

Серед відомих донорів, здатних до утворення ексиплексних збуджених станів, є зіркоподібний матеріал 4,4',4"-трис(Н-(3-метилфеніл)–Н-феніламіно) трифеніламін (m-MTDATA) і ТСТА, що можуть бути використані в якості потенційних матеріалів для виготовлення високоефективних ОСВС. Зазвичай ексиплекси на їх основі володіють доволі високою ЗКЕ [110].

Ексиплексна ОСВС може бути виготовлений пошарово з шарами молекул донора й акцептора або в одношаровому з їхньою сумішшю [70].

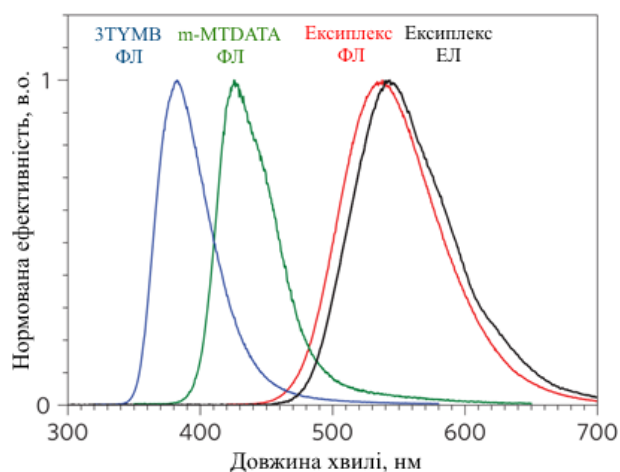


Рис. 1.19. Характерний зсув спектра випромінювання в ексиплексі m-MTDATA:3TPYMB [52]

Ефективність ЕЛ ексиплексу в пошаровій структурі може бути значно поліпшена за допомогою таких критеріїв [95]:

- донор і акцептор повинні володіти високими значеннями ЗКЕ ФЛ та високими рухливостями носіїв заряду;
- носії заряду повинні накопичуватися на інтерфейсі між молекулами донора й акцептора через великі відмінності між рівнями енергетичних бар'єрів, що забезпечує високу ймовірність електронно-діркової рекомбінації;
- триплетні енергії донора й акцептора повинна бути вищі, ніж ексиплекса для утримання електрогенерованих триплетних станів в межах міжмолекулярного інтефейсу.

Інтерфейсний ексиплекс може бути використаний не тільки в якості ТАДФ випромінювачів, а й у якості активного планарного р-п гетероперехода, який різко знижує напругу ввімкнення ОСВС [91, 111]. Архітектура ексиплексних пристроїв спрощує їхні конструкції, тим самим знижуючи вартість їхнього виготовлення [112].

У літературі повідомляється, що Хунг та ін [113] виготовив простий двошаровий ексиплексний ТАДФ ОСВС жовтого випромінювання на основі триазин-центрованого електрон-донорного матеріалу ТСТА і карбазольного електрон-акцепторного матеріалу ЗР-Т2Т зі ЗКЕ до 7,7% та високою струмовою ефективністю 22,5 кд/А.

Адачі та співавт [52] вперше повідомили про ексиплексну ТАДФ систему, яка була сформована між *m*-MTDATA в якості донора та різних акцепторних матеріалів *t*-Bu-PDB, ЗТРУМВ, РРТ. (рис. 1.20).

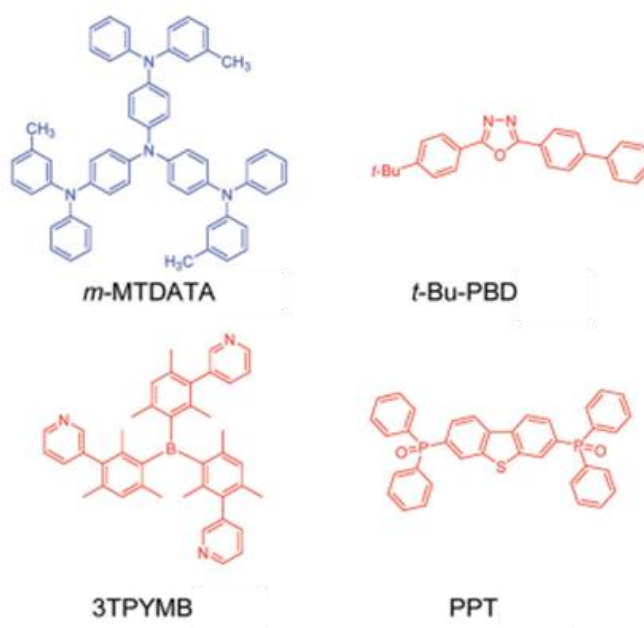


Рис. 1.20. Молекулярні структури донорних *m*-MTDATA і акцепторних матеріалів *t*-Bu-PDB, ЗТРУМВ, РРТ [52]

Використовуючи ексиплексну систему *m*-MTDATA:*t*-Bu-PDB, вони продемонстрували ЗКЕ понад 5%. Адачі та Гоші [108] продовжили покращувати продуктивність ексиплексних ОСВС з використанням

m-MTDATA в якості донора та PPT в якості акцептора. Ефективна уповільнена флуоресценція цієї ексіплексної системи привела до підвищення максимальної ЗКЕ до 10 %.

Адачі з командою також [107] розробили високоефективну ексіплексну систему, що включає HAP-3MF в якості акцептора електронів і mCP в якості донора електронів (рис. 1.21).

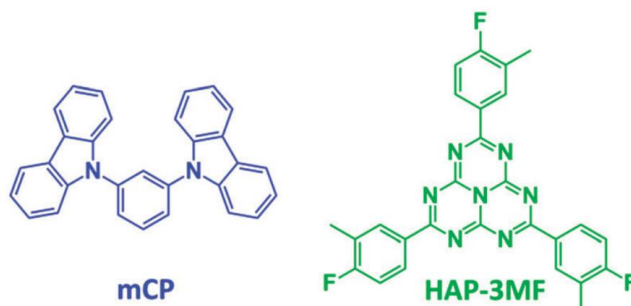


Рис. 1.21. Ексіплексні матеріали mCP та HAP-3MF [107]

За допомогою цієї ексіплексної системи в якості випромінювального шару в ОСВС було продемонстровано високу ЗКЕ $\approx 11,3\%$.

Чех і ін. [8] також повідомили про змішаний пошаровий ексіплекс між ТСТА і Тm3PyBPZ в співвідношенні 1:1 (рис. 1.22).

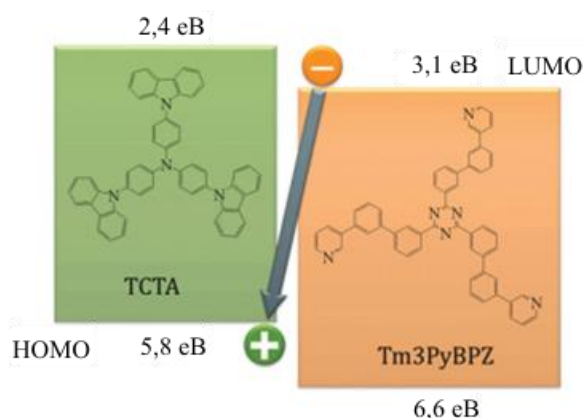


Рис. 1.22. Схема формування ексіплекса між ТСТА і Тm3PyBPZ [106]

Застосовуючи цю ексіплексну систему в якості випромінювального шару отримано високоефективну ОСВС з максимальним ЗКЕ $\approx 13,1\%$.

Вонг та ін. [103] синтезували зіркоподібний CN-T2T, який був використаний як акцептор електронів. В якості донора використали Тріс-PCZ (рис. 1.23). На їх основі отримано високоефективну зелену ексіплексну ОСВС зі ЗКЕ \approx 11,9%.

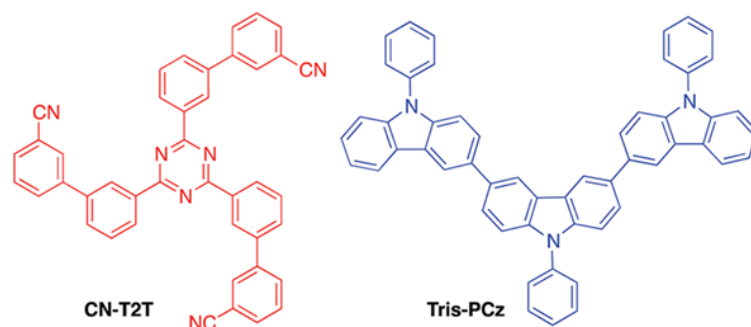


Рис. 1.23. Матеріали для створення ексіплексів CN-T2T та Tris-PCZ [103]

Жанг та ін. [104] повідомили про ТАДФ емітер МАС та використали його в ексіплексній системі МАС:РО-Т2Т (рис. 1.24).

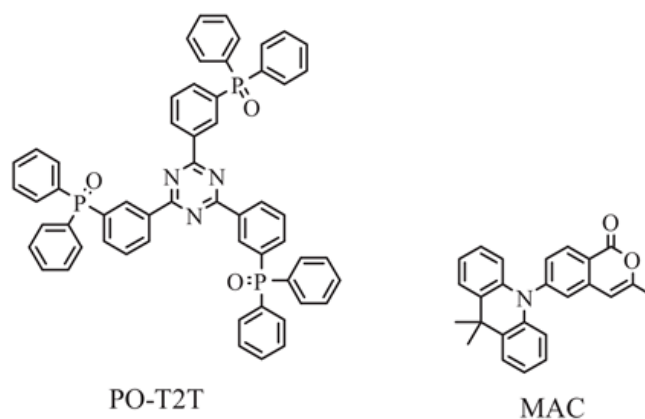


Рис. 1.24. Матеріали для створення ексіплексів МАС та РО-Т2Т [104]

Такий новий тип ексіплексних ТАДФ емітерів має два канали ЗІП на обох ТАДФ молекулах і ексіплексну систему, що уможлиблює вигідне використання триплетних екситонів, порівняно зі звичайним люмінесцентним емітером. У співвідношенні 7:3 ОСВС показала ЗКЕ \approx 17,8%.

Лі та ін. повідомили про [114] розроблену шляхом змішування двох ТАДФ матеріалів ексиплексну ОСВС. Для формування ексиплексу синій ТАДФ випромінювач DMAC-DPS був використаний як донор, в той час як ТАДФ матеріали DDCzTRZ та TCzTRZ були використані в якості акцепторів (рис. 1.25).

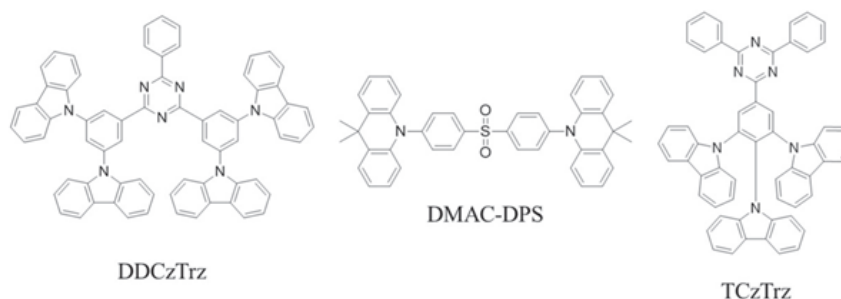


Рис. 1.25. Матеріали для створення ексиплексів DMAC-DPS, DDCzTRZ та TCzTRZ [114]

Ексиплексні системи DMAC-DPS:DDCzTRZ і DMAC-DPS:TCzTRZ привели до зеленого випромінювання з високими ЗКЕ \approx 13,4% і ЗКЕ \approx 15,3% відповідно. У табл. 1.1 підсумовано деякі високоефективні ексиплексні ОСВС.

Таблиця 1.1.

Високоефективні ексиплексні ОСВС [104]

Емітери	Напруга ввімкнення, В	ЗКЕ, %	Література
<i>MAC:PO-T2T</i>	2,4	17,8	[104]
<i>TAPC:DPTPCz</i>	2,7	15,4	[105]
<i>mCP:НАР-3MF</i>	4	11,3	[107]
<i>TCTA:3P-T2T</i>	2	7,8	[113]
<i>m-MTDATA:PPT</i>	-	10	[108]
<i>m-MTDATA:3TPYMB</i>	-	5,4	[52]
<i>mCP:PO-T2T</i>	2	8	[107]

Основною причиною інтересу дослідників до ексіплексів є простота налаштування їхнього випромінювання [115]. Істотною перевагою ексіплексного випромінювання є те, що шляхом зміни співвідношення донора й акцептора можуть бути змінені транспортні властивості емісійного шару. Прогрес в області високоефективних ексіплексів може бути досягнутий шляхом пошуку відповідних донорів і акцепторів матеріалів та нових технологічних рішень для формування таких пристроїв [116].

1.5. Характеристика квантових точок та їхні перспективи для світловипромінювальних структур

Наноструктуровані матеріали викликають інтерес, оскільки вони можуть подолати розрив між основними та молекулярними рівнями і призвести до абсолютно нових шляхів їх застосування в електроніці, оптоелектроніці та біології [117-120].

Коли твердотільний матеріал проявляє різну варіацію оптичних та електронних властивостей з розмірами часток <100 нм, його можна назвати наноструктурою і його класифікують як [121]:

- двомірний (плівки, квантові ями);
- одномірний (квантові дроти);
- з нульовим розміром (квантові точки).

Протягом останніх десятиліть велика увага була зосереджена на оптоелектронних властивостях квантових точок, оскільки багато фундаментальних властивостей залежать від розміру в нанометровому діапазоні. Квантові точки мають нульовий розмір, оскільки розміри такої системи обмежені дебройлівською довжиною хвилі в усіх трьох осьових напрямках [122-123, 227].

Можна реалізувати величезний набір фундаментальних властивостей, змінюючи розміри квантових точок при постійному складі кристалічної структури. Для ізольованих атомів спостерігаються гострі та вузькі

люмінесцентні піки [121]. Значна кількість досліджень спрямована на використання унікальних оптичних властивостей квантових точок у пристроях, зокрема в гібридних ОСВС.

Зазначимо, що квантові точки забезпечують квантування енергетичного спектра електронів внаслідок обмеження їхнього руху. Особливості таких систем проявляються в деякому вибіркового поглинанні світла певних частот, зумовленому переходами електронів з нижчих на вищі енергетичні рівні. Характерні особливості поведінки квантових точок найрельєфніше проявляються у спектрах екситонного поглинання [227, 121]. Для досягнення цих властивостей вимагається достатній контроль під час їх синтезу, оскільки їхні властивості визначаються різними факторами, такими як розмір, форма, дефекти, домішки та кристалічність.

Зазвичай квантові точки демонструють різний колір випромінювання зі зміною розміру. На рис. 1.26 показана зміна кольору випромінювання ФЛ для різних квантових точок CdSe.

Для найбільш розвинених квантових точок CdSe зі структурою ядро/оболонка тепер доступні випромінювачі з квантовим виходом ФЛ приблизно 100% з вузькими лініями випромінювання та чудовою стабільністю [124-125].

Використання квантових точок у гібридній ОСВС забезпечує унікальні властивості [126]:

- зміна спектра випромінювання;
- чистота кольору випромінювання;
- просте виготовлення.

Ці властивості стимулювали комерційне застосування квантових точок у дисплейних технологіях. Одна із властивостей полягає в тому, щоб замінити традиційні люмінофори, що використовуються у зворотному освітленні рідкокристалічних дисплеїв [127]. Від початку створення ОСВС на квантових точках продемонстровано, що продуктивність пристрою може бути значно

покращена при швидкому розвитку таких матеріалів та архітектур пристроїв [128-130].

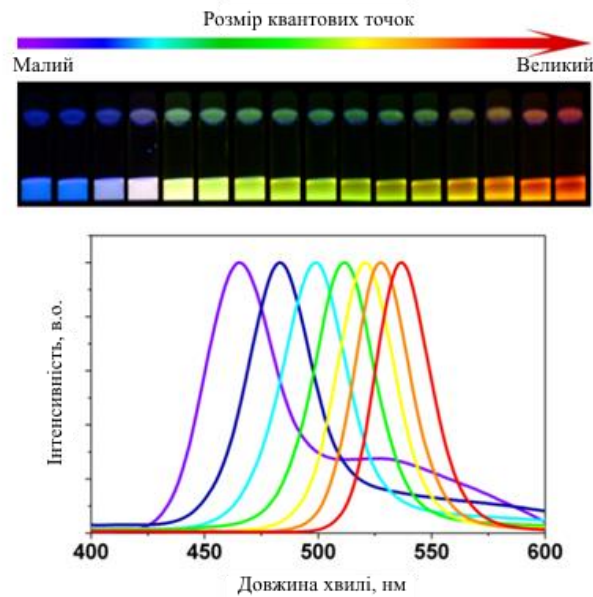


Рис. 1.26. Зміна емісійних спектрів ФЛ та кольору емісії в залежності від розміру квантових точок CdSe (від ~1 до ~10 нм) [121]

Хоча дослідники намагаються оптимізувати матеріали квантових точок та структури пристроїв, все ж таки їх характеристики нижчі від сучасних недопованих ОСВС [131-134].

На даний час існує цікавий клас перовскитних квантових точок, які за останні роки привернули значний інтерес. Органо-неорганічні галогенідні перовскити можуть бути виготовлені з розчинів при низьких температурах, утворюючи високоякісні напівпровідники, що робить їх привабливими для застосування в якості випромінювачів [135].

За останні два роки ЗКЕ перовскитних структур збільшився з 0,76% до 11,7%. [136-138]. Для прикладу, розроблено гібридні ОСВС зеленого [139] та інфрачервоного [138] спектру випромінювання при ЗКЕ \approx 8% та ЗКЕ \approx 11,7%, відповідно.

Коваленко та його колеги продемонстрували синтез монодисперсних перовскитних квантових точок CsPbX_3 (X=Cl, Br і I або змішані галогенідні

системи Cl/Br та Br/I) [140-141]. Ці абсолютно неорганічні перовскитні квантові точки показали високу ЗКЕ ФЛ=90%. Крім того, такі точки показують поліпшену екологічну стійкість порівняно з органічно-неорганічними гібридними перовскитними матеріалами [142]. Зенг та ін. [143] продемонстрували пристрої з квантовими точками CsPbBr₃ зі ЗКЕ≈6,27%.

Також увагу науковців привернув ряд квантових точок, що не містять Cd, у тому числі точки InD [144-145], ZnSe [146-147], Sn-In-S [148-149] та силікону [150]. Нещодавно була розроблена нова система вуглецевих квантових точок, яка успішно використовувалась в якості емісійного шару [151-152]. В роботі [151] ОСВС з використанням вуглецевих квантових точок проявила максимальну струмову ефективність 1,1 кд/А.

Висновки до першого розділу та постановка задач досліджень

Провівши ґрунтовний аналіз сучасного стану в галузі розроблення та виробництва органічних світловипромінювальних структур можна стверджувати, що органічні випромінювачі синього кольору в повній мірі не задовільняють потребам дисплейних технологій, оптичних сенсорів з точки зору стабільності та спектральної чистоти кольору. Показано, що одним з найперспективніших напрямків подальшої комерціалізації ОСВС є вдосконалення фосфоресцентних емітерів та використання довготривалої флуоресценції (ТАДФ). Реалізація ТАДФ відбувається при малій різниці енергій синглетного та триплетного станів в органічних напівпровідникових сполуках, а також за умови ненульової спін-орбітальної взаємодії між цими електронно-збудженими станами. ОСВС на основі ТАДФ характеризується високою квантовою ефективністю, співмірною з типовими фосфоресцентними структурами, що реалізується як шляхом підбору відповідних окремих донорних та акцепторних органічних напівпровідників, так і з використанням амбіполярних молекул. Отже для отримання світловипромінювальної структури, що відповідає стандартам синього кольору надзвичайно перспективним є

дослідження можливості створення структури на основі довготривалої флуоресценції.

Нове покоління органо-неорганічні світлодіодів на основі квантових точок поєднує в собі переваги двох типів світловипромінювачів. Воно забезпечує високу яскравість та вузькі довжини хвиль випромінювання, за рахунок квантування енергетичного спектра квантовими точками. Реалізація нових технологічних рішень для покращення ефективності таких структур залишається одним із методів покращення ефективності таких структур.

Враховуючи вищезгадане необхідно вирішити наступні задачі:

- розробити та оптимізувати фосфоресцентні ОСВС синього кольору свічення на основі нових матеріалів-господарів;
- сформувати ексіплексні ОСВС синього кольору свічення на основі нових ексіплексоутворювальних матеріалів, що містять похідні карбазолу;
- реалізувати технологічний підхід впровадження в інтерфейсе органічне ТАДФ середовище перовскитних наночастинок.

РОЗДІЛ 2. ВИБІР МАТЕРІАЛІВ, МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ

2.1. Обґрунтування вибору матеріалів дослідження

Для виготовлення ефективних фосфоресцентних ОСВС та ОСВС, що характеризуються довготривалою флуоресценцією потрібно здійснити відповідний підбір матеріалів, щоб забезпечити максимальну ефективність розроблених пристроїв. Великий інтерес до таких ОСВС пов'язаний з їх здатністю до збору як синглетних так і триплетних екситонів для випромінювання світла як згадано вище [153]. Характерними параметрами, що визначають ефективність матеріалу є ВКЕ, а самої ОСВС – ЗКЕ.

ВКЕ характеризується відношенням числа згенерованих світловипромінювальних фотонів в активній області емітера до числа інжекттованих в неї електронів за одиницю часу:

$$\text{ВКЕ} = \frac{P_{\text{вх}} \times hv}{I/e}, \quad (2.1)$$

де $P_{\text{вх}}$ - потужність випромінювання в активній області світлодіода, hv - енергія кванта світла, I - струм інжекції, e - заряд електрона.

В свою чергу, ЗКЕ ОСВС характеризується часткою створених світловипромінювальних фотонів, що вийшли за межі активної області емісії:

$$\text{ЗКЕ} = \text{ВКЕ} \times \eta, \quad (2.2)$$

де η - вихідна світлова ефективність ($\eta \approx 20\%$ для скляної підкладки з показником заломлення $n = 1,5$).

Новосинтезовані органічні матеріали зазвичай демонструють багато цікавих специфічних властивостей. Проектування нових матеріалів для ОСВС вимагає розгляду таких властивостей, як рівні енергії НОМО та LUMO, ефективність люмінесценції, рухливість носіїв заряду, хороша термічна стабільність та морфологія [154].

Рухливість носіїв заряду, рівень триплетної енергії (E_T), температура склування (T_g) є актуальними параметрами в розробці синіх фосфоресцентних ОСВС, які показують гіршу ефективність порівняно з зеленими або червоними ОСВС [155].

Для електроактивних органічних плівок віддається перевага високій T_g , оскільки вона пов'язана з вищою морфологічною стійкістю аморфних плівок [156]. Перший рівень триплетної енергії для синіх фосфоресцентних випромінювачів як правило вищий ніж 2,7 еВ. Відповідно потрібно використовувати матеріали-господарі з високою енергією триплетних рівнів. Використання таких господарів дозволяє зменшити витік енергії через триплети [157]. Висока E_T , яка необхідна для отримання синьої ЕЛ, підвищує особливі вимоги до фотостабільності таких матеріалів [158].

Відповідно до таких вимог, похідні карбазолу або індолу можуть бути використані при молекулярному дизайні матеріалів-господарів з високою E_T [159]. Матеріали-господарі на основі карбазолу та 1,3,4-оксадіазолу, що мають відносно високу $E_T \approx 2,7$ еВ та біполярну здатність до транспортування зарядів із рухливістю носіїв 10^{-5} - 10^{-6} см²/В×с підходять для виготовлення синіх, зелених, жовтих, помаранчевих, червоних та білих ОСВС з високою ЗКЕ $\approx 20\%$ [160]. Матеріали-господарі на основі індола [3,2,1-jk] карбазолу з $T_g = 110^\circ\text{C}$ та $E_T > 2,81$ еВ використовуються для синьо-зелених ОСВС зі ЗКЕ $\approx 15\%$ [161], а матеріали, що містять карбазоліл- та бензimidазолільні фрагменти ($E_T > 2,9$ еВ), використовують для матеріалів-господарів синьо-зелених та оранжевих ОСВС зі ЗКЕ $\approx 22\%$ [162].

Враховуючи вищезгадане, було досліджено 3 нових матеріали, що містять похідні карбазолу та індолу, які будуть використовуватися в якості матеріалів-господарів в системі “гість–господар” (рис. 2.1):

- 9-{4-[біс(1-етил-5-метоксі-1H-індол-3-іл)метил]феніл}-9H-карбазол (Господар 1);

- 9-{4-[біс(1-етил-2-феніл-1Н-індол-3-іл)метил]феніл}-9Н-карбазол (Господар 2);
- 9-{4-[біс(1-(4-метоксифеніл)-2-метил-1Н-індол-3-іл)метил]феніл}9Н-карбазол (Господар 3).

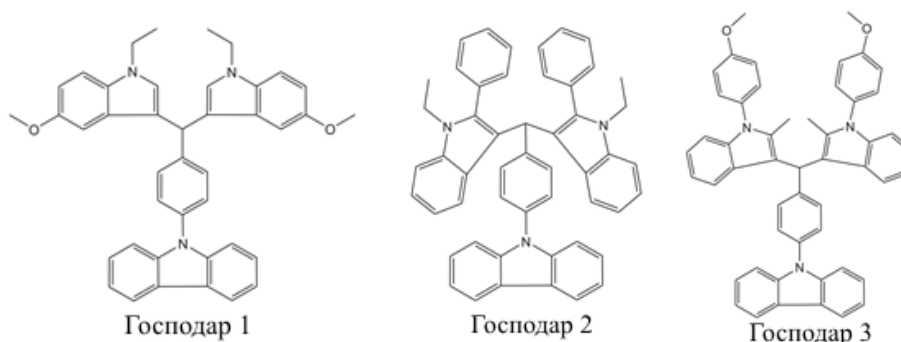


Рис. 2.1. Новосинтезовані матеріали карбазол-індольні матеріали-господарі [163]

Структура органічних матеріалів істотно впливає на їх властивості, особливо в твердому стані. Твердофазна морфологія відіграє вирішальну роль у виконанні пристроїв на основі цих матеріалів. Заміна лінійної структури зіркоподібною структурою є однією з найважливіших стратегій, спрямованих на модифікацію властивостей [164-165]. В залежності від плеча та основного ядра зіркоподібна архітектура може призвести до значного поліпшення продуктивності матеріалів [166-167].

Похідні карбазолу, про які згадано вище, привертають все більшу увагу як важливі компоненти органічних матеріалів для оптоелектронних та фотоелектричних застосувань. Численні дослідження зосереджені на властивостях та продуктивності пристроїв на основі карбазолу [168-170]. Слід зауважити, що похідні карбазолу використовуються як фрагменти ТАДФ матеріалів [171-172].

1,3,5-триазин – ще один важливий будівельний блок органічних матеріалів для різноманітних оптоелектронних та фотоелектричних застосувань [173-174]. Численні дослідження показують, що триазин є хорошим електрон-

акцептором, який можна використовувати в амбіполярних органічних молекулах [175]. Крім того, завдяки своїй структурі 1,3,5-триазин може бути використаний як ядро зіркоподібних молекул [176]. Серед матеріалів, що складаються з 1,3,5-триазину є лише кілька прикладів молекул з карбазольними фрагментами в їх плечах [171, 177-179].

Тому, було синтезовано нову серію матеріалів, що містить у своїй структурі 1,3,5-триазин в якості ядра та похідних карбазолу в його плечах (рис. 2.2):

- N-(4,6-диметокси-1,3,5-триазин-2-іл)-9-етил-N-метил-9H-карбазол-3-аміну (1CzNC);
- N²,N⁴-біс(9-етил-9H-карбазол-3-іл)-6-метокси-N²,N⁴-диметил-1,3,5-триазин-2,4-діаміну (2CzNC);
- N², N⁴,N⁶-трис(9-етил-9H-карбазол-3-іл)-N², N⁴, N⁶-триметил-1,3,5-триазин-2,4,6-триамін (3CzNC);

Серія нових матеріалів 1-3CzNC буде досліджуватися в якості експлексоутворювальних матеріалів, враховуючи що подібні матеріали схильні до такої міжмолекулярної взаємодії [178].

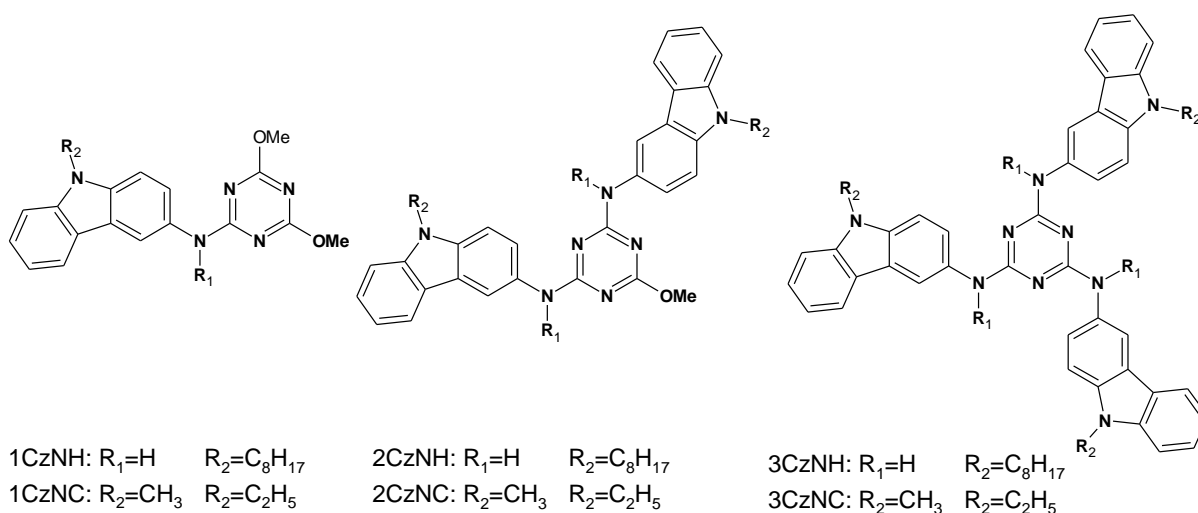


Рис. 2.2. Серія новосинтезованих матеріалів, що містить триазинове ядро та фрагменти карбазолів [180]

В останні роки гібридні органо-неорганічні світлодіоди на основі квантових точок та на основі перовскитів привертають велику увагу [181-182]. Такі гібридні пристрої поєднують в собі основні переваги ОСВС, такі як гнучкість, широкоекранний кут огляду, та переваги традиційних світлодіодів, які забезпечують високу яскравість і вузькі довжини хвиль випромінювання, маючи здатність перебудовуватись по всій видимій області спектру.

Серед гібридних органічно-неорганічних матеріалів перовскитного типу $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ демонструє високі емісійні характеристики [181]. Однак, його практична реалізація в світлодіодній технології істотно обмежена його токсичністю [183]. Крім того, одна із головних проблем в оптимізації високотехнологічних органічно-неорганічних світлодіодів полягає в тому щоб знайти ефективні способи для інжекції заряду в світловипромінювальне ядро. Це вимагає складних багатоетапних методів синтезу гібридних матеріалів.

Структурно неупорядковані напівпровідники, такі як перовскит титанату і цирконату можуть бути ще більш ефективними, ніж кристалічні, беручи до уваги вартість їх виготовлення [184].

Багато з цих твердотільних речовин забезпечують високу ефективність ФЛ в короткохвильовій частині видимого спектру при кімнатній температурі. Барій цирконат є перовскитним лужно-земельним матеріалом, який є дуже перспективним для такої електрокераміки [185-186].

Одним з таких напівпровідників є BaZrO_3 (BZO) (рис. 2.3), який в легованих і чистих формах забезпечує хорошу термічну стабільність і провідність, яка показує зелено-синє випромінювання, яке було пояснено структурно неупорядкованою вакантністю [185].

Тому, даний напівпровідник BZO буде досліджений як емісійний матеріал в гібридних ОСВС. Незважаючи на те, що це занадто складно, щоб безпосередньо активувати емісію BZO за рахунок високої енергії збудження (більше 4 eV), набагато легше використовувати активатор.

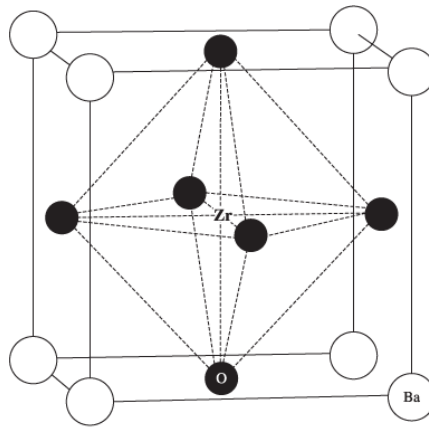


Рис. 2.3. Схематичне зображення структури перовскиту $BaZrO_3$ [187]

Можна вважати, що такий активатор повинен володіти одночасно співвипромінюванням разом з емітером ВЗО, що забезпечить розширення спектра ЕЛ і отриманий жовто-зеленого кольору випромінювання пристрою [188].

2.2. Методи вимірювання рухливості носіїв зарядів в органічних тонких плівках

В даній роботі проводилося дослідження рухливості носіїв зарядів новосинтезованих матеріалів для встановлення їх транспортних властивостей за допомогою часопролітного методу (TOF) [189] та методу екстракції носіїв заряду при лінійному зростанні напруги (CELIV) [190].

Метод TOF найчастіше використовується для визначення рухливості носіїв заряду в органічних матеріалах. Перевага використання TOF полягає в тому, що рухливість електронів і дірок можна досліджувати окремо [46] (рис. 2.4).

Під час вимірювань зразок затискається між двома електродами. Площа активної області зразка міститься в діапазоні 3-10 мм^2 [46]. Необхідно, щоб хоча б один електрод був оптично прозорим або принаймні напівпрозорим, а також один із контактів повинен бути блокувальним для запобігання інжекції носіїв заряду. Для забезпечення стаціонарного стану електричного поля в

комірці використовується зворотна напруга. В залежності від вимірюваних зарядів, різні електроди підсвічуються лазерним імпульсом (як правило, наноімпульсний).

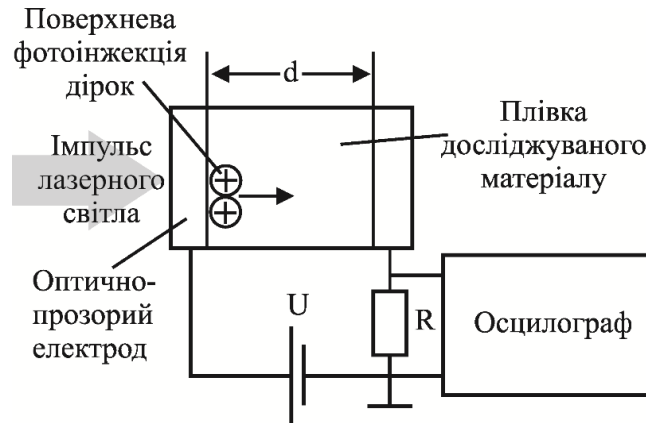


Рис. 2.4. Принципова схема методу TOF [46]

Для прикладу, при вимірюванні дірок лазерний імпульс подається через алюмінієвий електрод, і таким чином генерує тонкий шар зарядів на даному інтерфейсі. Під час прикладеної зворотної напруги дірки починають дрейфувати до підкладки з шаром оксиду індію та олова (ІТО). Процес дрейфу дірок індукує перехідний струм у зовнішній схемі вимірювання [191], який забезпечує основу для вимірів TOF.

Для вимірювань TOF необхідно забезпечити умову [46]:

$$\tau_{\sigma} = \epsilon \epsilon_0 / e p_0 \mu > t_{tr} = d / \mu F, \quad (2.3)$$

де τ_{σ} – діелектричний релаксаційний час, t_{tr} – часу прольоту фотогенерованих носіїв заряду. Це означає, що кількість рівноважних носії ($q p_0 d$) повинна бути меншою ніж кількість носіїв заряду на електродах ($\epsilon \epsilon_0 U / d$). При цьому фотоіндуковані носії зарядів біля напівпрозорого електрода будуть дрейфувати під дією електричного поля до протилежного електрода.

Під час вимірювання дрейфової рухливості дірок до прозорого електрода прикладається позитивний потенціал відносно землі, а інший заземляється через опір R (набагато менший від опору зразка) (рис. 2.4), а для вимірювання

рухливості електронів до прозорого електроду прикладається негативний потенціал.

Дрейфовий струм I_D визначається як [46]:

$$I_D = qNv/d, \quad (2.4)$$

де N – кількість носіїв заряду в матеріалі, q – заряд електрона, d – товщина плівки, v – швидкість. Для вимірювання струму повинна виконуватись умова $RC \ll \tau$ (RC – складова зовнішнього електричного поля), щоб крутизна наростання сигналу не перевищувала часу прольоту τ_{tr} . Фотострумний сигнал існуватиме доти, доки фотозбуджені носії заряду не досягнуть другого електрода.

Маючи значення τ_{tr} , легко визначити рухливість, враховуючи, що аналітично рухливість носіїв струму можна подати у вигляді:

$$\tau_{tr} = \frac{d}{v} \quad (2.5)$$

$$\mu = \frac{d^2}{V\tau_{tr}}, \quad (2.6)$$

де V – прикладена напруга.

В свою чергу метод CELIV забезпечує вимірювання рухливостей носіїв заряду в невпорядкованих напівпровідникових середовищах [192-193]. Основною перевагою CELIV є можливість визначити рухливість носіїв заряду в зразках із високою провідністю, однак при цьому неможливо точно визначити, рухливість якого типу носіїв зарядів вимірюється без проведення додаткових досліджень (рис. 2.5). Існує ще одна умова для адекватності використання цього методу – значення рухливості різних типів носіїв зарядів у зразку повинні відрізнятися мінімум на порядок [46].

Для визначення рухливості носіїв заряду методом CELIV (рис. 2.5) на ІТО подається імпульс лінійно зростаючої напруги пилкоподібної форми та вимірюється імпульс струму “витягнутих” у зовнішнє електричне коло носіїв заряду (явище екстракції).

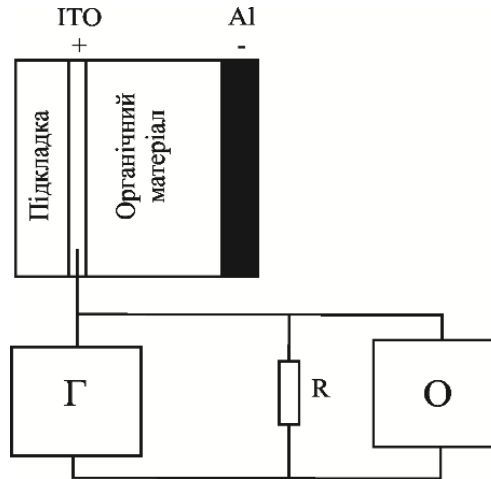


Рис. 2.5. Принципова схема методу CELIV [46]

При лінійному наростанні напруги не спостерігаються великі початкові імпульси струму. Струм екстракції описується рівнянням [46]:

$$j(t) = \frac{\varepsilon_0 A}{d} + \frac{\sigma}{\mu} \left(1 - \frac{l(t)}{d}\right) \left(\frac{\mu A t}{d} - \frac{\sigma}{2\varepsilon_0 d} l^2(t)\right), \quad (2.7)$$

де $A = \frac{U(t)}{t}$ – швидкість наростання напруги, $\sigma = ne\mu$ – провідність, μ – рухливість, n – концентрація носіїв заряду, e – елементарний заряд, l – відстань в електропровідній області, становить від 0 до d .

Враховуючи початкову величину струму та діелектричну проникність при початковому струмі провідність розраховують за [46]:

$$\sigma = \varepsilon_0 \left. \frac{j(t)}{dt} \right|_{t=0} \quad (2.8)$$

Зазвичай для визначення рухливості носіїв струму органічних напівпровідників методом CELIV розглядають три випадки, що залежать від провідності досліджуваного матеріалу.

1. Випадок низької провідності, коли $\tau_{\sigma} = \frac{\varepsilon_0}{\sigma} \gg t_{tr}$, або $\Delta J \ll J(0)$, де ΔJ – струм, що характеризує провідність плівки, а $J(0)$ – ємнісна складова струму. В цьому разі рухливість носіїв заряду визначається безпосередньо з максимуму сигналу:

$$\mu = Kd^2 / At_{max}^2, \quad (2.9)$$

де $K=2/3$ для об'єму і 2 для поверхні.

2. Випадок високої провідності, коли $\tau_{\sigma} \ll t_r$, або $\Delta J \gg J(0)$:

$$\mu = d^2 \tau_{\sigma} / At_{max}^3 = d^2 J(0) / At_{max}^2 \Delta j \quad (2.10)$$

3. Середнє значення провідності $\tau_{\sigma} \approx t_r$, або $\Delta J \approx J(0)$:

$$\mu = Kd^2 / At_{max}^2 (1 + 0,36 \Delta j / j(0)), \quad (2.11)$$

де $(1 + 0,36 \Delta j / j(0))$ чисельно визначений фактор корекції.

Залежність $j(t)$ сигналу CELIV можна отримати внаслідок екстракції носіїв заряду, інжекттованих з електродів (темновий CELIV) та фотоінжекттованих (фото CELIV).

Для вимірювання новосинтезованих карбазол-індольних матеріалів-господарів були приготовлені зразки за допомогою термовакuumного осадження товстих шарів відповідних матеріалів на попередньо очищену підкладку з ІТО, використовуючи алюміній в якості верхнього електрода. Експериментальна установка TOF містить імпульсний лазер Nd:YAG (EKSPLA NL300, довжина хвилі 355 нм, тривалість імпульсу 3-6 нс), електрометр Keithley 6517B, осцилограф Tektronix TDS 3052C [194].

Залежності рухливостей дірок та електронів Господаря 2 зображені на рис. 2.6. Для кривих (рис. 2.6) характерна залежність лінійного характеру з хорошим збігом відносно залежності Пула-Френкеля [195].

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp(\alpha \times E^{1/2}) \quad (2.12)$$

Виміряні рухливості дірок та електронів для шару Господаря 2 мали значення вищі ніж $1,3 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \times \text{с}$ в електричному полі вищому ніж $8,1 \times 10^5 \text{ В/см}$.

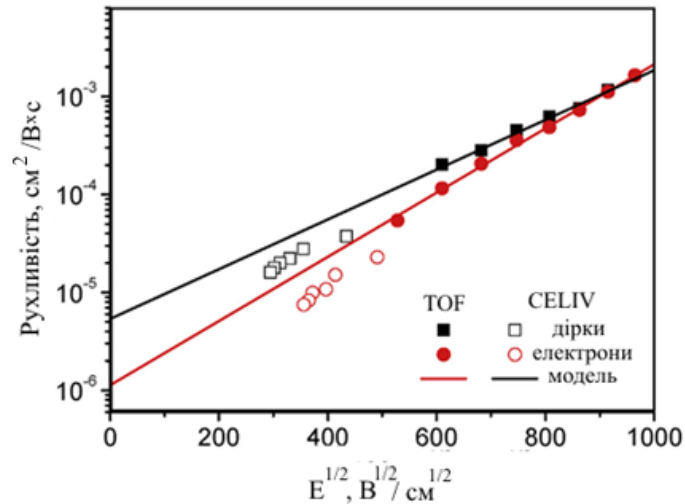


Рис. 2.6. Рухливості електронів та дірок Господаря 2 [163]

Рухливості отримані методом CELIV для Господаря 2 бути співмірні виміряних методом TOF. TOF перехідні криві для дірок (рис. 2.7, а) та електронів (рис. 2.7, б) Господаря 2 ілюструють дисперсійний розподіл носіїв. Час транзити не спостерігалися в лінійних ділянках, проте вони були виявлені на логарифмічних ділянках.

Характерний час екстракції t_{max} , який необхідний для розрахунку рухливості фото-CELIV, можна побачити з перехідних струмових залежностей для дірок та електронів, як максимум при різних швидкостях наростання напруги A .

Використані TOF і CELIV методи не дозволили визначити час транзити і час екстракції t_{max} для дірок і електронів шарів Господаря 1 та Господаря 3 мабуть через сильну дисперстність. Порівнюючи хімічні структури Господаря 2 з Господарем 1 та Господарем 3 основна відмінність для них полягає в метоксильних заступниках. Метоксні групи можуть викликати $C-H \dots \pi$, O , N

водневі зв'язки, які можуть привести до змін в енергії міжмолекулярних взаємодій [196].

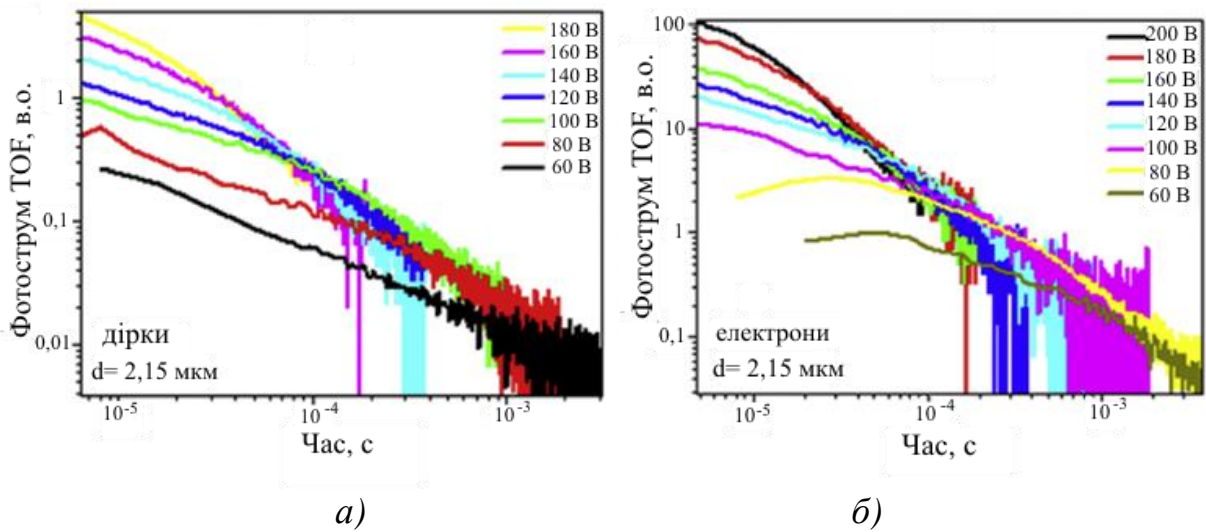


Рис. 2.7. Перехідні криві TOF для рухливостей дірок (а) та електронів (б) Господаря 2 [163]

Перевірка рухливості носіїв заряду новосинтезованих матеріалів, що містить триазинове ядро та фрагменти карбазолів, здійснювалася методом TOF (рис. 2.8).

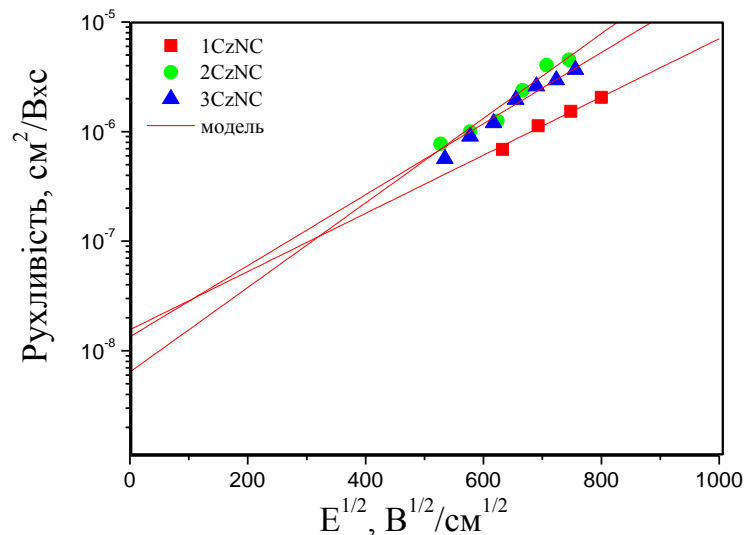


Рис. 2.8. Рухливість дірок новосинтезованих матеріалів 1-3CzNC [180]

Як видно з рис. 2.8 значення рухливості дірок для вакуумно нанесених шарів матеріалів 1CzNC, 2CzNC та 3CzNC знаходяться в діапазоні від $5,3 \times 10^{-7}$

до $5,0 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{В} \times \text{с}$ при електричних полях порядку $2,5\text{--}6,4 \times 10^5 \text{ В/см}$. Можна вважати, що для матеріалів характерне біполярне транспортування зарядів [178].

Перехідні криві для матеріалів 1-3CzNC при різних електричних полях зображені на рис. 2.9.

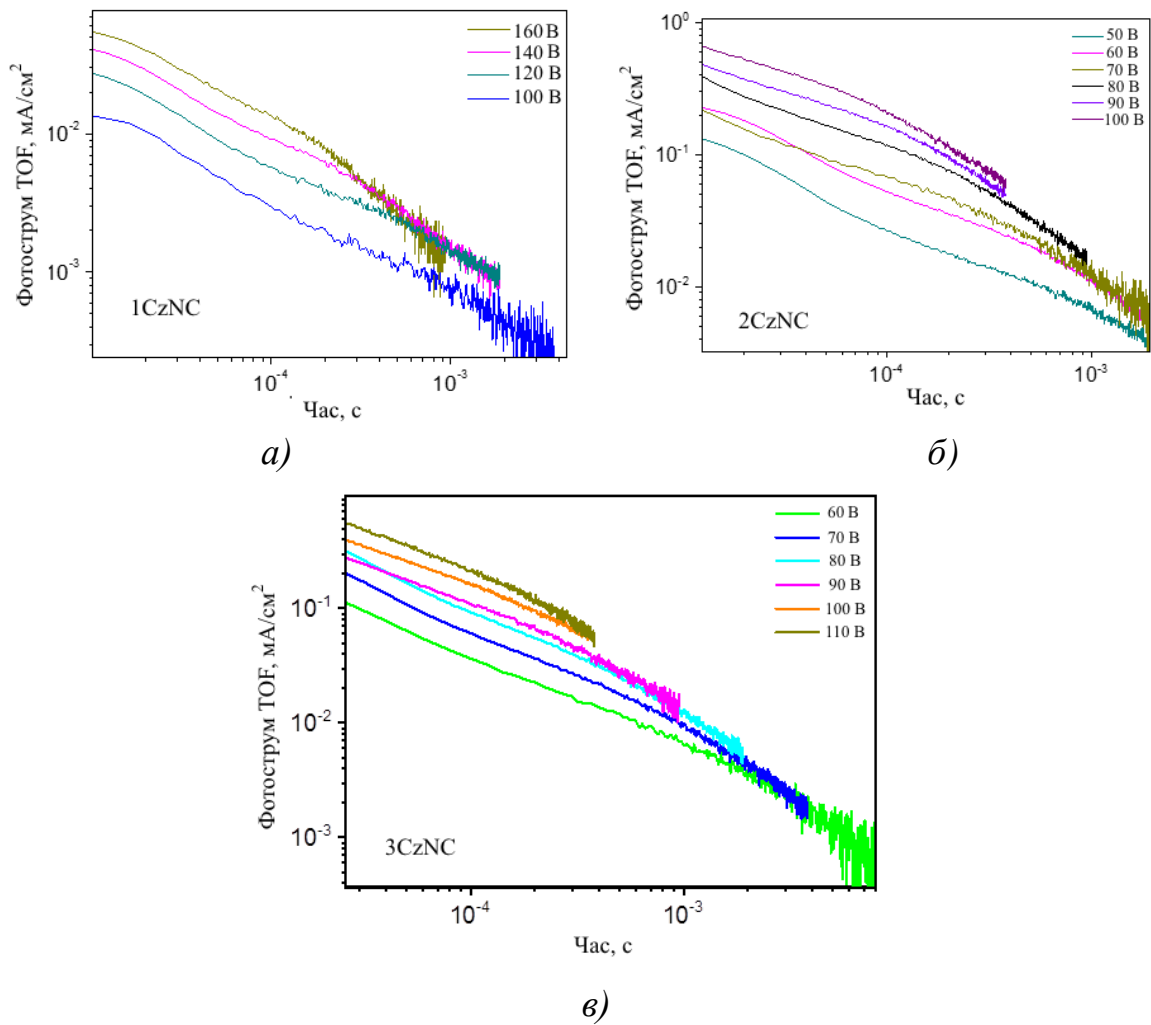


Рис. 2.9. Перехідні криві рухливості матеріалу 1CzNC (а), 2CzNC (б) та 3CzNC (в) при різних електричних полях [180]

Рухливість електронів для даної серії новосинтезованих матеріалів не була розрахована через сильну транспортну дисперсію, яка спостерігається з перехідних кривих рухливості (рис. 2.9).

2.3. Методика визначення енергетичної взаємодії за допомогою Ферстерівського механізму

У даній дисертаційній роботі використовувався класичний Ферстерський механізм [197] для оцінки ефективності передачі енергії між експлексом ТСТА/Vrphen (донором) та наночастинками ВЗО (акцептором). Враховуючи той факт, що як донорні, так і акцепторні складові мають енергійно близьку синьо-зелену флуоресценцію, а також враховуючи, що значне накладання електронних хвильових функцій між донором та акцептором є досить малоймовірним модель Ферстера може застосовуватися у цьому випадку [198].

Як відомо передавання енергії за допомогою Ферстерівського механізму базується на електростатичній взаємодії між молекулами донора й акцептора [46]. У цьому механізмі збуджені молекули донора з осцилюючими диполями створюють електромагнітні збурення в просторі навколо себе. Якщо молекула акцептора, що перебуває в основному стані, розташована безпосередньо біля електромагнітних збурень, під дією кулонівської взаємодії вона починає коливатися з тією самою частотою, що й диполь донора.

Таке передавання енергії від донора до акцептора відбувається через диполь-дипольну взаємодію між дипольними моментами збудженого донора й акцептора в основному стані [46]. При цьому, коли збуджений донор релаксує в основний стан, він передає енергію доміщі акцептора через кулонівську взаємодію (рис. 2.10). Передавання енергії за Ферстером відбувається на значних відстанях (до 10 нм) і може проходити без безпосереднього контакту між молекулами донора й акцептора.

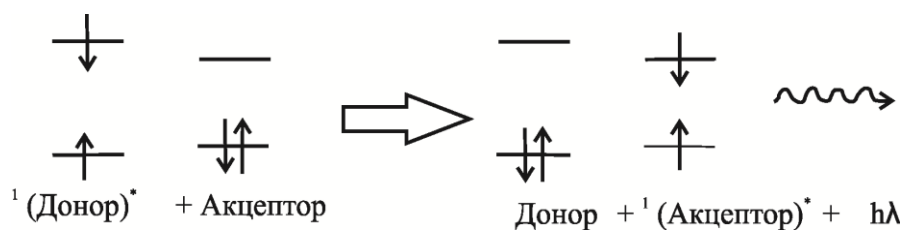


Рис. 2.10. Схематичне зображення передачі енергії за Ферстером [46]

Згідно з теорією Ферстера, постійна швидкості k_{ET} для передачі енергії між донором та акцептором може бути задана наступним рівнянням: [197-198]

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6, \quad (2.13)$$

де τ_D – тривалість життя флуоресценції для вільних донорів (79,1 нс для ексиплекса ТСТА/Врphen [199]), R – відстань між донором та акцептором, R_0 – Ферстерівський радіус.

R_0^6 можна оцінити наступним чином:

$$R_0^6 = \frac{9 \times 10^3 Q_0 (\ln 10) k^2 J}{128 \pi^5 n^4 N_A}, \quad (2.14)$$

де Q_0 – квантовий вихід люмінісценції донора (у нашому випадку Q_0 для емісії ексиплексу ТСТА/Врphen дорівнює 7%), k^2 – дипольний орієнтаційний фактор (2/3 для довільної орієнтації донорних та акцепторних складових n – показник заломлення середовища (вважається рівним $\sim 1,5$), N_A – константа Авогадро, J – інтеграл перекриття (рис. 2.11) між спектрам ФЛ донора (ексиплексу ТСТА/Врphen) та спектром поглинання акцептора (наночастинки ВЗО), що дорівнює $9,2 \times 10^7 \text{ нм}^4/(\text{М} \times \text{см})$.

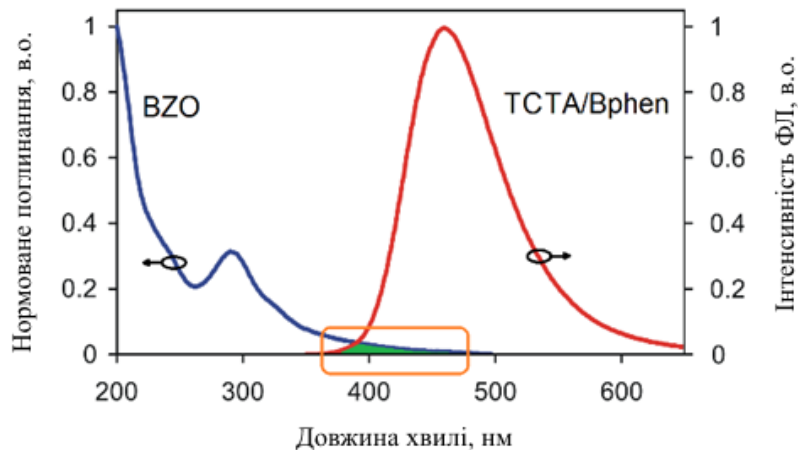


Рис. 2.11. Перекриття між спектром поглинання наночастинок ВЗО та спектру ФЛ ексиплекса ТСТА/Врphen [188]

Інтеграл J розраховується за таким рівнянням:

$$J = \int f_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda, \quad (2.15)$$

де $f_D(\lambda)$ – нормований спектр емісії донора, $\varepsilon_A(\lambda)$ – коефіцієнт молярного поглинання акцептора. Ми можемо оцінити ефективність передачі енергії, змінюючи відстань R між донорними та акцепторними фрагментами:

$$E_{ET} = \frac{1}{1 + \left(\frac{R}{R_0}\right)^6} \quad (2.16)$$

Використовуючи рівняння 2.12 розрахований радіус Ферстера риний 3,1 Å, при якому ефективність передачі енергії повинна бути рівною 50% [198]. При збільшенні міжмолекулярної відстані R в діапазоні від 3,1 до 10 Å спостерігається різке збільшення константи швидкості та ефективності передачі енергії (табл. 2.1).

Таблиця 2.1.

Залежність передачі енергії та константи k_{ET} від відстані між донорним та акцепторним фрагментами [188]

$R, \text{Å}$	$E_{ET}, \%$	k_{ET}
3.5	32	$6 \cdot 10^6$
4	17	$3 \cdot 10^6$
4.5	9	10^6
5	5	$7 \cdot 10^5$
5.5	3	$4 \cdot 10^5$
6	2	$3 \cdot 10^5$
6.5	1.1	$2 \cdot 10^5$
7	0.7	10^5
7.5	0.4	$6 \cdot 10^4$
8	0.3	$4 \cdot 10^4$
10	0.08	10^4

Як видно з рис. 2.12 передача енергії за Ферстером в системі ТСТА/Vrphen – BZO є найбільш ефективною в короткому діапазоні донорно-акцепторних відстаней і коливається від 50% (при R_0) до 17% (при $R = 4 \text{ \AA}$). На більших відстанях ефективність передачі енергії дуже низька (лише 1% при 7 \AA і $8 \times 10^{-2} \%$ при 10 \AA).

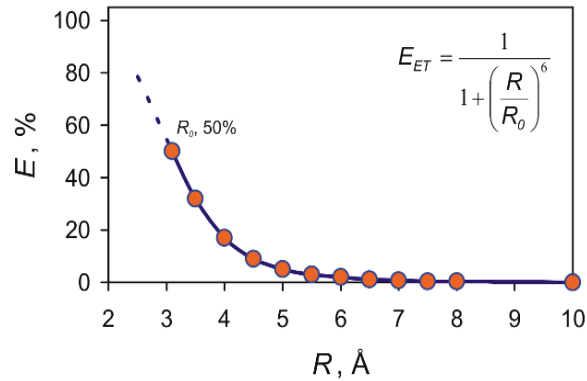


Рис. 2.12. Залежність ефективності передачі енергії за Ферстером при зміні міжмолекулярної відстані в системі ТСТА/Vrphen – BZO [188]

Найбільший вплив на E_{ET} , безумовно, породжується з дуже низького квантового виходу ФЛ ексіплексу ТСТА/Vrphen. Зміна квантового виходу ФЛ з 7% до 40% забезпечує збільшення радіуса Ферстера від $3,1 \text{ \AA}$ до 4 \AA , тому E_{ET} повинна бути вищою на відстанях $4\text{-}6 \text{ \AA}$, які відповідають звичайному міжмолекулярному розділенню органічних ексіплексів [110, 200].

Можна припустити, що основним можливим шляхом для підвищення ефективності передачі енергії може бути використання ексіплексів з високими значеннями квантового виходу ФЛ, а також із спектром випромінювання, що зміщується в синю область, з метою збільшення інтегрального співвідношення між спектром поглинання BZO та спектра ФЛ ексіплекса.

2.4. Методика формування чутливого елемента та підсилювача оптичного сенсора на основі холестеричних рідких кристалів

Відомо, що періодична спіральна структура в холестеричних рідких кристалах дозволяє селективно відбивати падаюче світло, працюючи в цьому

випадку як дифракційна решітка. Це явище широко використовується для формування оптичних сенсорів фізичних величин [230-233]. Отримання і дослідження композитних матеріалів, що об'єднують електрооптичні властивості рідких кристалів і механічні властивості полімерів, є одним з перспективних напрямів розвитку сучасної сенсорики [228, 234-235].

В якості полімерної матриці вибрано полівініловий спирт, оскільки він є важливим синтетичним полімером, на основі якого отримують водорозчинні плівки та гідрогелі. Формування чутливого елемента здійснювалося в два етапи. Для отримання полімерної матриці утворювався 20% розчин полівінілового спирту, розчиненого у дистильованій воді. Для ефективного розчинення полімеру він залишається в дистильованій воді та набрякає протягом доби. Такий підхід зменшує час подальшого розчинення полімеру під дією температури. На рис. 2.13 зображено гранули полівінілового спирту в дистильованій воді до та після термічної обробки.

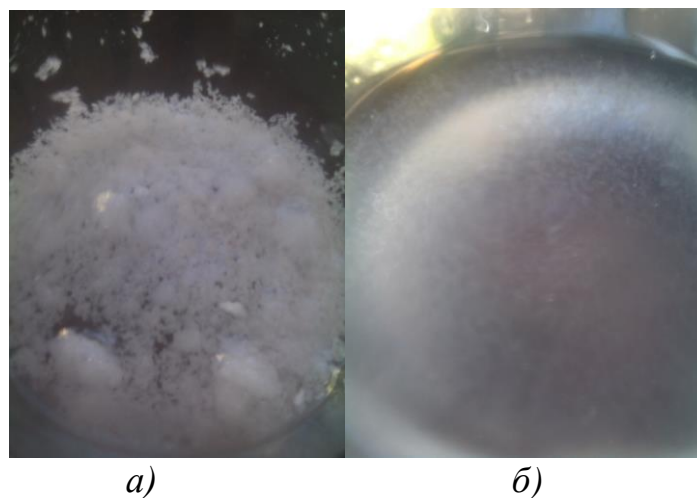


Рис. 2.13. Гранули полівінілового спирту в дистильованій воді до (а) та після термічної обробки (б)

Температура нагріву складала 80°C. Час термічної обробки складає в середньому від 3...6 годин в залежності від ступеню розчиненості полімеру та температури. Для диспергування в полімерній матриці вибрано рідкокристалічний термоіндикатор з діапазоном роботи 20...35°C. Рідкий

кристал додають до полімеру та перемішують механічним способом чи піддають дії ультразвуку то тих пір, поки рідкий кристал не розчиниться у ньому.

Створений розчин виливався на підкладку з якої випаровували воду. У результаті випарування утворена сполука стає твердою, що пов'язано із будовою полімера, але слабо піддається контролю через коалесценцію крапель під час підготовчого процесу.

Під час полімеризації первинно гомогенного розчину мономерів і рідкокристалічних молекул, полімерні компоненти набирають молекулярну масу, і коли два компоненти стають надто несумісними, тоді зменшується рівень розчинності рідких кристалів, що забезпечує виділення інших фаз. Полімерна матриця набуває характерної структури з рідким кристалом диспергованим в її кластерах [239].

Умови, при яких відбувається полімеризація, хімічна природа рідини і мономерів, що полімеризуються, зумовлюють морфологію полімерної матриці. Звичайні полімер-дисперговані кристали мають дві основні морфологічні будови: “швейцарський сир” і “полімерний м'яч” (рис. 2.14).

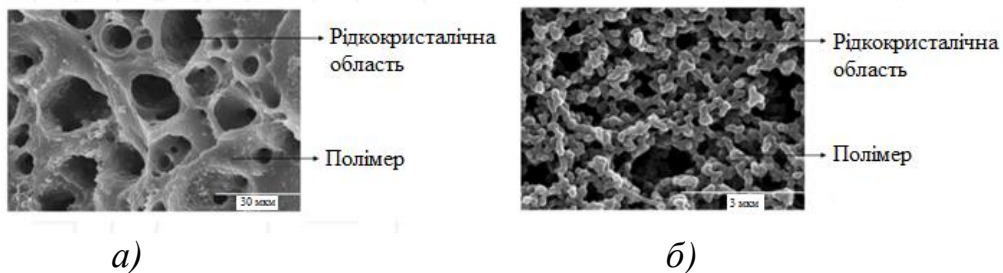


Рис. 2.14. Морфологічні будови “швейцарський сир”(а) та “полімерний м'яч”(б) [239]

Будова “швейцарський сир” (рис. 2.14, а) характеризується хаотичним розподіленням рідких кристалів у полімерній матриці, подібно до мікрокрапель. Особливість будови “полімерний м'яч” (рис. 2.14, б) в тому, що

мономери, які полімеризуються, відокремлені фазою від нерозривних рідких кристалів і формують мініатюрні полімерні “м’ячі” [239].

Структурі з ізольованими краплями рідкого кристалу в полімері притаманні два види розподілу рідкокристалічних молекул, що зображено на рис. 2.15.

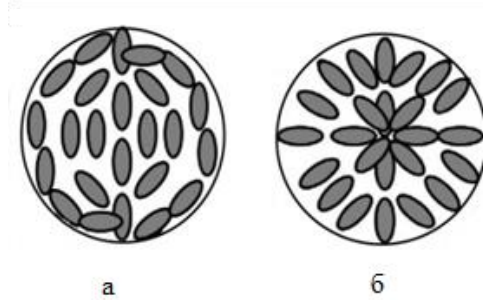


Рис. 2.15. Схематичне зображення конфігурацій директора рідких кристалів всередині сферичних крапель: а – біполярних; б – радіальних [239]

Конфігурація може бути біполярна і радіальною, що пов’язано з розміром та формою крапель та, у відповідному порядку, залежать від того, як рідкі кристали розміщуються: паралельно чи перпендикулярно до полімерної поверхні. Завдяки цим різним конфігураціям, рідкокристалічні молекули будуть неупорядковано розміщуватися всередині краплин або між краплинами, спричиняючи розсіювання падаючого світла.

В якості підсилювача оптичного сенсора буде використовуватись плазмонний резонанс наночастиннок. Взаємодія лазерного випромінювання з металевими наночастинками спричиняє значне їх нанорозмірне відхилення, яке пояснюється загальним коливанням електронів у металевих наночастинках, відомим як локалізований поверхневий плазмонний резонанс [240]. Контролюючи розміри, форму матеріалу нанорозмірної частинки та діелектричне середовище, що її оточує, можна контролювати умови виникнення резонансу у всьому видимому та ближньому інфрачервоному діапазоні. Це можна використати в роботі оптичних сенсорів.

Збудження плазмонів можна стимулювати оптичним випромінюванням з виникненням резонансів у спектрах поглинання і розсіювання у разі збігу частоти стимулювального випромінювання з власною частотою плазмона [241]. Специфічна властивість нанорозмірних металевих частинок виявляється в багаторазовому посиленні оптичного поля поблизу їх поверхні.

Плазмон це колективне коливання вільних електронів. Він може бути описаний як квант плазмонних коливань, однак цей термін може ввести в оману, як саме це явище може бути точно описано класичною фізикою [242]. Для об'ємних плазмонів, ці коливання відбуваються на плазмонній частоті і мають енергію:

$$E_p = h \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}}, \quad (2.17)$$

де ϵ_0 —діелектрична проникність вільного простору, n —концентрація електронів, e —заряд електрона, а m —маса електрона.

На початку 20-го століття Густав Мі розробив аналітичне рішення рівнянь Максвелла, що описує розсіяння і поглинання на сферичних наночастинках [243]. Надалі Ганс розширив теорію Мі, що дозволило визначення оптичних властивостей наночастинок, що по формі наближені до еліпсоїдів. Еліптичні наночастинки характеризуються повздовжнім та поперечним плазмонними піками (рис. 2.16).

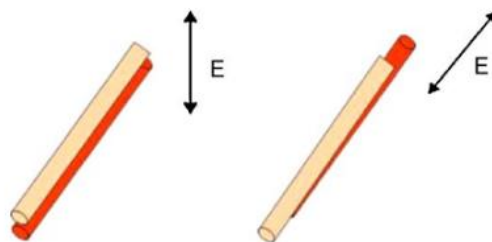


Рис. 2.16. Поперечний та повздовжній плазмонні піки в стрижнеподібних частинках [244]

Формулу Ганса довільно орієнтованих видовжених еліпсоїдів у дипольному наближенні можна записати у вигляді [244]:

$$\frac{\gamma}{N_p \cdot V} = \frac{2 \cdot \pi \cdot \varepsilon_m^{3/2}}{3 \cdot \lambda} \cdot \sum_{j=A}^c \frac{\left(\frac{1}{P_j}\right) \cdot \varepsilon^2}{\left[\varepsilon_1 + \left(\frac{1-P_j}{P_j}\right) \cdot \varepsilon_m\right]^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (2.18)$$

де g – коефіцієнт затухання, N_p – концентрація наночастинок, V – об'єм окремої наночастинок, l – довжина хвилі, ε_m – діелектрична стала середовища, яке оточує наночастинку, ε_1 – дійсна ($n_2 - k_2$) і ε_2 – уявна ($2nk$) частини комплексної діелектричної функції наночастинок, n_2 – коефіцієнт відбивання, k_2 – коефіцієнт поглинання, P_j – геометричний фактор для видовжених еліпсоїдів вздовж A і B/C осей відповідно визначається:

$$\begin{aligned} P_A &= \frac{1-e^2}{e^2} \cdot \left[\frac{1}{2 \cdot e} \cdot \ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right) - 1 \right], \\ P_B &= P_C = \frac{1-P_A}{2}, \\ e &= \left(\frac{l^2 - d^2}{l^2} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

де l – довжина еліпсоподібної наночастинок; d – діаметр еліпсоподібної наночастинок. Важливу роль грає співвідношення сторін еліптичної частинки, яке зазвичай характеризується зміщенням піків плазмонного резонансу, що визначається ($\Delta\lambda_{\max}$) [245]:

$$\Delta\lambda_{\max} = n \cdot \Delta n \left[1 - \exp\left(\frac{-2 \cdot d}{l_d}\right) \right] \quad (2.20)$$

де n – показник заломлення наночастинок, Δn – різниця у показнику заломлення, індукована поглинанням, d – ефективна товщина поглинаючого шару, l_d – характерна довжина загасання електромагнітного поля.

Висновки до другого розділу

1. Обґрунтовано вибір матеріалів дослідження, що будуть використовуватися при розробленні фосфоресцентних ОСВС та ОСВС, що характеризуються довготривалою флуоресценцією. Новосинтезовані матеріали-господарі, що містять похідні карбазолу та індолу, які зазвичай

характеризуються великими значеннями E_T , уможлиблюють їх використання для синіх фосфоресцентних ОСВС, дозволяючи зменшити витік енергії через триплетні рівні. В свою чергу, серія нових матеріалів 1-3CzNC, що містять 1,3,5-триазин в якості серцевини та похідні карбазолу у своїх плечах, повинні забезпечити утворення ексиплекса, враховуючи схильність матеріалів такої структури до міжмолекулярних взаємодій.

2. Запропоновано використання лужно-земельного перовскитного матеріалу $BaZrO_3$ як емісійного шару в гібридних ОСВС використовуючи активатор, що повинен володіти одночасним співвипромінюванням разом з емітером $BaZrO_3$, для забезпечення розширення спектра ЕЛ.

3. Виміряно методами TOF та CELIV рухливості дірок та електронів для плівок матеріалу-господаря з карбазол-індоловими фрагментами. Вони мають значення вищі $1,3 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \times \text{с}$ в електричному полі порядку $8,1 \times 10^5 \text{ В/см}$. Значення рухливості дірок для плівок матеріалів 1-3CzNC знаходяться в діапазоні від $5,3 \times 10^{-7}$ до $5,0 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{В} \times \text{с}$ при електричних полях рівних $2,5\text{-}6,4 \times 10^5 \text{ В/см}$.

4. Використано Ферстерський механізм молекулярної взаємодії для оцінки ефективності передачі енергії між активатором (ексиплекс TCTA/Vrphen) та наночастинками перовскитного матеріалу $BaZrO_3$ для реалізації гібридної ОСВС. Передача енергії в такій системі є найбільш ефективною в короткому діапазоні донорно-акцепторних відстаней і коливається від 50% ($R = 3,1 \text{ \AA}$) до 17% ($R = 4 \text{ \AA}$).

5. Сформовано полімер-дисперговані холестеричні рідкі кристали як елементи оптичних сенсорів та запропоновано підсилення їх чутливості за допомогою плазмонного резонансу.

РОЗДІЛ 3. СИНІ ФОСФОРЕСЦЕНТНІ ОСВС НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ КАРБАЗОЛУ З ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИМ ПОЛОЖЕННЯМ ТРИПЛЕТНИХ РІВНІВ

3.1. Дослідження термічних властивостей матеріалів з карбазол- індольними фрагментами

Термічні властивості новосинтезованих матеріалів-господарів з карбазол-індоловими фрагментами досліджувалися за допомогою диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) за допомогою термосистеми Q2000 при температурах нагрівання/охолодженні рівних $10^{\circ}\text{C хв}^{-1}$ в атмосфері азоту. Термогравіметричний (ТГА) аналіз був виконаний за допомогою TA Instruments Q50 в атмосфері азоту при швидкості нагріву $20^{\circ}\text{C хв}^{-1}$ [163].

Значення температури склування (T_g), точки плавлення (T_m) та 5%-вих температурних втрат за вагою ($T_{ID-5\%}$) наведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1.

Термічні властивості матеріалів [163]

Матеріал	$T_g, ^{\circ}\text{C}$	$T_m, ^{\circ}\text{C}$	$T_{ID-5\%}, ^{\circ}\text{C}$
Господар 1	89	115	370
Господар 2	108	169	405
Господар 3	130	167	412

Всі синтезовані матеріали мають вигляд кристалічних матеріалів, що підтверджено за допомогою ДСК. Вони проявляли плавлення вже при початку дослідження температурних властивостей. Для прикладу, на рис. 3.1 представлена термограма Господаря 2.

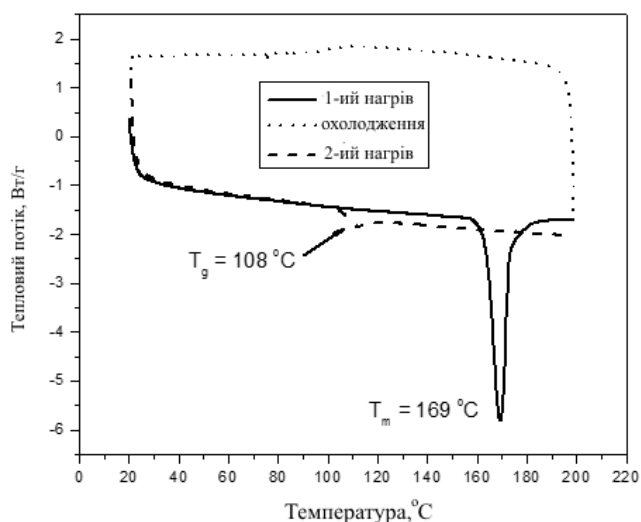


Рис. 3.1. Криві ДСК для Господаря 2 [163]

Кристалічний зразок Господаря 2 показав ендотермічний сигнал плавлення при 169°C при першому нагріванні і не показав ніякого сигналу кристалізації при охолодженні. Коли аморфний зразок знову нагрівають, склування спостерігається при 108°C і при подальшому нагріванні ніяких піків кристалізації та плавлення не з'являються [163].

Відповідно, кристалічні зразки Господаря 1 та Господаря 3 показують аналогічну поведінку при ДСК. Коли зразки нагрівали в ході дослідження спостерігалися ендотермічні піки плавлення при 115°C і 167°C . Коли зразки охолоджували і підігрівали спостерігалася склування при 130°C і 89°C . При подальшому нагріванні не з'являлося жодних піків через кристалізацію чи плавлення.

Такі дослідження підтвердили, що новосинтезовані матеріали-господарі можуть бути перетворені в аморфні матеріали і використовуватися для отримання тонких аморфних шарів на підкладках.

Дані матеріали продемонструють також високу термічну стабільність, що підтверджують дані ТГА. Початкові втрати ваги $T_{ID-5\%}$ рівні 370°C для Господаря 1, 405°C для Господаря 2 та 412°C відповідно для Господаря 3 (рис. 3.2).

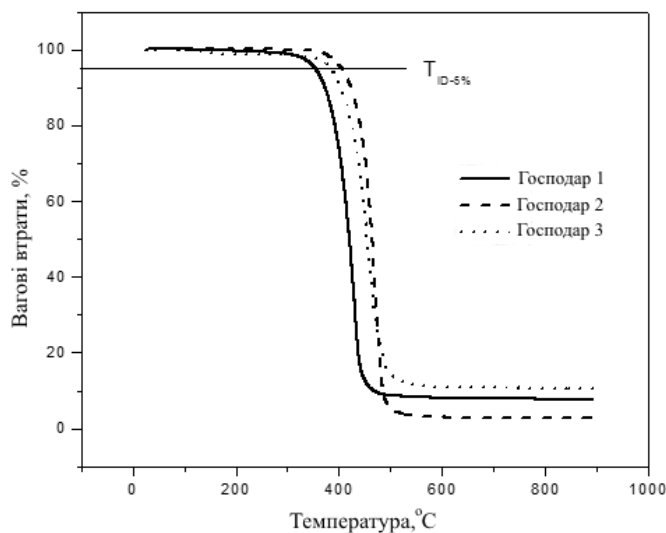


Рис. 3.2. ТГА криві для матеріалів новосинтезованих матеріалів-господарів [163]

Значення $T_{ID-5\%}$ Господаря 2 та Господаря 3, що містить феніліндол показали більш високу $T_{ID-5\%}$ в порівнянні з Господарем 1, що містить лиш індоловий фрагмент. Це свідчить про те, що термічний розклад Господаря 1 починається з розкладання індолового фрагмента, що містить етилові та метоксні заступники [163].

3.2. Дослідження електрофізичних та люмінесцентних властивостей нанорозмірних органічних тонких плівок матеріалів з карбазол-індольними фрагментами

Після дослідження термічних досліджень, що підтвердили можливість використання новосинтезованих матеріалів-господарів з карбазол-індоловими фрагментами в аморфних плівках, потрібно дослідити електрофізичні та люмінесцентні властивості. Такі дослідження дадуть нам можливість використовувати дані матеріали для створення ОСВС. Проведені були також молекулярні моделювання, щоб краще зрозуміти розподіл зарядів на енергетичних рівнів цих матеріалів. Квантово-хімічні розрахунки були проведені використовуючи DFT з функціоналом B3LYP та базовим набором

6-31G (d, p) для вакууму. Розподіл густини та рівнів енергій Господаря 1, Господаря 2 та Господаря 3 отриманих розрахунковим шляхом DFT (B3LYP/6-31G (d, p)) [211] зображені на рис. 3.3.

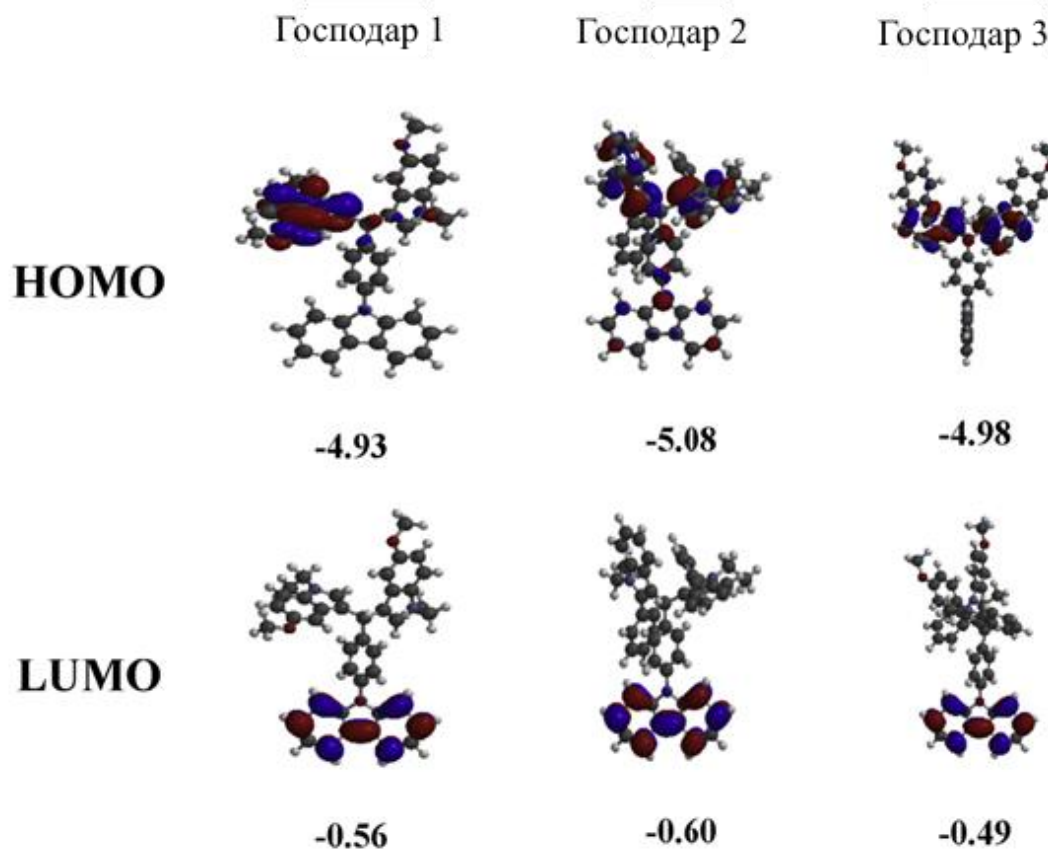


Рис. 3.3. Розподіл густини та рівнів енергій новосинтезованих матеріалів-господарів [163]

π -Електрони на HOMO орбіталі Господаря 2 нелокалізовані по всій карбазол-індоловій основі, в той час як HOMO орбіталі Господаря 1 і Господаря 3 делокалізовані на одній або двох індолових частинах відповідно, з дуже близькими рівнями енергій. У той час як орбіталь HOMO-1 Господаря 1 та Господаря 2 делокалізована на одному чи двох фрагментах індолілу, HOMO-1 Господаря 3 делокалізована на карбазол-фенільних фрагментах [163].

LUMO орбіталь матеріалів-господарів делокалізована тільки на карбазольних фрагментах. LUMO+1 Господаря 3 нелокалізована на 4-метоксифенілі, в той час як для інших вона нелокалізована над індол-

фенільними фрагментами. Змодельовані теоретичні спектри поглинання Господаря 1, Господаря 2 та Господаря 3 показують, що максимуми поглинання присутні на 295 нм, 327 нм і 315 нм і що переважають електронні переходи $S_0 \rightarrow S_1$.

На рис 3.4. показані спектри поглинання розчинів матеріалів-господарів в THF в концентрації 10^{-5} М при кімнатній температурі.

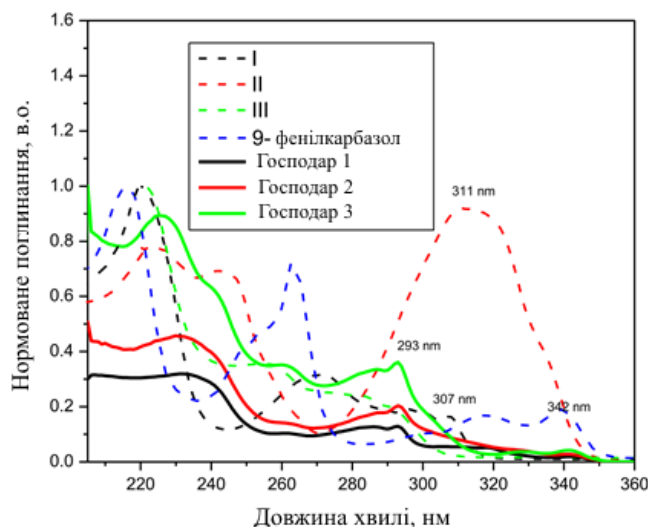


Рис. 3.4. Спектри поглинання розчинів матеріалів-господарів в THF в концентрації 10^{-5} М при кімнатній температурі [163]

Спектри поглинання розбавлених розчинів реєстрували за допомогою спектрометра AvaSpecUSB2. Для порівняння додано спектри поглинання похідних 9-фенілкарбазолу і індолу (I–5-метоксііндол; II–2-феніліндол; III–1-(4-метоксифеніл)-2-метил-1H-індол). Довжини хвиль максимумів поглинання матеріалів-господарів наведені в табл. 3.2 [163].

Дві смуги поглинання з максимумами на 293 нм і 342 нм матеріалів-господарів можна віднести до π - π^* переходу фрагментів 9-фенілкарбазолу. Ширина забороненої зони (E_g) була оцінена за допомогою лінійної апроксимації початку спектрів поглинання і було виявлено, що вона рівна для всіх матеріалів 3,53 еВ [163].

На рис. 3.5 показано нормалізовані спектри ФЛ та фосфоресценції розчинів матеріалів-господарів в THF (10^{-5} М). Спектри ФЛ були записані за

допомогою спектрофотометра Edinburgh Instruments FLS980. Збудження при вимірюванні відбувалося на довжині хвилі 350 нм. Довжини хвиль піків флуоресценції розчинів матеріалів-господарів були ідентичними при 77 К та при кімнатних температурах, що вказує на відсутність переносу заряду.

Таблиця 3.2.

Оптичні властивості новосинтезованих матеріалів-господарів [163]

Матеріал	$\lambda_{\text{пог}}$, [нм] ^а	$\lambda_{\text{фл}}$, [нм] ^в	Стоківський зсув, [нм] ^г	ЗКЕ, [%] ^д	E_{T} , [еВ] ^е	E_{T} , [еВ] ^е	E_{g} , [еВ] ^ж
Господар 1	261, 287 ^б , 293, 342	350, 366	24	39.8	3.06	3.03	3.53
Господар 2	261, 287 ^б , 293, 342	350, 366	24	44.2	2.70	2.65	3.53
Господар 3	261, 287 ^б , 293, 342	350, 366	24	22.9	3.06	3.02	3.53

^а $\lambda_{\text{пог}}$ - максимум довжини хвилі поглинання в розчині THF.

^б Максимум довжини хвилі плеча.

^в $\lambda_{\text{фл}}$ - максимум довжини хвилі фотолюмінесценції в розчині THF.

^г Величина Стоківського зсуву ($\lambda_{\text{фл}} - \lambda_{\text{пог}}$).

^д Квантовий вихід в розчині THF.

^е Енергія триплетних рівнів отримана зі спектра фосфоресценції ($1240/\lambda_{\text{фл}}$).

^е Теоретично розрахована енергія триплетних рівнів.

^ж Оптична ширина забороненої зони ($1240/\lambda_{\text{пог}}^{\text{поч}}$).

ЗКЕ флуоресценції досліджуваних матеріалів-господарів в розчині THF варіювалися від 22,9 до 44,2%. Для того, щоб відокремити спектри фосфоресценції від флуоресценції емісійні спектри були виміряні з затримкою затвора (>50 мс).

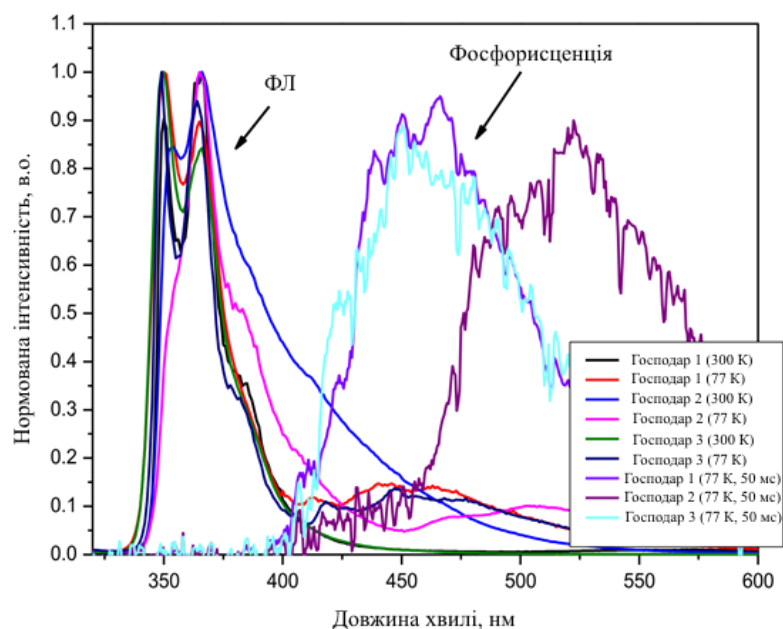


Рис. 3.5. Нормалізовані спектри ФЛ та фосфоресценції розчинів матеріалів-господарів в THF [163]

Спектри фосфоресценції Господаря 1 та Господаря 3 показали схожі позиції піку, відповідно до перших рівнів триплетної енергії $\approx 3,06$ еВ. Форми спектрів фосфоресценції для всіх матеріалів-господарів були аналогічні, однак максимальна фосфоресценція Господаря 2 була перенесена на більш довгі довжини хвиль в порівнянні з фосфоресценцією інших матеріалів-господарів. Це мабуть пояснюється міжмолекулярної взаємодією в Господарі 2. Було виявлено, що розрахункові значення E_T рівні 3,03 еВ для Господаря 1, 2,65 еВ для Господаря 2 та 3,02 еВ для Господаря 3, які цілком збігаються з експериментальними значеннями [163].

Електрохімічні властивості матеріалів-господарів вивчали за допомогою циклічної вольтамперометрії (ЦВ).

Окислювальні потенціали ($E_{ноч}^{ок}$), потенціали іонізації ($IP_{цв}$, $IP_{ф}$, $IP_{т}$) та спорідненість до електрона ($EA_{цв}$), енергії НОМО та LUMO новосинтезованих матеріалів-господарів представлені в табл. 3.3. Циклічні вимірювання проводилися на потенціостаті m-Autolab Type III (EcoChemie, Нідерланди). Дані були розраховані з використанням спеціального програмного забезпечення GPES. Експериментальні зразки вимірювали при кімнатній температурі.

Таблиця 3.3.

Окислювальні потенціали, потенціали іонізації, енергії НОМО та LUMO новосинтезованих матеріалів-господарів [163]

Матеріал	$E_{ноч}^{ок}$, В	$IP_{цв}$, еВ ^а	$EA_{цв}$, еВ ^а	$IP_{ф}$, еВ ^б	$IP_{т}$, еВ ^в	НОМО, еВ ^г	LUMO, еВ ^д
Господар 1	0.51	5.61	-2,08	5,72	5,99	-4,93	-0,56
Господар 2	0.64	5.74	-2,21	5,68	5,89	-5,08	-0,60
Господар 3	0.62	5.72	-2,19	5,70	5,96	-4,98	-0,49

^а $IP_{цв} = -(E_{ноч}^{ок} + 5.1)$ [202]; $EA_{цв} = E_g - IP_{цв}$ (де, $E_{ноч}^{ок}$ початковий відновлювальний та окислювальний потенціали при порівнянні з Fc^+/Fc);

^б Визначено з електронних спектрів фотоemisії;

^в Теоретично розрахований потенціал іонізації;

^г Теоретично розрахована енергія НОМО;

^д Теоретично розрахована енергія LUMO.

Для вимірювань використовувалося трьохелектродна комірка, що складається зі склоподібного вуглецевого робочого електрода, платинової котушки в якості протилежного електрода і срібного дроту в якості електрода порівняння. Розчин гексафторфосфату тетрабутиламонію $n-Bu_4NPF_6$ в дихлорметані був використаний в якості фонового електроліту. Для вимірювань, срібний електрод калібрували по окисно-відновній парі ферроцен/

ферроценіум (Fc/Fc^+) [201]. Для прикладу, циклічні вольтамперограми Господаря 1 показані на рис. 3.6.

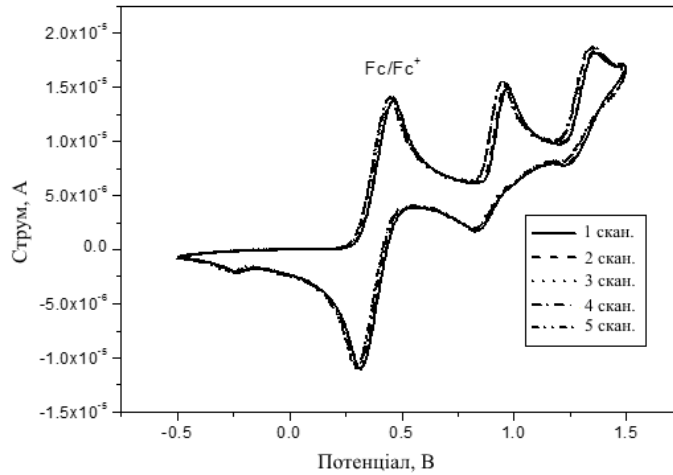


Рис. 3.6. Циклічні вольтаграми Господаря 1 [163]

Дослідження матеріалів-господарів за допомогою ЦВ підтвердили, що всі матеріали електрохімічно стабільні. Вони проявили два необоротних піки окислення з початками на 0,95 В і 1,35 В в повторних циклах окислювально-відновних процесів до 1,5 В, які можна віднести до утворення катіон-радикалів.

Протягом декількох сканувань крива ЦВ Господаря 1 зберегла свою форму. Подібні ЦВ криві спостерігалися Господаря 2 та Господаря 3. Значення $I_{\text{ЦВ}}$ даних матеріалів виявилися подібними (5,61, 5,74 і 5,72 еВ, відповідно).

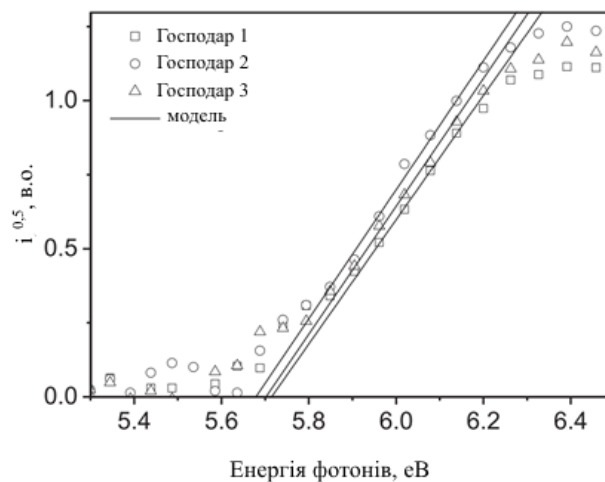


Рис. 3.7. Спектри фотоemisії електронів тонких плівок матеріалів-господарів [163]

Було виявлено, що значення $E_{A_{ЦВ}}$ були рівними 2,08, 2,21, 2,19 еВ, відповідно [163]. Крім того, оцінено твердотільні потенціали іонізації (IP_{Φ}) фотоемісійним методом на повітрі (рис. 3.7) [203].

Потенціали іонізації карбазол-індольних матеріалів-господарів є співмірними ($IP_{\Phi} \approx 5,7$ еВ). Такі значення IP_{Φ} близькі до НОМО синього фосфоресцентного емітера FIrpic. Величини потенціалів іонізації, виміряних за допомогою ЦВ та визначених з спектрів фотоемісії практично збіглися. Ці відмінності не перевищували 0,11 еВ.

Теоретично розраховані потенціали іонізації твердих плівок даних матеріалів в рамках розрахунків DFT B3LYP/6-311G (d, p) у порівнянні з IP_{Φ} показали умірні результати 5,99 еВ, 5,89 еВ, та 5,96 еВ відповідно.

3.3. Формування фосфоресцентних ОСВС в системі “гість-господар” та дослідження вольт-амперних характеристик та світловипромінювальних характеристик

Дослідивши параметри самих органічних матеріалів-господарів були виготовлені фосфоресцентні ОСВС. Вони виготовлялись методом термовакuumного пошарового осадження шарів при вакуумі більше 3×10^{-6} мбар, з використанням вакуумного обладнання від Kurt J. Lesker, що вбудоване в глибоксі MB EcoVar4G. Були виготовлені наступні архітектури фосфоресцентних ОСВС [163]:

- Структура А: ITO/MoO₃ (3 нм)/m-MTDATA (50 нм)/95% ваг. Господар 1: 5% ваг. FIrpic (15 нм)/TPBi (25 нм)/BCP (3 нм)/Ca (15 нм)/Al (120 нм);
- Структура Б: ITO/MoO₃ (3 нм)/m-MTDATA (50 нм)/95% ваг. Господар 2: 5% ваг. FIrpic (15 нм)/TPBi (25 нм)/BCP (3 нм)/Ca (15 нм)/Al (120 нм);
- Структура В: ITO/MoO₃ (3 нм)/m-MTDATA (50 нм)/95% ваг. Господар 3: 5% ваг. FIrpic (15 нм)/TPBi (25 нм)/BCP (3 нм)/Ca (15 нм)/Al (120 нм);
- Структура Г: ITO/MoO₃ (3 нм)/NPB (50 нм)/95% ваг. Господар 1: 5% ваг. FIrpic (15 нм)/TPBi (25 нм)/Ca (15 нм)/Al (120 нм);

- Структура Д: ІТО/МоО₃ (3 нм)/NPB (50 нм)/95% ваг. Господар 2:5% ваг. FIrpic (15 нм)/TPBi (25 нм)/Ca (15 нм)/Al (120 нм);
- Структура Е: ІТО/МоО₃ (3 нм)/NPB (50 нм)/95% ваг. Господар 3:5% ваг. FIrpic (15 нм)/ TPBi (25 нм)/ Ca (15 нм)/Al 120 (нм).

В якості підкладок використовувалися скляні підкладки з покриттям ІТО (опором листа 15 Ом/кв). Очищення протравлених підкладок відбувалося в ацетоні та ізопропіловому спирті в ультразвуковій ванні протягом 10 хв перед осадженням шарів.

Для дослідження новосинтезованих матеріалів-господарів розроблено структури А, Б і В, в яких МоО₃ і м-MTDATA були використані в якості дірково-інжектуєючий та дірково-транспортний матеріали, TPBi і BCP були використані в якості електронно-траспортного та електронно-інжекційного матеріалів відповідно. Для утворення емітуючих шарів Господар 1:FIrpic, Господар 2:FIrpic і Господар 3:FIrpic для структур А, В і В в матеріали-господарі був легований FIrpic в якості синьої фосфорисцентної домішки.

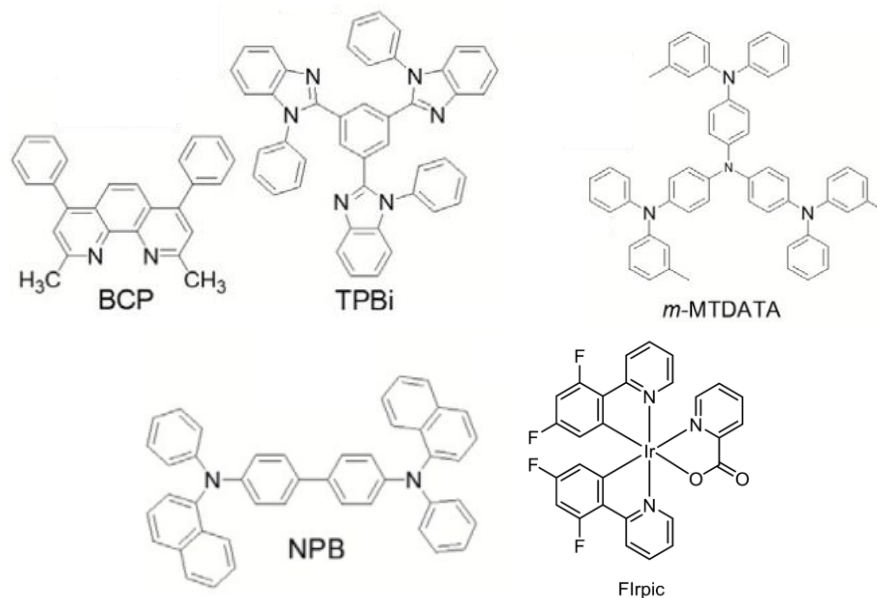


Рис. 3.8. Структури матеріалів, що використовуються для сформованих фосфорисцентних ОСВС [157, 205]

Хороший баланс носіїв зарядів у структурах А, Б і В виникає у зв'язку з добре збалансованими рухливостями носіїв зарядів, а також із-за багатошарової структури ОСВС з відповідними НОМО і LUMO рівнями (рис 3.9). Крім того, відносно високі рівні енергій триплетів матеріалів-господарів повинні забезпечити ефективне утримання екситонів на легуючій домішці FIrpic [206].

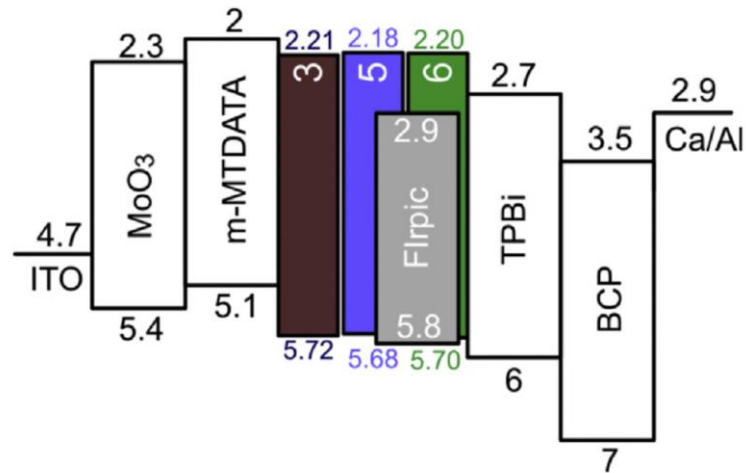


Рис. 3.9. Енергетичні діаграми структур А, Б, В [163]

Вольт-амперні та вольт-яскравісні характеристики розроблених структур зображено на рис. 3.10. Вольт-амперні характеристики були записані за допомогою Keithley source meter 2400, а залежності яскравості визначені за допомогою каліброваного кремнієвого фотодіода, використовуючи електрометром Keithley 6517В. Фотодіод розміщений так, щоб забезпечити Лембертівський розподіл електролюмінесценції розроблених приладів [163].

Підтвердженням ефективної інжекції з електродів та перенесення дірок і електронів в емітуючий шар служать відносно низькі значення напруги відкриття 3,5, 3,7 і 3,0 В (на 1 кд/м²) для пристроїв А, Б і В, відповідно (рис. 3.10, а).

Найнижча максимальна яскравість ≈ 2600 кд/м² спостерігалася для структури А ніж для структури Б (≈ 8300 кд /м²) та В (≈ 4500 кд /м²), що вказує на гіршу продуктивність Господаря 1 щодо Господаря 2 та Господаря 3.

Відповідно, на рис. 3.10, б показано залежності струмової ефективності, а на рис. 3.10, в залежності ефективності світлового потоку від густини струму для розроблених фосфоресцентних ОСВС.

Найнижче значення максимальної ЗКЕ $\approx 1,1\%$ для структури А по відношенню до структур Б (ЗКЕ=7,5%) та В (ЗКЕ=5,8%) (рис. 3.10, г) вказує на більш ефективну рекомбінацію екситонів, а також випромінювальних переходів в емісійних шарах з використання Господаря 2 та Господаря 3 [207].

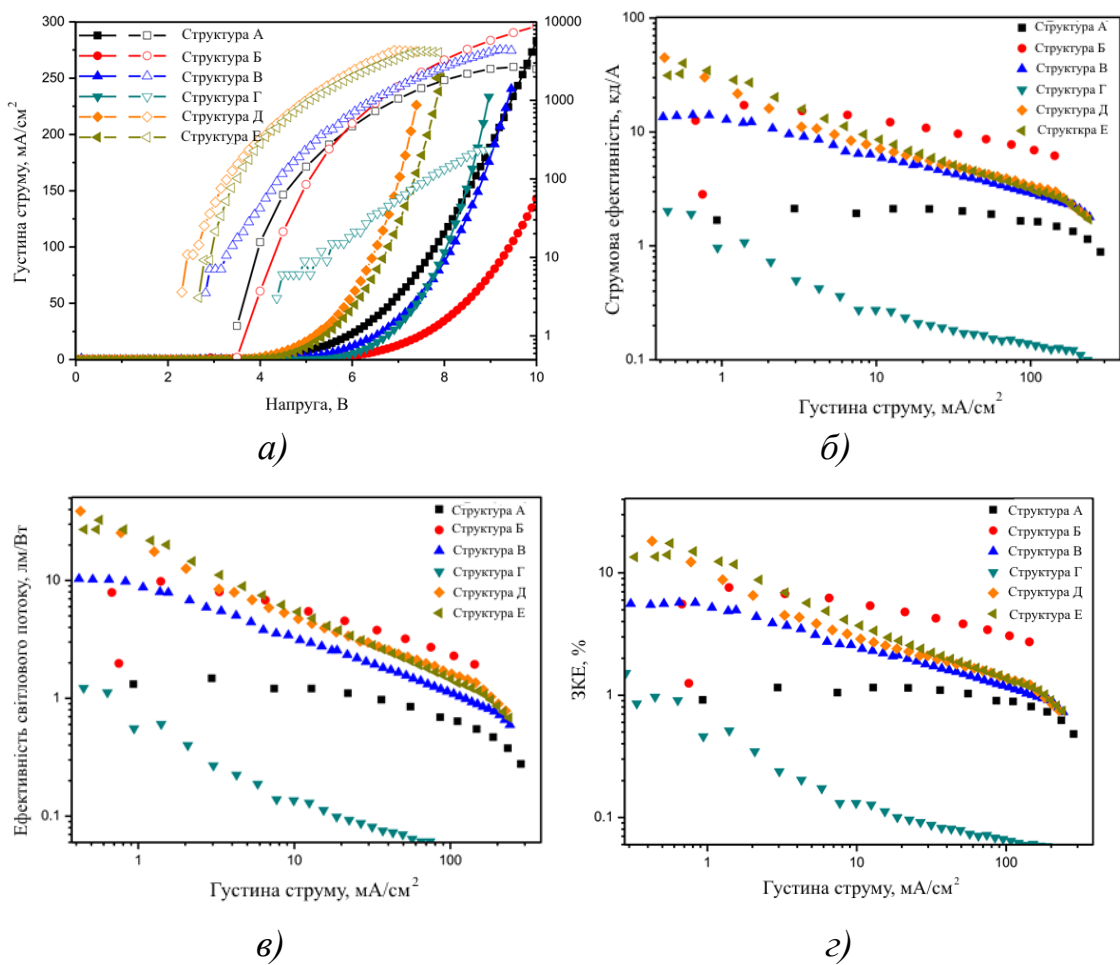


Рис. 3.10. Вольт-амперні та вольт-яскравісні характеристики (а), залежності струмової ефективності (б), ефективності світлового потоку від густини струму та максимальні ЗКЕ (г) для розроблених фосфоресцентних ОСВС

[163]

Низькі вихідні параметри структури А можуть бути в основному за рахунок меншої ефективної передачі енергії від Господаря 1 до Fіrріс в порівнянні з іншими карбазол-індольними матеріалами.

На рис. 3.11 представленні спектри електролюмінесценції для приладів А, Б, В при різних напругах. Спектри електролюмінесценції були записані за допомогою спектрометра Aventes AvaSpec-2048XL.

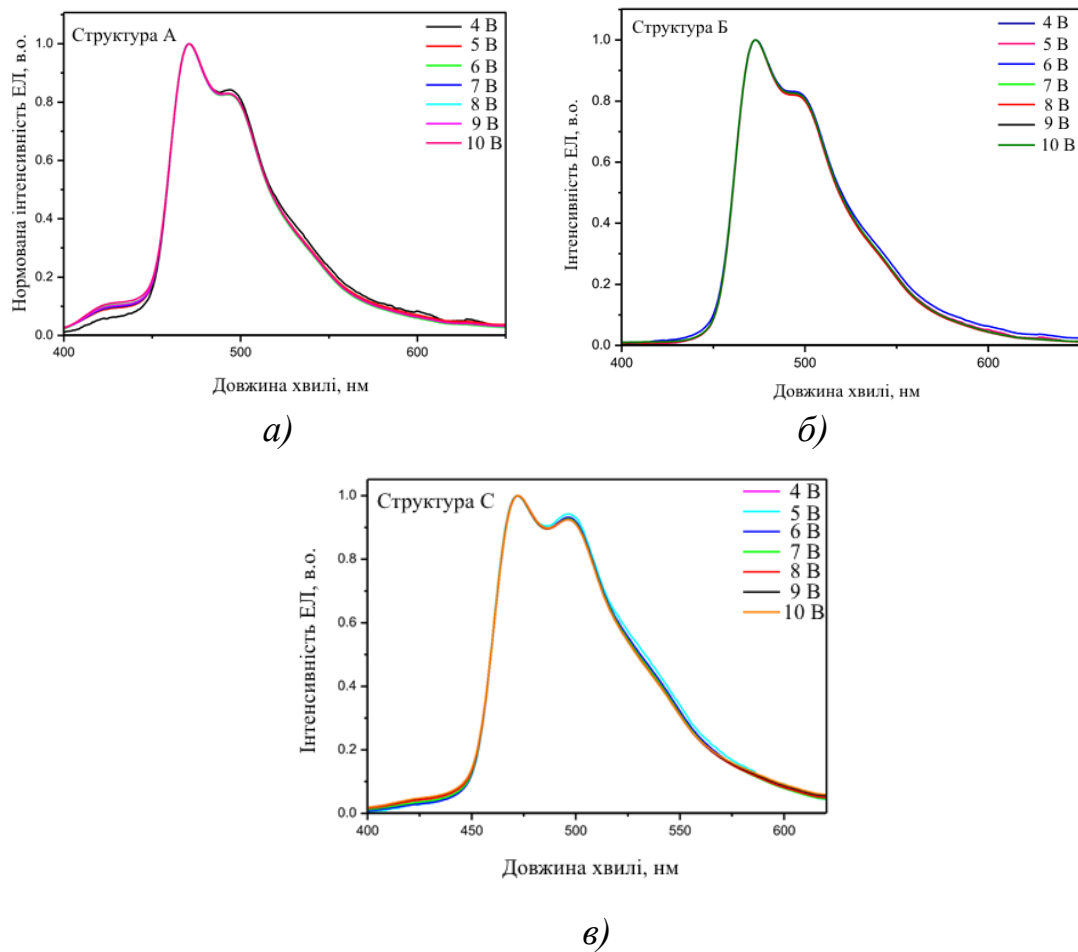


Рис. 3.11. Спектри ЕЛ структур А (а), Б (б) та В (в) відповідно [163]

На відміну від структур Б і В, випромінювання в синій області спектру, яке пов'язане з Fіrріс, спостерігалися лиш в спектрі ЕЛ структури А, що вказує на неефективну передачу енергії від Господаря 1 до Fіrріс. Це очевидно і є головною причиною низької ЗКЕ такої структури, про що згадано вище [163].

Іншою причиною може бути значний перенос заряду, який спостерігався при вимірюванні рухливості носіїв Господаря 1, що призводить до дисбалансу

зарядів в випромінювальному шарі. Максимуми ЗКЕ структур Б і В можна порівняти з відомими фосфоресцентними ОСВС за аналогічною структурою [155, 208].

Більш висока продуктивність синіх фосфоресцентних ОСВС з використанням Господаря 2 та Господаря 3 може бути досягнута після оптимізації концентрації FIrpic в світловипромінювальному шарі, товщини шарів пристрою або після введення додаткових шарів. Також представляє інтерес модифікації Господаря 2 та Господаря 3 шляхом приєднання блоку, що володіє високою триплетною енергією, який міг би поліпшити баланс заряду.

Структури розроблених ОСВС А, Б, В були оптимізовані для забезпечення покращення світловипромінювальних параметрів. Додатково були виготовлені структури Г, Д і Е, в яких m-MTDATA був замінений NPВ, а шар ВСР був пропущений в порівнянні з попередніми структурами (рис. 3.12).

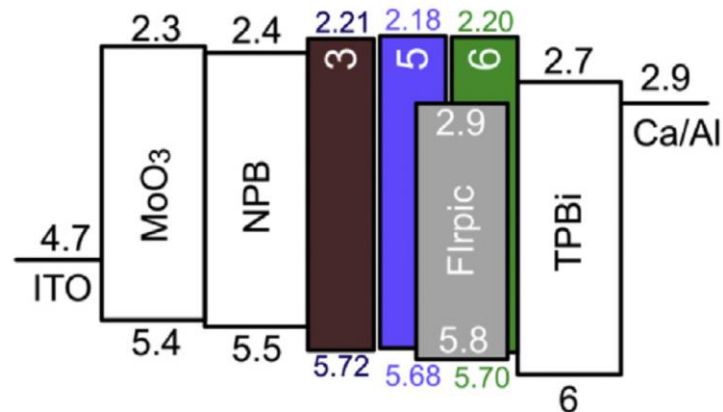


Рис. 3.12. Енергетичні діаграми структур Г, Д, Е [163]

Оптимізації структур дозволили знизити енергетичні бар'єри для електронів і дірок в порівнянні з структурами А, Б, В (рис. 3.10). Спектри ЕЛ структур Г, Д і Е дуже схожі з структурами А, Б і В за рахунок використання емітера FIrpic. Порівняння всіх основних характеристик структур Г, Д і Е з структурами А, Б і В здійснено на рис. 3.10 [163].

Покращені напруги ввімкнення порядку 2,4 В і 2,7 В (при 1 кд/м²) спостерігалося для структур Д та Е відповідно. Значення максимальної ЗКЕ≈18 % та ЗКЕ≈14,8% можна порівняти з роботами опублікованими раніше [206]. Такі ЗКЕ вказують на те, що оптимізація була дуже ефективною. Практично не спостерігалося поліпшення ЗКЕ для оптимізованої структури Г (рис. 3.10, г).

Результати характеристик структур Г, Д і Е також показують, що Господар 2 та Господар 3 є більш ефективними матеріалами-господарями для структурованих синіх фосфоресцентних ОСВС, ніж Господар 1.

Оскільки Flrpic був використаний в якості фосфоресцентного випромінювача у всіх структурах, спостерігалися аналогічні форми спектрів ЕЛ, про що згадано вище. ОСВС проявляють інтенсивні піки на 473 нм і 495 нм, які відносяться до піків випромінювання мономера Flrpic (рис. 3.11).

Як уже згадувалось, низька інтенсивність синього випромінювання в спектрах ЕЛ структури А з максимумом інтенсивності спостерігається приблизно на 425 нм [163]. Довжина хвилі цієї смуги випромінювання близька до ФЛ м-MTDATA, тому що рекомбінація екситонів відбувається не тільки в випромінювальному шарі, але і в дірково-транспортному шарі структури А. Тому, необхідний додатковий блокуючий шар електронів і екситон-блокуючий шар необхідні для запобігання рекомбінації екситонів в дірково-транспортному шарі [209].

Форми спектрів ЕЛ для всіх структур були дуже стабільними при різній нарузі, що вказує на відсутність ексиплексного, електромерного або електроплексного випромінювання [210], яке зменшило б ефективність і чистоту кольору розроблених фосфоресцентних ОСВС.

Висновки до третього розділу

1. Досліджено термічні властивості новосинтезованих матеріалів-господарів з карбазол-індольними фрагментами. Синтезовані матеріали

продемонстрували високу температурну стабільність при початкових втратах ваги (5%) при 370°C для Господаря 1, при 405°C для Господаря 2 і 412°C відповідно для Господаря 3. Дані ДСК підтвердили кристалічну структуру матеріалів, тому вони можуть використовуватися для отримання тонких аморфних плівок на підкладках.

2. Проведені молекулярні моделювання та досліджені електрофізичні та люмінесцентні властивості новосинтезованих карбазол-індольних матеріалів-господарів показали, що вони характеризуються піками фотолюмінесценції на 350 нм та 366 нм. Матеріали проявили короткі та однакові зміщення Стокса порядку 24 нм при рівнях триплетної енергії 3,06 eV для Господаря 1 і Господаря 3 та 2,7 eV для Господаря 2.

3. Дані циклічної вольтамперометрії підтвердили, що матеріали-господарі електрохімічно стабільні. Вони проявили два необоротних піки окислення з початками на 0,95 В і 1,35 В, в повторних циклах окислювально-відновних процесів до 1,5 В, що можна віднести до утворення катіон-радикалів.

4. Розроблено та оптимізовано фосфоресцентні ОСВС на основі новосинтезованих матеріалів-господарів для синьої фосфоресцентної домішки FIrpic. Оптимізація покращила напруги ввімкнення ОСВС до 2,4 В і 2,7 В (при 1 кд/м²) зі максимальною ЗКЕ≈18 %. Результати дослідження розроблених фосфоресцентних ОСВС показують, що Господар 2 і Господар 3 є більш ефективними матеріалами-господарями для структурованих синіх фосфоресцентних ОСВС ніж Господар 1.

РОЗДІЛ 4. ВИСОКОЕФЕКТИВНІ СИНІ ОСВС ЕКСИПЛЕКСНОГО ТИПУ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ КАРБАЗОЛІВ

4.1. Електрохімічні властивості карбазольних матеріалів 1-3CzNC

Електрохімічні властивості досліджуваних матеріалів визначали за допомогою ЦВ. Вольтампереграми представлені на рис. 4.1, в той час як отримані дані представлені в таблиці 4.1. Електрохімічні вимірювання проводились за допомогою потенціостату Autolab M101. Використовувалась стандартна трьохелектрода установка, що складається з робочого та протилежного дротяного платиного електродів, та квазі-опорного срібного дротяного електрода. Калібрування здійснювалося за допомогою ферроцен/ферроценіум перед кожним експериментом [180].

Всі електрохімічні експерименти проводилися в електроліті 0,1 М розчину гексафторфосфату тетрабутиламонію (Bu_4NPF_6) у дихлорметані (Chromasolv, HPLC grade) при швидкості сканування 100 мВ/с. Перед експериментами розчини дегазували аргоном і зберігали в інертній атмосфері під час вимірювань.

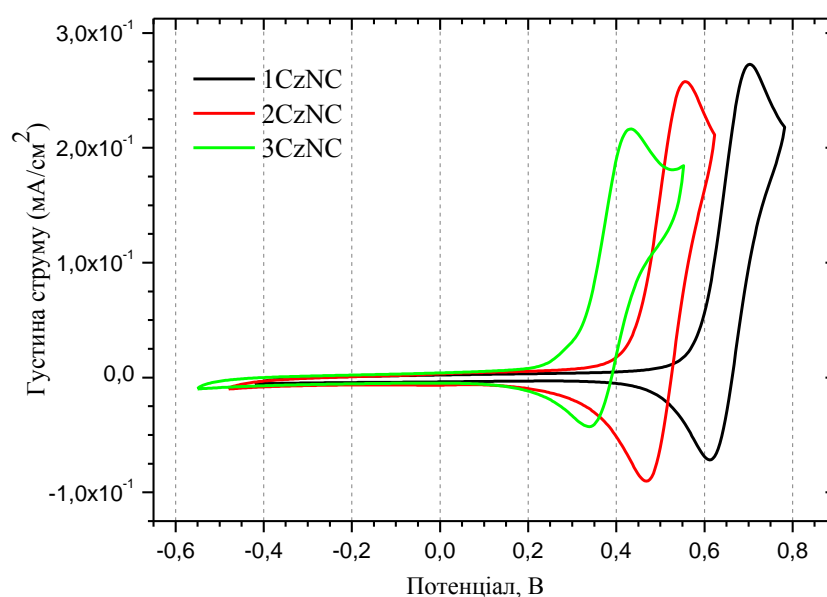


Рис. 4.1. Циклічні вольтаграми карбазольних матеріалів 1-3CzNC [180]

Початок окислення карбазольних матеріалів знаходиться на рівні 0,60 В, 0,45 В та 0,32 В для 1CzNC, 2CzNC та 3CzNC відповідно. Метильні 1-3CzNC характеризуються квазі-оборотним піком окислення, що вказує на те, що стадії радикальних катіонів утворюються під час електрохімічного окислення [180].

Використовуючи значення початкового окислення розраховані рівні потенціалів іонізації ($IP_{\text{цв}}$) склали 5,7 еВ, 5,55 еВ та 5,42 еВ. Тенденція зниження $IP_{\text{цв}}$ зі збільшенням кількістю амінокарбазолових плеч пояснюється позитивним індуктивним ефектом цих груп. Дуже подібна поведінка спостерігалася для теоретично розрахованої енергії НОМО (табл. 4.1).

Таблиця 4.1.

Електрохімічні та електронні властивості досліджуваних матеріалів 1-3CzNC [180]

Матеріал	$E_{\text{поч}}^{\text{ок}}$, В ^а	$E_{1/2}^{\text{ок}}$, В ^б	$IP_{\text{цв}}$, еВ ^в	$IP_{\text{ф}}$, еВ ^г	НОМО, еВ ^д	$EA_{\text{цв}}$, еВ ^е	LUMO, еВ ^д	E_g , еВ ^е
1CzNC	0.60	0.68	5.70	5.54	-5.53	2.28	-0.95	3.42
2CzNC	0.45	0.51	5.55	5.4	-5.41	2.18	-0.87	3.37
3CzNC	0.32	0.38	5.42	5.3	-5.29	2.05	-0.84	3.37

^а Потенціал початку окислення, оцінюється за допомогою ЦВ;

^б Потенціал редокс-пари;

^в Потенціал іонізації розраховується з моменту настання потенціалу окислення;

^г Визначено з електронних спектрів фотоemisії;

^д Теоретично розраховані енергії НОМО та LUMO;

^е Спорідненість електрона, розрахована як різниця між IP і початком поглинання;

^е Оптична ширина забороненої зони, розрахована з початку поглинання.

Незважаючи на присутність s-триазинового кільця в досліджуваних матеріалах, при зворотному розмаху в негативному діапазоні не спостерігався жодного редукційного струму. Очевидно, властивості виведення електронів 1,3,5-триазину ефективно ослабляються наявністю амінової складової.

4.2. Визначення потенціалу іонізації та дослідження флуоресцентних властивостей плівок карбазольних матеріалів 1-3CzNC

Для виготовлення ОСВС, де будуть використовуватись 1-3CzNC як функціональні матеріали, потрібно дослідити енергетичні рівні та транспортні властивості даних матеріалів. Іонізаційний потенціал (IP_{ϕ}) для вакуумно осаджених плівок матеріалів 1-3CzNC отримано з фотоелектронних емісійних спектрів (рис. 4.2, табл. 4.1). Для отримання фотоелектронних емісійних спектрів використовувалася фотоелектронна спектрометрія на повітрі [203]. Експериментальна установка складалася з ультрафіолетового дейтерійового джерела світла ASBN-D130-CM, монохроматора CM110 1/8мм та електрометра Keithley 6517B.

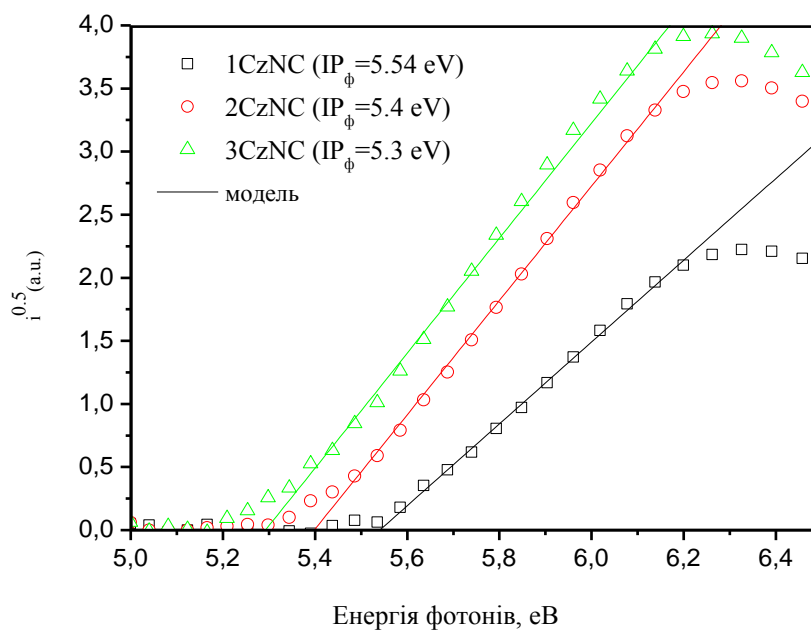


Рис. 4.2. Спектри фотоемісії електронів матеріалів 1-3CzNC [180]

Як видно з рис. 4.2 I_{P_f} матеріалів 1-3CzNC постійно знижувався з 5,54 eV (для 1CzNC) до 5,3 eV (для 3CzNC) через заміщення одного, двох і трьох карбазольних одиниць відповідно. У порівнянні з 1CzNC та 2CzNC, передбачається краща інжекція дірок для шару 3CzNC, через найнижче значення I_{P_f} .

Електронна структура досліджуваних матеріалів була змодельована методом DFT (B3LYP/6-31G (d, p)) [211]. Описані сполуки характеризуються крученою геометрією. Бічні карбазолові фрагменти практично перпендикулярні до 1,3,5-триазинової серцевини. Для досліджуваних геометрій сполук основного стану були оптимізовані без обмежень симетрії до локального мінімуму, за яким слідували частотні обчислення. У всіх випадках не виявлено жодних уявних частот.

Всі розрахунки були проведені з використанням поляризуючої континуумної моделі з використанням дихлорметану як розчинника. Вхідні файли та ділянки молекулярної орбіти були підготовлені програмним забезпеченням Gabedit 2.4.7 [212]. Всі розрахунки були проведені з програмним забезпеченням Gaussian 09 [213].

Пограничні орбіталі матеріалів 1-3CzNC представлені на рис. 4.3, тоді як енергії цих рівнів наведені в таблиці 4.1. Локалізація рівнів HOMO та LUMO спостерігається на частинах карбазолу, незважаючи на наявність 1,3,5-триазинового кільця.

Енергія рівнів HOMO досліджуваних матеріалів дуже добре узгоджується з експериментальними значеннями $I_{P_{цв}}$ отриманими в результаті ЦВ. Крім того, високе значення енергії рівнів LUMO пояснює відсутність процесу електрохімічного відновлення в діапазоні стійкості електроліта [180].

Матеріали 1-3CzNC поглинають світло в ультрафіолетовій частині спектру (рис. 4.4). Форми і діапазон довжин хвиль основних смуг поглинання майже співмірні (табл. 4.2).

Спектри поглинання і ФЛ записані за допомогою 8453 Hewlett Packard спектрофотометра і флуоресцентного спектрометра F-2500 Hitachi, відповідно.

Всі спектроскопічні вимірювання були записані в розчині дихлорметану з концентрацією матеріалів 1×10^{-5} М.

Ефективність флуоресценції була розрахована з використанням порівняльного методу. Як стандарт для вимірювання квантового виходу р-Терфеніл розчинений у циклогексані був використаний з відомим значенням квантової ефективності 0,93 для збудження при 290 нм [214].

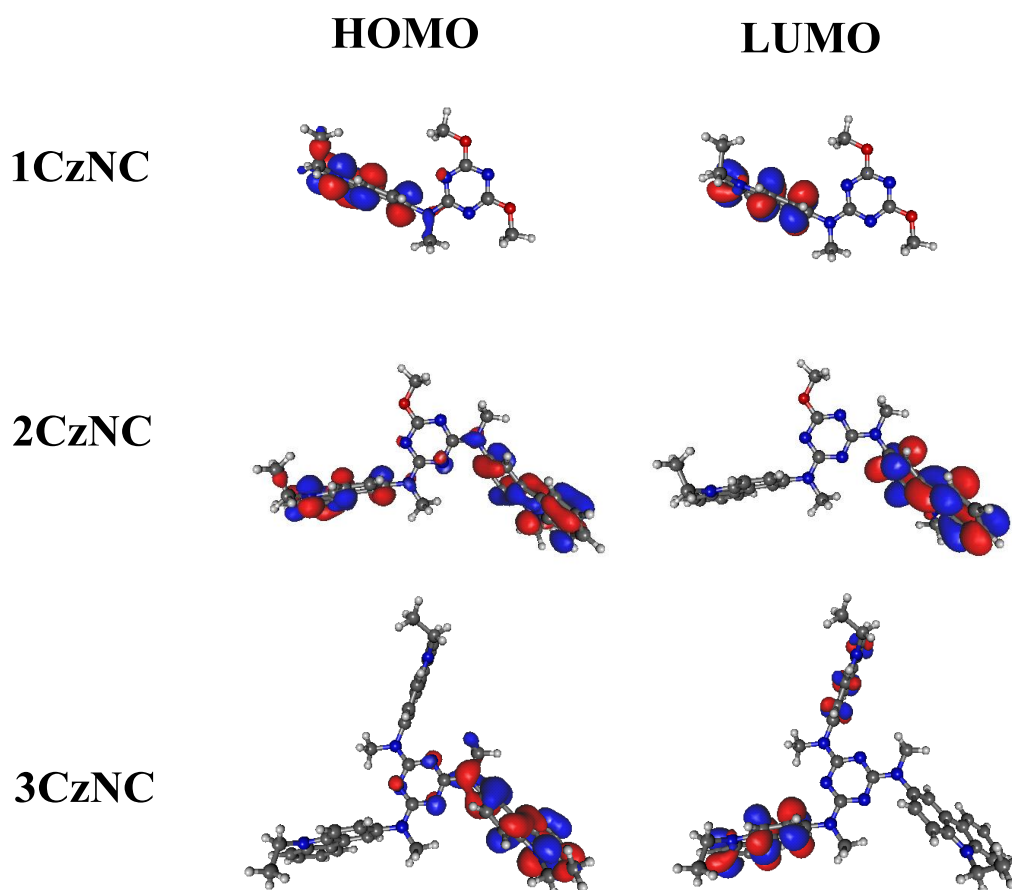


Рис. 4.3. Змодельовані форми орбіталей матеріалів 1-3CzNC [180]

Характерні піки спостерігаються на 269 нм, 271 нм та 299 нм. Більш того, смуги меншої інтенсивності розташовані в довшій довжині хвиль (325-360 нм). Більш сильна залежність від структури матеріалу спостерігається для спектрів флуоресценції (рис. 4.4), оскільки емісія батохромно зміщується з зростанням кількості одиниць амінокарбазолу.

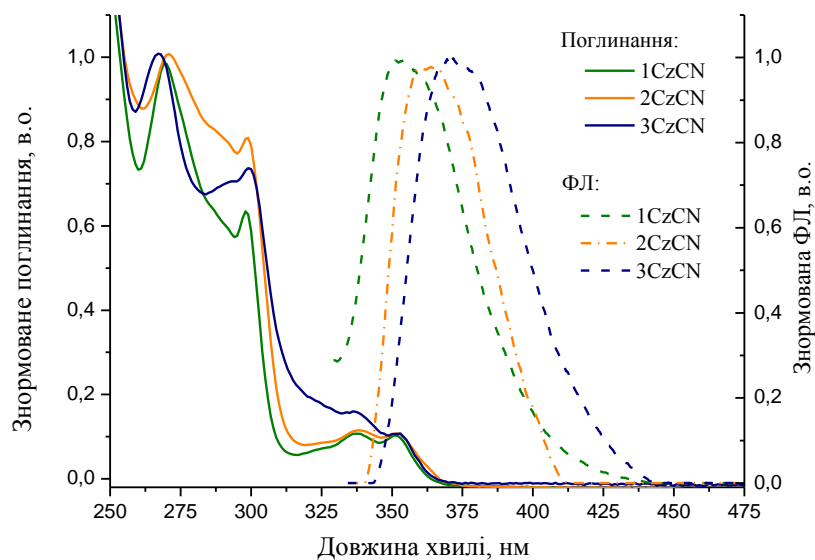


Рис. 4.4. Спектри поглинання та ФЛ матеріалів 1-3CzNC розчинених у розчині дихлорметану [180]

Таблиця 4.2.

Спектроскопічні властивості матеріалів, 1-3CzNC розчинених у розчині дихлорметану

Матеріал	$\lambda_{\text{мак}}^{\text{пог}}$				$\lambda_{\text{мак}}^{\text{ем}}$	Δ , eV ^a	ЗКЕ, % ^b	ЗКЕ, % ^b
	нм							
1CzNC	271	299	337	352	369	0.16	0.30	2.76
2CzNC	271	298	337	352	380	0.26	1.50	3.35
3CzNC	267	299	336	352	389	0.33	6.50	2.97

^a зсув Стокса;
^b Квантова ефективність в розчині;
^b Квантова ефективність твердотільних плівок.

Різниця довжин хвиль емісії між 1CzNC і 3CzNC дорівнює 0,17 eV. Цей ефект пов'язаний з більшою кількістю амінокарбазольних одиниць, що збільшує довжину ефективної кон'югації у збудженому стані.

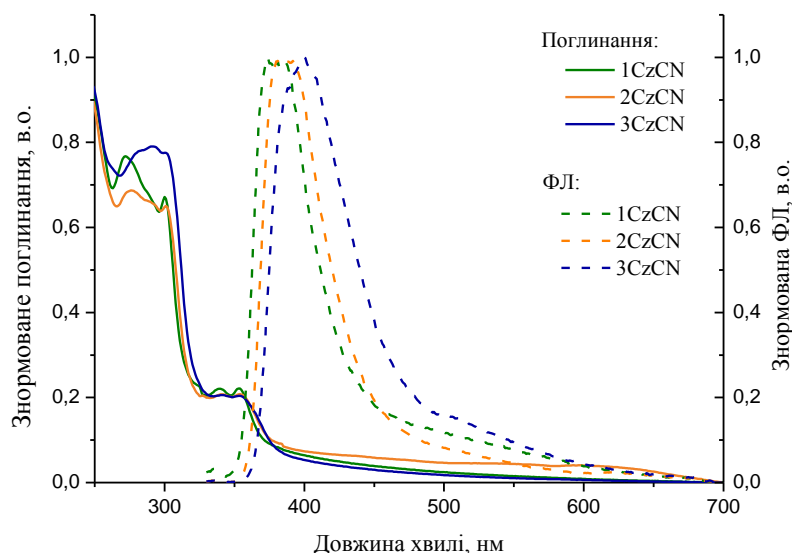


Рис. 4.5. Спектри поглинання та ФЛ плівок матеріалів 1-3CzNC при кімнатній температурі [180]

Подібна тенденція спостерігається і для значень квантової ефективності. Зі збільшенням кількості донорних фрагментів ЗКЕ збільшується з 0,3% для 1CzNC до 6,50% для 3CzNC [180]. У випадку плівок їх максимуми поглинання (рис. 4.5) виявляють подібну тенденцію, як це спостерігалось для розчину.

Для смуг поглинання відсутні значні відмінності. Спектри ФЛ вакуумно осаджених плівок злегка червоним чином зміщені в порівнянні з спектрами випромінювання в розчині, як вплив твердотільних міжмолекулярних взаємодій, які змінюють спектр батохромно [215].

У спектрах випромінювання плівок з'являється нова широка смуга в діапазоні 450-600 нм. Це характерно для карбазолів, які утворюють ексимери в твердому стані [216]. Квантова ефективність ФЛ в твердотільних плівках для всіх матеріалів є умірною.

4.3. Ексіплексоутворювальні властивості новосинтезованих карбазольних матеріалів 1-3CzNC

Для перевірки ексіплексних властивостей одного із синтезованих матеріалів із найвищим квантовим виходом (3CzNC) в якості донора

використано два відомих ексиплексоутворювальних акцептора Bphen та TPBi (рис. 3.8, рис. 4.6) [217].

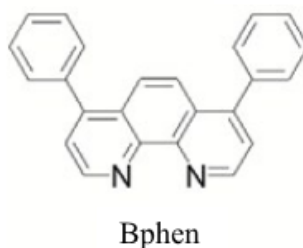


Рис. 4.6. Структура ексиплексоутворювального акцептора Bphen [157]

Ексиплексоутворювальні властивості матеріалу 3CzNC впливають з виникненням довгохвильового випромінювання на 503 та 515 нм у спектрах ФЛ плівок 3CzNC:Bphen та 3CzNC:TPBi, що складаються з 3CzNC (50%): акцептор (50%) (рис. 4.7).

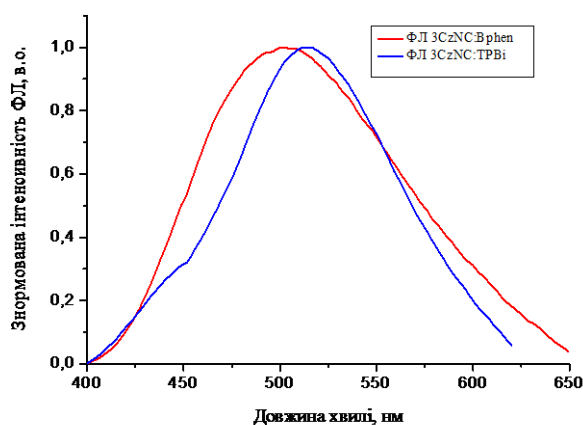


Рис. 4.7. Спектри ФЛ ексиплексних сумішей на основі 3CzNC [180]

Ексиплексне випромінювання плівок 3CzNC:Bphen та 3CzNC:TPBi далеке від флуоресценції плівки 3CzNC та флуоресценції використаних акцепторів. Крім того, ексиплекса емісія спостерігався в довготривалому діапазоні, у порівнянні з кривою флуоресценції розпаду плівки 3CzNC.

Для запису кривих загасання ФЛ та залежностей інтенсивності від лазерного потоку використовувався спектрометр Edinburgh Instruments FLS980

з лазером PicoQuant LDH-D-C-375 (довжина хвилі 374 нм) в якості джерела збудження.

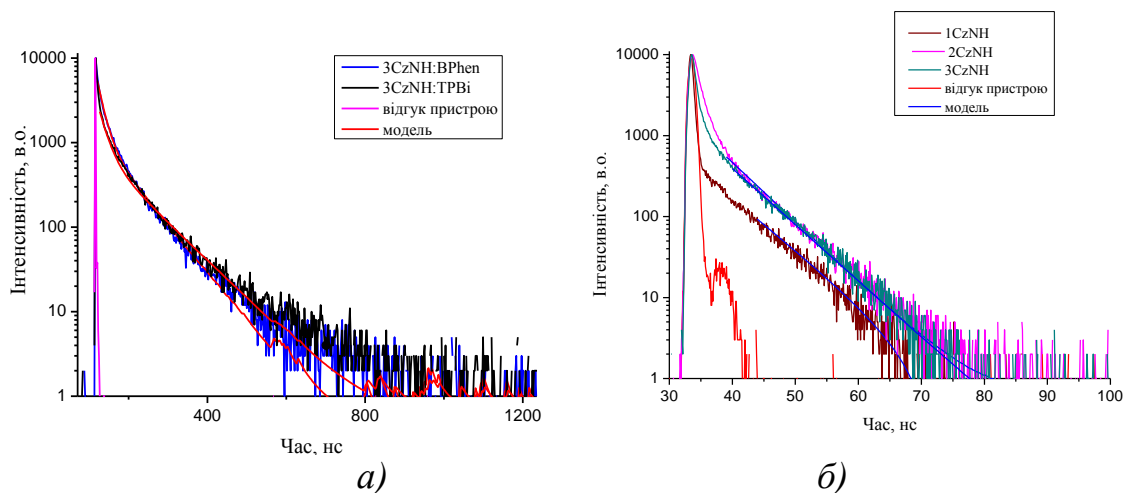


Рис. 4.8. Криві загасання ФЛ для плівок матеріалів 1-3CzNC (а) та плівок 3CzNC:VPhen і 3CzNC:TPVi [180]

Азотний криостат з змінною температурою (Optistat DN2) використовувався для характеристики оптичних властивостей при різних температурах в атмосфері азоту.

Знята крива загасання ФЛ для 3CzNC, яка моделюється одною експонентою (рис. 4.8, а), тривалість життя ексіплексів 3CzNC:VPhen та 3CzNC:TPVi описуються двома компонентами часу τ_1 і τ_2 (рис 4.8, б), що характерно для ексіплекса [218]. Дані про чисті матеріали та ексіплекси на основі 3CzNC узагальнені у табл. 4.3-4.4.

Таблиця 4.3.

Параметри часів загасання ФЛ плівок 1-3CzNC [180]

Матеріал	τ , ns	χ^2
1CzNC	6.82	1.243
2CzNC	5.91	1.239
3CzNC	6.24	0.988

Короткотривалий компонент τ_1 ексіплексів очевидно пояснювався релаксацією синглетного ексіплекса. Другий τ_2 може походити від ЗП [219].

Таблиця 4.4.

Параметри часів загасання флуоресценції ексіплексів 3CzNC:VPhen та 3CzNC:TPBi [180]

Температура	3CzNC:VPhen			3CzNC:TPBi		
	τ_1 , ns	τ_2 , ns	χ^2	τ_1 , ns	τ_2 , ns	χ^2
100 К	40	210	1.272	19	126	1.274
150 К	34	178	1.32	19	127	1.132
200 К	32	151	1.076	12	100	1.151
250К	21	101	1.289	5	74	1.047
300К	17	72	1.278	3	49	1.241

В свою чергу, криві загасання ФЛ досліджуваних ексіплексів при різних температурах зображено на рис. 4.9.

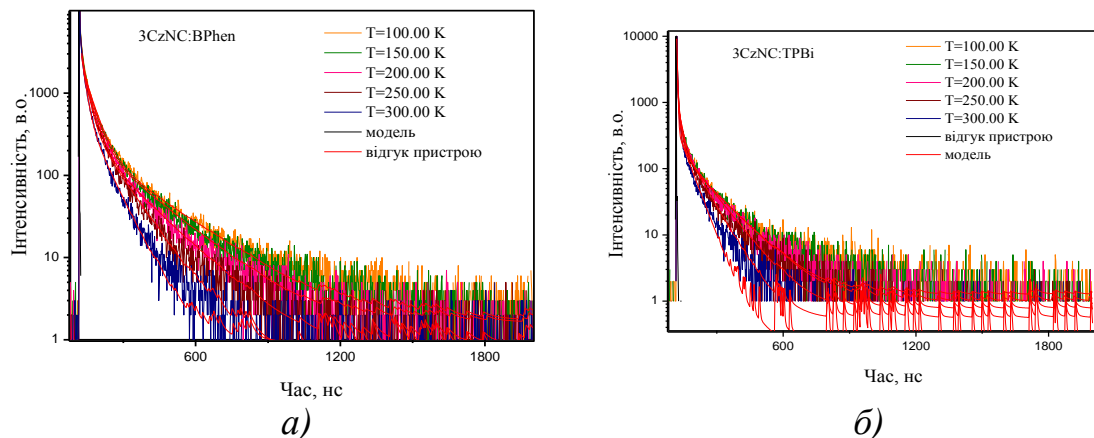


Рис. 4.9. Криві загасання ФЛ ексіплексів 3CzNC:VPhen (а) та 3CzNC:TPBi (б) при різних температурах [180]

Мала ΔE_{ST} очікується через подібність емісії ФЛ для плівок 3CzNC:VPhen та 3CzNC:TPBi , записаних при 100 К і 300 К, що відображається на спектрах (рис. 4.10).

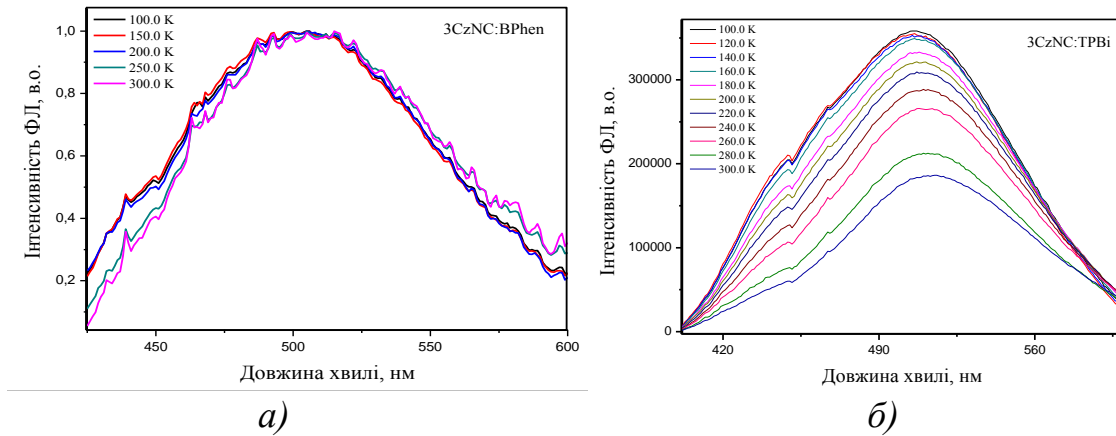


Рис. 4.10. Спектр ФЛ екциплексів 3CzNC:VPhen (а) та 3CzNC:TPBi (б) при різних температурах [180]

Точний механізм, що відповідає за компонент τ_2 залишається незрозумілим, оскільки явні докази ТАДФ для 3CzNC:VPhen та 3CzNC:TPBi плівок не були отримані, оскільки збільшення затримки екциплекса не чітко спостерігається при збільшенні температури (рис. 4.10).

Відповідно, це спостереження можна пояснити безвипромінювальними втратами через триплетні рівні екциплекса, які можуть бути більш сильними, ніж збільшення ТАДФ емісії [220]. Крім того, додатково були записані залежності інтенсивності ФЛ від лазерного потоку для молекулярних сумішей 3CzNC:VPhen та 3CzNC:TPBi (рис. 4.11).

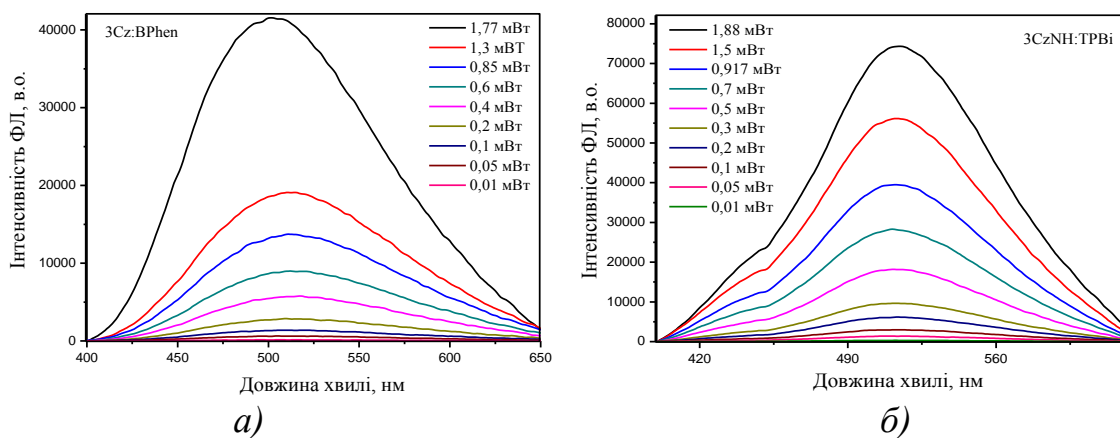


Рис. 4.11. Залежність спектру ФЛ при різній потужності збудження для екциплексів 3CzNC:VPhen (а) та 3CzNC:TPBi (б) [180]

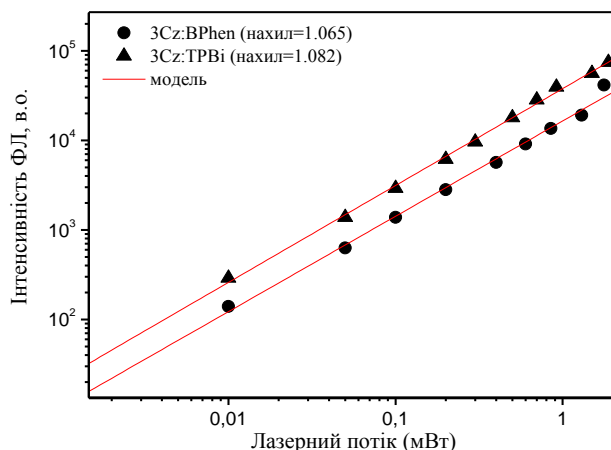


Рис. 4.12. Апроксимація залежностей інтенсивності ФЛ від лазерного потоку для досліджуваних сумішей 3CzNC:VPhen та 3CzNC:TPBi [180]

Оскільки схили лінійних залежностей інтенсивності ФЛ від лазерного потоку для досліджуваних сумішей 3CzNC:VPhen та 3CzNC:TPBi виявилися близькими до 1, що характерно для ТАДФ [220] (рис. 4.12). Тому довготривала емісія ексиплексів 3CzNC:VPhen та 3CzNC:TPBi швидше за все характеризується ТАДФ.

4.4. Порівняльна характеристика сформованих ексиплексних ОСВС

З метою перевірки властивостей ЕЛ досліджених ексиплексоутворювальних матеріалів розроблено наступні структури ОСВС:

- Структура Є: ITO/CuI (8 нм)/3CzNC (50 нм)/VPhen (50 нм)/Ca (20 нм)/Al (200 нм);
- Структура Ж: ITO/CuI (8 нм)/3CzNC (50 нм)/TPBi (50 нм)/ Ca (20 нм)/Al (200 нм).

ОСВС були виготовлені пошаровим вакуумним нанесенням органічних та неорганічних шарів при вакуумі 10^{-5} торр на попередньо очищену скляну підкладку покрити ITO.

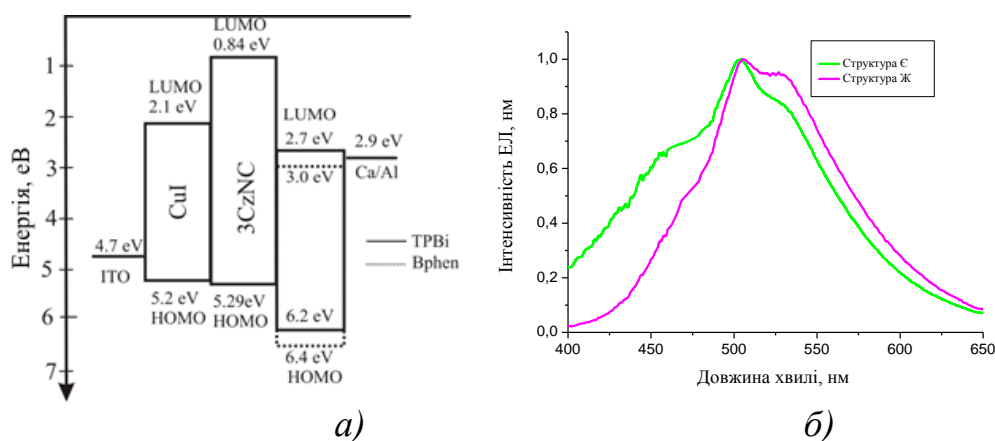


Рис. 4.13. Енергетична діаграма розроблених ексиплексних структур (а) та їхні спекти ЕЛ (б) [180]

Активна площа отриманих структур становила 3×6 мм². CuI використовувався як інжекційно-дірковий та дірково-транспортний шар [221]. Кальцій покритий шаром алюмінію використовувався в якості катода. Вимірювання проводилось відразу після виготовлення пристрою на повітрі без пасивації [180]. Спектри ЕЛ були зафіксовані за допомогою модульного спектрометра Ocean Optics. Світловипромінювальні параметри вимірювали за допомогою напівпровідникового аналізатора параметрів (HP 4145A). Яскравість вимірювали за допомогою каліброваного фотодіода.

Як видно на енергетичній діаграмі (рис. 4.13, а) утворення ексиплексів в інтерфейсі між 3CzNC та електрон-транспортними шарами Vphen і TPBi є результатом високих енергетичних бар'єрів для носіїв заряду [98].

Сформовані ексиплекси характеризується широким спектральним розподілом в областях від 400 нм до 600 нм. Емісія відбувається перехресним переходом від LUMO електрон-транспортного шару до HOMO 3CzNC [116]. Для двох інтерфейсів 3CzNC/Vphen та 3CzNC/TPBi було встановлено два максимуми на 502 нм та 515 нм відповідно (рис. 4.13, б).

Параметри продуктивності розроблених структур зібрані в табл. 4.5. Вони показують більш ефективну емісію в порівнянні з подібними структурами [178].

Таблиця 4.5.

Порівняльна характеристика розроблених пристроїв на основі 3CzNC [180]

Структура	Напруга ввімкнення, В	Макс. яскравість, кд/м ²	Макс. ефективність світлового потоку, Лм/Вт	Макс. струмова ефективність (кд/А)	ЗКЕ, %	Колірні координати, (X; Y)
Є	7,2	18614 (20 В)	4,51	15,51	6,84	(0.24; 0.35)
Ж	5,2	13565 (15 В)	3,76	10,32	5,64	(0.27; 0.44)

Як видно на рис. 4.13, а енергетичний бар'єр на органічних інтерфейсах в структурі Ж нижчий, ніж у структурі Є.

Один енергетичний бар'єр складає 1,86 еВ для введення електронів з рівня LUMO TPVi у рівень LUMO 3CzNC, а другий рівний 0,91 еВ для введення дірок від рівня HOMO (3CzNC) у HOMO рівень TPVi [180].

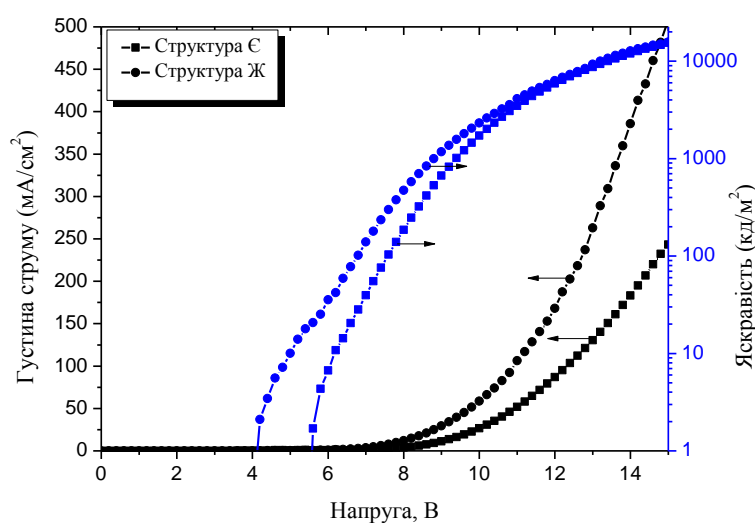


Рис. 4.14. Вольт-амперна та вольт-яскравісна характеристики розроблених ексіплексних структур [180]

Більш того, баланс носіїв зарядів донора 3CzNC та акцепторів TPBi, Vphen відіграє важливу роль у високоефективних ОСВС на основі ексиплекса. Значення рухливостей дірок $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \times \text{с}$ для 3CzNC, виміряного TOF добре узгоджується з рухливістю електронів TPBi ($3,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \times \text{с}$) [222]. Як результат, структура Ж має високу ЗКЕ та низьку напругу ввімкнення, ніж структура Є (Рис. 4.14).

Ефективності розроблених структур підтверджують, що невелика оптимізація структури молекули може призвести до суттєвого поліпшення продуктивності пристрою. Заміна реактивних водню в $H-N=$ фрагментах призводить до поліпшення стабільності матеріалів та самих ОСВС [180].

Висновки до четвертого розділу

1. Електрохімічні вимірювання новосинтезованих матеріалів 1-3CzNC характеризуються квазі-оборотним піком окислення, що вказує на те, що стадії радикальних катіонів утворюються під час електрохімічного окислення.

2. Встановлено, що IP_F для матеріалів 1-3CzNC постійно знижувався з 5,54 еВ (для 1CzNC) до 5,3 еВ (для 3CzNC) через заміщення одного, двох і трьох карбазольних одиниць відповідно. Подібна тенденція спостерігається і для потенціалів іонізації виміряних методом циклічної вольтамперометрії.

3. Дослідження люмінесцентних параметрів матеріалів 1-3CzNC вказують на те, що також існує залежність основних параметрів даних матеріалів від числа карбазольних одиниць. Спостерігається батрохромне зміщення емісії з зростанням кількості одиниць, ЗКЕ збільшується з 0,3 % для 1CzNC до 6,50 % для 3CzNC.

4. Підтверджено ексиплекоутворювальні властивості новосинтезованих матеріалів 1-3CzNC. Сформовані структури на основі 3CzNC, що характеризується найкращими параметрами, володіють широким спектральним розподілом в діапазоні від 400 нм до 600 нм з характерними

піками експлекса 502 нм та 515 нм для структур Є та Ж відповідно. Розроблені структури володіють високими яскравостями 18614 кд/м² та 13565 кд/м², струмовими ефективностями 15,51 кд/А та 10,32 кд/А, напругами ввімкнення 7,2 В та 5,2 В відповідно для структури Є та Ж.

РОЗДІЛ 5. НАНОЧАСТИНКИ BaZrO_3 ЯК ЕМІСІЙНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ОРГАНІЧНО/НЕОРГАНІЧНИХ ГІБРИДНИХ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИХ ДІОДІВ

5.1. Дослідження люмінесцентних властивостей наночастинок BaZrO_3

Для дослідження люмінесцентних властивостей, структурного аналізу шарів та формування ОСВС використовувалося термовакuumне пошарове нанесення шарів та металевих електродів на попередньо очищені скляні підкладки з покриттям ІТО та кварцові підкладки під вакуумом 10^{-5} торр. Для дослідження люмінесцентних властивостей плівка наночастинок BaZrO_3 (BZO) готувалися на чистих кварцових підкладках. Неорганічний шар BZO формувався методом швидкого нагріву його нанопорошку (де розмір наночасток <50 нм) в комірках Кнудсена при температурі 1600°C [188].

Спектри ФЛ були записані за допомогою спектрометра Edinburgh Instruments FLS980 при кімнатній температурі з використанням низькочастотної ксенонової лампи μF920H Xenon Flash lamp. Спектр ФЛ твердої плівки BZO при кімнатній температурі показаний на рис. 5.1.

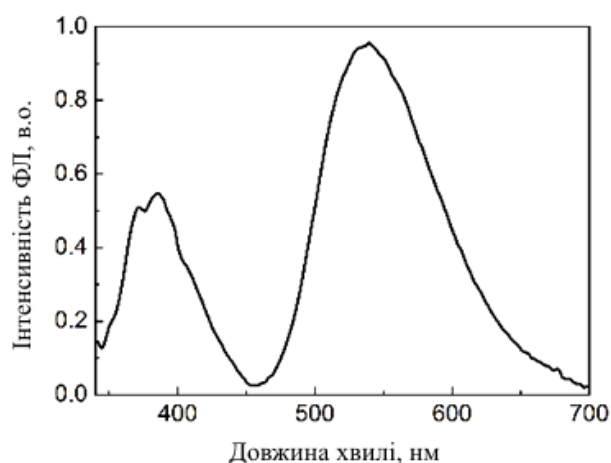


Рис. 5.1. Спектр ФЛ плівки BaZrO_3 [188]

Як видно з рис. 5.1 спостерігається три смуги емісії з максимумами на 372 нм, 386 нм, 538 нм та слабе плече на 410 нм. Цей спектр добре

узгоджується з відомим спектром ФЛ ВЗО [185]. Це характерно для багатогононного і багаторівневого процесу в системі, де відбувається релаксація кількома шляхами, включаючи участь численних станів всередині забороненої зони матеріалу.

Відповідно в роботах [223, 224] така поведінка пов'язано зі структурним розладом ВЗО і підтверджує наявність додаткових електронних рівнів в забороненій зоні пов'язаних з кластерами $[\text{ZrO}_5 \times \text{V}_\text{O}^*] - [\text{ZrO}_6]$.

5.2. Морфологічний аналіз органо-неорганічного інтерфейсу ТСТА\ВЗО та формування гібридної світловипромінювальної структури на його основі

Для аналізу поверхні нанесених шарів використовувався скануючий електронний мікроскоп (СЕМ), атомно-силова мікроскопія (АСМ) та Раман-спектроскопія. Вимірювання АСМ проводилися з метою оцінки морфології поверхні шарів ТСТА, ВЗО і ТСТА/ВЗО нанесених на скляні підкладки з покриттям ІТО (рис. 5.3) [188]. Структури органічних матеріалів, що використовуються для побудови гібридної світловипромінювальної структури зображені на рис. 4.6, рис. 5.2.

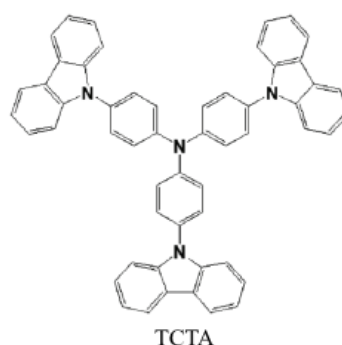


Рис. 5.2. Структура матеріалу ТСТА [225]

АСМ експерименти проводилися на повітрі при кімнатній температурі з використанням АСМ NanoWizardIII (JPK Instruments), в той час як дані проаналізовані з використанням програмного забезпечення SurfaceXplorer і

JKSPM Data Processing. АСМ зображення були зібрані з використанням V-подібного кремнієвого кантилевера (константа пружини 3 Н/м, радіус кривизна зонда 10,0 нм і кут конуса 20°), що працював в контактному режимі.

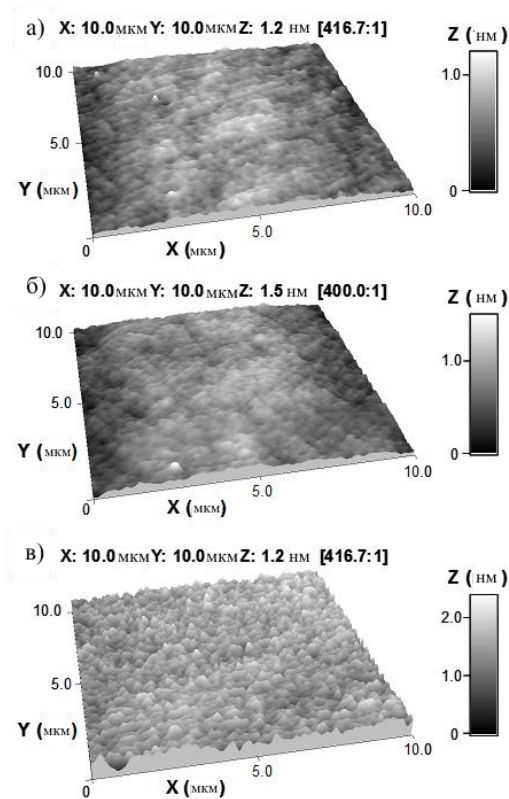


Рис. 5.3. Топографічні зображення АСМ з нормованими осями Z в нм шарів (а) ТСТА, (б) ВЗО і (в) ТСТА/ВЗО [188]

Топографія ТСТА (Рис. 5.3, а) показує відносно однорідну поверхню з морфологічними ознаками, які мають середню висоту 0,61 нм і середньоквадратичну шорсткість (R_q) 0,17 нм. На поверхні ТСТА переважають долини зі значенням перекосу (R_{sk}) від -0.14. Для неї характерний платікуртичний морфологічний розподіл зі значенням ексцесу (R_{ku}) від 2,71, що вказує на відносно невеликі високі піки і низькі долини.

З топографії поверхні плівки ВЗО було виявлено (рис. 5.3, б), що вона дуже схожа на плівку ТСТА маючи середню висоту 0,72 нм і значення $R_q=0,21$ нм. Значення R_{sk} and R_{ku} для ВЗО плівки рівні -0,26 і 2,57, відповідно.

На відміну від ТСТА і ВЗО було виявлено, що поверхня ТСТА/ВЗО (Рис. 5.3, в), характеризується більш грубими хаотично орієнтованими поверхневими піками, що мають середню висоту 1,39 нм і значення $R_q=0,28$ нм. Поверхня ТСТА/ВЗО володіє лептокуртичним морфологічним розподілом зі значеннями $R_{ku}=3.09$ та $R_{sk}=-0.1$, відповідно. Результати АСМ вказують на відносно низьку шорсткістю, яка є прийнятною для формування ОСВС [188].

Для того, щоб оцінити потенційну взаємодію ТСТА з ВЗО проводилася Раман-спектроскопія окремих шарів ТСТА, ВЗО та інтерфейсу ТСТА/ВЗО (рис. 5.4). Раман-спектри були записані за допомогою Раман-спектрофотометра Invia (Renishaw), оснащеного ПЗС-камерою і мікроскопом при збудженні 514 нм. Як видно з Раман-спектру ТСТА (рис. 5.4, а), ТСТА не чутливий до збудження довжиною хвилі 514 нм, оскільки спектр демонструє сильний фон флуоресценції.

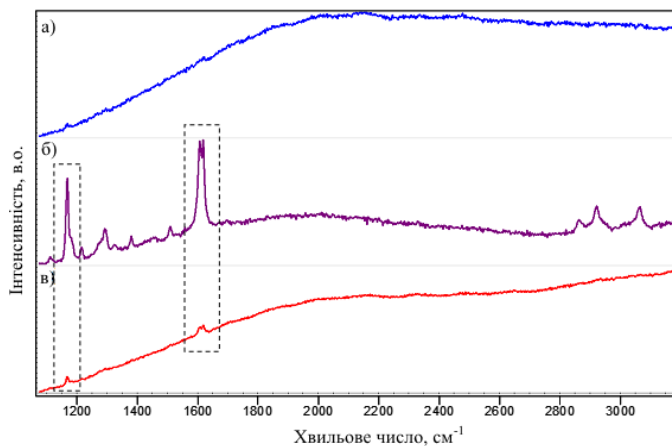


Рис. 5.4. Раман-спектри шарів (а) ТСТА, (б) ВЗО та (в) ТСТА/ВЗО при збудженні 514 нм [188]

На противагу цьому, Раман-спектр ВЗО (рис. 5.4, б) показує окремі смуги високої інтенсивності на 1166, 1605 і 1616 cm^{-1} .

З Раман-спектру ТСТА/ВЗО (рис. 5.4, в) можна побачити, що фон флуоресценції ТСТА залишається і можна припустити, що матеріал не був карбонізований під час осадження шару ВЗО. Більшість груп ВЗО замасковані,

проте помітні тільки ті, що згадувалися вище, що свідчить про наявність ВЗО в системі ТСТА/ВЗО [188].

Враховуючи дані АСМ та Раман-спектроскопії ми виготовили наступну гібридну структуру :

Структура 3: ІТО/ТСТА (30нм)/ВЗО/Врphen (30нм)/Са (50 нм)/АІ (200 нм).

Оскільки Са має високу реакційну здатністю і швидко кородує в навколишній атмосфері він покривався шаром алюмінію про що згадується при розробці попередніх ОСВС. Активна область отриманих структур була $3 \times 2 \text{ мм}^2$.

Сформувавши гібридні органо-неорганічні структури використовувався СЕМ для дослідження наявності наночастинок ВЗО в даній структурі. Для СЕМ дослідження використовувався скануючий електронний мікроскоп Hitachi SU-70.

Як впливає з даних СЕМ (рис. 5.5) сферичні наночастинки ВЗО (з діаметром менше 50 нм) випадковим чином розташовані на інтерфейсі ТСТА/Врphen всередині структури 3.

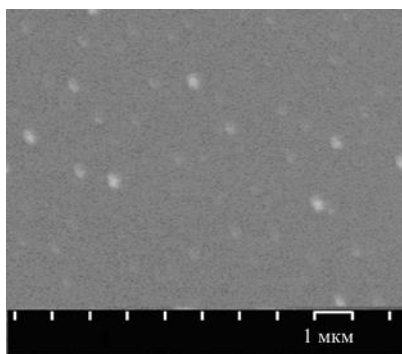


Рис. 5.5. СЕМ зображення поверхні гібридної структури 3 [188]

Рентгеноструктурний аналіз для тієї ж системи ТСТА/ВЗО/Врphen (рис. 5.6) доводить наявність кристалічної фази ВЗО в повній згоді з даними рентгеноструктурного аналізу для нанодисперсного порошку ВЗО описаного в літературі [185, 223].

Дані рентгеноструктурного аналізу зібрані на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P з лінійним детектором позиції (режим передачі;

випромінювання $\text{CuK}\alpha_1$; германієвий вигнутий монохроматор (111), 2θ -діапазон: $4 \leq 2\theta \leq 110$.

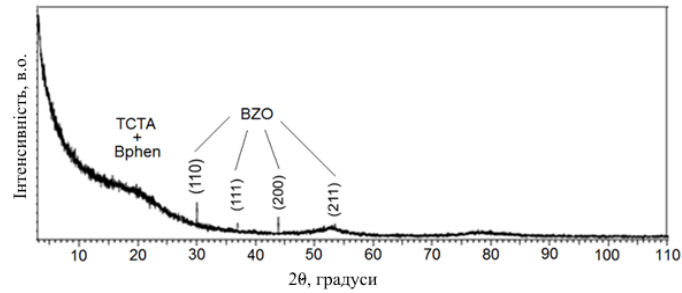


Рис. 5.6. Рентгеноструктурний аналіз структури 3

Стандартні матеріали NIST SRM 640b (Si) і NIST SRM 676 (Al_2O_3) були використані для калібрування дифрактометра. Як видно з рис. 5.6 широкий рефлекс при $2\theta = 19^\circ$ вказує на наявність аморфної фази органічних шарів TCTA /Bphen [188].

5.3. Дослідження характеристик розробленої гібридної структури з використанням наночастинок BaZrO_3

Спектр ЕЛ структури 3 показаний на рис. 5.7, а. Він характеризується двома основними смугами випромінювання на 490 і 540 нм. Спектри ЕЛ реєстрували за допомогою спектрометра Ocean Optics USB 2000.

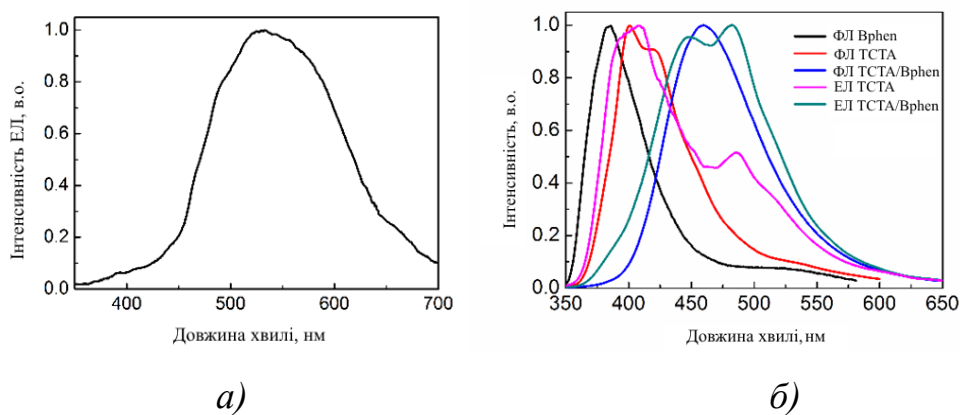


Рис. 5.7. Спектри ЕЛ структури 3 (а) та ФЛ, ЕЛ плівок TCTA, Bphen і TCTA/Bphen (б) [188]

Для більш детального аналізу спектру ЕЛ структури 3 проведено дослідження спектрів ФЛ та ЕЛ шарів ТСТА, Vphen та ТСТА/VPhen, щоб зрозуміти чи задіяні наночастинки ВЗО в емісії приладу (рис. 5.7, б). Чисті органічні шари ТСТА і Vphen були нанесенні методом термовукуного нанесення, а суміш ТСТА:Vphen (50:50) була нанесена на чисту кварцову підкладку за допомогою спіноутера [188].

Спектр ексиплекса та його квантовий вихід твердих плівок суміші ТСТА:VPhen були записані з використанням спектрометра Edinburgh Instruments FLS980 при кімнатній температурі.

Для вимірювань квантових виходів ексиплекса використано інтегральну сферу калібровану за допомогою хініну сульфату в 0,1 М H_2SO_4 і родаміну 6G в етанолі. Ксенонова лампа потужністю 450 Вт і монохроматор були використані для збудження досліджуваних плівок при 350 нм. Для цих вимірювань, плівки суміші ТСТА:VPhen (1:1), отримувались з розчинів в ТСТА і Vphen в THF за допомогою двох стадій центрифугування при 1500 оборотах на хвилину протягом 20 с і 2000 оборотів на хвилину протягом 120 с з використанням спіноутера SPIN150 і сушки при кімнатній температурі в атмосфері азоту протягом 20 хв [188].

Як видно з рис. 5.7, а плече на 490 нм відповідає випромінюванню від електромерів ТСТА, а також залишкового випромінювання на межі розділу фаз ексиплекса ТСТА/VPhen. Така передача підтримується за відсутності цієї смуги в спектрі ФЛ ТСТА плівки і виникненням цієї смуги в ЕЛ спектрах плівок ТСТА і ТСТА/VPhen (рис. 5.7, б рожева і зелена криві відповідно).

Смуга з максимумом на довжині хвилі 540 нм (рис. 5.7, а) повністю збігається з спектром ФЛ плівки ВЗО і відповідає за структурний розкид наночастинок ВЗО [223].

Відсутність ексиплексної смуги випромінювання (460 нм) в гібридній структурі 3 дещо несподівана [199] (рис. 5.7, а), оскільки таке випромінювання може виникати навіть при великих відстанях між ексиплексоутворювальними молекулами донора і акцептора [226]. Очевидно, що в даному випадку ми

маємо справу з гасінням шляхом передачі енергії від ексиплекса до неорганічного аналога (рис. 5.8, а).

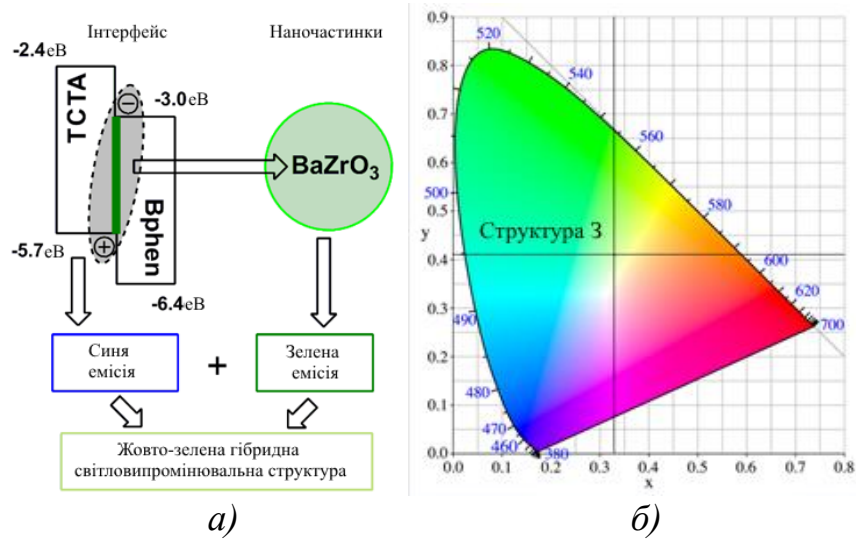


Рис. 5.8. Принцип ЕЛ (а) та діаграма колірності (б) структури 3 [188]

Вольт-амперні та вольт-яскравісні характеристики виміряні (рис. 5.9, а) за допомогою параметричного напівпровідникового аналізатора НР 4145А на повітрі без пасивації зразків відразу після формування структури. Вимірювання яскравості проводилися за допомогою каліброваного фотодіода [200].

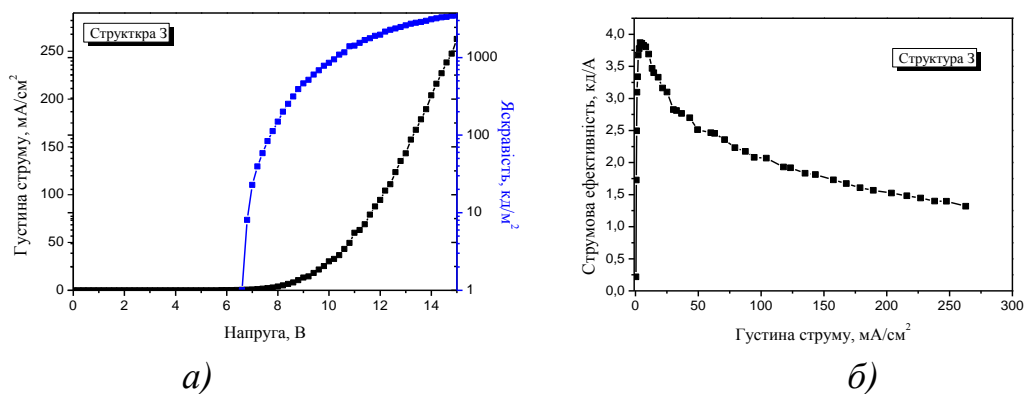


Рис. 5.9. Вольт-амперні та вольт-яскравісні характеристики (а) та струмова ефективність (б) гібридної структури 3 [188]

Як впливає з табл. 5.1 та рис. 5.9 пристрій має високі поточні значення струмової ефективності 3,88 кд/А, максимальної яскравості 3465 кд/м² (при 15 В) та ЗКЕ \approx 1,26%.

Діаграма колірності для структури 3 (рис. 5.8, б) вказує на те, що гібридна світловипромінювальна структура характеризується жовто-зеленим кольором випромінювання з колірними координатами $X=0,33$ та $Y=0,41$.

Підсумовані характеристики структури 3 наведені в табл. 5.1.

Таблиця 5.1.

ЕЛ характеристики структури 3 [188]

Напруга ввімкнення, В	Макс. яскравість, кд/м ²	Макс. струмова ефективність, кд/А	Макс. ефективність світлового потоку, Лм/Вт	ЗКЕ, %	При 1000 кд/м ²			Колірні координати, (X;Y)
					Струмова ефективність, кд/А	Ефективність світлового потоку, Лм/Вт	ЗКЕ, %	
6.60	3465	3.88	1.52	1.26	2.76	0.83	0.9	(0,33; 0,41)

Ефективність виготовленої гібридної структури не настільки висока в порівнянні з іншими відомими ексиплексними чи фосфоресцентними ОСВС, однак вони співмірні ефективній флуоресцентної ОСВС. Для підвищення ефективності такої структури можна підвищити ефективність переносу заряду між органічним ексиплексом і наночастинками ВЗО шляхом модуляції критичного відстані між їх диполями (в рамках моделі Ферстера як це показано в другому розділі).

5.4. Дослідження оптичних властивостей чутливого елемента та підсилювача на основі холестеричних рідких кристалів

Для дослідження оптичних властивостей сформований чутливий елемент піддавався впливу вологості. Спектральні дослідження проводились за допомогою спектрофотометра Ocean Optics USB 2000. Для обробки результатів

використовувалось програмне середовище Spectra Suite. Спектри пропускання досліджуваної матриці та рідкого кристалу зображено на рис. 5.10.

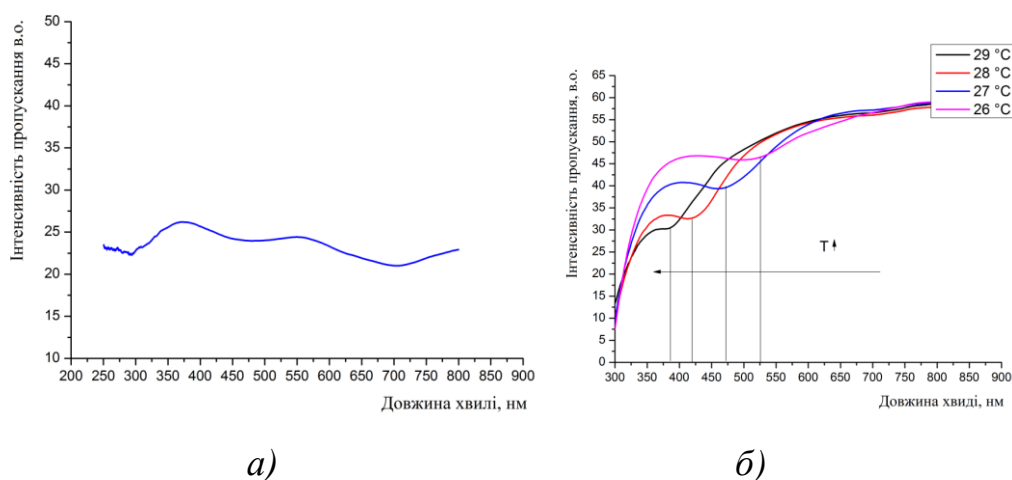


Рис. 5.10. Спектри пропускання полівінілового спирту (а) та рідкокристалічного термоіндикатора за різних температур (б)

Як видно з графіків на рис. 5.10, б спектр пропускання рідкокристалічного термоіндикатора з підвищенням температури зміщується в сторону коротших довжин хвиль.

В холестеричному рідкому кристалі, впровадженому в полімерну матрицю, спостерігається явище селективного відбивання, але максимуми селективного відбивання чистого рідкого кристалу і диспергованого не збігаються [246]. Для диспергованих рідких кристалів спостерігається зменшення довжини хвилі максимуму порівняно з чистим матеріалом.

Однак як видно з графіків на рис. 5.11, а полімер-диспергований рідкокристалічний термоіндикатор за різних температур не змінює положення мінімуму пропускання, який лежить в ультрафіолетовій області, але збільшується інтенсивність пропускання за межами мінімуму.

При поміщенні в вологе середовище (рис. 5.11, б) полімерна матриця розширюється, тим самим чинить тиск на крок холестеричної спіралі рідкокристалічного термоіндикатора, величина якої росте з підвищенням тиску [247]. Це пов'язано зі зміною молекулярної взаємодії. При великій вологості водяної пари полімер-диспергований рідкокристалічний термоіндикатор різко

мутніє, що приводить до спаду інтенсивності пропускання, яка в свою чергу зростає під час нагрівання. Час релаксації полімера є досить довгим.

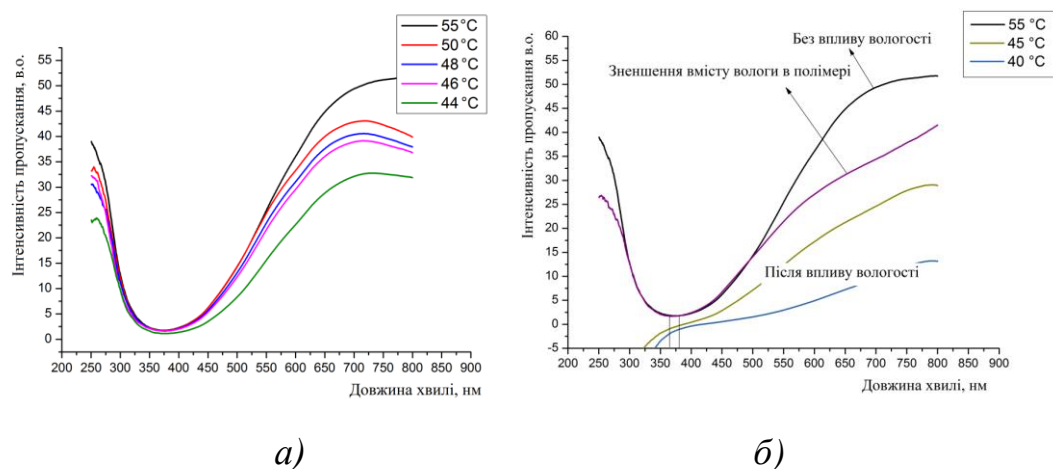


Рис. 5.11. Спектри пропускання полімер-диспергованого рідкокристалічного термоіндикатора до (а) та при дії парів вологості (б) за різних температур

Але при випаровуванні значної кількості води з полімера, спектр пропускання повертається до попереднього стану і він є чітко виражений. Однак мінімум пропускання незначно зміщується в сторону коротших довжин хвиль на 20 нм в порівнянні з початковим мінімумом. Це вказує на те, що тиск збоку полімера на рідкокристалічний термоіндикатор є досить малим. Отже, можливе використання даного полімер-диспергованого рідкокристалічного термоіндикатора для виміру вологості в діапазоні малих концентрацій вологості.

Для дослідження плазмонного резонансу в якості наночастинок використано багатостінкові вуглецеві нанотрубки довжиною 15 мкм. Діаметр наночастинок складає 30-50 нм. В якості діелектричного середовища використано гліцерин, показник заломлення якого складає 1,4729, а характерна діелектрична проникність ϵ при 0 °C рівна 41,2.

Додаючи в нанотрубки в гліцерин за допомогою перемішування отримуємо потрібний композит. Отримавши дві концентрації нанотрубок у гліцерині Зразок 1 (1.02% ваг) і Зразок 2 (1.72% ваг) ми здійснили спектральні дослідження.

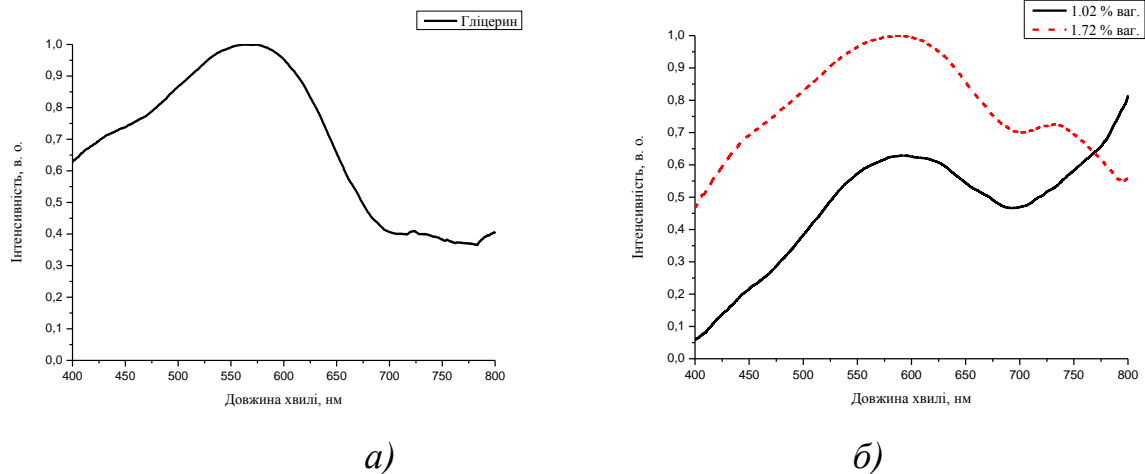


Рис. 5.12. Спектри пропускання чистого гліцерину (а) та його сумішей з вуглицевими нанотрубками (б)[229]

Спектри пропускання отриманих композитів Зразок 1 та Зразок 2 зображено на рис. 5.12, б. Як видно з рис. 5.12, б для Зразок 1 довжина хвилі плазмонного резонансу рівна ≈ 695 нм, а для Зразок 2 складає ≈ 702 нм.

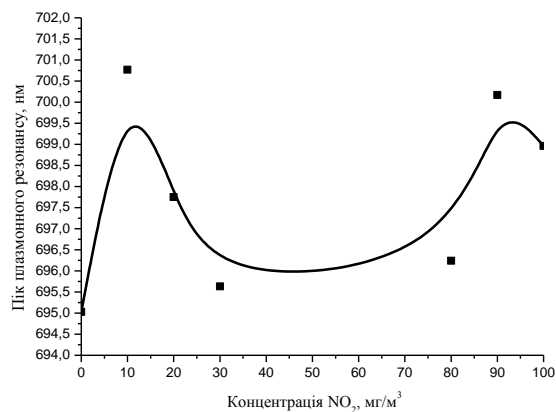


Рис. 5.13. Зміна довжини хвилі плазмонного резонансу при зміні концентрації газу NO_2 в діапазоні 0-100 $\text{мг}/\text{м}^3$ [229]

Експеримент підтверджується експериментальними дослідженнями, що проводились в роботі на основі одностінкових вуглицевих нанотрубок [248].

Крім того, Зразок 1 було піддано впливу токсичного газу NO_2 . Як видно з рис. 5.13 зміна довжини хвилі має параболічний вигляд. Максимальний зсув довжини хвилі склав $\Delta\lambda \approx 5$ нм (коефіцієнт спектральної чутливості

0,05 нм/мг/м³). Взаємодія між NO₂ газом і вуглецевою нанотрубкою відбувається за рахунок фізичної адсорбції з малими енергіями щеплення [249].

Проведені експерименти підтверджують ефективність використання вуглицевих нанотрубок в первинних перетворювачах оптичних сенсорів, використовуючи їх для підсилення чутливості з використанням плазмонного резонансу. Досліджені ефекти принципі характерні не тільки для гліцерину, а й для холестеричного рідкого кристалу в якості діелектричного оптичного середовища, який використовується в сформованому чутливому елементі. Для подальшої реалізації оптичного сенсора з використанням розроблених ОСВС та чутливого елемента можна здійснювати за блок-схемою (рис. 5.14).

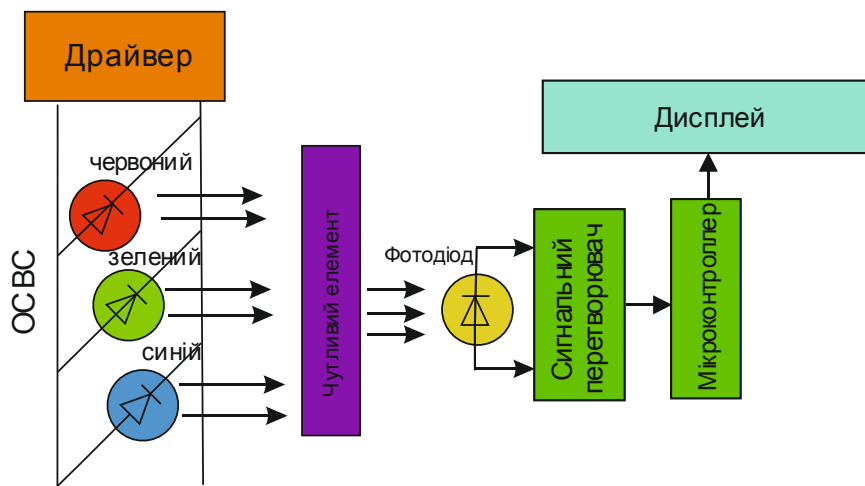


Рис. 5.14. Блок-схема оптичного сенсора

Світло з джерела випромінювання, що складається з трьох ОСВС синього, зеленого та червоного кольорів поступає до чутливого елемента та реєструється фотоприймачем, сигнал з якого в подальшому підсилюється, оцифровується та відображається на дисплеї. Керування свіченням здійснюється за допомогою схеми драйвера. Робота такого сенсора базується на зміні оптичних властивостей холестеричного рідкого кристалу під дією зовнішнього впливу середовища. В якості фотоприймача доцільно використовувати фотодіод фірми VISHAY BPW-21R, що характеризується широким спектральним розподілом від 360 до 750 нм для забезпечення максимальної чутливості по всій видимій області спектру.

Висновки до п'ятого розділу

1. Досліджено люмінесцентні властивостей наночастинок ВЗО для використання їх в якості емісійного шару для гібридних світловипромінювальних структур. Спектр наночастинок характеризується багатофононним і багаторівневими процесами, де відбувається релаксація кількома шляхами. Для нього характерно три смуги випромінювання з максимумами на 372 нм, 386 нм, 538 нм та слабким плечем на 410 нм.

2. Здійснено морфологічний аналіз органо-неорганічного інтерфейсу ТСТА\ВЗО за допомогою АСМ. Було виявлено з топографії поверхні плівки ВЗО, що вона дуже схожа на плівку ТСТА, однак поверхня ТСТА/ВЗО характеризується більш грубо хаотично орієнтованими поверхневими піками з лептокуртичним морфологічним розподілом. Результати АСМ вказують на відносно низьку шороховатість, яка є прийнятною для формування ОСВС.

3. Оцінено потенційну взаємодію ТСТА з ВЗО за допомогою Раман-спектроскопії. На відміну від ТСТА, що демонструє сильний фон флуоресценції, Раман-спектр ВЗО показує окремі смуги високої інтенсивності на 1166, 1605 і 1616 cm^{-1} . Встановлено, що Раман-спектр інтерфейса ТСТА/ВЗО підтверджує наявність ВЗО та вказує на те, що ТСТА не був карбонізований під час осадження шару ВЗО.

4. Сформовано гібридну структуру з використанням наночастинок ВЗО. Структура ІТО/ТСТА/ВЗО/Вphen/Са/Al демонструє струмову ефективність 3,88 кд/А, максимальну яскравість 3465 кд/м² та ЗКЕ \approx 1,26%. Встановлено, що структура характеризується жовто-зеленим кольором свічення з координати кольоровості (X=0,33, Y=0,41).

5. Досліджено спектри ФЛ та ЕЛ шарів сформованого приладу та доведено наявність наночастинок ВЗО з діаметром менше 50 нм в ньому за допомогою скануючої електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу.

6. Досліджено оптичні властивості чутливого елемента та підсилювача на основі холестеричних рідких кристалів. Показано ефективність використання вуглицевих нанотрубок в первинних перетворювачах оптичних сенсорів, використовуючи їх для підсилення чутливості з використанням плазмонного резонансу.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. У дисертації розв'язане науково-практичне завдання комплексного дослідження новосинтезованих органічних матеріалів для створення нових ОСВС для джерел випромінювання оптичних сенсорів. Проведено дослідження термічних властивостей новосинтезованих матеріалів-господарів похідних карбазолу та індолу. Виявлено високу температуру склування при 370°C для 9-{4-[біс(1-етил-5-метоксі-1Н-індол-3-іл)метил]феніл}-9Н-карбазол, 405°C для 9-{4-[біс(1-етил-2-феніл-1Н-індол-3-іл)метил]феніл}-9Н-карбазол та 412°C відповідно для 9-{4-[біс(1-(4-метоксифеніл)-2-метил-1Н-індол-3-іл)метил]феніл}9Н-карбазол з можливістю формування плівок на їх основі методом термовакуумного осадження.

2. Встановлено, що енергетичні положення $E_{\text{НОМО}}=5,61-5,65$ еВ, $E_{\text{LUMO}}=2,08-2,09$ еВ та $E_{\text{T}}=2,7-3,06$ еВ новосинтезованих похідних карбазолу та індолу забезпечують ефективну передачу енергії до фосфоресцентного емітера Flrpic при реалізації світловипромінювальної системи "гість-господар". Сформовані термовакуумним осадженням плівки характеризуються аморфною структурою. ОСВС структури на їх основі характеризуються низькими напругами ввімкнення від 2,4 В до 2,7 В та при максимальній зовнішній квантовій ефективності електролюмінесценції до 18%.

3. Методом термовакуумного осадження створено нові органічні світловипромінювальні структури на основі похідних карбазолу та триазину. Виявлено, що матеріал 3CzNC характеризуються часом загасання фотолюмінесценції порядку 6 нс та зовнішньою квантовою ефективністю фотолюмінесценції на рівні 4%, амбіполярною провідністю із характерним значенням рухливості дірок на рівні $5,0 \times 10^{-6}$ см²/В×с. Енергетичні положення рівнів НОМО та LUMO становлять 5,3 еВ та 0,84 еВ відповідно.

4. Виявлено, що електролюмінесцентне випромінювання ОСВС ITO/CuI/3CzNC/Bphen/Ca/Al та ITO/CuI/3CzNC/TPBi/Ca/Al характеризуються

ексиплексним типом свічення свіченням з максимальною яскравістю 18614 кд/м² (при 20 В), струмовими ефективностями до 15,51 кд/А та напругами включення від 5,2 В до 7,2 В.

5. Розроблено термовакуумний метод впровадження квантових точок BaZrO₃ з використанням комірки Кнудсена для забезпечення ефективної передачі енергії між ексиплексом ТСТА/Vphen (донором) та BaZrO₃ (акцептором) в гетероструктурі ІТО/ТСТА/BaZrO₃/Vphen/Ca/Al.

6. Здійснено впровадження квантових точок BaZrO₃ в органічне ексиплексне середовище ТСТА/Vphen. На цій основі розроблена світло-випромінювальна структура ІТО/ТСТА/BaZrO₃/Vphen/Ca/Al, що характеризується синьо-зеленим випромінюванням з максимальною яскравістю 3465 кд/м² (при 15 В), струмовою ефективністю 3,88 кд/А та зовнішньою квантовою ефективністю електролюмінесценції до 1,26%.

7. Створенно нову електронну структуру оптичного сенсора з використанням холестеричного рідкокристалічного матеріалу та полівінілової полімерної матриці з впровадженими багатостінковими вуглицевими нанотрубоками (діаметром 30-50 нм) з коефіцієнтом спектральної чутливості 0,05 нм/мг/м³.

8. Вперше запропоновано спосіб виготовлення первинного перетворювача оптоволоконного сенсора температури з використанням холестеричного рідкого кристалу, пористого полімерного матеріалу, де якості джерела випромінювання можна використовувати ОСВС.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Hong C.W. High performance semitransparent phosphorescent white organic light emitting diodes with bi-directional and symmetrical illumination / C.W. Hong, T.H. Lam, F. Zhu, D. Ma, H. Sasabe, J. Kido // *Applied Physics Letters*. – 2013. –Vol. 102.–P. 68.
2. Choi W. H. Emission behavior of dual-side emissive transparent white organic light-emitting diodes / W. H. Choi, H. L. Tam, D. Ma, F. Zhu // *Optics express*. – 2015. –Vol. 23(11).– A471-A479.
3. Liu H. Efficient and ultraviolet durable inverted organic solar cells based on an aluminum-doped zinc oxide transparent cathode / H. Liu, Z. Wu, J. Hu, Q. Song, B. Wu, T. Lam, F. Zhu // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 103(4).–P.135_1.
4. Tam H. L. Organic optical sensor based on monolithic integration of organic electronic devices. / H. L. Tam, W. H. Choi, F. Zhu // *Electronics*. – 2015. – Vol. 4(3).– P. 623-632.
5. Manna E. Organic Photodetectors in Analytical Applications / E. Manna, T. Xiao, J. Shinar, R. Shinar // *Electronics*. – 2015. –Vol. 4(3).– P. 688-722.
6. Shinar J. Organic light-emitting devices (OLEDs) and OLED-based chemical and biological sensors: an overview / J. Shinar, R. Shinar, // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2008. –Vol. 41(13).– P. 133001.
7. Yin J. Fluorescent probes and bioimaging: alkali metals, alkaline earth metals and pH / J. Yin, Y. Hu, J. Yoon // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44(14).– P. 4619-4644.
8. Ding Y. Fluorescent and colorimetric ion probes based on conjugated oligopyrroles / Y. Ding, Y. Tang, W. Zhu, Y. Xie // *Chemical Society Reviews*. – 2015. –Vol. 44(5).– P. 1101-1112.
9. Wang, X. D. Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and applications / X. D. Wang, O. S. Wolfbeis // *Chemical Society Reviews*. – 2014. –Vol. 43(10).– P. 3666-3761.

10. Chu C. S. Review on recent developments of fluorescent oxygen and carbon dioxide optical fiber sensors / C. S. Chu, Y. L. Lo, T. W. Sung // *Photonic Sensors*. – 2011. –Vol. 1(3).– P. 234-250.
11. Steinegger A. Purely Organic Dyes with Thermally Activated Delayed Fluorescence—A Versatile Class of Indicators for Optical Temperature Sensing / A. Steinegger, I. Klimant, S. M. Borisov // *Advanced Optical Materials*. – 2017. – Vol. 5(18).– P. 1700372.
12. Yeh P. Applications of LEDs in optical sensors and chemical sensing device for detection of biochemicals, heavy metals, and environmental nutrients / P. Yeh, N. Yeh, C. H. Lee, T. J. Ding // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. –Vol. 75.– P. 461-468.
13. Tam H. L. Integration of transmissible organic electronic devices for sensor application / H. L. Tam, X. Z. Wang, F. R. Zhu // *In Proc. SPIE* . – 2013. – Vol. 8831.– P. 883121.
14. Zu W. High performance optoelectronic device based on semitransparent organic photovoltaic cell integrated with organic light-emitting diode / Wang Zu, H. L. Tam, K. S. Yong, Z. K. Chen, F. Zhu // *Organic Electronics*. – 2011. – Vol. 12(8).– P. 1429-1433.
15. Savvateev V. Integrated organic electronic based optochemical sensors using polarization filters / V. Savvateev, Z. Chen-Esterlit, J.W. Aylott, B. Choudhury, C.H. Kim, L. Zou // *Applied Physics Letters*. – 2002. –Vol. 81.– P. 4652.
16. Kraker E. Integrated organic electronic based optochemical sensors using polarization filters / E. Kraker, A. Haase, B. Lamprecht, G. Jakopic, C. Konrad, S. Köstler // *Applied Physics Letters*. – 2008. –Vol. 92(3).– P. 18.
17. Kim J. H. A miniaturized fluorescence detection system with an integrated organic light emitting diode / J. H. Kim, Y. H. Kim, K. S. Shin, B. K. Kim, Y. M. Kim, Y. H. Lee // *In Micro Electro Mechanical Systems*. – 2015.– P. 806-809.

18. Tang C. W. Organic electroluminescent diodes / C. W. Tang, S. A. VanSlyke // *Applied physics letters*. –1987.– Vol. 51(12).– P. 913-915.
19. Wu S. High-efficiency deep-blue organic light-emitting diodes based on a thermally activated delayed fluorescence emitter / S. Wu, M. Aonuma, Q. Zhang, S. Huang, T. Nakagawa, K. Kuwabara, C. Adachi // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014.– Vol. 2(3).– P. 421-424.
20. Wu Z. Recent advances in white organic light-emitting diodes / Z. Wu, D. Ma // *Materials Science and Engineering: R: Reports*.– 2016.– Vol. 107.– P. 1-42.
21. Higuchi T. High-Efficiency White Organic Light-Emitting Diodes Based on a Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitter Combined with Green and Red Fluorescent Emitters / T. Higuchi, H. Nakanotani, C. Adachi // *Advanced Materials*.– 2015.– Vol. 27(12).– P. 2019-2023.
22. Zang F. X. Reduced efficiency roll-off in phosphorescent organic light emitting diodes at ultrahigh current densities by suppression of triplet-polaron quenching / F. X. Zang, T. C. Sum, A. C. H. Huan, T. L. Li, W. L. Li // *Applied Physics Letters*.– 2008.– Vol. 93(2).– P. 255.
23. Volz D. Review of organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence emitters for energy-efficient sustainable light sources and displays / D. Volz // *Journal of Photonics for Energy*.– 2016.– Vol. 6(2).– P. 020901.
24. Adachi C. Third-generation organic electroluminescence materials / C. Adachi // *Japanese Journal of Applied Physics*.– 2014.– Vol. 53(6).– P. 060101.
25. Готра З. Ю. Органічні напівпровідникові структури OLED на основі Alq₃ з транспортним шаром NiPc / З. Ю. Готра, Д. Ю. Волинюк, Л.Ю. Возняк, Н.В. Костів // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”* .– 2010.– № 681.– С. 108-112.
26. Cölle M. Preparation and characterization of blue-luminescent tris (8-hydroxyquinoline)-aluminum (Alq₃) / M. Cölle, J. Gmeiner, W. Milius,

H. Hillebrecht, W. Brütting // *Advanced Functional Materials* .– 2003.– Vol. 13(2).– P. C. 108-112.

27. Li W. Maximizing Alq₃ OLED internal and external efficiencies: charge balanced device structure and color conversion outcoupling lenses / W. Li, R. A. Jones, S. C. Allen, J. C. Heikenfeld, A. J. Steckl // *Journal of Display Technology*.– 2006.– Vol. 2(2).– P. 143-152.

28. Itoh T. Electroluminescent mechanism of organic light-emitting diodes with blue-emitting Alq / T. Itoh, T. Mizutani, T. Mori // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.– 2006.– Vol. 284.– P. 594-598.

29. Cuong N. K. Study on current–voltage characteristics of OLEDs using Alq₃ as the electron transport layer / N. K. Cuong // *VNU Journal of Science: Mathematics-Physics*.– 2011.– Vol. 27(3).– P. 174-180

30. Montalti M. Handbook of photochemistry / M. Montalti, L. Prodi, M. T. Gandolfi – CRC press, 2006.– P. 664

31. Baldo M. A. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices / M. A. Baldo, D. F. O'brien, Y. You, A. Shoustikov // *Nature*.– 1998.– Vol. 395(6698).– P. 151.

32. Lamansky S. Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes / S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H. E. Lee, C. Adachi, M. E. Thompson // *J. Am. Chem. Soc.*– 2001.– Vol. 123(18).– P. 4304-4312.

33. He G. High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double-emission layers / G. He, M. Pfeiffer, K. Leo, M. Hofmann, J. Birnstock, R. Pudzich, J. Salbeck // *Applied Physics Letters*.– 2004.– Vol. 85(17).– P. 3911-3913.

34. Finkenzeller W. J. Emission of Ir(ppy)₃. Temperature dependence, decay dynamics, and magnetic field properties / W. J. Finkenzeller, H. Yersin // *Chemical physics letters*.– 2003.– Vol. 377(3).– P. 299-305.

35. Holzer W. Absorption and emission spectroscopic characterization of Ir(ppy)₃/W. Holzer, A. Penzkofer, T. Tsuboi // *Chemical physics*.– 2005.– Vol. 308(1).– P. 93-102.
36. Hedley G. J. Ultrafast luminescence in Ir(ppy)₃ / G. J. Hedley, A. Ruseckas, I. D. Samuel // *Chemical Physics Letters*.– 2008.– Vol. 450(4).– P. 292-296.
37. Asada T. Theoretical study on the absorption spectra of fac-Ir(ppy)₃ in the amorphous phase of organic electro-luminescent devices / T. Asada, S. Hamamura, T. Matsushita, S. Koseki // *Research on Chemical Intermediates*.– 2009.– Vol. 35(8-9).– P. 851.
38. Tsuboi T. Photoluminescence characteristics of Ir(ppy)₃ and PtOEP doped in TPD host material / T. Tsuboi, H. Murayama, A. Penzkofer // *Thin Solid Films*.– 2006.– Vol. 499(1).– P. 306-312.
39. Wong K. T. Nonconjugated hybrid of carbazole and fluorene: A novel host material for highly efficient green and red phosphorescent OLEDs / K. T. Wong, Y. M. Chen, Y. T. Lin, H. C. Su, C. C. Wu // *Organic letters*.– 2005.– Vol. 7(24).– P. 5361-5364.
40. Kappaun S. Phosphorescent organic light-emitting devices: Working principle and iridium based emitter materials / S. Kappaun, C. Slugovc, E. J. List // *International journal of molecular sciences*.– 2008.– Vol. 9(8).– P. 1527-1547.
41. Zhu M. Blue fluorescent emitters: design tactics and applications in organic light-emitting diodes / M. Zhu, C. Yang // *Chemical Society Reviews*.– 2013.– Vol. 42(12).– P. 4963-4976.
42. Nishimoto T. A six-carbazole-decorated cyclophosphazene as a host with high triplet energy to realize efficient delayed-fluorescence OLEDs / T. Nishimoto, T. Yasuda, S. Y. Lee, R. Kondo, C. Adachi // *Materials Horizons*.– 2014.– Vol. 1(2).– P. 264-269.
43. Godumala M. Thermally activated delayed fluorescence blue dopants and hosts: from the design strategy to organic light-emitting diode applications /

M. Godumala, S. Choi, M. J. Cho, D. H. Choi // *Journal of Materials Chemistry C*.– 2016.– Vol. 4(48).– P. 11355-11381.

44. Kondakov D. Y. Triplet annihilation exceeding spin statistical limit in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes / D. Y. Kondakov, T. D. Pawlik, T. K. Hatwar, J. P. Spindler // *Journal of Applied Physics*.– 2009.– Vol. 106(12).– P. 124510.

45. Erickson N. C. Investigating the Role of Emissive Layer Architecture on the Exciton Recombination Zone in Organic Light-Emitting Devices / N. C. Erickson, R. J. Holmes // *Advanced Functional Materials*.– 2013.– Vol. 23(41).– P. 5190-5198.

46. Баришніков Г.В. Органічна електроніка: Навчальний підручник / Баришніков Г.В., Волинюк Д.Ю., Гельжинський І.І., Готра З.Ю., Мінаєв Б.П., Стахіра П.Й., Черпак В.В. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2014. – 292 с.

47. Fukagawa H. Anthracene derivatives as efficient emitting hosts for blue organic light-emitting diodes utilizing triplet–triplet annihilation / H. Fukagawa, T. Shimizu, N. Ohbe, S. Tokito, K. Tokumaru, H. Fujikake // *Organic Electronics*.– 2012.– Vol. 13(7).– P. 1197-1203.

48. Furukawa T. Dual enhancement of electroluminescence efficiency and operational stability by rapid upconversion of triplet excitons in OLEDs / T. Furukawa, H. Nakanotani, M. Inoue, C. Adachi // *Scientific reports*.– 2015.– Vol. 5.– P. 8429.

49. Shiu Y. J. Pyridyl Pyrrolide Boron Complexes: The Facile Generation of Thermally Activated Delayed Fluorescence and Preparation of Organic Light-Emitting Diodes / Y. J. Shiu, Y. C. Cheng, W. L. Tsai, C. C. Wu, C. T. Chao, C. W. Lu, P. T. Chou // *Angewandte Chemie International Edition*.– 2016.– Vol. 55(9).– P. 3017-3021.

50. Cho Y. J. Cool and warm hybrid white organic light-emitting diode with blue delayed fluorescent emitter both as blue emitter and triplet host / Y. J. Cho, K. S. Yook, J. Y. Lee // *Scientific reports*.– 2015.– Vol. 5.– P. 7859.

51. Kim M. Stable Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes with Three Times Longer Lifetime than Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes / M. Kim, S. K. Jeon, S. H. Hwang, J. Y. Lee // *Advanced Materials*.– 2015.– Vol. 27(15).– P. 2515-2520.

52. Goushi K. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion / K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato, C. Adachi // *Nature Photonics*.– 2012.– Vol. 6(4).– P. 253-258.

53. Parker C. A. Triplet-singlet emission in fluid solutions. Phosphorescence of eosin / C. A. Parker , C. G. Hatchard // *Transactions of the Faraday Society*.– 1961.– Vol. 57.– P. 1894-1904.

54. Endo A. Thermally activated delayed fluorescence from Sn⁴⁺–porphyrin complexes and their application to organic light emitting diodes—A novel mechanism for electroluminescence / Ayataka Endo, Mai Ogasawara, Atsushi Takahashi, Daisuke Yokoyama, Yoshimine Kato, Chihaya Adachi // *Advanced Materials*.– 2009.– Vol. 21(47).– P. 4802-4806.

55. Deaton J. C. E-Type Delayed Fluorescence of a Phosphine-Supported Cu₂ (μ -NAr₂)₂ Diamond Core: Harvesting Singlet and Triplet Excitons in OLEDs / Joseph C. Deaton, Steven C. Switalski, Denis Y. Kondakov, Ralph H. Young, Thomas D. Pawlik, David J. Giesen, Seth B. Harkins, Alex J. M. Miller, Seth F. Mickenberg, Jonas C. Peters // *Journal of the American Chemical Society*.– 2010.– Vol. 132(27).– P. 9499-9508.

56. Yersin H. Y. The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs / Hartmut Yersin Andreas F.Rausch, Rafał Czerwieniec, Thomas Hofbeck, Tobias Fischer // *Coordination Chemistry Reviews*.– 2011.– Vol. 255(21).– P. 2622-2652.

57. Hashimoto M. Highly efficient green organic light-emitting diodes containing luminescent three-coordinate copper (I) complexes / Masashi Hashimoto, Satoshi Igawa, Masataka Yashima, Isao Kawata, Mikio Hoshino, Masahisa Osawa // *Journal of the American Chemical Society* .– 2011.– Vol. 133(27).– P. 10348-10351.

58. Tsuboyama A. Photophysical properties of highly luminescent copper (I) halide complexes chelated with 1, 2-bis (diphenylphosphino) benzene / Akira Tsuboyama, Katsuaki Kuge, Manabu Furugori, Shinjiro Okada, Mikio Hoshino, Kazunori Ueno // *Inorganic chemistry*.– 2011.– Vol. 46(6).– P. 1992-2001.

59. Zink D. M. Synthesis, structure, and characterization of dinuclear copper (I) halide complexes with P[^] N ligands featuring exciting photoluminescence properties / Daniel M. Zink, Michael Bächle, Thomas Baumann, Martin Nieger, Michael Kühn, Cong Wang, Wim Klopper, Uwe Monkowius, Thomas Hofbeck, Hartmut Yersin, Stefan Bräse // *Inorganic chemistry*.– 2012.– Vol. 52(5).– P. 2292-2305.

60. Bizzarri C. Luminescent dinuclear Cu (I) complexes containing rigid tetraphosphine ligands / Claudia Bizzarri, Christof Strabler, Johannes Prock, Barbara Trettenbrein, Martin Ruggenthaler, Cheng-Han Yang, Federico Polo, Adriana Iordache, Peter Brügge, Luisa De Cola // *Inorganic chemistry*.– 2014.– Vol. 53(20).– P. 10944-10951.

61. Zhang F. TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation / Fenglei Zhang, Jincai Zhao, Tao Shen, Hisao Hidaka, Ezio Pelizzetti, Nick Serpone // *Applied Catalysis B: Environmental*.– 1998.– Vol. 15(1-2).– P. 147-156.

62. Czerwieniec R. Cu (I) complexes–Thermally activated delayed fluorescence. Photophysical approach and material design / Rafał Czerwieniec, Markus J. Leitzl, Herbert H. Homeier, Hartmut Yersin // *Coordination Chemistry Reviews*.– 2016.– Vol. 325.– P. 2-28.

63. Nakanotani H. Promising operational stability of high-efficiency organic light-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescence / Hajime Nakanotani, Kensuke Masui, Junichi Nishide, Takumi Shibata, Chihaya Adachi // *Scientific reports*.– 2013.– Vol. 3.– P. 2127.

64. Lin T. A. Sky-Blue Organic Light Emitting Diode with 37% External Quantum Efficiency Using Thermally Activated Delayed Fluorescence from Spiroacridine-Triazine Hybrid / Ting-An Lin, Tanmay Chatterjee, Wei-Lung Tsai,

Wei-Kai Lee, Meng-Jung Wu, Min Jiao, Kuan-Chung Pan, Chih-Lung Yi, Chin-Lung Chung, Ken-Tsung Wong, Chung-Chih Wu // *Advanced Materials*.– 2016.– Vol. 28(32).– P. 6976-6983.

65. Jankus V. Highly efficient TADF OLEDs: How the emitter–host interaction controls both the excited state species and electrical properties of the devices to achieve near 100% triplet harvesting and high efficiency / V. Jankus, Przemyslaw Data, David Graves, Callum McGuinness, Jose Santos, Martin R. Bryce, Fernando B. Dias, Andrew P. Monkman // *Advanced Functional Materials*.– 2014.– Vol. 24(39).– P. 6178-6186.

66. Serevicius T. Enhanced electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence from a carbazole–triazine / Tomas Serevičius, Tetsuya Nakagawa, Ming-Cheng Kuo, Shuo-Hsien Cheng, Ken-Tsung Wong, Chih-Hao Chang, Raymond C. Kwong, Sean Xiae, Chihaya Adachi // *Physical Chemistry Chemical Physics*.– 2013.– Vol. 15.– P. 15850–15855.

67. Tian X. Theoretical predication for transition energies of thermally activated delayed fluorescence molecules / Xiaohui Tian, Haitao Sun, Qisheng Zhang, Chihaya Adachi // *Chinese Chemical Letters*.– 2016.– Vol. 27(8).– P. 1445-1452.

68. Cai X. “Rate-limited effect” of reverse intersystem crossing process: the key for tuning thermally activated delayed fluorescence lifetime and efficiency roll-off of organic light emitting diodes / Xinyi Cai, Xianglong Li, Gaozhan Xie, Zuozheng He, Kuo Gao, Kunkun Liu, Dongcheng Chen, Yong Cao, Shi-Jian Su // *Chemical Science*.– 2016.– Vol. 7(7).– P. 4264-4275.

69. Piotr P. Thermally activated delayed fluorescence - as a solution to the low yield problem of the fluorescent OLEDs / P. Piotr // *CHEMIK*.– 2016.– Vol. 70(6).– P. 318–325.

70. Yang Z. Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials / Zhiyong Yang, Zhu Mao, Zongliang Xie, Yi Zhang, Siwei Liu, Juan Zhao, Jiarui Xu, Zhenguo Chim, Matthew P. Aldred // *Chemical Society Reviews*.– 2017.– Vol. 46(3).– P. 915-1016.

71. He X. Highly efficient organic light emitting diodes based on a D–A–D type dibenzothiophene derivative exhibiting thermally activated delayed fluorescence with small ΔE_{ST} / Xin He, Tong Shan, Xiangyang Tang, Yu Gao, Jinyu Li, Bing Yanga, Ping Lu // *Journal of Materials Chemistry C*.– 2016.– Vol. 4(43).– P. 10205-10208.

72. Zhang Q. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence / Qisheng Zhang, Bo Li, Shuping Huang, Hiroko Nomura, Hiroyuki Tanaka, Chihaya Adachi // *Nature Photonics*.– 2014.– Vol. 8(4).– P. 326-332.

73. Leung M. K. Novel ambipolar orthogonal donor–acceptor host for blue organic light emitting diodes / Man-kit Leung, Yu-Hsuan Hsieh, Ting-Yi Kuo, Pi-Tai Chou, Jiun-Haw Lee, Tien-Lung Chiu, Hsin-Jen Chen // *Organic letters*.– 2013.– Vol. 15(18).– P. 4694-4697.

74. Huang B. Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Based on Triphenylamine/Diphenyl Sulfone / Bin Huang, Yu Dai, Xin-Xin Ban, Wei Jiang, Zhao-Hang Zhang, Kai-Yong Sun, Bao-Ping Lin, Yue-Ming Sun // *Acta Physico-Chimica Sinica* .– 2015.– Vol. 31(8).– P. 1621-1628.

75. Tanaka H. Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine–triphenyltriazine (PXZ–TRZ) derivative / Hiroyuki Tanaka, Katsuyuki Shizu, Hiroshi Miyazaki, Chihaya Adachi // *Chemical Communications*.– 2012.– Vol. 48(93).– P. 11392-11394.

76. Zhang D. Highly efficient blue thermally activated delayed fluorescent OLEDs with record-low driving voltages utilizing high triplet energy hosts with small singlet–triplet splittings / Dongdong Zhang, Minghan Cai, Zhengyang Bin, Yunge Zhang, Deqiang Zhang, Lian Duan // *Chemical Science*.– 2016.– Vol. 7(5).– P. 3355-3363.

77. Dias F. B. Triplet harvesting with 100% efficiency by way of thermally activated delayed fluorescence in charge transfer OLED emitters / Fernando B. Dias, Konstantinos N. Bourdakos, Vygintas Jankus, Kathryn C. Moss, Kiran T. Kamtekar,

Vandana Bhalla, José Santos, Martin R. Bryce, Andrew P. Monkman // *Advanced Materials*.– 2013.– Vol. 25(27).– P. 3707-3714.

78. Santos P. L. Engineering the singlet–triplet energy splitting in a TADF molecule / Paloma L. Santos, Jonathan S. Ward, Przemyslaw Data, Andrei S. Batsanov, Martin R. Bryce, Fernando B. Diasa, Andrew P. Monkman // *Journal of Materials Chemistry C*.– 2016.– Vol. 4(77).– P. 3815-3824.

79. Sagara Y. Highly efficient thermally activated delayed fluorescence emitters with a small singlet–triplet energy gap and large oscillator strength / Yuta Sagara, Katsuyuki Shizu, Hiroyuki Tanaka, Hiroshi Miyazaki, Kenichi Goushi, Hironori Kaji, Chihaya Adachi // *Chemistry Letters*.– 2014.– Vol. 44(3).– P. 360-362.

80. Ishimatsu R. Solvent effect on thermally activated delayed fluorescence by 1, 2, 3, 5-tetrakis (carbazol-9-yl)-4, 6-dicyanobenzene / Ryoichi Ishimatsu, Shigeyuki Matsunami, Katsuyuki Shizu, Chihaya Adachi, Koji Nakano, Toshihiko Imato // *The Journal of Physical Chemistry A*.– 2013.– Vol. 117(27).– P. 5607-5612.

81. Im Y. Above 20% external quantum efficiency in thermally activated delayed fluorescence device using furodipyridine-type host materials / Yirang Im, Jun Yeob Lee // *Chemistry of Materials*.– 2014.– Vol. 26(3).– P. 1413-1419.

82. Kim O. Y. High efficiency thermally activated delayed fluorescent devices using a mixed host of carbazole and phosphine oxide derived host materials / Oh Young Kim, Bo Seong Kim, Jun Yeob Lee // *Synthetic Metals*.– 2015.– Vol. 201.– P. 49-53.

83. Uoyama H. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence / Hiroki Uoyama, Kenichi Goushi, Katsuyuki Shizu, Hiroko Nomura, Chihaya Adachi // *Nature*.– 2012.– Vol. 492(7428).– P. 234–238.

84. Bergmann L. Metal–Organic and Organic TADF-Materials: Status, Challenges and Characterization / Larissa Bergmann, Daniel M. Zink, Stefan Bräse, Thomas Baumann, Daniel Volz // *Topics in Current Chemistry*.– 2016.– Vol. 374(3).– P. 22.

85. Kawasumi K. Thermally activated delayed fluorescence materials based on homoconjugation effect of donor–acceptor triptycenes / Katsuaki Kawasumi, Tony Wu, Tianyu Zhu, Hyun Sik Chae, Troy Van Voorhis, Marc A. Baldo, Timothy M. Swager // *Journal of the American Chemical Society*.– 2015.– Vol. 137(37).– P. 11908-11911.

86. Lee S. Y. X-shaped benzoylbenzophenone derivatives with crossed donors and acceptors for highly efficient thermally activated delayed fluorescence / Sae Youn Lee, Takuma Yasuda, In Seob Park, Chihaya Adachi // *Dalton Transactions*.– 2015.– Vol. 44(18).– P. 8356-8359.

87. Cho Y. J. The design of dual emitting cores for green thermally activated delayed fluorescent materials / Yong Joo Cho, Sang Kyu Jeon, Prof. Byung Doo Chin, Dr. Eunsun Yu, Prof. Jun Yeob Lee // *Angewandte Chemie International Edition*.– 2015.– Vol. 54(17).– P. 5201-5204.

88. Kim M. Highly efficient and color tunable thermally activated delayed fluorescent emitters using a “twin emitter” molecular design / Mounngon Kim, Sang Kyu Jeon, Seok-Ho Hwang, Sang-shin Lee, Eunsun Yu, Jun Yeob Lee // *Chemical Communications*.– 2016.– Vol. 52(2).– P. 339-342.

89. Kim M. Correlation of Molecular Structure with Photophysical Properties and Device Performances of Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters / Mounngon Kim, Sang Kyu Jeon, Seok-Ho Hwang, Sang-Shin Lee, Eunsun Yu, Jun Yeob Lee // *The Journal of Physical Chemistry C*.– 2016.– Vol. 120(5).– P. 2485-2493.

90. Liu X. K. Nearly 100% Triplet Harvesting in Conventional Fluorescent Dopant-Based Organic Light-Emitting Devices Through Energy Transfer from Exciplex / Xiao-Ke Liu, Zhan Chen, Cai-Jun Zheng, Miao Chen, Wei Liu, Xiao-Hong Zhang, Chun-Sing Le // *Advanced Materials*.– 2015.– Vol. 27(12).– P. 2025-2030.

91. Chen D. Modulation of Exciton Generation in Organic Active Planar pn Heterojunction: Toward Low Driving Voltage and High-Efficiency OLEDs Employing Conventional and Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters /

Dongcheng Chen, Kunkun Liu, Lin Gan, Ming Liu, Kuo Gao, Gaozhan Xie, Yuguang Ma, Yong Cao, Shi-Jian Su // *Advanced Materials*.– 2016.– Vol. 28(31).– P. 6758-6765.

92. Sakai Y. Zinc complexes exhibiting highly efficient thermally activated delayed fluorescence and their application to organic light-emitting diodes / Yumi Sakai, Yuta Sagara, Hiroko Nomura, Nozomi Nakamura, Yoshitake Suzuki, Hiroshi Miyazaki, Chihaya Adachi // *Chemical Communications*.– 2015.– Vol. 51(15).– P. 3181-3184.

93. Volz D. Bridging the Efficiency Gap: Fully Bridged Dinuclear Cu (I)-Complexes for Singlet Harvesting in High-Efficiency OLEDs / Daniel Volz, Ying Chen, Manuela Wallesch, Rui Liu, Charlotte Fléchon, Daniel M. Zink, Jana Friedrichs, Harald Flügge, Ralph Steininger, Jörg Göttlicher, Clemens Heske, Lothar Weinhardt, Stefan Bräse, Franky So, Thomas Baumann // *Advanced Materials*.– 2015.– Vol. 27(15).– P. 2538-2543.

94. Nikolaenko A. E. Thermally activated delayed fluorescence in polymers: a new route toward highly efficient solution processable OLEDs / Andrey E. Nikolaenko, Michael Cass, Florence Bourcet, David Mohamad, Matthew Roberts // *Advanced Materials*.– 2015.– Vol. 27(44).– P. 7236-7240.

95. Tao Y. Thermally activated delayed fluorescence materials towards the breakthrough of organoelectronics / Ye Tao, Kai Yuan, Ting Chen, Peng Xu, Huanhuan Li, Runfeng Chen, Chao Zheng, Lei Zhang, Wei Huang // *Advanced materials*.– 2014.– Vol. 26(47).– P. 7931-7958.

96. Singh S. P. White organic light-emitting diodes based on spectral broadening in electroluminescence due to formation of interfacial exciplexes / Samarendra P. Singh, Y. N. Mohapatra // *Applied Physics Letters*.– 2005.– Vol. 86(11).– P. 113505.

97. Kalinowski J. Mixing of excimer and exciplex emission: a new way to improve white light emitting organic electrophosphorescent diodes / J. Kalinowski, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, J. A. G. Williams // *Advanced Materials*.– 2007.– Vol. 19(22).– P. 4000-4005.

98. Michaleviciute A. Star-shaped carbazole derivatives for bilayer white organic light-emitting diodes combining emission from both excitons and exciplexes / Asta Michaleviciute, Egle Gurskyte, Dmytro Yu. Volyniuk, Vladyslav V. Cherpak, Gjergji Sini, Pavlo Y. Stakhira, and Juozas V. Grazulevicius // *The Journal of Physical Chemistry C*.– 2012.– Vol. 116(39).– P. 20769-20778.

99. Cherpak V. Efficient “Warm-White” OLEDs based on the phosphorescent bis-cyclometalated iridium (III) complex / V. Cherpak, P. Stakhira, B. Minaev, G. Baryshnikov, E. Stromylo, I. Helzhynskyy, M. Chapran, D. Volyniuk, D. Tomkutė-Lukšienė, T. Malinauskas, V. Getautis, A. Tomkeviciene, J. Simokaitiene, J.V. Grazulevicius // *The Journal of Physical Chemistry C*.– 2012.– Vol. 118(21).– P. 11271-11278.

100. Graves D. Photophysical Investigation of the Thermally Activated Delayed Emission from Films of m-MTDATA: PBD Exciplex / David Graves, Vygintas Jankus, Fernando B. Dias, Andrew Monkman // *Advanced Functional Materials*.– 2014.– Vol. 24(16).– P. 2343-2351.

101. Park Y. S. Exciplex-Forming Co-host for Organic Light-Emitting Diodes with Ultimate Efficiency / Young-Seo Park, Sunghun Lee, Kwon-Hyeon Kim, Sei-Yong Kim, Jeong-Hwan Lee, Jang-Joo Kim // *Advanced Functional Materials*.– 2013.– Vol. 23(39).– P. 4914-4920.

102. Li G. Combinatorial study of exciplex formation at the interface between two wide band gap organic semiconductors / G. Lia, C. H. Kim, Z. Zhou, J. Shinar // *Applied physics letters*.– 2006.– Vol. 88(25).– P. 253505.

103. Hung W. Y. Balance the carrier mobility to achieve high performance exciplex OLED using a triazine-based acceptor / Wen-Yi Hung, Pin-Yi Chiang, Shih-Wei Lin, Wei-Chieh Tang, Yi-Ting Chen, Shih-Hung Liu, Pi-Tai Chou, Yi-Tzu Hung, Ken-Tsung Wong // *ACS applied materials & interfaces*.– 2016.– Vol. 8(7).– P. 4811-4818.

104. Liu W. Novel Strategy to Develop Exciplex Emitters for High-Performance OLEDs by Employing Thermally Activated Delayed Fluorescence

Materials / Wei Liu, Jia-Xiong Chen, Cai-Jun Zheng, Kai Wang, Dong-Yang Chen, Fan Li, Yu-Ping Dong, Chun-Sing Lee, Xue-Mei Ou, Xiao-Hong Zha // *Advanced Functional Materials*.– 2016.– Vol. 26(12).– P. 2002-2008.

105. Liu X. K. Prediction and Design of Efficient Exciplex Emitters for High-Efficiency, Thermally Activated Delayed-Fluorescence Organic Light-Emitting Diodes / Xiao-Ke Liu, Zhan Chen, Cai-Jun Zheng, Chuan-Lin Liu, Chun-Sing Lee, Fan Li, Xue-Mei Ou, Xiao-Hong Zhang // *Advanced Materials*.– 2015.– Vol. 27(14).– P. 2378-2383.

106. Zhang L. Efficient organic light-emitting diode through triplet exciton reharvesting by employing blended electron donor and acceptor as the emissive layer / Lu Zhang, Chao Cai, King Fai Li, Hoi Lam Tam, Kin Long Chan, Kok Wai Cheah // *ACS applied materials & interfaces*.– 2015.– Vol. 7(45).– P. 24983-24986.

107. Li J. Highly efficient exciplex organic light-emitting diodes incorporating a heptazine derivative as an electron acceptor / Jie Li, Hiroko Nomura, Hiroshi Miyazaki, Chihaya Adachi // *Chemical Communications*.– 2014.– Vol. 50(46).– P. 6174-6176.

108. Goushi K. Efficient organic light-emitting diodes through up-conversion from triplet to singlet excited states of exciplexes / Kenichi Goushi, Chihaya Adachi // *Applied Physics Letters*.– 2012.– Vol. 101(2).– P. 023306.

109. Lin T. Thermally activated delayed-fluorescence organic light-emitting diodes based on exciplex emitter with high efficiency and low roll-off / Tong Lin, Tianyou Zhang, Qiaogang Song, Fangming Jin, Zheqin Liu, Zisheng Su, Yongshi Luo, Bei Chu, C.S. Lee, Wenlian Li // *Organic Electronics*.– 2016.– Vol. 38.– P. 69-73.

110. Cherpak V. Mixing of phosphorescent and exciplex emission in efficient organic electroluminescent devices / Vladyslav Cherpak, Pavlo Stakhira, Boris Minaev, Gleb Baryshnikov, Evgeniy Stromylo, Igor Helzhynskyy, Marian Chapran, Dmytro Volyniuk, Zenon Hotra, Asta Dabuliene, Ausra Tomkeviciene, Lesya Voznyak, Juozas Vidas Grazulevicius // *ACS applied materials & interfaces*.– 2015.– Vol. 7(2).– P. 1219-1225.

111. Skuodis E. OLEDs based on the emission of interface and bulk exciplexes formed by cyano-substituted carbazole derivative / Eigirdas Skuodis, Ausra Tomkeviciene, Renji Reghu, Laura Peciulyte, Khrystyna Ivaniuk, Dmytro Volyniuk, Oleksandr Bezikonnyi, Gintautas Bagdziunas, Dalius Gudeika, Juozas V. Grazulevicius // *Dyes and Pigments*.– 2017.– Vol. 139.– P. 795-807.

112. Chen D. Efficient exciplex organic light-emitting diodes with a bipolar acceptor / Dongcheng Chen, Zhiheng Wang, Dan Wang, Yuan-Chun Wu, Chang-Cheng Lo, A. Lien, Yong Cao, Shi-Jian Su // *Organic Electronics*.– 2015.– Vol. 25.– P. 79-84.

113. Hung W. Y. Highly efficient bilayer interface exciplex for yellow organic light-emitting diode / Wen-Yi Hung, Guan-Cheng Fang, Yuh-Chia Chang, Ting-Yi Kuo, Pi-Tai Chou, Shih-Wei Lin, and Ken-Tsung Wong // *ACS applied materials & interfaces*.– 2013.– Vol. 5(15).– P. 6826-6831.

114. Jeon S. K. Highly efficient exciplex organic light-emitting diodes using thermally activated delayed fluorescent emitters as donor and acceptor materials / Sang Kyu Jeon, Kyoung Soo Yook and Jun Yeob Lee // *Nanotechnology*.– 2016.– Vol. 27(22).– P. 224001.

115. Pander P. Analysis of Exciplex Emitters / Piotr Pander¹, Agnieszka Kudelko, Alina Brzeczek, Monika Wroblowska, Krzysztof Walczak, Przemyslaw Data // *Display and Imaging*.– 2017.– Vol. 2.– P. 265-277.

116. Ivaniuk K. Electro-optic properties of exciplex-type organic electroluminescence devices depending on the technologies of active-layer preparation / K. Ivaniuk, M. Chapran, V. Cherpak, G. Barylo, P. Stakhira, Z. Hotra, M. Hladun T. Dudok // *Ukrainian journal of physical optics*.– 2017.– Vol. 16(2).– P. 95-102.

117. Shirasaki Y. Apps Galore / Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi, V. Bulovic // *Nat. Photonics*.– 2013.– Vol. 7(12).– P. 933.

118. Dai X. Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots / Xingliang Dai, Zhenxing Zhang, Yizheng Jin, Yuan Niu,

Hujia Cao, Xiaoyong Liang, Liwei Chen, Jianpu Wang & Xiaogang Peng // *Nature*.– 2014.– Vol. 515(7525).– P. 96.

119. Mashford B. S. High-efficiency quantum-dot light-emitting devices with enhanced charge injection / Benjamin S. Mashford, Matthew Stevenson, Zoran Popovic, Charles Hamilton, Zhaoqun Zhou, Craig Breen, Jonathan Steckel, Vladimir Bulovic, Mounqi Bawendi, Seth Coe-Sullivan, Peter T. Kazlas // *Nature photonics*.– 2013.– Vol. 7(5).– P. 407-412.

120. Lou Q. Ammonia reduced graphene oxides as a hole injection layer for CdSe/CdS/ZnS quantum dot light-emitting diodes / Qing Lou, Wen-Yu Ji, Jia-Long Zhao, Chong-Xin Shan // *Nanotechnology*.– 2016.– Vol. 27(32).– P. 325201.

121. Bera D. Quantum dots and their multimodal applications: a review / Debasis Bera, Lei Qian, Teng-Kuan Tseng, Paul H. Holloway // *Materials*.– 2010.– Vol. 3(4).– P. 2260-2345.

122. Alivisatos A. P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals / A. P. Alivisatos // *The Journal of Physical Chemistry*.– 1996.– Vol. 100(31).– P. 13226-13239.

123. Bera D. Phosphor quantum dots / D. Bera, L. Qian, P. H. Holloway // *Luminescent Materials and Applications*.– 2008.– Vol. 25.– P. 19.

124. Chen O. Compact high-quality CdSe/CdS core/shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking / Ou Chen, Jing Zhao, Vikash P. Chauhan, Jian Cui, Cliff Wong, Daniel K. Harris, He Wei, Hee-Sun Han, Dai Fukumura, Rakesh K. Jain, Mounqi G. Bawendi // *Nature materials*.– 2013.– Vol. 12(5).– P. 445.

125. Qin H. Single-dot spectroscopy of zinc-blende CdSe/CdS core/shell nanocrystals: nonblinking and correlation with ensemble measurements / Haiyan Qin, Yuan Niu, Renyang Meng, Xing Lin, Runchen Lai, Wei Fang, Xiaogang Peng // *Journal of the American Chemical Society*.– 2013.– Vol. 136(1).– P. 179-187.

126. Zhang H. Over 100 cd A⁻¹ Efficient Quantum Dot Light-Emitting Diodes with Inverted Tandem Structure / Heng Zhang, Xiaowei Sun, Shuming Chen // *Advanced Functional Materials*.– 2017.– Vol. 27(21).– P. 1700610.

127. Steckel J. S. Quantum dots: The ultimate down-conversion material for LCD displays / S. Steckel, John Ho, Charles Hamilton, Jingqun Xi, Craig Breen, Wenhao Liu, Peter Allen, Seth Coe-Sullivan // *Journal of the Society for Information Display*.– 2015.– Vol. 23(7).– P. 294-305.

128. He S. Efficient quantum dot light-emitting diodes with solution-processable molybdenum oxide as the anode buffer layer / Shaojian He, Shusheng Li, Fuzhi Wang, Andrew Y Wang, Jun Lin and Zhan'ao Tan // *Nanotechnology*.– 2013.– Vol. 24(17).– P. 175201.

129. Kim D. Improved electroluminescence of quantum dot light-emitting diodes enabled by a partial ligand exchange with benzenethiol / Daekyoung Kim, Yan Fu, Jungwoo Kim, Ki-heon Lee, Hyoungsub Kim, Heesun Yang, Heeyeop Chae // *Nanotechnology*.– 2016.– Vol. 27(24).– P. 245203.

130. Bae W. K. Multicolored light-emitting diodes based on all-quantum-dot multilayer films using layer-by-layer assembly method / Wan Ki Bae, Jeonghun Kwak, Jaehoon Lim, Donggu Lee, Min Ki Nam, Kookheon Char, Changhee Lee, Seonghoon Lee // *Nano letters*.– 2010.– Vol. 10(7).– P. 2368-2373.

131. Kuei C. Y. Bis-Tridentate Ir (III) Complexes with Nearly Unitary RGB Phosphorescence and Organic Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency Exceeding 31% / Chu-Yun Kuei, Wei-Lung Tsai, Bihai Tong, Min Jiao, Wei-Kai Lee, Yun Chi, Chung-Chih Wu, Shih-Hung Liu, Gene-Hsiang Lee, Pi-Tai Chou // *Advanced Materials*.– 2016.– Vol. 28(14).– P. 2795-2800.

132. Sun J. W. Thermally activated delayed fluorescence from azasiline based intramolecular charge-transfer emitter (DTPDDA) and a highly efficient blue light emitting diode / Jin Won Sun, Jang Yeol Baek, Kwon-Hyeon Kim, Chang-Ki Moon, Jeong-Hwan Lee, Soon-Ki Kwon, Yun-Hi Kim, Jang-Joo Kim // *Chemistry of Materials*.– 2015.– Vol. 27(19).– P. 6675-6681.

133. Li Z. Efficient and long-life green light-emitting diodes comprising tridentate thiol capped quantum dots / Zhaohan Li, Yongxiang Hu, Huaibin Shen,

Qingli Lin, Lei Wang, Hongzhe Wang, Weili Zhao, Lin Song Li // *Laser & Photonics Reviews*. – 2017. – Vol. 11(1). – P. 1600227.

134. Shen H. High-efficiency, low turn-on voltage blue-violet quantum-dot-based light-emitting diodes / Huaibin Shen, Weiran Cao, Nathan T. Shewmon, Chenchen Yang, Lin Song Li, Jiangeng Xue // *Nano letters*. – 2015. – Vol. 15(2). – P. 1211-1216.

135. Dai X. Quantum-Dot Light-Emitting Diodes for Large-Area Displays: Towards the Dawn of Commercialization / Xingliang Dai, Yunzhou Deng, Xiaogang Peng, Yizheng Jin // *Advanced Materials*. – 2017. – Vol. 29(14). – P. 1607022.

136. Tan Z. K. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite / Zhi-Kuang Tan, Reza Saberi Moghaddam, May Ling Lai, Pablo Docampo, Ruben Higler, Felix Deschler, Michael Price, Aditya Sadhanala, Luis M. Pazos, Dan Credginton, Fabian Hanusch, Thomas Bein, Henry J. Snaith, Richard H. Friend // *Nature nanotechnology*. – 2014. – Vol. 9(9). – P. 687-692.

137. Wang J. Interfacial Control Toward Efficient and Low-Voltage Perovskite Light-Emitting Diodes / Jianpu Wang, Nana Wang, Yizheng Jin, Junjie Si, Zhi-Kuang Tan, Hui Du, Lu Cheng, Xingliang Dai, Sai Bai, Haiping He, Zhizhen Ye, May Ling Lai, Richard H. Friend, Wei Huan // *Advanced materials*. – 2014. – Vol. 27(14). – P. 2311-2316.

138. Wang N. Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells / N. Wang, L. Cheng, R. Ge, S. Zhang, Y. Miao, W. Zou, Y. Wei // *Nature Photonics*. – 2016. – Vol. 10(11). – P. 699-704.

139. Cho H. Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes / Himchan Cho, Su-Hun Jeong, Min-Ho Park, Young-Hoon Kim, Christoph Wolf, Chang-Lyoul Lee, Jin Hyuck Heo, Aditya Sadhanala, NoSung Myoung, Seunghyup Yoo, Sang Hyuk Im, Richard H. Friend, Tae-Woo Lee // *Science*. – 2015. – Vol. 350(6265). – P. 1222-1225.

140. Protesescu L. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X= Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide

color gamut / Loredana Protesescu, Sergii Yakunin, Maryna I. Bodnarchuk, Franziska Krieg, Riccarda Caputo, Christopher H. Hendon, Ruo Xi Yang, Aron Walsh, Maksym V. Kovalenko // *Nano Lett.*– 2015.– Vol. 15(6).– P. 3692-3696.

141. Nedelcu G. Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X= Cl, Br, I) / Georgian Nedelcu, Loredana Protesescu, Sergii Yakunin, Maryna I. Bodnarchuk, Matthias J. Grotevent, Maksym V. Kovalenko // *Nano Letters.*– 2015. – Vol. 15(6).– P. 5635-5640.

142. Song J. Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides (CsPbX₃) / Jizhong Song, Jianhai Li, Xiaoming Li, Leimeng Xu, Yuhui Dong, Haibo Zeng // *Advanced materials.*– 2015. – Vol. 27(44).– P. 7162-7167.

143. Li J. 50-Fold EQE Improvement up to 6.27% of Solution-Processed All-Inorganic Perovskite CsPbBr₃ QLEDs via Surface Ligand Density Control /Jianhai Li, Leimeng Xu, Tao Wang, Jizhong Song, Jiawei Chen, Jie Xue, Yuhui Dong, Bo Cai, Qingsong Shan, Boning Han, Haibo Zeng // *Advanced Materials.*– 2017. – Vol. 29(5).– P. 1603885.

144. Lim J. Highly efficient cadmium-free quantum dot light-emitting diodes enabled by the direct formation of excitons within InP@ ZnSeS quantum dots / Jaehoon Lim, Myeongjin Park, Wan Ki Bae, Donggu Lee, Seonghoon Lee, Changhee Lee, Kookheon Char // *ACS nano.*– 2013. – Vol. 7(10).– P. 9019-9026.

145. Kim H. Y. Transparent InP Quantum Dot Light-Emitting Diodes with ZrO₂ Electron Transport Layer and Indium Zinc Oxide Top Electrode / Hee Yeon Kim, Yu Jin Park, Jiwan Kim, Chul Jong Han, Jeongno Lee, Yohan Kim, Tonino Greco, Christian Ippen, Armin Wedel, Byeong-Kwon Ju, Min Suk Oh // *Advanced Functional Materials.*– 2016. – Vol. 26(20).– P. 3454-3461.

146. Ji W. High color purity ZnSe/ZnS core/shell quantum dot based blue light emitting diodes with an inverted device structure / Wenyu Ji, Pengtao Jing, Wei Xu, Xi Yuan, Yunjun Wang, Jialong Zhao, Alex K.-Y. Jen // *Applied Physics Letters.*– 2013. – Vol. 103(5).– P. 053106.

147. Wang A. Bright, efficient, and color-stable violet ZnSe-based quantum dot light-emitting diodes / Aqiang Wang, Huaibin Shen, Shuaipu Zang, Qingli Lin, Hongzhe Wang, Lei Qian, Jinzhong Niua, Lin Song Li // *Nanoscale*.– 2015. – Vol. 7(7).– P. 2951-2959.

148. Kim J. H. High-Efficiency Cu–In–S Quantum-Dot-Light-Emitting Device Exceeding 7% / Jong-Hoon Kim, Heesun Yang // *Chemistry of Materials*.– 2016. – Vol. 28(17).– P. 6329-6335.

149. Bai Z. Hydroxyl-terminated CuInS₂ based quantum dots: toward efficient and bright light emitting diodes / Zelong Bai, Wenyu Ji, Dengbao Han, Liangliang Chen, Bingkun Chen, Huaibin Shen, Bingsuo Zou, Haizheng Zhong // *Chemistry of Materials*.– 2016. – Vol. 28(4).– P. 1085-1091.

150. Maier-Flaig F. Multicolor silicon light-emitting diodes (SiLEDs) / Florian Maier-Flaig, Julia Rinck, Moritz Stephan, Tobias Bocksrocker, Michael Bruns, Christian Kübe, Annie K. Powell, Geoffrey A. Ozin, Uli Lemmer // *Nano letters*.– 2016. – Vol. 13(2).– P. 475-480.

151. Yuan F. Bright Multicolor Bandgap Fluorescent Carbon Quantum Dots for Electroluminescent Light-Emitting Diodes / Fanglong Yuan, Zhibin Wang, Xiaohong Li, Yunchao Li, Zhan'ao Tan, Louzhen Fan, Shihe Yang // *Advanced Materials*.– 2017. – Vol. 29(3).– P. 1604436.

152. Yuan F. Shining carbon dots: Synthesis and biomedical and optoelectronic applications / Fanglong Yuan, Shuhua Li, Zetan Fan, Xiangyue Meng, Louzhen Fan, ShiheYang // *Nano Today*.– 2016. – Vol. 11(5).– P. 565-586.

153. Adachi C. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device / Chihaya Adachi, Marc A. Baldo, Mark E. Thompson, Stephen R. Forrest // *Journal of Applied Physics*.– 2001. – Vol. 90(10).– P. 5048-5051.

154. Bujak P. Polymers for electronics and spintronics / Piotr Bujak, Irena Kulszewicz-Bajer, Malgorzata Zagorska, Vincent Maurel, Ireneusz Wielgusa, Adam Pron // *Chemical Society Reviews*.– 2013. – Vol. 42(23).– P. 8895-8999.

155. Zhang Y. Tenfold increase in the lifetime of blue phosphorescent organic light-emitting diodes / Yifan Zhang, Jaesang Lee, Stephen R. Forrest // *Nature communications*.– 2014. – Vol. 5.– P. 5008.

156. Dalal S. S. Tunable molecular orientation and elevated thermal stability of vapor-deposited organic semiconductors / Shakeel S. Dalal, Diane M. Walters, Ivan Lyubimov, Juan J. de Pablo, M. D. Ediger // *Proceedings of the National Academy of Sciences*.– 2015. – Vol. 112(14).– P. 4227-4232.

157. Jou J. H. Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes / Jwo-Huei Jou, Sudhir Kumar, Abhishek Agrawal, Tsung-Han Lia, Snehashis Sahoo // *Journal of Materials Chemistry C*.– 2015. – Vol. 3(13).– P. 2974-3002.

158. Zhang L. Highly efficient blue phosphorescent organic light-emitting diodes employing a host material with small bandgap / Lei Zhang, Ye-Xin Zhang, Yun Hu, Xiao-Bo Shi, Zuo-Quan Jiang, Zhao-Kui Wang, Liang-Sheng Liao // *ACS applied materials & interfaces*.– 2015. – Vol. 8(25).– P. 16186-16191.

159. Ho C. L. Carbazole-based coplanar molecule (CmInF) as a universal host for multi-color electrophosphorescent devices / Cheuk-Lam Ho, Liang-Chen Chi, Wen-Yi Hung, Wei-Jiun Chen, Yu-Cheng Lin, Hao Wu, Ejabul Mondal, Gui-Jiang Zhou, Ken-Tsung Wong, Wai-Yeung Wong // *Journal of Materials Chemistry*.– 2012. – Vol. 22(1).– P. 215-224.

160. Cheng S. H. Highly Twisted Carbazole–Oxadiazole Hybrids as Universal Bipolar Hosts for High Efficiency PhOLEDs / o-Hsien Cheng, Wen-Yi Hung, Ming-Hung Cheng, Hsiao-Fan Chen, Gene-Hsiang Lee, Chin-Lung Chung, Tzu-Chin Yeh, Wei-Chieh Tang, Shou-Ling Huang, Ken-Tsung Wong // *Advanced Electronic Materials*.– 2016. – Vol. 2(1).– P. 1500241.

161. Kautny P. Indolo [3, 2, 1-jk] carbazole based planarized CBP derivatives as host materials for PhOLEDs with low efficiency roll-off / Paul Kautnya, Zhongbin Wub, Johanna Eicheltera, Ernst Horkela, Berthold Stögerc, Jiangshan Chenb, Dongge Mab, Johannes Fröhlichc, Daniel Lumpia // *Organic Electronics*.– 2016. – Vol. 34.– P. 237-245.

162. Huang J. J. Orthogonally substituted benzimidazole-carbazole benzene as universal hosts for phosphorescent organic light-emitting diodes / Jau-Jiun Huang, Yu-Hsiang Hung, Pei-Ling Ting, Yu-Ning Tsai, Huan-Jie Gao, Tien-Lung Chiu, Jiun-Haw Lee, Chi-Lin Chen, Pi-Tai Chou, Man-kit Leung // *Organic letters*.– 2016. – Vol. 18(4).– P. 672-675.

163. Gudeika D. High-triplet-energy derivatives of indole and carbazole as hosts for blue phosphorescent organic light-emitting diodes / Dalius Gudeika, Karolis Norvaisa, Egle Stanislovaityte, Oleksandr Bezikonnyi, Dmytro Volyniuk, Pavlo Turyk Iryna Hladka, Valeriy M.Yashchuk, Juozas V.Grazulevicius // *Dyes and Pigments*.– 2016. – Vol. 139.– P. 487-497.

164. Jarosz T. Advances in Star-Shaped π -Conjugated Systems: Properties and Applications / T. Jarosz, M. Lapkowski, P. Ledwon // *Macromolecular rapid communications*.– 2014. – Vol. 35(11).– P. 1006-1032.

165. Kanibolotsky A. L. Star-shaped π -conjugated oligomers and their applications in organic electronics and photonics / Alexander L. Kanibolotsky, Igor F. Perepichka, Peter J. Skabara // *Chemical society reviews*.– 2010. – Vol. 39(7).– P. 2695-2728.

166. Herrera H. Linear and star-shaped naphthalimide-fused pyrazinacenes / Helena Herrera, Paula de Echegaray, Marta Urdanpilleta, Maria J. Mancheño, Elena Mena-Osteritz, Peter Bäuerle, José L. Segura // *Chemical Communications*.– 2013. – Vol. 49(7).– P. 713-715.

167. Skabara P. J. Close encounters of the 3D kind—exploiting high dimensionality in molecular semiconductors / Peter J. Skabara, Jean-Baptiste Arlin, Yves H. Geerts // *Advanced Materials*.– 2013. – Vol. 25(13).– P. 1948-1954.

168. Grazulevicius J. V. Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications / J.V. Grazulevicius, P. Stroehriegl, J. Pielichowski, K. Pielichowski // *Progress in Polymer Science*.– 2003. – Vol. 28(9).– P. 1297-1353.

169. Morin J. F. Polycarbazoles: 25 years of progress / Jean-François Morin, Mario Leclerc, Dominique Adès, Alain Siove // *Macromolecular Rapid Communications*.– 2005. – Vol. 26(10).– P. 761-778.

170. Sathiyar G. Review of carbazole based conjugated molecules for highly efficient organic solar cell application / Govindasamy Sathiyar, E.K.T. Sivakumar, Ramasamy Ganesamoorthy, Rangasamy Thangamuthu, Pachagoundar Sakthivel // *Tetrahedron Letters*.– 2016. – Vol. 57(3).– P. 243-252.

171. Albrecht K. Thermally Activated Delayed-Fluorescence Materials / Ye Tao, Kai Yuan, Ting Chen, Peng Xu, Huanhuan Li, Runfeng Chen, Chao Zheng, Lei Zhang, Wei Huang // *Angewandte Chemie International Edition*.– 2015. – Vol. 54(19).– P. 5677-5682.

172. Vāth S. Direct Observation of Spin States Involved in Organic Electroluminescence Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence / Stefan Vāth, Kristofer Tvingstedt, Michael Auth, Andreas Sperlich, Asta Dabuliene, Juozas V. Grazulevicius, Pavlo Stakhira, Vladyslav Cherpak, Vladimir Dyakonov // *Advanced Optical Materials*.– 2017. – Vol. 5(3).– P. 1600926.

173. Sharma G. D. Efficient co-sensitization of dye-sensitized solar cells by novel porphyrin/triazine dye and tertiary aryl-amine organic dye / Ganesh D. Sharma, Panagiotis A. Angaridis, Sophia Pipou, Galatea E. Zervaki, Vasilis Nikolaou, Rajneesh Misrad Athanassios G. Coutsolelos // *Organic Electronics*.– 2015. – Vol. 25.– P. 295-307.

174. Sharma G. D. Triazine-bridged porphyrin triad as electron donor for solution-processed bulk hetero-junction organic solar cells / Ganesh D. Sharma, Galatea E. Zervaki, Panagiotis A. Angaridis, Theophanis N. Kitsopoulos, Athanassios G. Coutsolelos // *The Journal of Physical Chemistry C*.– 2014. – Vol. 118(11).– P. 5968-5977.

175. Data P. Electrochromic behaviour of triazine based ambipolar compounds / P. Data, P. Zassowski, M. Lapkowski, J.V. Grazulevicius, N. A. Kukhta, R. R. Reghud // *Electrochimica Acta*.– 2016. – Vol. 192.– P. 283-295.

176. Shiau S. Y. Star-shaped organic semiconductors with planar triazine core and diketopyrrolopyrrole branches for solution-processed small-molecule organic solar cells / Sheng-Yi Shiau, Chun-Ho Chang, Wei-Jen Chen, Hsing-Ju Wang, Ru-Jong Jeng, Rong-Ho Lee // *Dyes and Pigments*.– 2015. – Vol. 115.– P. 35-49.

177. Chang C. H. A dicarbazole–triazine hybrid bipolar host material for highly efficient green phosphorescent OLEDs / Chih-Hao Chang, Ming-Cheng Kuo, Wei-Chieh Lin, Yu-Ting Chen, Ken-Tsung Wong, Shu-Hua Chou, Ejabul Mondal, Raymond C. Kwong, Sean Xia, Tetsuya Nakagawad, Chihaya Adachi // *Journal of Materials Chemistry*.– 2012. – Vol. 22(9).– P. 3832-3838.

178. Zassowski P. Efficient synthesis and structural effects of ambipolar carbazole derivatives / Pawel Zassowski, Przemyslaw Ledwon, Aleksandra Kurowska, Artur P. Herman, Tomasz Jarosz, Mieczyslaw Lapkowski, Vladyslav Cherpak, Pavlo Stakhira, Laura Peculyte, Dmytro Volyniuk, Juozas Vidas Grazulevicius // *Synthetic Metals*.– 2012. – Vol. 223.– P. 1-11.

179. Zhang Z. Synthesis and luminescent properties of star-burst D- π -A compounds based on 1, 3, 5-triazine core and carbazole end-capped phenylene ethynylene arms / Zheng Zhang, Rui Liu, Xiaolin Zhu, Yuhao Li, Jin Chang, Hongjun Zhu, Liangwei Ma, Wangjie Lv, Jun Guo // *Journal of Luminescence*.– 2014. – Vol. 156.– P. 130-136.

180. Zassowski P. 1,3,5-Triazine and carbazole derivatives for OLED applications / Pawel Zassowski, Przemyslaw Ledwon, Aleksandra Kurowska, Artur P. Herman, Mieczyslaw Lapkowski, Vladyslav Cherpak, Zenon Hotra, Pavlo Turyk, Khrystyna Ivaniuk, Pavlo Stakhira, Galyna Sych, Dmytro Volyniuk, Juozas Vidas Grazulevicius // *Dyes and Pigments*. – 2017. (у друці).

181. Zhao Y. Organic–inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications / Yixin Zhao, Kai Zhu // *Chemical Society Reviews*.– 2016. – Vol. 45(3).– P. 655-689.

182. Ngo T. T. Single step deposition of an interacting layer of a perovskite matrix with embedded quantum dots / Thi Tuyen Ngo, Isaac Suarez, Rafael S.

Sanchez, Juan P. Martinez-Pastor, Ivan Mora-Sero // *Nanoscale*.– 2016. – Vol. 8(30).– P. 14379-14383.

183. Babayigit A. Assessing the toxicity of Pb-and Sn-based perovskite solar cells in model organism *Danio rerio* / Aslihan Babayigit, Dinh Duy Thanh, Anitha Ethirajan, Jean Manca, Marc Muller, Hans-Gerd Boyen, Bert Conings // *Scientific reports*.– 2016. – Vol. 6.– P. 18721.

184. Kornphom C. Low firing temperatures and high ferroelectric properties of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ lead-free ceramics synthesized by the combustion technique / Chittakorn Kornphom, Naratip Vittayakorn, Theerachai Bongkarn // *Ferroelectrics*.– 2016. – Vol. 491(1).– P. 44-53.

185. Cavalcante L. S. Intense blue and green photoluminescence emissions at room temperature in barium zirconate powders / L. S. Cavalcante, J. C. Sczancoski, J. W. M. Espinosa, V. R. Mastelaro, A. Michalowicz, P. S. Pizani, F. S. De Vicente, M. S. Li, J. A. Varela, E. Longo // *Journal of Alloys and Compounds*.– 2009. – Vol. 471(1).– P. 253-258.

186. Choudhury P. R. Dielectric response of $\text{BaZrO}_3/\text{BaTiO}_3$ and $\text{SrTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ superlattices / P. Roy Choudhury, S. B. Krupanidhia // *Journal of Applied Physics*.– 2008. – Vol. 104(11).– P. 114105.

187. Souza, E. C. C. D. Properties and applications of perovskite proton conductors / Eduardo Caetano Camilo de Souza, Reginaldo Muccillo // *Materials Research*.– 2010. – Vol. 13(3).– P. 385-394.

188. Ivaniuk K. BaZrO_3 perovskite nanoparticles as emissive material for organic/inorganic hybrid light-emitting diodes / K. Ivaniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, G. Baryshnikov, B. Minaev, Z. Hotra, P. Turyk, Ya. Zhydachevskii, D. Volyniuk, O. Aksimentyeva, B. Penyukh, A. Lazauskas, S. Tamulevičius, J. V. Grazulevicius, H. Ågren // *Dyes and Pigments*.– 2017. – Vol. 145.– P. 399-403.

189. Kepler R. Charge carrier production and mobility in anthracene crystals / R. G. Kepler // *Physical Review*.– 1960. – Vol. 119(4).– P. 1226.

190. Gao Y. Measuring electron and hole mobilities in organic systems: charge selective CELIV / Yajun Gao, Almantas Pivrikas, Bin Xu, Yang Liu, Weiqing

Xu, Paul H.M.van Loosdrecht, WenjingTian // *Synthetic Metals.*– 2015. – Vol. 203– P. 187-191.

191. Shockley W. Currents to conductors induced by a moving point charge / W. Shockley // *Journal of applied physics.*– 1938. – Vol. 9(10)– P. 635-636.

192. Juška G. Extraction of photogenerated charge carriers by linearly increasing voltage in the case of Langevin recombination / G. Juška, N. Nekrašas, V. Valentinavičius, P. Meredith, A. Pivrikas // *Physical Review B.*– 2011. – Vol. 84(15)– P. 155202.

193. Juška G. Extraction current transients: new method of study of charge transport in microcrystalline silicon / G. Juška, N. Nekrašas, V. Valentinavičius, P. Meredith, A. Pivrikas // *Physical review letters.*– 2000. – Vol. 84(21)– P. 4946.

194. Mimaite V. Can hydrogen bonds improve the hole-mobility in amorphous organic semiconductors? Experimental and theoretical insights / Viktorija Mimaite, Juozas Vidas Grazulevicius, Rasa Laurinaviciute, Dmytro Volyniuk, Vygintas Jankauska, Gjergji Sini // *Journal of Materials Chemistry C.*– 2000. – Vol. 3(44)– P. 11660-11674.

195. Borsenberger P. M. Hole transport in a vapor deposited phenylenediamine molecular glass / P. M. Borsenberger, J. Shi // *physica status solidi.*– 1995. – Vol. 191(2)– P. 461-469.

196. Gudeika D. Structure-properties relationship of the derivatives of carbazole and 1, 8-naphthalimide: Effects of the substitution and the linking topology / Dalius Gudeika, Juozas Vidas Grazulevicius, Dmytro Volyniuk, Rita Butkute, Gytis Juska, Arunas Miasojedovas, Alytis Gruodis, Saulius Jursenas // *Dyes and Pigments.*– 2015. – Vol. 114.– P. 239-252.

197. Clegg R. M. Förster resonance energy transfer—FRET what is it, why do it, and how it's done / R. M. Clegg // *Laboratory techniques in biochemistry and molecular biology.*– 2009. – Vol. 33.– P. 1-57.

198. Chen G. Energy-cascaded upconversion in an organic dye-sensitized core/shell fluoride nanocrystal / Guanying Chen, Jossana Damasco, Hailong Qiu, Wei Shao, Tymish Y. Ohulchanskyy, Rashid R. Valiev, Xiang Wu, Gang Han, Yan

Wang, Chunhui Yang, Hans Ågren, Paras N. Prasad // *Nano letters* .– 2015. – Vol. 15(11).– P. 7400-7407.

199. Zhao B. Highly efficient tandem full exciplex orange and warm white OLEDs based on thermally activated delayed fluorescence mechanism / Bo Zhao, Tianyou Zhang, Bei Chu, Wenlian Li, Zisheng Su, Yongshi Luo, Ruigang Li, Xingwu Yan, Fangming Jin, Yuan Gao, Hairuo Wu // *Organic Electronics*.– 2015. – Vol. 17.– P. 15-21.

200. Volyniuk D. Highly efficient blue organic light-emitting diodes based on intermolecular triplet–singlet energy transfer / Dmytro Volyniuk, Vladyslav Cherpak, Pavlo Stakhira, Boris Minaev, Gleb Baryshnikov, Maryan Chapran, Ausra Tomkeviciene, Jonas Keruckas, Juozas V. Grazulevicius // *The Journal of Physical Chemistry C*.– 2013. – Vol. 117(44).– P. 22538-22544.

201. Gagne R. R. Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements / Robert R. Gagne, Carl A. Koval, George C. Lisensky // *Inorganic Chemistry*.– 1980. – Vol. 19(9).– P. 2854-2855.

202. Cardona C. M. Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications / Claudia M. Cardona, Wei Li, Angel E. Kaifer, David Stockdale, Guillermo C. Bazan // *Advanced materials*.– 2011. – Vol. 23(20).– P. 2367-2371.

203. Miyamoto E. Ionization potential of organic pigment film by atmospheric photoelectron emission analysis / E. Miyamoto, Y. Yamaguchi, M. Yokoyama // *Electrophotography*.– 1989. – Vol. 28.– P. 364-370.

204. Jou J. H. Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes / Jwo-Huei Jou, Sudhir Kumar, Abhishek Agrawal, Tsung-Han Lia, Snehashis Sahooa // *Journal of Materials Chemistry C*.– 2015. – Vol. 3(13).– P. 2974-3002.

205. Takahira Y. Design, synthesis, and properties of a series of charged iridium (III) complexes with a neutral bidentate ligand for deep-blue phosphorescent emitter / Yusuke Takahira, Eisuke Murotani, Keiko Fukuda, Varun Vohr, Hideyuki Murat // *Journal of Fluorine Chemistry*.– 2016. – Vol. 181.– P. 56-60.

206. Gudeika D. Derivative of oxygafluorene and di-tert-butyl carbazole as the host with very high hole mobility for high-efficiency blue phosphorescent organic light-emitting diodes / Dalius Gudeika, Dmytro Volyniuk, Juozas V.Grazulevicius, Eigirdas Skuodis, Sian-YinYu, Wei-Tong Liou, Li-Yin Chen, Yi-Jiun Shiu // *Dyes and Pigments*.– 2016. – Vol. 130.– P. 298-305.

207. Zhang Z. Selectively investigating molecular configuration effect on blue electrophosphorescent host performance through a series of hydrocarbon oligomers / Zhen Zhang, Zhensong Zhang, Dongxue Ding, Ying Wei, Hui Xu, Jilin Jia, Yi Zhao, Kai Pan, Wei Huang // *The Journal of Physical Chemistry C*.– 2014. – Vol. 118(35).– P. 20559-20570.

208. Dumur F. Solution-processed blue phosphorescent OLEDs with carbazole-based polymeric host materials / Frédéric Dumur, Layla Beouch, Sebastien Peralta, Guillaume Wantz, Fabrice Goubard, Didier Gigmes // *Organic Electronics*.– 2015. – Vol. 25.– P. 21-30.

209. He G. High efficiency and low voltage pin electrophosphorescent OLEDs with double-doping emission layers / Gufeng He, Desta Gebeyehu, Ansgar G. Werner, Martin Pfeiffer, Karl Leo // *In Proc. of SPIE*.– 2004. – Vol. 5464.– P. 27.

210. Ban X. High power efficiency solution-processed blue phosphorescent organic light-emitting diodes using exciplex-type host with a turn-on voltage approaching the theoretical limit / Xinxin Ban, Kaiyong Sun, Yueming Sun, Bin Huang, Shanghai Ye, Min Yang, Wei Jiang // *ACS applied materials & interfaces*.– 2015. – Vol. 7(45).– P. 25129-25138.

211. Runge E. Density-functional theory for time-dependent systems / E. Runge, E. K. Gross // *Phys. Rev. Lett*.– 1984. – Vol. 52.– P. 997–1000.

212. Allouche A. R. Gabedit—a graphical user interface for computational chemistry softwares / A. R. Allouche // *Journal of computational chemistry*.– 2011. – Vol. 32(1).– P. 174-182.

213. Frisch M. J. 09, Revision D. 01, Gaussian // M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, H. Nakatsuji – Wallingford, CT, 2009.

214. Berlman I. B. Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules / I. B. Berlman – Academic Press, 1971.– P. 488.

215. Pu Y. R. Solution-processable bipolar hosts based on triphenylamine and oxadiazole derivatives: synthesis and application in phosphorescent light-emitting diodes / Y. R. Pu, Y. Chen // *Journal of Luminescence*.– 2016. – Vol. 170.– P. 127-135.

216. Hoffmann S. T. Triplet excimer emission in a series of 4, 4'-bis (N-carbazolyl)-2, 2'-biphenyl derivatives / S. T. Hoffmann, P. Schrogel, M. Rothmann, R. Q. Albuquerque, P. Strohriegl, A. Kohler // *The Journal of Physical Chemistry B*.– 2010. – Vol. 115(3).– P. 414-421.

217. Lai S. L. Approaches for achieving highly efficient exciplex-based organic light-emitting devices / S. L. Lai, M. Y. Chan, Q. X. Tong, M. K. Fung, P. F. Wang, C. S. Lee, S. T. Lee // *Applied Physics Letters*.– 2008. – Vol. 93(14).– P. 367.

218. Hung W. Y. The first tandem, all-exciplex-based WOLED / Wen-Yi Hung, Guan-Cheng Fang, Shih-Wei Lin, Shuo-Hsien Cheng, Ken-Tsung Wong, Ting-Yi Kuo, Pi-Tai Chou // *Scientific reports*.– 2014. – Vol. 4.– P. 5161.

219. Zhang T. Efficient Triplet Application in Exciplex Delayed-Fluorescence OLEDs Using a Reverse Intersystem Crossing Mechanism Based on a ΔE_{S-T} of around Zero / Tianyou Zhang, Bei Chu, Wenlian Li, Zisheng Su, Qi Ming Peng, Bo Zhao, Yongshi Luo, Fangming Jin, Xingwu Yan, Yuan Gao, Hairuo Wu, Feng Zhang, Di Fan, Junbo Wang // *ACS applied materials & interfaces*.– 2014. – Vol. 6(15).– P. 11907-11914.

220. Baldo M. A. Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation / M. A. Baldo, C. Adachi, S. R. Forrest // *Physical Review B*.– 2000. – Vol. 62(16).– P. 10967.

221. Stakhira P. Characteristics of organic light emitting diodes with copper iodide as injection layer / P.Stakhira, V. Cherpak, D. Volynyuk, F. Ivastchyshyn, Z. Hotra, V. Tataryn, G. Luka // *Thin Solid Films.*– 2010. – Vol. 518(23).– P. 7016-7018.

222. Wu I. W. Correlations of impedance–voltage characteristics and carrier mobility in organic light emitting diodes / I-Wen Wu, Po-Sheng Wang, Wei-Hsuan Tseng, Jung-Hung Chang, Chih-I Wu // *Organic Electronics.*– 2012. – Vol. 13(1).– P. 13-17.

223. Aksimentyeva O. I. Modification of Polymer-Magnetic Nanoparticles by Luminescent and Conducting Substances / O. I. Aksimentyeva, V. P. Savchyn, V. P. Dyakonov, S. Piechota, Yu. Yu. Horbenko, I. Ye. Opainych, P. Yu. Demchenko, A. Popov, H. Szymczak // *Molecular Crystals and Liquid Crystals.*– 2014. – Vol. 590(1).– P. 35-42.

224. Cavalcante L. S. Experimental and theoretical correlation of very intense visible green photoluminescence in BaZrO₃ powders / L. S. Cavalcante, V. M. Longo, M. Zampieri, J. W. M. Espinosa, P. S. Pizani, J. R. Sambrano, J. A. Varela, E. Longo, M. L. Simões, C. A. Paskocimas // *Journal of Applied Physics.*– 2008. – Vol. 103(6).– P. 063527.

225. Moon C. K. Combined Inter-and Intramolecular Charge-Transfer Processes for Highly Efficient Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes with Reduced Triplet Exciton Quenching / Chang-Ki Moon, Katsuaki Suzuki, Katsuyuki Shizu, Chihaya Adachi, Hironori Kaji, Jang-Joo Ki // *Advanced Materials.*– 2017. – Vol. 29(17).– P. 1606448.

226. Nakanotani H. Long-range coupling of electron-hole pairs in spatially separated organic donor-acceptor layers / Hajime Nakanotani, Taro Furukawa, Kei Morimoto, Chihaya Adachi // *Science advances.*– 2016. – Vol. 2(2).– P. 1501470.

227. Заячук Д.М. Низькорозмірні структури і надґратки: Навч. посібник. – Львів: Видавництво Національного університету “Львівська політехніка”, 2006. – 220 с.

228. Bashtyk Y. Primary converters for optical sensors of physical values based on polymer dispersed cholesteric liquid crystal / Y. Bashtyk, O. Wojko, A. Fechan, P. Grzyb, P. Turyk // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2017.– Vol. 642 .–P. 41-46.

229. Hotra Z. The localized surface plasmon resonance in multi-walled carbon nanotubes / Z. Hotra, P. Turyk //13th International Conference on Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science (TCSET). – 2016. – P. 412 – 414.

230. Микитюк З. М. Температурний сенсор на основі селективного відбивання в рідких кристалах / З. М. Микитюк, А. В. Фечан, О. Є. Сушинський, Г. І. Барило, О. В. Бойко, Х. Б. Іванюк, П. М. Турик // *Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології*, – 2012.– №2(24) .– С.147-151.

231. Пат. UA 94082 U. Україна, МПК G02F 1/13. Спосіб виготовлення первинного перетворювача оптоволоконного сенсора температури / З. Ю. Готра, З. М. Микитюк, А. В. Фечан, О. Є. Сушинський, Т. В. Пристай, М. В. Вісьтак, П. М. Турик; заяв. і патентотримувач – Національний університет «Львівська політехніка». – № 201405687 ; заявл. 26.05.2014; опубл. 27.10.2014, Бюл. № 20.

232. Микитюк З. М. Оптоелектронний сенсор температури / З.М. Микитюк, А.В. Фечан, О.Є. Сушинський, Д. Прошак, П.М. Турик, А.З. Гнат // *Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки: Матеріали 2-ої Міжнародної науково-практичної конференції*. – Чернівці, 2012. – С.166.

233. Готра З. Ю. Моделювання впливу поверхневих умов та зовнішніх полів в магнітокерованих планарних світловодних структурах / З.Ю. Готра, Ю. Потенські, А.В. Фечан, В.І. Коцун, О.В. Чабан, П.М. Турик // *“Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки: Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції*. – Чернівці, 2013. – С. 182.

234. Bashtyk Yu. Primary converters for optical sensors of physical values based on polymer dispersed cholesteric liquid crystal / Yu. Bashtyk, O. Bojko, A. Fechan, P. Grzyb, P. Turyk // The 10-th International Conference «Electronic processes in organic and inorganic materials» (ICEPOM–10). – Ukraine, Ternopil, 2016. – P. 52.

235. Bład G. The cholesteric liquid crystals with dispersed polymer as a primary sensors / G. Bład, O. Bojko, A. Fechan, P. Grzyb, P. Turyk // The 16th Topical Meeting on the Optics of Liquid Crystals “OLC 2015”. – Poland, Sopot, 2015. – PB-05.

236. Stakhira P.J. The influence of hole-transporting layer cui on the organic solar cells performance / P.J. Stakhira, N.V. Kostiv, P.M. Turyk, I.P. Kremer, Z. Yu. Hotra, H.I. Barylo, O. Gereley, O. Bilas // Vth International Scientific Practical Conference “Physical and technological problems of transmission, processing and storage of information in infocommunication systems”. – Ukraine, Chernivtsi, 2016. – P. 253.

237. Стахіра П. Й. Вплив дірково-транспортного шару MoO_3 на фотовольтаїчні властивості органічного сонячного елемента/ П. Й. Стахіра, М.Р. Гладун, П.М. Турик // Сучасні інформаційні технології в економіці, менеджменті та освіті: Матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції. – Львів, 2016.– С. 56-59.

238. Іванюк Х. Непряма активація зеленого випромінювання з нанодисперсного BaZrO_3 для органічно-неорганічних гібридних світловипромінювальних діодів / Х. Іванюк, В. Черпак, П. Стахіра, П. Турик, Г. Баришніков, Б. Мінаєв, Я. Жидачевський, Д. Волинюк, О. Аксіментьєва, Й. В. Граджулевіціус, Х. Агрєн // Розвиток прикладної науки, освіти та студентського самоврядування на Буковині: Матеріали всеукраїнської наукової конференції. – Чернівці, 2017. – С. 207-209.

239. Gomes A.D.S. New Polymers for Special Applications / Ailton De Souza Gomes. – InTech, 2012. – 366 p.

240. Микитюк З.М. Дослідження явища плазмонного резонансу в металевих наночастинках при низько інтенсивному збудженні / З.М. Микитюк, О.Є. Сушинський, М.В. Вісьтак, В.С. Петришак, Т.В. Пристай // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – №6/9 (72) – С. 36-42.

241. Чекма І.С. Оптичні властивості наноматеріалів / І.С. Чекма, В.О. Покровський, Д.С. Савченко // Вісн. НАН України. – 2014. – № 10. – С. 30-41.

242. Kathryn M.M. Localized Surface Plasmon Resonance Sensors / M. M. Kathryn, H.H. Jason // Chem. Rev. – 2011. – Vol. 111. – P. 3828–3857.

243. Mie G. Contributions to the optics of turbid media, especially colloidal metal solutions / G. Mie // Ann. Phys. – 1908. – Vol. 25. – P. 377–445.

244. Sharma V. Colloidal dispersion of gold nanorods: Historical background, optical properties, seed-mediated synthesis, shape separation and self-assembly/ V. Sharma, K. Park, M. Srinivasarao // Materials Science and Engineering. – 2009. – Vol. 65, Issue 1-3. – P. 1–38.

245. Whitney, A. V. Localized surface plasmon resonance nanosensor: a high-resolution distance-dependence study using atomic layer deposition/ A.V. Whitney, J.W. Elam, S. Zou, A.V. Zinovev, P.C. Stair, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne // The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Vol. 109, Issue 43. – P. 20522–20528.

246. Готра О.З. Полімер-диспергований рідкокристалічний матеріал як активне середовище первинного перетворювача оптичного сенсора температури /О.З. Готра, А.В. Фечан, Г.І. Барило, О.В. Бойко, М.В. Вісьтак, О.Є. Сушинський, О.В. Чабан, Т.В. Пристай // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології – 2013. – №2(26). – С. 131-135.

247. Черпак В.В. Багатофункціональні рідкокристалічні сенсори фізичних величин: дис. ... доктора фіз.мат, наук: 01.04.01 / Черпак Владислав Володимирович. – Львів, 2003. – 145 с.

248. Takahiro M. Length-Dependent Plasmon Resonance in Single-Walled Carbon Nanotubes / M. Takahiro, J. Soon-Kil, S. Takeshi, N.F. Don, H. Kenji, O. Toshiya // *ACS Nano*. – 2014. – Vol. 8 (10). – P. 9897–9904.

249. Santucci S. NO₂ and CO gas adsorption on carbon nanotubes: Experiment and theory / S. Santucci, S. Picozzi, F. Di Gregorio, L. Lozzi, C. Cantalini et al. // *J. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 119. – P. 10904–10910.