

Національний університет “Львівська політехніка”
Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України "Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського"
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ГЕЛЬЖИНСЬКИЙ ІГОР ІГОРОВИЧ

(прізвище, ім'я, по батькові)

Прим. № _____

УДК 621.382.592

ДИСЕРТАЦІЯ

Розроблення органічних нанорозмірних світловипромінюючих структур білого
кольору

(назва дисертації)

05.27.01 – твердотільна електроніка

(шифр і назва спеціальності)

05 «Технічні науки»

(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

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

_____ І. І. Гельжинський

Науковий консультант:

Готра Зенон Юрійович,
доктор технічних наук, професор

Ідентичність усіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

Вчений секретар

спеціалізованої вченої

ради Д 26.002.08 _____ к.т.н., доц. В. Г. Артюхов

АНОТАЦІЯ

Гельжинський І.І. Розроблення органічних нанорозмірних світловипромінюючих структур білого кольору. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю **05.27.01 «Твердотільна електроніка»** – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2021.

Дисертаційна робота спрямована на розроблення високоефективних багатошарових нанорозмірних органічних структур білого кольору випромінювання на основі новосинтезованих міжмолекулярних і внутрішньомолекулярних ексиплексутворюючих матеріалів та розроблення мікросхемотехніки нового покоління контролерів для керування режимами роботи WOLED та світлодіодної матриці на їхній основі.

У першому розділі проведено аналіз типових структур WOLED, ключові показники стратегії їх вдосконалення, а також конструкційний і технологічний прогрес, досягнутий промисловими компаніями, які працюють у цій галузі, для успішного просування органічних світловипромінювальних пристроїв на ринку освітлювальної техніки та дисплейних технологій. Увага акцентується на чотирьох фундаментальних параметрах для оцінювання ефективності WOLED: яскравості, ефективності, якості кольорової передачі та терміну придатності. Показано, що фосфоресцентні та інші види високоефективних органічних випромінювачів мають великий потенціал для покращення насиченості колірної гами, збільшення терміну експлуатації та комерціалізації WOLED. Крім того, розглянуті конструктивні та технологічні підходи до спрощення конструкції приладів для зменшення собівартості WOLED продукції.

У другому розділі досліджено новосинтезовані сполуки донорно акцепторного типу з внутрішньо молекулярними станами перенесення заряду, в яких у якості донорного фрагмента використано карбазол, а акцепторного –

ароматичний амід (CzPhPI і CzPhNI). У цих сполуках вперше виявлено явище уповільненої термоактивованої флуоресценції (TADF).

Спектри фотолюмінесценції плівок CzPhPI і CzPhNI і толуолового розчину CzPhPI і CzPhNI демонструють фотолюмінесценцію з максимумами інтенсивності в діапазоні 512–520 нм. Встановлено, що спектри фотолюмінесценції розчинів CzPhPI та CzPhNI в більш полярному тетрагідрофурані зміщуються в низькоенергетичну область, виявляючи в такий спосіб позитивний сольватохромізм. Більш високе значення емісії CzPhPI у твердому стані порівняно з розчином може бути зумовленим обмеженням внутрішньо молекулярним обертанням без планаризації в молекулярних структурах, подібно до матеріалів, що спричинене агрегацією (AIEE – Aggregation Induced Enhanced Emission).

З метою вивчення явища AIEE для CzPhPI було отримано спектри фотолюмінесценції в дисперсійних системах THF/H₂O з різною кількістю води та з однаковою концентрацією CzPhPI. За рахунок значно нижчої розчинності у воді, порівнянної з THF, CzPhPI утворює тверді агрегати зі збільшенням кількості H₂O в системі THF/H₂O. Збільшення фракції H₂O значно зменшує інтенсивність фотолюмінесценції, а максимум емісії спектра змінюється з 542 нм до 618 нм. Підвищена полярність системи THF/H₂O є причиною зміни фотофізичних властивостей. Ще однією причиною зниження інтенсивності фотолюмінесценції може бути посилення Н-зв'язку, що призводить до динамічного гасіння збуджених станів, як повідомлялося раніше. Однак подальше збільшення фракції H₂O до 90% призводить до значного збільшення інтенсивності фотолюмінесценції, що супроводжується максимальним зсувом до 523 нм.

Проведено аналіз температурної поведінки дослідних органічних донорно-акцепторних комплексних сполук, зокрема теплоти фазових переходів (плавлення, кристалізації, склування). Для даних сполук характерним є сублімаційний механізм випаровування, а не термічне розкладання, що уможливорює отримання функціональних плівок методом термовакуумного нанесення. Біполярна природа носіїв струму перенесення в плівках підтверджена

отриманими співрівними експериментальними значеннями дрейфової рухливості для електронів, та дірок. Потенціали іонізації твердих плівок цих матеріалів оцінювались у межах 6,03 eV – 6,09 eV, електронна спорідненість перебувала в межах 2,03–2,44 eV. Порівняльний аналіз електролюмінісцентних властивостей серії сформованих світловипромінювальних гетероструктур у конфігурації “гість-господар”, де гостьовою компонентою є CzPhPI (емітер), а в якості господаря використано органічні напівпровідники mCP, TCTA та oCzmOXDOLED (матриця) показав, що найефективнішою є OLED структура з матрицею mCP, яка характеризувалась напругою ввімкнення 4,9 В, яскравістю (при 10 В) 8300 кд/м², енергетичною ефективністю 4,0 лм /Вт та зовнішньою квантовою ефективністю 2,4%. Проведені електрохімічні низькотемпературні дослідження флуоресценції та фосфоресценції донорно-акцепторно-донорних матеріалів на основі сульфонових замісників у якості акцептора та донорних сполук, які містять 4,4'-дитолілсульфон (P3) і 9,9-диметил-9H-ксантенові фрагменти феноксатину (P6) показали, що сполуки характеризуються високою енергією випромінювання, відповідно 3.75 eV та 3.85eV, високими значеннями енергетичного положення триплетів (2.83eV та 3eV), низьким НОМО (-6.40 eV) та глибоким рівнем енергії LUMO (-2.65eV та -2.55eV).

У третьому розділі реалізовані підходи до зниження споживаної електроенергії в WOLED, зі збереженням високої ефективності пристрою, з залученням ефекту термічно активованого уповільненого флуоресцентного випромінювання (TADF) . Показано, що WOLED на основі випромінювача TADF потенційно можуть демонструвати аналогічну до фосфоресцентних зовнішню квантову ефективність. Так на основі інтерфейсних ексиплексів P6:TCTA та P6:m-MTDATA розроблено OLED структури ITO/CuI/TCTA/P6/TPBi/Ca:Al (A) та ITO /CuI/ mMTDATA/ P6/ TPBi/Ca:Al (B) відповідно синього та зелено-жовтого кольору з максимумами смуг випромінювання на 433 та 524 нм, що є близьким до спектральних максимумів фотолюмінісценції ексиплексів P6:TCTA і P6:m-MTDATA. Різниця в напругах увімкнення випромінювальних OLED структур (4 та 6.2 В) пояснюється

різницею енергії НОМО для ТСТА (5,7 еВ) та для m-MTDATA (5,1 еВ). Максимальна яскравість перевищувала $10000 \text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$ за напруги понад 12 В для пристроїв А і В, максимальне значення струмової та зовнішньої квантової ефективності відповідно становить (3.7-4.1) $\text{кд}/\text{А}$ та (1.8-5)%. На прикладі світловипромінювальної структури ITO/CuI/THCA/FIrpic/TCz1/Ca/Al запропоновано новий підхід до створення ефективних WOLED, що полягає у використанні комбінації фосфоресцентного синього випромінювання іридієвого комплексу (FIrpic) та широкого вискоефективного TADF випромінювання ексиплексного типу, який утворюється на межі розділу зіркоподібної сполуки (THCA) та FIrpic. Виготовлений електролюмінесцентний пристрій ексиплексного типу має високу струмову ефективність (15 $\text{кд}/\text{А}$), яскравість 38 000 $\text{кд}/\text{м}^{-2}$ та зовнішній квантовий вихід $\sim 5\%$. Запропоновано нову концепцію формування WOLED на основі ширококолірних ексиплексів і подвійного TADF, де P4 – донорно-акцепторно-донорний матеріал на основі сульфонових замісників у якості акцептора та донорної сполуки, яка містить центральні оксагексатонні кільцеві фрагменти. Надтонкий шар TSPO1 відіграв роль модулятора, що переносить дірки й електрони на двох міжфазних ексиплексах. Отримані WOLED структури характеризуються координатами колірності (0,29, 0,37), що є близьким до координат натурального білого (0,33, 0,33), напругою ввімкнення 4,8 В, максимальною яскравістю 18474 $\text{кд}/\text{м}^{-2}$ і зовнішньою квантовою ефективністю 10,6%. Розроблено вискоефективну структуру ITO/CuI/mMTDATA/Ir(ppz)3/P6/m-MTDATA/Ir(ppz)3/mCP:FIrpic TPBi/Ca:Al білого кольору випромінювання. Структура формувалась шляхом поетапного осадження синьої та помаранчевої компонент. Надтонка плівка трис (феніл піразолу) іридію (Ir (ppz) 3) в структурі WOLED виконує роль електрон-екситон-блокувального шару завдяки високій енергії триплетів (3,1 еВ) Напруга ввімкнення органічної гетероструктури становить $V_{\text{ввімк}}=5,2 \text{ В}$. Координати колірності CIE(x,y) для розробленої WOLED структури становлять (0.38, 0.4), що відповідає зоні білого кольору, крім того, зі збільшенням густини струму до

150 mA/cm² спектр електролюмінісценції не змінюється, що свідчить про хорошу стабільність WOLED.

У четвертому розділі проведено дослідження характеристик OLED структур методом імпедансної спектроскопії. Представлено узагальнені еквівалентні схеми, які дають змогу визначити рухливість і концентрацію носіїв заряду в транспортних шарах органічних структур. Наведено результати дослідження органічних гетороструктур та наведено результати їхніх імпедансних досліджень. Розроблено методику для визначення деградації WOLED структур за часовою зміною імпедансних характеристик під час функціонування. Досліджено імпедансні характеристики OLED із термічно активною уповільненою флуоресценцією та визначено основні параметри для контролю ефективності функціонування. Представлено варіант практичної реалізації портативного пристрою з програмним керуванням для вимірювання параметрів як точкових так і площинних джерел світла з різною яскравістю свічення і з різною шириною спектру випромінювання видимого діапазону з напругою живлення 5-15В.

У п'ятому розділі наведено результати моделювання мікроелектронних систем керування органічними світловипромінювальними структурами. Розроблено методику проведення модельних досліджень структурних елементів драйверів WOLED з допомогою програмного симулятора SPICE. Дослідження ґрунтуються на поетапному аналізі результатів модельних досліджень та структурно-параметричній оптимізації функціональних вузлів пристроїв керування OLED структурами.

За результатами досліджень розроблених макромоделей встановлені характерні закономірності процесів поетапного накопичення енергії та підвищення напруги на OLED структурі, які визначаються параметрами компонентів та режимами роботи контролера живлення.

Наведено результати моделювання систем керування OLED структур із поєднанням функцій двостадійного підвищення напруги живлення (1,5 В– 5,0 В– 20 В) та in-situ дослідженням дрейфу характеристик.

Вперше реалізовано модель в якій інтегровані функції керування живленням OLED структур із підвищенням напруги за принципом імпульсних boost драйверів, дослідження дрейфу характеристик OLED структур безпосередньо під час їх експлуатації, мультирежимне вимірювання ВАХ OLED структур із використанням перехідних процесів формування напруги в підвищувальних схемах драйверів, вимірювання колірної температури випромінювання OLED структур безпосередньо в ході їх експлуатації, керування режимами роботи OLED структур методом безконтактного ємнісного сигнального перетворення.

У шостому розділі наведено результати практичної реалізації систем керування OLED структурами з розширеними функціональними можливостями. Розроблено метод модельного дослідження та параметричного аналізу мікроелектронних контролерів OLED структур, який поєднує SPICE макромоделі OLED структур, драйверів підвищення напруги живлення на основі широтно-імпульсної модуляції та сигнальних перетворювачів in-situ дослідження характеристик цих структур. Використовуючи розроблені макромоделі, встановлено характерні закономірності процесів поетапного накопичення енергії та підвищення напруги на OLED структурі, які визначаються параметрами компонентів та режимами роботи контролера живлення. Розроблено інтелектуальний контролер, який забезпечує поєднання функцій одно- чи двостадійного підвищення напруги живлення; програмного керування режимом живлення OLED структур; мультирежимного вимірювання ВАХ OLED структур; вимірювання колірної температури випромінювання OLED структур; керування режимом роботи вимірювання OLED структур через універсальну шину USB інтерфейсу; керування режимами роботи OLED структур безконтактним ємнісним сенсором. Контролер реалізовано на програмованій системі на кристалі PSoC 5LP Cypress Semiconductor.

Ключові слова: органічна світловипромінювальна структура, гетероструктура, ексиплекс, WOLED, TADF.

ABSTRACT

Gelzhynskiy I. I. Development of the organic nanoscale light-emitting white colored structures. – Qualification scientific work on the manuscript copyright.

Thesis for the Doctor of Philosophy Degree in Technical sciences.

Specialty **05.27.01 Solid-state Electronics**. – Lviv Polytechnic National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2021.

The dissertation focuses on the development of highly efficient multilayer nanoscale organic structures of white radiation based on newly synthesized intermolecular and intramolecular exciplex-forming materials and the development of a new generation of microcircuits to control WOLED and LED-based modes.

In the first section, typical WOLED structures, key indicators of strategy for their improvement, as well as design and technological progress achieved by industrial companies working in this field for the successful promotion of organic light emitting devices in the market of lighting and display technologies have been analyzed. Attention is focused on four fundamental parameters for evaluating the effectiveness of WOLED: brightness, efficiency, color quality and shelf life. It has been shown that phosphorescent and other types of highly efficient organic emitters have great potential for improving color saturation, increasing the service life and commercialization of WOLED. In addition, constructive and technological approaches to simplify the design of devices to reduce the cost of WOLED products have been considered.

In the second section, newly synthesized donor-acceptor-type compounds with intramolecular charge transfer states, in which carbazole is used as a donor fragment, and aromatic amide (CzPhPI and CzPhNI) is used as an acceptor fragment, have been discovered. The phenomenon of delayed thermoactivated fluorescence (TADF) has been detected for the first time in these compounds. The photoluminescence spectra of CzPhPI and CzPhNI films and toluene solution CzPhPI and CzPhNI show photoluminescence with intensity maxima in the range of 512–520 nm. It was found that the photoluminescence spectra of solutions of CzPhPI and CzPhNI in a more polar tetrahydrofuran have been shifted to the low-energy region, thus revealing positive

solvatochromism. The higher value of CzPhPI emission in the solid state compared to the solution may be due to the restriction of intramolecular rotation without planarization in molecular structures, similar to materials caused by aggregation (AIEE – Aggregation Induced Enhanced Emission). In order to study the AIEE phenomenon for CzPhPI, photoluminescence spectra were obtained in THF / H₂O dispersion systems with different amounts of water and with the same concentration of CzPhPI. Due to dramatically lower solubility in water, comparable to THF, CzPhPI forms solid aggregates with increasing amount of H₂O in the THF / H₂O system. Increasing the H₂O fraction significantly reduces the intensity of photoluminescence, and the maximum emission of the spectrum varies from 542 nm to 618 nm. The increased polarity of the THF / H₂O system is the cause of changes in photophysical properties. Another reason for the decrease in the intensity of photoluminescence may be the strengthening of the H-bond, which leads to the dynamic quenching of excited states, as it has been previously reported. However, a further increase in the H₂O fraction to 90% leads to a significant increase in the intensity of photoluminescence, accompanied by a maximum shift of up to 523 nm.

The analysis of temperature behavior of experimental organic donor-acceptor complex compounds, in particular heat of phase transitions (melting, crystallization, vitrification) has been conducted. These compounds are characterized by the sublimation mechanism of evaporation, rather than thermal decomposition, which allows to obtain functional films by the method of thermovacuum application. The bipolar nature of the transfer current carriers in the films has been confirmed by the obtained comparative experimental values of drift mobility for electrons and holes. The ionization potentials of the solid films of these materials have been estimated to be in the range of 6.03 eV – 6.09 eV, and the electron affinity was in the range of 2.03–2.44 eV. Comparative analysis of electroluminescent properties of a series of formed light-emitting heterostructures in the “guest-host” configuration, where the guest component is CzPhPI (emitter), and mCP, TCTA and oCzmOXDOLED (matrix) are used as host organic semiconductors, showed that the most efficient is an OLED structure with an mCP matrix, which was characterized by a switching voltage of 4.9 V, brightness (at

10 V) 8300 cd / m², energy efficiency of 4.0 lm / W and external quantum efficiency of 2.4%. Electrochemical low-temperature studies of fluorescence and phosphorescence of donor-acceptor-donor materials based on sulfone substituents as acceptor and donor compounds containing 4,4'-ditolylsulfone (P3) and 9,9-dimethyl-9H-xanthene fragments of phenoxatin (P6) have showed that the compounds are characterized by high radiation energy, 3.75 eV and 3.85 eV, respectively, high values of the energy position of triplets (2.83 eV and 3 eV), low HOMO (-6.40 eV) and deep energy level LUMO (-2.65 eV and -2.55 eV).

In the third section, approaches to reducing power consumption in WOLED have been implemented maintaining the high efficiency of the device, involving the effect of thermally activated delayed fluorescent radiation (TADF). It has been shown that WOLED based on the TADF emitter can potentially demonstrate similar to phosphorescent external quantum efficiency. Thus, on the basis of interface complexes P6: TCTA and P6: m-MTDATA, OLED structures of ITO / CuI / TCTA / P6 / TPBi / Ca: Al (A) and ITO / CuI / mMTDATA / P6 / TPBi / Ca: Al (B) have been developed, respectively in blue and green-yellow colours with maxima of radiation bands at 433 and 524 nm, which is close to the spectral maxima of photoluminescence of exciplexes P6: TCTA and P6: m-MTDATA. The difference in switching voltages of radiating OLED structures (4 and 6.2 V) has been explained by the difference of HOMO energy for TCTA (5.7 eV) and for m-MTDATA (5.1 eV). The maximum brightness has exceeded 10000 cd × m⁻² for voltages above 12 V for devices A and B, the maximum value of current and external quantum efficiency is (3.7-4.1) cd / A and (1.8-5)%, respectively. Based on the example of the light-emitting structure ITO / CuI / THCA / FIrpic / TCz1 / Ca / Al, a new approach to the creation of effective WOLEDs has been proposed. It consists in using a combination of phosphorescent blue radiation of the iridium complex (FIrpic) and broad high-efficiency TADF radiation of the exciplex type, which is formed at the interface of the star compound (THCA) and FIrpic. The manufactured electroluminescent device of exciplex type has a high current efficiency (15 cd / A), brightness of 38,000 cd / m⁻² and an external quantum yield of ~ 5%. A new concept of WOLED formation based on wide-color exciplexes and double TADF

has been considered, where P4 is a donor-acceptor-donor material based on sulfone substituents as an acceptor and a donor compound containing central oxahexatone ring fragments. The ultrathin layer TSPO1 has played the role of a modulator that transfers holes and electrons on two interphase complexes. The obtained WOLED structures have been characterized by chromaticity coordinates (0.29, 0.37), which is close to the coordinates of natural white (0.33, 0.33), switching voltage of 4.8 V, maximum brightness of 18474 cd / m² and external quantum efficiency of 10.6%. A highly efficient ITO / CuI / mMTDATA / Ir (ppz) 3 / P6 / m-MTDATA / Ir (ppz) 3 / mCP: FIrpic TPBi / Ca: Al white radiation structure has been developed. The structure has been formed by the gradual deposition of blue and orange components. Ultrathin film of tris (phenyl pyrazole) iridium (Ir (ppz) 3) in the WOLED structure has acted as an electron-exciton-blocking layer due to the high energy of triplets (3.1 eV). The switching voltage of the organic heterostructure is $V_{\text{switch}} = 5.2$ V. The CIE color coordinates (x, y) for the developed WOLED structure are (0.38, 0.4), which corresponds to the white zone, in addition, with increasing current density to 150 mA / cm², the electroluminescence spectrum does not change, which indicates good stability WOLED.

In the fourth section, the characteristics of OLED structures have been studied by the method of impedance spectroscopy. The generalized equivalent schemes that allow to determine the mobility and concentration of charge carriers in the transport layers of organic structures have been presented. The results of research of organic heterostructures and results of their impedance studies have been provided. A technique for determining the degradation of WOLED structures by the time change of impedance characteristics during operation has been elaborated. The impedance characteristics of OLED with thermally active delayed fluorescence have been investigated and the main parameters for controlling the efficiency of operation have been determined. A variant of practical implementation of a portable device with software control for measuring the parameters of both point and planar light sources with different luminosity and with different width of the visible spectrum of radiation with a supply voltage of 5-15V has been given.

In the fifth section, the results of modeling microelectronic control systems of organic light-emitting structures have been provided. A method for conducting model studies of structural elements of WOLED drivers using the SPICE software simulator has been developed. The research is based on a step-by-step analysis of the results of model research and structural-parametric optimization of functional units of OLED structure control devices.

According to the results of studies of the developed macromodels, the characteristic regularities of processes of step-by-step accumulation of energy and increase of voltage on OLED structure which are defined by parameters of components and operating modes of the power controller have been established.

The results of modeling the control systems of OLED structures with a combination of functions of two-stage supply voltage increase (1.5 V– 5.0 V– 20 V) and in-situ study of drift characteristics have been presented. For the first time, a model in which the power control functions of OLED structures with voltage increase based on the principle of pulsed boost drivers, study of drift characteristics of OLED structures directly during their operation, multi-mode measurement of CVC of OLED structures using voltage transients radiation of OLED structures directly during their operation, control of operating modes of OLED structures by the method of contactless capacitive signal conversion has been implemented.

In the sixth section, the outcomes of practical implementation of control systems for OLED structures with advanced functionality have been demonstrated. A method of model research and parametric analysis of microelectronic controllers of OLED structures has been developed. It combines SPICE macromodels of OLED structures, drivers of voltage increase based on pulse-width modulation and in-situ signal converters to study the characteristics of these structures. Using the developed macromodels, the characteristic patterns of the processes of gradual accumulation of energy and voltage increase on the OLED structure, which are determined by the parameters of the components and modes of operation of the power controller, have been established. An intelligent controller, which provides a combination of functions of one- or two-stage supply voltage increase; software control of the power supply

mode of OLED structures; multi-mode measurement of CVC characteristics of OLED structures; measurement of color temperature of radiation of OLED structures; control of the mode of measurement of OLED structures through the universal bus of the USB interface; control of operating modes of OLED structures by contactless capacitive sensor, has been developed. The controller has been implemented on a programmable PSoC 5LP Cypress Semiconductor crystal system.

Key words: organic light emitting structure, heterostructure, explex, WOLED, TADF.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА:

Монографії:

1. Баришніков Г. В. Елементи та пристрої органічної електроніки: колективна монографія / Г. В. Баришніков, І. І. Гельжинський, З. Ю. Готра, Х. Б. Іванюк, Б. П. Мінаєв, П. Й. Стахіра. – Львів: "Простір - М", 2020. – 224 с.
2. Баришніков Г. В. Органічні світловипромінювальні структури: колективна монографія / Г. В. Баришніков, І. І. Гельжинський, З. Ю. Готра, Х. Б. Іванюк, Б. П. Мінаєв, П. Й. Стахіра. – Львів: Видавництво "Львівської політехніки", 2020. – 236 с.

Статті у наукових фахових виданнях України:

3. Гельжинський І.І., Куцій С.А., Верига А.Д., Іванюк Х.Б. Портативний пристрій для визначення динамічних та статичних світловипромінюючих характеристик WOLED.//Technology audit and production reserves. – 2021. - №1/1(57). – с. 30-33. (розроблено прилад вимірювання яскравісних параметрів площинних джерел світла). (технічні спеціальності – 122, 123, 124, 125, 151 від 07.05.2019 «Б» наказ МОН від 07.05.2019 № 612)
4. Ihor Helzhynskyu Universal hard ware and software system of signal converting for integrated sensor devices implementation / Hryhorii Barylo; Oksana Boyko; Ihor Helzhynskyu; Roman Holyaka; Tetyana Marusenкова // Scientific Journal of the Ternopil Ivan Puluj National Technical University. — Tern.: TNTU, 2020. — Vol 100. — No 4. — P. 106–117 (розроблено спосіб керування режимами роботи WOLED методом безконтактного емісійного сигнального перетворення) (технічні спеціальності – 131, 132, 133ж технічні спеціальності – 121, 122, 123, 124, 125, 152, 134, 136 наказ МОН від 15.10.2019 № 1301 «Б», від 28.12.2019 № 1643 «Б»)

5. І.І. Гельжинський Сигнальний перетворювач для мікроелектронних сенсорних пристроїв / І.І. Гельжинський, Г.І. Барило, Р.Л. Голяка, Т.А. Марусенкова//Вісник Хмельницького національного університету – 2020. - №6 (291) с.156-159 (розроблення апаратної частини сигнального перетворювача для сенсорних пристроїв) (технічні спеціальності – 101, 121, 122, 123, 124, 125, 141, 151, 161, 172, 181, 182 наказ МОН від 28.12.2019 № 1643 «Б» спеціальності – 131, 132, 133 наказ МОН від 17.03.2020 № 409 «Б»)

6. Гельжинський І.І., Апаратно-програмна вбудована система частотної селекції сигналу на основі гіратора/ Барило Г.І., Гельжинський І.І., Марусенкова Т.А., Кривенчук Ю.П., Хільчук М.О.,Голяка Р.Л., Оксана Бойко //Вимірювальна техніка та метрологія – НУЛП - 2021. - Випуск 82(1): с.37-42 (розроблено метод підвищення завадостійкості сигнальних перетворювачів імпедансу для дослідження світловипромінюючих структур) (технічні 05.01.02, 05.11.04, 05.11.05, 05.13.05 спеціальності – 123, 151, 152 наказ МОН від 15.10.2019 № 1301 «Б»)

7. Гельжинський І.І. Схема тестування OLED-матриці білого кольору випромінювання/ Гельжинський І.І., Верига А.Д., Куцій С.А.// Вісник вінницького політехнічного інституту. –Вінниця : ВПІ. – 2020. - №6. – с.115-120. (розроблено прилад тестування органічної світлодіодної матриці максимальним розміром 16x16 триколірних пікселів) (технічні спеціальності – 123, 131, 163 наказ МОН від 15.10.2019 № 1301 «Б»)

8. Гельжинський І. Схема приладу керування OLED для освітлення приміщення. / Куцій С., Верига А., Лукова-Чуйко Н // Телекомунікаційні та інформаційні технології. – 2021. - № 1 (70). с. 16-26. (розроблено схему електричну принципову керування органічними світлодіодами, які пропонується застосовувати для освітлення приміщень, що дозволяє або керувати триколірними панелями, або освітленням трьох зон в приміщенні, або здійснювати три етапне керування увімкнення світла)

(технічні спеціальності – 122, 123, 125, 126, 172 наказ МОН від 17.03.2020 № 409 «Б»)

9. Гельжинський І.І. Вбудована система конвертера напруги живлення органічних світлодіодів / Барило Г.І, Гельжинський І.І., Голяка Р.Л., Марусенкова Т.А., Хільчук М.О.//Вісник Хмельницького національного університету. – 2021. - №2(295). – с.151-155 (моделювання конвертера напруги живлення для площинних джерел світла широкого спектру емісії) (технічні спеціальності – 101, 121, 122, 123, 124, 125, 141, 151, 161, 172, 181, 182 наказ МОН від 28.12.2019 № 1643 «Б»)

Статті у наукових періодичних фахових виданнях України, що включені до наукометричних баз даних:

10. Гельжинський І.І. Моделювання керуючих пристроїв для сенсорних безпроводних мереж ZigBee / Г. І. Барило, І. І. Гельжинський, Р. І. Грицик, Х. Б. Іванюк, Н. І. Кус. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий = Східно-Європейський журнал передових технологій. - 2012. - № 6/12 (60) - с. 53–56. (Index Copernicus), (Розглянуто програмні засоби для моделювання керуючих пристроїв безпроводних мереж ZigBee на основі 8-бітних мікроконтролерів сімейства 8051. Запропоновано методику відлагодження основних режимів роботи мікроконтролера та периферійних пристроїв в програмному середовищі PROTEUS.) (технічні (04.07.2014) перереєстрація технічні /01.02.04, 01.02.05, 01.05.02, 01.05.03, 01.05.04 / (15.03.2019) перереєстрація технічні наказ МОН від 11.07.2019 № 975 «А»)

11. Гельжинський І.І. Розробка схемотехнічного рішення для автоматичного регулювання яскравості свічення органічних світлодіодів / З. Ю. Готра, В. В. Черпак, П. Й. Стахіра, Х. Б. Іванюк, Г. І. Барило, І. І. Гельжинський. Восточно-Европейский журнал передовых технологий = Східно-Європейський журнал передових технологій. - 2013. - № 6/12 (66).

- с. 99–102. (Index Copernicus, Scopus), (запропоновано методику вимірювання яскравості органічної світловипромінюючої структури і розроблено схемотехнічне рішення для автоматичного регулювання яскравості свічення органічного світлодіода в залежності від освітленості приміщення) (технічні (04.07.2014) перереєстрація технічні /01.02.04, 01.02.05, 01.05.02, 01.05.03, 01.05.04 / (15.03.2019) перереєстрація технічні наказ МОН від 11.07.2019 № 975 «А»)

12. Helzhynskyy I. Modeling of organic light emitting structures / G.I. Barylo, R.L. Holiyaka, I.I. Helzhynskyy, Z.Yu. Hotra, M.S. Ivakh, R.L. Politanskyi.// Фізика і хімія твердого тіла = Physics and Chemistry of Solid State. -, 2020. - Т. 21, № 3. - Р. 519–524. (Scopus, Web of Science)(дослідження параметрів органічних світловипромінюючих структур на основі модельних досліджень SPICE (імітаційна програма з інтегральною схемою). Розроблена модель SPICE діодної структури, яка реалізована у вигляді схеми заміщення на основі основних компонентів імітатора.) (хімічні технічні спеціальності – 102, 132 наказ МОН від 02.07.2020 № 886 «А»)

13. Helzhynskyy I. Electro-optic properties of double-type emission of organic electroluminescence device / Helzhynskyy I.,Kutsiy S., Albota S.// Ukrainian journal of physical optics. – 2021. - №1. (Scopus, Web of Science) (технологічна реалізація світловипромінювальної гетероструктури з багатоканальною емісією та дослідження ефективності розробленої гетероструктури) (фізико-математичні (01.04.00) спеціальності – 104, 105 наказ МОН від 17.03.2020 № 409 «А»)

Статті у наукових періодичних виданнях інших держав, які включені до міжнародних наукометричних баз даних:

14. Helzhynskyy I. Detector-emitter system based on integrated organic vertical light emitting device and near-infrared organic photovoltaic cell / G.

Barylo, V. Cherpak, G. Pakhomov, Z. Hotra, I. Helzhynskyy, M. Hladun, G. Wiosna-salyga, B. Luszczynska, P. Stakhira. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. -United Kingdom. - 2016. -Vol. 639, iss. 1(Scopus, Web of Science) (розроблення трьохелектродної світловипромінювальної гетероструктури на основі багатоканальної емісії з регульованим спектром випромінювання)

15. Helzhynskyy I. 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. *Journal of Physical Chemistry C*. - United States. - 2014. - Vol. 118, iss. 21. - p. 11271–11278. (Scopus, Web of Science), (виконано реалізацію теплового білого органічного світлодіода на основі новосинтезованої сполуки та розраховані основні люмінісцентні та колірні параметри розроблених гетероструктур).

16. Helzhynskyy I. Mixing of phosphorescent and exciplex emission in efficient organic electroluminescent devices / V. Cherpak, P. Stakhira, B. Minaev, G. Baryshnikov, E. Stromylo, I. Helzhynskyy, M. Chapran, D. Volyniuk, Z. Hotra, A. Dabulienė, A. Tomkeviciene, L. Voznyak, J. V. Grazulevicius. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. - United States. - 2015. - Vol. 7, iss. 2. - P. 1219–1225.(Scopus, Web of Science) (розроблення світловипромінювальних гетероструктур на основі фосфоресцентного та ексиплексного випромінювання та вимірювання їх основних люмінесцентних параметрів)

17. Helzhynskyy I. Synthesis and characterisation of a carbazole-based bipolar exciplex-forming compound for efficient and color-tunable OLEDs / T. Deksnys, J. Simokaitiene, J. Keruckas, D. Volyniuk, O. Bezvikonnyi, V. Cherpak, P. Stakhira, K. Ivaniuk, I. Helzhynskyy, G. Baryshnikov, B. Minaev, J. Grazulevicius. // *New Journal of Chemistry*. - United Kingdom. - 2017. - Vol. 41, iss. 2. - P. 559–568. (Scopus, Web of Science) (розроблення ексиплексних

органічних гетероструктур з регульованим кольором емісії та розрахунок основних світлових параметрів гетероструктур)

18. Helzhynskyy I. Through-space charge transfer in luminophore based on phenyl-linked carbazole- and phthalimide moieties utilized in cyan-emitting OLEDs / Y. Danyliv, D. Volyniuk, O. Bezikonnyi, I. Hladka, K. Ivaniuk, I. Helzhynskyy, P. Stakhira, A. Tomkeviciene, L. Skhirtladze, J. Grazulevicius // *Dyes and Pigments*. - United Kingdom. - 2020. - Vol. 172. (Scopus, Web of Science)(розроблення світловипромінювальних гетероструктур на основі новосинтезованих сполук в системі гість-господар з використанням різних сполук-господарів та дослідження впливу структуризації плівки на її люмінесцентні параметри)

19. Helzhynskyy I. High triplet energy materials for efficient exciplex-based and full-TADF-based white OLEDs / X. Tan, D. Volyniuk, T. Matulaitis, J. Keruckas, K. Ivaniuk, I. Helzhynskyy, P. Stakhira, J. Grazulevicius.// *Dyes and Pigments*. - United Kingdom. - 2020. - Vol. 177. (Scopus, Web of Science) (дослідження ексиплексних властивостей новосинтезованих сполук та формування на їх основі ексиплексних світловипромінювальних гетероструктур та тандемної світловипромінювальної гетероструктури білого кольору свічення, дослідження електролюмінесцентних параметрів гетероструктур.)

20. Helzhynskyy I. Hardware and software means for electronic components and sensors research / G. Barylo, O. Boyko, I. Gelzhynskyy, R. Holyaka, Z. Hotra, T. Marusenkova, M. Khilchuk, M. Michalska. // *Informatyka, Automatyka, Pomiary w Gospodarce i Ochronie Środowiska*. – Poland. - 2020. - T. 10, № 1. - p. 66–71. (ISSN: 2083-0157 e-ISSN: 2391-6761)(розроблений RETwix - це універсальний апаратний та програмний засіб для лабораторних досліджень, який може бути використаний для дослідження як електронних компонентів, так і довільних електричних, термічних, хімічних або біохімічних процесів.)

Патенти України:

21. Патент на корисну модель МПК G12B 3/00. Герметичне перекриття вакуумних об'ємів : пат. 91488 Україна. Патентовласник: Національний університет «Львівська політехніка». Авт.: Готра З.Ю., Іванюк Х.Б., Черпак В.В., Стахіра П.Й., Гельжинський І.І. № u 2014 00034 ; заявл. : 08.01.2014 ; опубл. 10.07.2014, Бюл. № 13. 2 с.

22. Патент на корисну модель МПК H01L 27/28. Спосіб виготовлення органічного світлодіода : пат. 104276 Україна. Патентовласник: Національний університет «Львівська політехніка». Авт.: Стахіра П.Й., Черпак В.В., Готра З.Ю., Іванюк Х.Б., Чапран М.М., Гельжинський І.І. № u201505804 ; заявл. 12.06.2015 ; опубл. 25.01.2016, Бюл. № 2. 2 с.

Підручники та навчальні посібники:

23. Органічна електроніка : навчальний посібник / Г.В. Баришніков, Д.Ю. Волинюк, І.І. Гельжинський [та ін.] ; за ред. З.Ю. Готри. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2014. 292 с.

Публікації у матеріалах наукових конференцій:

24. Гельжинський І.І. Розробка схемотехнічного рішення для автоматичного регулювання яскравості свічення органічних світло діодів/ Іванюк Х.Б. , Готра З.Ю., Стахіра П.Й., Черпак В.В., Баріло Г.І., Гельжинський І.І. // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції “Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки, Чернівці, 24-26 жовтня, 2013. – Чернівці. – 2013. – С. 173.

25. Helzhynskyy I. Modern state of white organic light-emitting diodes / Z. Hotra, M. Chapran, I. Helzhynskyy, J. Potencki // 38th International Conference

of IMAPS-CMPT Poland, 21st and 24th September 2014, Czarna, Poland. – 2014. - p.34. (Scopus).

26. Helzhynskyy I. Characteristics of blue carbazole based organic light-emitting diodes with electron injection layer / Z. Hotra, H. Ivanyuk, I. Helzhynskyy, D. Volyniuka, V. Cherpak, P. Stakhira, A. Michaleviciute, J. Simokaitiene, A. Tomkeviciene, J. V. Grazulevicius, G. Bład // Proceedings of the XIIth International Conference TCSET'2014. – February 25–March 1. Lviv-Slavske, Ukraine, 2014. – PP. 261-263.

27. Helzhynskyy I. Electromer nature of long-wavelength component of el emission in oled based on 2,7-di[di(4-methylphenyl)amino]-9-ethylcarbazole/ Z. Hotra, M. Chapran, P. Stakhira, V. Cherpak, I. Helzhynskyy, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, A. Michaleviciute, A. Tomkeviciene, M. Hladun // Abstract of XXIII International Materials Research Congress, Cancún Quintana Roo, México. August 17-21. – 2014. - p.87.

28. Helzhynskyy I. Exciplex emitting white organic light-emitting diodes based on the star-shaped carbazole derivatives and metal complexes/ P. Stakhira, V. Cherpak, H. Ivanyuk, (M. Chapran**), (D. Volyniuk), A. Michaleviciute, I. Helzhynskyy, J. V. Grazulevicius // Abstract of 13th International Conference Electrical and Related Properties of Organic Solids, Świeradów Zdrój, Poland July 06-10. - 2014. - p.38.

29. Helzhynskyy I. Spectrum broadening of oleds base on the starburst carbazole derivatives and hole-blocking layer/ Z. Hotra, M. Chapran, P. Stakhira, V. Cherpak, I. Helzhynskyy, D. Volyniuk, A. Michaleviciute, A. Tomkeviciene // 16th International Conference on Thin Films, 13-16 October, Dubrovnik, Croatia. - 2014. - p.24.

30. Helzhynskyy I. Efficient white OLED based on the orange and blue exciplex emission / Helzhynskyy I., Chapran M., Cherpak V., Stakhira P., Barylo G., Hotra Z. // Proceedings of the NANOBIOPHYSICS: fundamental and applied aspects (NBP-2015) 1-4 October Kyiv – Ukraine . – 2015. - P.94.

31. Helzhynskyu I. Dimethoxydiphenylamino)-9-(1-naphthyl)carbazole as bipolar emitter for electroluminescent devices / T. Deksnys., J. Simokaitiene, J. Keruckas, D. Volyniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, K. Ivaniuk, I. Helzhynsky., G.V. Baryshnikov, B.F. Minaev, J.V. Grazulevicius // Proceedings of the BALTIC POLYMER SYMPOSIUM, 2016 Klaipeda, Lithuania, September 21-24. - 2016. – P.94.

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

33. Гельжинський І. Мікропотужний сигнальний перетворювач для пристроїв фотовольтаїки / Гельжинський І. І., Голяка Р. Л., Готра З. Ю., Вірт В. В., Івах М. С // Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах : матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції, 8–10 листопада 2018 р., Чернівці, Україна. – 2018. – С. 208.

34. Helzhynskyu I. High-efficiency woled based on double exciplex emission / Ivaniuk K., Dupliak I. Y., Helzhynskyu I., Stakhira P. Y., Xiaofen T., Volyniuk D., Grazulevicius J. // Molecular engineering and computational modelling for nano- and biotechnology: from nanoelectronic to biopolymers : book of abstracts international scientific conference, dedicated to the 75th anniversary of Professor Boris Minaev, September 25-26, 2018, Cherkasy, Ukraine. - 2018. - P. 52-53.

35. Helzhynskyu I. High-efficiency WOLED based on double emission layers / Ivaniuk K., Turyk P., Dupliak I. Y., Helzhynskyu I., Stakhira P., Tan X., Volyniuk D., Grazulevicius J. // Electronic processes in organic and inorganic

materials : 11th International conference, May 21-25, 2018, Ivano-Frankivsk, Ukraine : abstracts. - 2018. - P. 208.

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

37. Helzhynskyy I. A New Interface Engineering Method is Demonstrated for the Preparation of An Efficient White Organic light-emitting Diode (WOLED) / Ivaniuk Kh., Kutsiy S., Helzhynskyy I., Kuchniy G., Stakhira P., Hotra Z. // Physical And Technological Problems Of Transmission, Processing and Storage of Information in Infocommunication Systems 8th International Scientific Practical Conference Chernivtsi 2019 теза конференції

38. Helzhynskyy I. Contribution of fluorescence and exciplex emission into efficient white OLED / H.Ivaniuk, P.Stakhira, I.Helzhynskyy, S.Kutsiy, Z.Hotra, T.Deksnyts, D.Volyniuk, J.Grazulevicius, V.Gorbulic. // Advanced trends in radioelectronics, telecommunications and computer engineering : proceedings of 15th International conference TCSET-2020, February 25-29, 2020, Lviv, Slavske, Ukraine. 2020. P. 821-824.

39. Helzhynskyy I. Exploiting Exciplex-Based Emitters in Structure of White Light Emitting Diodes / Dmytro Volyniuk, Malek Mahmoudi, Galyna Sych, Matas Guzauskas, Xiaofeng Tan, Stepan Kutsiy Khrystyna Ivaniuk, Igor Helzhynskyy, Pavlo Stakhira, Juozas V. Grazulevicius // baltic polymer symposium 2020 теза конференції (Zoom)

40. Helzhynskyy I. Blue and yellow light electroluminescence in a multilayer WOLED using Ir complexes / Ivaniuk Hrystyna, Kutsiy Stepan, Helzhynskyy Igor, Tan X., Stakhira Pavlo, Grazulevicius Juozas. // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2020) : abstract book International research and partice conference, 26-29 August 2020, Lviv, Ukraine. - 2020. - C. 105.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ, ЯКІ ЗАСВІДЧУЮТЬ АПРОБАЦІЮ МАТЕРІАЛІВ ДИСЕРТАЦІЇ:

Основні положення дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на конференціях: Міжнародної науково-практичної конференції “Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки (Чернівці, 24-26 жовтня, 2013), 38th International Conference of IMAPS-CMPT Poland (21st and 24th September 2014, Czarna, Poland, 2014), XII th International Conference TCSET’2014 (Lviv-Slavske, Ukraine, 2014), 13th International Conference Electrical and Related Properties of Organic Solids (Świeradów Zdrój, Poland July 06-10), 16th International Conference on Thin Films (Dubrovnik, Croatia. 2014), NANOBIOPHYSICS:fundamental and applied aspects (NBP-2015 Kyiv – Ukraine, 2015), BALTIC POLYMER SYMPOSIUM (Klaipeda, Lithuania, 2016), VII Міжнародної науково-практична конференція «Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах» (Чернівці, Україна, 2018), «Molecular engineering and computational modelling for nano- and biotechnology: from nanoelectronic to biopolymers» (dedicated to the 75th anniversary of Professor Boris Minaev, Cherkasy, Ukraine, 2018), 11th International conference «Electronic processes in organic and inorganic materials»(Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2018), Physical and Technological Problems of Transmission, Processing and Storage of Information in Infocommunication Systems 8th International Scientific Practical Conference (Chernivtsi, Ukraine, 2019), Baltic polymer symposium 2020 (Zoom).

ЗМІСТ

| | |
|--|-----|
| ВСТУП..... | 28 |
| РОЗДІЛ 1. ОРГАНІЧНІ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНІ СТРУКТУРИ БІЛОГО КОЛЬОРУ ДЛЯ ОСВІТЛЮВАЛЬНИХ СИСТЕМ І ДИСПЛЕЇВ..... | 38 |
| 1.1. Основні параметри WOLED та стратегії їх вдосконалення. | 41 |
| 1.2. Перспективні напрямки покращення технічних параметрів WOLED . | 50 |
| 1.3. Спектральні характеристики та колірні координати WOLED | 55 |
| 1.4. Аналіз базових структур WOLED | 69 |
| 1.5. Використання WOLED для систем освітлення..... | 75 |
| Висновки до першого розділу та постановка науково-дослідних завдань дисертаційної роботи | 84 |
| РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ БАЗОВИХ НОВОСИНТЕЗОВАНИХ АМБІПОЛЯРНИХ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИХ СПЛУК ДЛЯ РЕАЛІЗАЦІЇ ВНУТРІШНЬО- ТА ЗОВНІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНИХ TADF ПІДХОДІВ У WOLED | 88 |
| 2.1. Дослідження оптичних ілюмінесцентних властивостей новосинтезованих матеріалів та ексиплексів на їхній основі. | 89 |
| 2.2. Дослідження термічних і кінетичних характеристик емітерних сполук. | 109 |
| 2.3. Електролюмінісцентні властивості новосинтезованих емітерів і системи “гість - господар” на їхній основі. | 119 |
| Висновки до розділу 2. | 125 |
| РОЗДІЛ 3. РОЗРОБЛЕННЯ НОВОГО ПОКОЛІННЯ WOLED ДЛЯ СИСТЕМ ОСВІТЛЕННЯ. | 127 |
| 3.1. Розроблення ефективних WOLED на основі синього флуоресцентного та жовтого ексиплексного випромінювання. | 129 |

| | |
|--|------------|
| 3.2. Дослідження поєднання фосфоресцентного та ексиплексного випромінювання в WOLED структурі | 134 |
| 3.3. WOLED на основі ексиплексних емітерів з високоенергетичними триплетами..... | 140 |
| 3.4. WOLED на основі поєднання міжмолекулярного ексиплексу та | 144 |
| 3.5. Високоєфективні WOLED теплого кольору випромінювання | 147 |
| Висновки до розділу 3. | 157 |
| РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК WOLED МЕТОДОМ ІМПЕДАНСНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ | 159 |
| 4.1. Оцінка рухливості та концентрації носіїв заряду в транспортних шарах | 160 |
| 4.2. Імпедансна спектроскопія органічних гетероструктур..... | 167 |
| 4.3. Дослідження статичних характеристик світловипромінюючих структур..... | 178 |
| 4.4. Дослідження WOLED | 186 |
| Висновки до розділу 4 | 197 |
| РОЗДІЛ 5. МОДЕЛЮВАННЯ МІКРОЕЛЕКТРОННИХ СИСТЕМ КЕРУВАННЯ ОРГАНІЧНИМИ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИМИ СТРУКТУРАМИ . | 199 |
| 5.1. Особливості моделювання OLED структур | 199 |
| 5.2. SPICE модель OLED структури..... | 201 |
| 5.3. SPICE макромодель схеми керування..... | 208 |
| 5.4. Дослідження підвищувальних драйверів живлення OLED | 217 |
| Висновки до розділу 5 | 224 |
| РОЗДІЛ 6. МІКРОЕЛЕКТРОННІ СИСТЕМИ КЕРУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИХ СТРУКТУР | 226 |
| 6.1. Дослідження схем керування вимірювальних перетворювачів ОСВС | 226 |

| | |
|--|-----|
| 6.2. Модельні дослідження схем сенсорного керування OLED | 236 |
| 6.3. Аналізатор колірної температури випромінювання OLED структури..... | 242 |
| 6.4. Реалізація інтелектуального контролера OLED структур | 250 |
| Висновки до розділу 6 | 260 |
| ВИСНОВКИ..... | 262 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 265 |

ВСТУП

Актуальність теми. Сучасний стан розвитку органічної електроніки сприяє активній заміні традиційних джерел живлення на системи освітлення з використанням органічних світловипромінювальних структур білого кольору випромінювання (WOLED) та появі на ринку новітніх дисплеїв на основі технології WOLED. Сьогодні також активно розробляються підходи з інтегрування WOLED-структур в інтелектуальні системи. Доцільність широкої комерціалізації WOLED технології зумовлена цілою низькою факторів, зокрема низьким значенням енергоспоживання та відсутністю шкідливих матеріалів у конструкції WOLED, що створює передумови як для глобальної економії енергоресурсів, так і для зменшення промислового навантаження на стан довкілля. Крім того, спектр електролюмінесценції WOLED є максимально близьким до спектра сонячного випромінювання, отже, біле світло від WOLED комфортно сприймається. Зазначимо, що WOLED випромінювання є результатом сумарної електролюмінесценції двоколірної (блакитно-помаранчевої чи блакитно-жовтої) або триколірної (суперпозиції синьої, зеленої та червоної) природи. На основі таких підходів проводять оптимізацію WOLED із залученням нових конструктивно-технологічних рішень. Що стосується енергоефективності та високої якості кольорової гами насичення білого кольору випромінювання, все ще залишаються проблеми, які необхідно подолати включно з оптимізацією інжекції електронів і дірок, покращенням транспортних властивостей носіїв струму, а також ефективністю генерації та рекомбінації екситонів у випромінювальних емітерах WOLED. Особлива увага приділяється досягненню збалансованого випромінювання кожного емітера (зазвичай синього, зеленого та червоного або синього та помаранчевого.) Нещодавно встановлено, що на енергію випромінювання та квантовий вихід електролюмінесценції WOLED має фундаментальний вплив залучення триплетних екситонів до процесу термоактивованої довготривалої флюоресценції (TADF) в органічних донорно-акцепторних ексиплексних комплексах. Основна відмінність довготривалого флюоресцентного

випромінювання від типової швидкої флуоресценції полягає в тому, що перед випромінюванням світла, збуджені молекули деякий час перебувають у триплетному стані. Розрізняють два типи TADF ексиплексів: міжмолекулярний та внутрішньомолекулярний. Перший є результатом взаємодії збудженої молекули донорної (D) або акцепторної (A) з молекулою іншої речовини в незбудженому стані, акцепторної чи донорної природи. Другий виникає внаслідок взаємодії збудженого донорного чи акцепторного фрагмента молекули з іншим акцепторним або донорним фрагментом тієї самої молекули в незбудженому стані. Подальша релаксація збудженої молекули чи фрагмента молекули в основний стан може супроводжуватись TADF випромінюванням. Зауважимо, що за рахунок триплет-синглетної взаємодії у випадку TADF внутрішня ефективність WOLED може досягати теоретичних 100%. Порівняна простота отримання ексиплексного випромінювання шляхом змішування донорних та акцепторних молекул у твердому стані, а також можливість використання ексиплексних комплексів як емітера та компоненти "господаря" та широкий спектр ексиплексного випромінювання створюють хороші передумови для широкого застосування ексиплексів у технології виготовлення WOLED. Однак контролювати міжмолекулярний ексиплекс доволі проблематично, оскільки в твердому стані молекули перебувають на близькій відстані між собою та характеризуються малим ступенем свободи, що часто негативно впливає на геометрію формування ексиплексу. Вирішити проблему можна за рахунок загального прогресу в синтезі та технологічних підходах отримання нових донор-акцепторних матеріалів із внутрішньомолекулярними станами. Значна увага в цьому процесі приділяється використанню нових методів дослідження гетероструктур, які ґрунтуються на використанні частотних відгуків, зокрема методу імпедансної спектроскопії. Використання такого підходу уможливить отримання основних характеристик, які дають змогу оптимізувати роботу світловипромінювальної структури та на цій основі розробити інтелектуальні мікроелектронні контролери керування.

Отже, спрямування дисертаційної роботи на дослідження нових донор-акцепторних матеріалів та сполук у нанорозмірних гетероструктурах для формування високоефективних органічних світлодіодів білого кольору та розроблення нового класу мікроелектронних приладів для керування ними є актуальною науково-практичною проблемою.

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

Робота виконана відповідно до Постанови КМУ №942-2011-п «Про затвердження переліку пріоритетних тематичних напрямів наукових досліджень і науково-технічних розробок на період до 2020 року» та наукового напрямку кафедри електронних приладів Національного університету «Львівська політехніка» «Структури та пристрої органічної електроніки на основі нанорозмірних матеріалів». Роботу виконано поетапно в межах таких науково-дослідних робіт:

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

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

- міжнародного проекту FP7-PEOPLE-2013-IRES «Кольорові амбіполярні електропровідні полімери для однокомпонентних полімерних оптоелектронних приладів» (7-ма Рамкова угода).

Мета дисертаційної роботи полягає в розробці високоефективних багатошарових нанорозмірних органічних структур білого кольору випромінювання на основі новосинтезованих міжмолекулярних і внутрішньомолекулярних ексиплексоутворюючих матеріалів та розроблення нового класу мікроелектронних пристроїв для керування режимами роботи WOLED та світлодіодної матриці на їхній основі.

Об'єктом дослідження є органічні нанорозмірні світловипромінювальні структури білого кольору (WOLED).

Предметом дослідження є комплексні властивості гетероструктур на основі синтезованих сполук із міжмолекулярним і внутрішньомолекулярним ексиплексоутворенням, характеристики цих структур, отримані методом імпедансної спектроскопії, математичні моделі та електрофізичні параметри мікроелектронних пристроїв керування.

Методи досліджень: Для вирішення наукових завдань, поставлених у дисертації, використовувались: аналіз науково-технічної літератури та інформаційних матеріалів із баз мережі Інтернет; технологічна база формування органічних пошарових та композитних шарів, гетероструктур (методом термовакuumного осадження); сучасні методи дослідження структури та морфології (рентгеноструктурний аналіз, атомносілова мікроскопія); часопролітний метод (TOF), вольтамперометрія, термогравіметрія та диференціальна скануюча калориметрія; імпедансна спектроскопія; SPICE моделювання та структурно-параметричний аналіз.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вирішуються науково-прикладні проблеми дослідження нових амбіполярних матеріалів із внутрішньомолекулярними станами перенесення заряду та міжмолекулярних ексиплексів, а також створення на їхній основі високоефективних органічних гетероструктур білого кольору випромінювання та розроблення нового покоління приладів для керування роботою WOLED. Зокрема вперше:

1. Встановлено, що в сформованій повноколірній органічній гетероструктурі ITO/CuI/mMTDATA/Ir(ppz)3/m-MTDATA/P6/Ir(ppz)3/mCP:FIrpicTPVi/Ca:Al спектр випромінювання характеризується двома широкими інтенсивними смугами в діапазоні 520–650 нм, що зумовлено випромінюванням міжмолекулярного ексиплексу (MTDATA/P6), а високоенергетична з максимумом випромінювання приблизно 470 нм електрофосфоресценцією FIrpic. Завдяки високій енергії триплетів (3,1 eV) надтонка плівка Ir (ppz) 3 (4нм) у структурі WOLED виконує функцію блокувального шару для електронів.

2. Встановлено, що новосинтезована донорно-акцепторна емітерна сполука на основі CzPhPI характеризується малим значенням енергетичної щілини ΔE_{ST} (0,03 eV) та характерним перехресним зворотним внутрішньомолекулярним механізмом (RISC) довготривалої термоактивованої флуоресценції. Крива форми загасання фотолюмінесценції твердого розчину CzPhPI з мікросекундними часами затухання є характерною для TADF емітерів із внутрішньомолекулярними комплексами перенесення заряду. Квантовий вихід фотолюмінесценції твердого розчину CzPhPI становив 0,26 та був вищим ніж у чистої плівки (0,2) завдяки блокуванню внутрішньомолекулярних обертань/вібронах та усуненню міжмолекулярної взаємодії.

3. Встановлено, що спектри електролюмінесценції структур OLED на основі ексиплексу, сформованого послідовним термовакуумним осадженням синього випромінювального шару THCA та фосфоресцентної помаранчевої випромінювальної компоненти IC2 характеризуються чотирма смугами випромінювання, інтенсивність яких корелює з товщиною шару IC2, при цьому варіювання товщини нанорозмірної плівки на одиниці нанометрів призводить або до збільшення переносу електронів у флуоресцентній екситонній області THCA і, як наслідок, до збільшення інтенсивності високоенергетичної складової електролюмінісцентного спектра OLED зі зменшенням товщини, або до перерозподілу балансу носіїв заряду в область IC2 та відповідного збільшення ймовірності утворення триплетних екситонів зі збільшенням товщини шару IC2.

4. Встановлено, що сформована світловипромінювальна гетероструктура на основі системи гість-господар, гостьовою компонентою якої є новосинтезована сполука CzPhPI зеленого кольору випромінювання, а матриця господаря сформована з матеріалу mCP, характеризується зеленувато-синім кольором електролюмінесценції завдяки низькій полярності mCP ($\epsilon=2,84$) та притаманному CzPhPI позитивному сольватохромізу.

5. Встановлено, що новосинтезована амбіполярна сполука, яка містить фрагменти 4,4-дитолілсульфону та 9,9-диметил-9H-Ксанті (P6) у твердих сумішах з трис (4-карбазол-9-ілфеніл) аміном (ТСТА) і 4"- трис [феніл (м-толіл)

аміно] тріфеніламіном (m-MTDATA) формує сині та помаранчеві TADF ексиплекси з максимальною зовнішньою квантовою ефективністю 9,1% і 8,3% відповідно.

6. Встановлено, що міжмолекулярний ексиплекс на основі донорної зіркоподібної сполуки THCA з непланарною будовою та акцепторної складової на основі фосфоресцентного комплексу FIrpic характеризується широкою спектральною смугою випромінювання з трьома емісійними максимумами: 470 нм, 570 нм та 635 нм, що уможлиблює формування вискоефективного WOLED.

7. На основі методу імпедансної спектроскопії встановлено кінетичні параметри розроблених матеріалів і параметри еквівалентних схем світловипромінювальної органічної гетероструктури в низькочастотному та високочастотному діапазонах, які використані для модельних досліджень.

8. Встановлено, що частотно-ємнісний аналіз імпедансних характеристик уможлиблює контроль за інжекцією зарядів у світловипромінювальний органічний шар, особливо в режимах напруги ввімкнення. Встановлено існування негативного заряду на інтерфейсі TPD/Alq 3-інтерфейс, зміна величини якого дає можливість визначити ступінь деградації WOLED.

9. Розроблено метод модельного дослідження та параметричного аналізу OLED структур, що поєднує SPICE макромоделі OLED структур, драйверів підвищення напруги живлення на основі широтно-імпульсної модуляції та сигнальних перетворювачів in-situ дослідження характеристик цих структур.

10. У ході модельних досліджень визначено часові параметри перехідних процесів у вихідному сигналі підвищувального драйвера OLED, на основі яких реалізовано метод динамічного вимірювання ВАХ структури

11. За результатами моделювання розроблено та реалізовано нові підходи до побудови інтелектуальних мікроелектронних контролерів керування OLED структурами, новизною яких є in-situ дослідження дрейфу їхніх характеристик у перехідних процесах двостадійного підвищення напруги живлення (1,5 В – 5,0 В – 20 В) з використанням методу широтно-імпульсної модуляції та зворотного

зв'язку, який формують сигнали струму живлення, інтенсивності чи колірності випромінювання.

Практичне значення, роботи полягає в тому, що проведені розробки органічних світловипромінювальних структур можуть бути використані для промислового виробництва новітніх систем освітлення та в дисплейних технологіях. Зокрема:

1. Розроблено високоефективні OLED структури з можливістю керування колірною гамою свічення від помаранчевого до тепло-білого випромінювання, колірні координати структури змінюються від (0.52; 0.47) до (0.41; 0.41) відповідно, а максимальна яскравість – від 1750 кд/м² до 6080 кд/м². В основу роботи приладу покладено варіювання товщини багатофункціонального допоміжного шару IC2, здатного випромінювати видиме світло та утворювати міжмолекулярний ексиплекс із шаром THCA. Плівка THCA в структурі має подвійне призначення: як дірково-транспортний шар та як флюоресцентний синій емітер. “Тепло-білий” структурі відповідають значення колірної температури в діапазоні 2500–3600 К, що близько до показників люмінесцентних ламп (2500-3000 К). Однак, на відміну від останніх, спектри випромінювання розробленого WOLED не містять високоенергетичної компоненти, шкідливої для людини.

2. Розроблено стратегію формування високоефективної двокомпонентної структури WOLED, що складається з синьої фосфоресцентної компоненти системи господар (mCP)-гість (FIrpic) та помаранчевої компоненти на основі плівкової TADF ексиплексної структури P6:m-MTDATA. WOLED структура характеризується низьким значенням напруги ввімкнення (5,2 В) та зовнішньою квантовою ефективністю 12,5%. Координати колірності становлять (0.38, 0.4), що відповідає зоні білого кольору, крім того, зі збільшенням густини струму до 150 mA/cm² спектр електролюмінесценції не змінюється, що свідчить про хорошу стабільність WOLED.

3. Розроблено високоефективнію OLED структуру зеленувато-синього кольору електролюмінесценції на основі гетероструктури ITO/MoO₃/NPB/

ТСТА /mCP/ CzPhPI /TSP01/ TPBi /LiF / Al, що має яскравість (для 10 В) 8300 кд/м², струмову яскравість 6,6 кд /А, енергоефективність 4,0 лм /Вт та зовнішню квантову ефективність 2,4%. Висока ефективність пов'язана переважно з малими значеннями енергетичної щільності $\Delta E_{ST}=0,03$ еВ молекулярної дисперсії CzPhPI в mCP.

4. Розроблено високоефективну WOLED структуру на основі ITO/MTDATA/P₆/TSP01/ТСТА/P₆/TPBi/Ca:Al спектр якої є результатом суперпозиції електролюмінесценції синього та жовто-зеленого ексиплексів емітерів. Унікальність запропонованого підходу для цього типу WOLED полягає також у розділенні ексиплексних випромінювачів ультратонким шаром дифеніл-4-трифенілсилілфеніл-фосфіноксиду (TSP01), що характеризується високою триплетною енергією 3,36 еВ і запобігає витоку енергії з випромінювачів. Координати колірності гетероструктури становлять (0,29, 0,37) що відповідає білому кольору, близькому до природного білого. Розроблений WOLED характеризувався порівняно низькою напругою ввімкнення 4,8 В, максимальною квантовою ефективністю 10,6% і високою яскравістю (18474 Кд м⁻²) за напруги зміщення 12 В.

5. На основі вперше отриманих міжмолекулярних ексиплексів P₆:ТСТА та P₆:m-MTDATA розроблено OLED структури синього та помаранчевого кольору випромінювання зі спектральними максимумами 433 та 524 нм відповідно. OLED на основі синього та жовтого ексиплексів характеризуються напругами ввімкнення 6,2 та 4,2 В відповідно, а їхня максимальна яскравість перевищує 10000 кд/м⁻².

6. Розроблено WOLED структуру на основі ITO/CuI/THCA/FIrpc/TCz1/Ca/Al, яка базується на поєднанні фосфоресцентного та ексиплексного випромінювання та характеризується низькою напругою ввімкнення (2,3 В). Низьке значення напруги ввімкнення WOLED-структури, ймовірно, зумовлюється збалансуванням інжекції дірок та електронів у зону рекомбінаційного випромінювання та мінімальними енергетичними бар'єрами для носіїв заряду між електродами та випромінювальним шаром. Пристрій

демонструє високе значення ефективності струму електролюмінісценції 15 кд/А. Максимальна яскравість органічної гетероструктури становила 38 000 кд/м² за напруги зміщення 15 В, водночас зовнішня квантова ефективність дорівнювала 5%.

7. Розроблено WOLED структуру на основі синього флуоресцентного (m-MTDATA) та жовтого ексиплексного (DPNC/Bphen) випромінювання. У гетероструктурі передбачено використання надтонкої екситон-регулювальної плівки TCTA, яка регулює енергетичну щілину між флуоресцентним емітером і світловипромінювальним ексиплексним шаром. WOLED структура характеризується зовнішньою квантовою ефективністю на рівні 5,3%. Максимальне значення струмової ефективності становить 5 кд/А, а максимальна яскравість 10 000 кд/м² досягається за напруги зміщення 15 В. Зазначимо, що зовнішня квантова ефективність структури є стабільною в широкому діапазоні значень густини струму.

8. Вперше розроблено SPICE модель WOLED, на основі якої проведено дослідження та реалізовано структурні елементи двостадійного підвищувального перетворювача напруги (1,5 В – 5,0 В – 20 В) та вузла ємнісного керування на основі ШІМ перетворювача.

9. Відповідно до отриманих результатів модельних досліджень розроблено ряд пристроїв керування WOLED, зокрема інтелектуальний контролер на основі програмованої системи на кристалі PSoC для безконтактного керування освітленням, in-situ дослідження дрейфу ВАХ та вимірювання колірної температури.

Новизна практичних розробок захищена патентами України на корисні моделі. Результати дисертації використовуються під час підготовки спеціалістів напрямку “Електроніка” Національного університету “Львівська політехніка”.

Особистий внесок здобувача в отриманні наукових результатів.

У дисертаційній роботі узагальнено результати теоретичних та експериментальних досліджень, виконаних автором самостійно та в співавторстві, де йому належить вибір і обґрунтування напрямків досліджень,

постановка задач, розробка методів побудови WOLED [78,79, 108,140,145,172.]. За участю автора було проведено експериментальні дослідження температурної поведінки, електрохімічні та низькотемпературні дослідження флуоресценції та фосфоресценції дослідних органічних сполук і значення дрейфової рухливості зарядів та проводилися обговорення результатів та їхня інтерпретація [104-108,135-138.]. Основні підходи побудови OLED структур та результати дослідження їхніх бар'єрних та транспортних шарів, з використанням сучасних програмних засобів моделювання наведено у підручнику[279] і у двох монографіях [2]. Автор особисто проводив дослідження характеристик OLED структур методом імпедансної спектроскопії та розробив методику для визначення деградації WOLED структур за часовою зміною імпедансних характеристик під час роботи [237,238,243]. Автор розробив метод модельного дослідження та параметричного аналізу мікроелектронних контролерів OLED структур, що поєднує SPICE макромоделі OLED структур, драйверів підвищення напруги живлення на основі широтно-імпульсної модуляції та сигнальних перетворювачів in-situ дослідження характеристик цих структур [293,296,].

Публікації. Результати дисертації опубліковано в 40 наукових працях, зокрема в 2 монографії, 1 підручнику, 8 статтях у наукових фахових виданнях України, 11 статтях у реферованих журналах, які входять до міжнародних наукометричних баз даних IEEE Xplore Digital Library, Web of Science, Scopus, 16 публікаціях у матеріалах міжнародних і всеукраїнських наукових конференцій та в одному навчальному посібнику. За матеріалами дисертаційної роботи отримано 2 авторських свідоцтва на корисні моделі.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновку та списку літератури. Вона містить 295 сторінок тексту, 154 рисунків, 11 таблиць та 298 використаних джерела літератури.

РОЗДІЛ 1. ОРГАНІЧНІ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНІ СТРУКТУРИ БІЛОГО КОЛЬОРУ ДЛЯ ОСВІТЛЮВАЛЬНИХ СИСТЕМ І ДИСПЛЕЇВ

На початку вісімдесятих років минулого століття Вірсент і співавтори вперше спостерігали синю електролюмінесценцію в плівках антрацену, отриманих термовакuumним осадженням. Однак з погляду практичного застосування параметри світловипромінювальних структур (OLED) були незадовільні [1]. Згодом Тан і Ван Слайк на основі гетероструктур розробили OLED із напругою ввімкнення <10 В та яскравістю 1000 кд/м² [2], а дослідники з Кембриджського університету представили OLED на полімерній основі [3]. З того часу ідея створення тришарових структур з органічним функціональним шаром та емісійним шаром для органічних світлодіодів (OLED) стала популярною серед дослідників у галузі органічної електроніки. Багато зусиль було спрямовано на підвищення їхньої ефективності. Проводиться синтез нових ефективних матеріалів включно з дірково-транспортними, електронно-транспортними та випромінювальними, дослідження механізмів емісії та розробка нових структур OLED. Раніше дослідження були зосереджені переважно на монохромних структурах, а зараз більшість досліджень проводиться в напрямку створення органічних світловипромінювальних структур OLED білого кольору (WOLED).

Як відомо, природне світло є ідеальним білим світлом, що складається з повного спектра видимого випромінювання, від короткохвильового синього до довгохвильового червоного. Однак отримати OLED, який випромінює біле світло зі спектром, ідентичним до природного світла, є непростим завданням. Біле світло можна отримати двома шляхами; перший – поєднання взаємодоповнювальних синіх емітерів з червоною емісією, другий – об'єднання трьох червоних, зелених і синіх емітерів, як показано на рис. 1.1, на основі діаграми CIE.

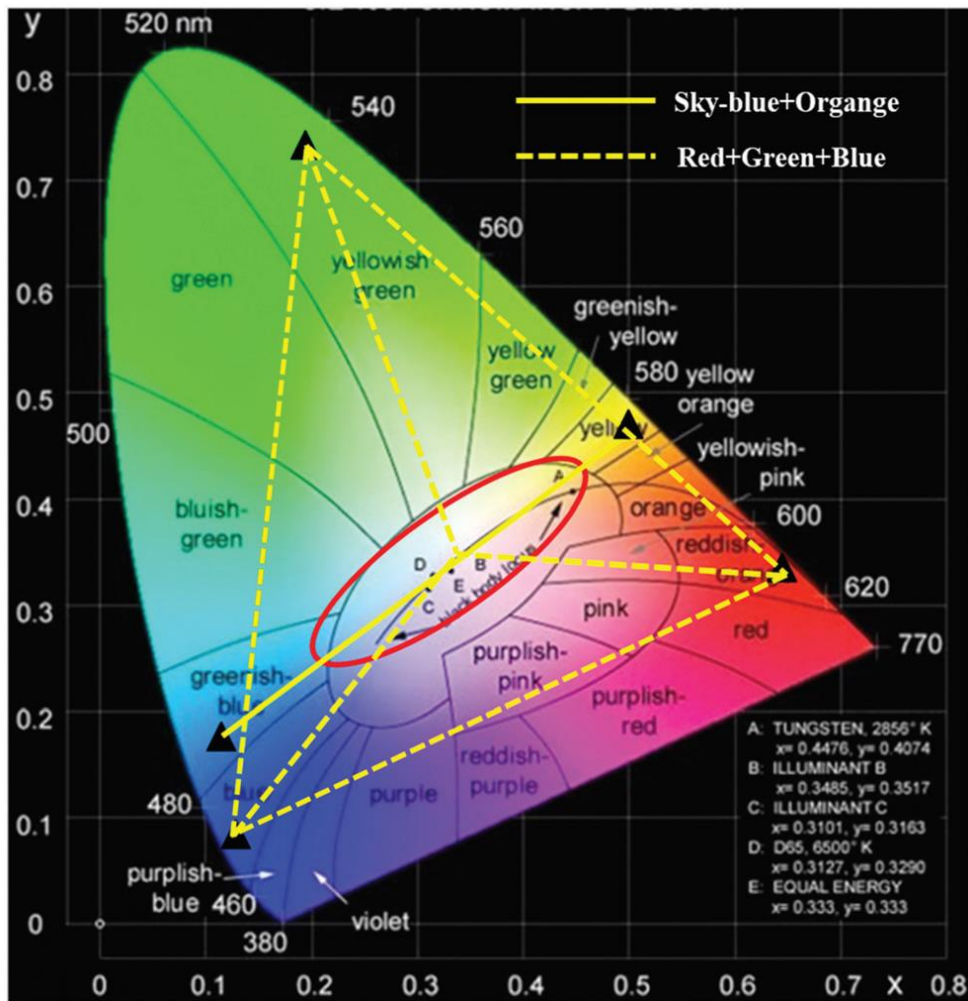


Рис. 1.1 Дві теоретичні комбінації для отримання білого кольору: блакитно-синій у поєднанні з помаранчевим (суцільна лінія) та RGB об'єднаний (пунктир), позначені у CIE діаграмі координат 1931 року [4].

Червона емісія може бути замінена на помаранчеву чи жовту для обох підходів. У 1994 році професор Кідо з університету Ямагати вперше отримав OLED білого кольору емісії, поєднавши червоні, сині та зелені емітери [4].

У цих дослідженнях біле світло забезпечувалося легуванням шару PVK помаранчевими, зеленими та синіми флуоресцентними барвниками. Матеріали та структуру пристрою наведено на рис. 1.2.

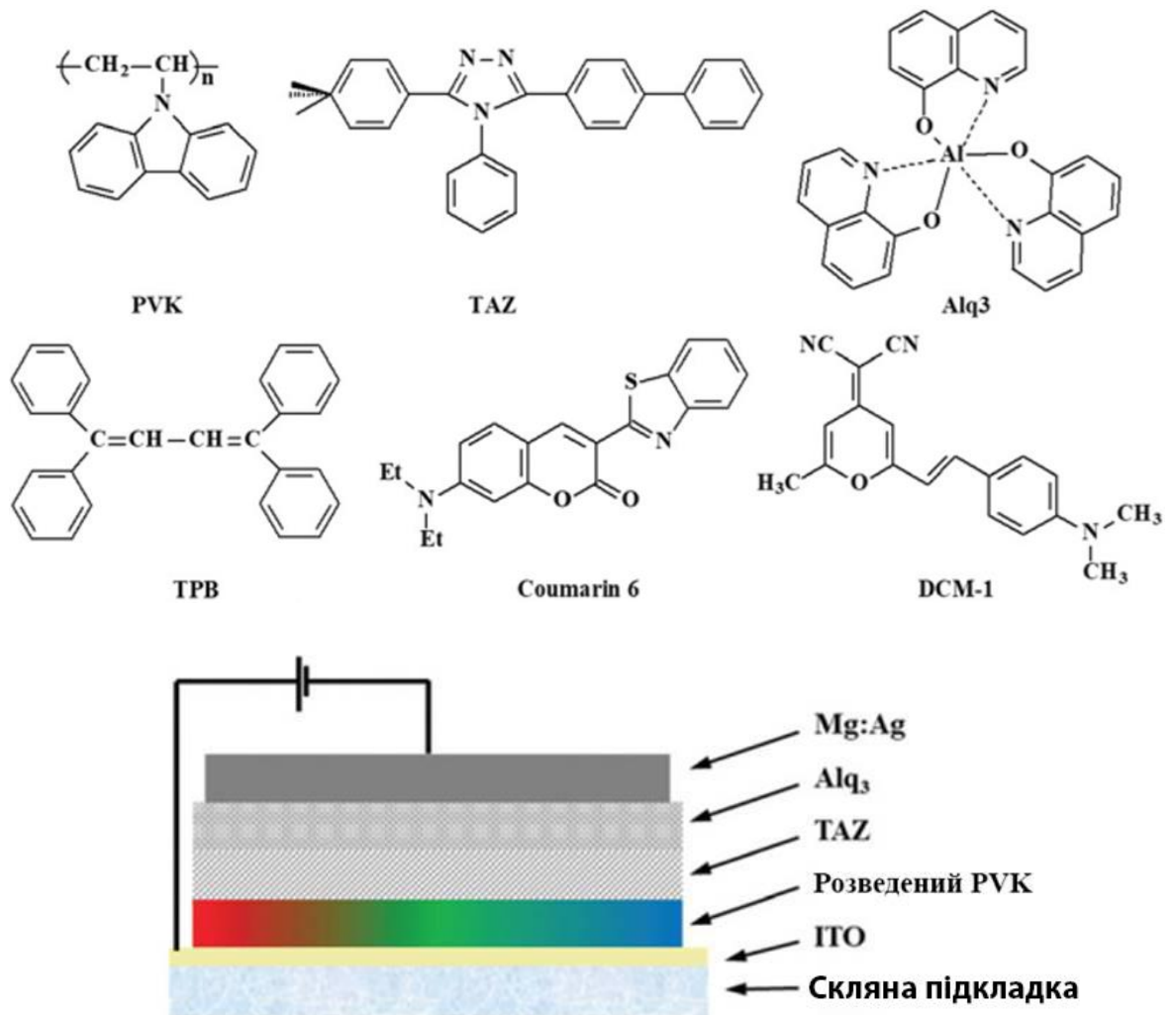


Рис.1.2. Структура ОСВС та схематична будова молекул матеріалів для WOLED[4].

Пізніше, в 1995 році, ця група отримала електролюмінісцентне яскраво-біле випромінювання за допомогою просторового контролю зони рекомбінації, варіюючи синьо-зелене випромінювання з червоним. Отриманий WOLED демонстрував високу яскравість понад 2000 кд/м^2 за низької ефективності – $0,5 \text{ лм}\cdot\text{Вт}^{-1}$ [5]. Ці структури формувались методом термічного осадження у вакуумі. За останні двадцять років багато університетських і галузевих дослідників працювали над покращенням ефективності та якості кольору WOLED та збільшенням терміну їхньої придатності. У 2009 році професор Лео отримав WOLED із доволі високою енергетичною ефективністю ($90 \text{ лм}\text{ Вт}^{-1}$) використовуючи метод рознесення напівсфер і фосфоресцентних матеріалів.[6]

Якість білого кольору в цих структурах, була незадовільною, оскільки колір випромінювання сприймався зеленувато-жовтим. Отримані результати можна вважати важливою віхою, оскільки показники ефективності були порівнянні з показниками флуоресцентних ламп, що підтвердило можливість застосування WOLED в освітлюючих системах. В області відображення інформації фірма LG у 2009 році представила перше покоління WOLED дисплеїв [7] і продемонструвала 15 дюймовий AMOLED дисплей [8]. Нещодавно LG розробила серію телевізорів на базі WOLED із розміром панелі від 55 до 77 дюймів. Численні компанії пропонують конструкції освітлювальних панелей на основі WOLED. У цьому розділі увагу буде зосереджено переважно на аналізі різних структур WOLED, ключових показниках стратегії їх удосконалення, а також на прогресі, досягнутому промисловими компаніями, що займаються освітленням і дисплейними технологіями.

1.1. Основні параметри WOLED та стратегії їх вдосконалення.

Існує, як мінімум, чотири параметри для оцінювання ефективності WOLED: яскравість, ефективність, якість кольору та термін придатності. Одним із фундаментальних параметрів джерел світла є яскравість. Легко візуально оцінити, яскравим чи тьмяним є джерело світла, хоча точні значення, що визначаються в кд/м^2 або ніт, необхідно вимірювати за допомогою вимірювача яскравості. Беручи до уваги, що яскравість є основною загальновідомою фізичною величиною, а сучасні WOLED демонструють яскравість понад $10\,000 \text{ кд/м}^2$ що цілком достатньо для систем освітлення та пристроїв відображення, ми не будемо розглядати прогрес цього фактора. Другим важливим параметром є ефективність, яка включає в собі чотири підфактори: струмова ефективність (μ_c), світлова віддача чи енергетичний вихід (μ_{LE} або μ_P), зовнішня квантова ефективність (μ_{EQE}) та внутрішня квантова ефективність (μ_{IQE}). Наступним важливим параметром є якість світла, що включає координати CIE та індекс кольоропередачі (CRI). Останнім важливим параметром є термін

придатності, зазвичай для підтвердження надійності WOLED використовують LT50, LT70 та LT95, що означає зменшення яскравості відповідно до 50%, 70% і 95%. Дорожня карта розвитку ефективності WOLED показана на рис. 1.3. Так, Кіто [4] розробив перший WOLED, характерною особливістю якого була низька ефективність із енергетичним виходом усього $0,83 \text{ лм}\cdot\text{Вт}^{-1}$. Надалі для покращення ефективності пристрою велись роботи в напрямку розроблення нових ефективних матеріалів, оптимізації структури WOLED і методів виведення світлового випромінювання з пристрою. У 2002 році D'Andrade зі співавторами впровадив фосфоресцентні матеріали в WOLED і в такий спосіб збільшив μp до $6,4 \text{ лм}\cdot\text{Вт}^{-1}$, що в сім разів вище ніж у роботі Кіто [9]. За рахунок використання трьох фосфоресцентних випромінювачів (емітерів) та ефективної структури пристрою для локалізації екситонів ефективність WOLED уперше перевищила ефективність ламп розжарювання [10], для яких вона становить 12–17 $\text{лм} \cdot \text{Вт}^{-1}$. Об'єднавши фосфоресцентні випромінювачі з мікролінзовим підходом Шварц і його колеги розробили WOLED з ефективністю $37,5 \text{ лм}\cdot\text{Вт}^{-1}$ при $1000 \text{ кд}\cdot\text{м}^{-2}$ [11].

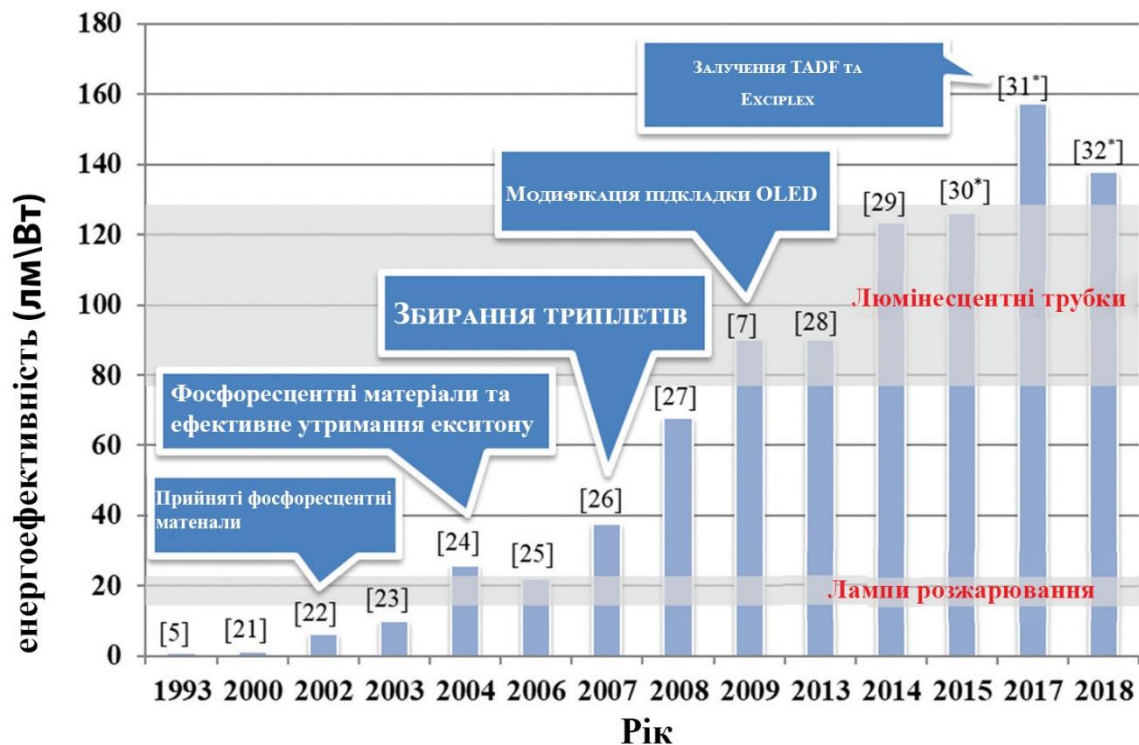


Рис.1.3. Тенденції розвитку ефективності WOLED. [4, 6, 9-11.] У вставці вказують на ключові стратегії, що домінували у відповідні роки.

У 2009 році вдалось отримати WOLED з ефективністю, сумірною з ефективністю флуоресцентних трубок, при цьому використовували підкладки з високим показником заломлення в поєднанні з методом вхід-вихід [6]. На сьогодні ефективність WOLED може досягати значень понад $100 \text{ лм} \cdot \text{Вт}^{-1}$, досягаючи цільового показника ефективності EnergyStar, рівного $70 \text{ лм} \cdot \text{Вт}^{-1}$ [12]. Досягти цього значення непросто, для цього майже всі функціональні рівні в структурі пристрою OLED були оптимізовані. На рис.1.4 показано типову структуру пристрою OLED із нижнім каналом випромінювання та потенційні способи підвищення його ефективності.

Як показано на рис.1.4, для ефективної генерації та “витягування” фотонів необхідно забезпечити виконання щонайменше п'яти етапів, що включають інжекцію, перенесення, блокування екситону і рекомбінацію носіїв заряду з подальшим процесом виведення світла. Для кожного з них необхідні різні підходи, щоб отримати високу квантову ефективність і ефективне випромінювання світла. По-перше, анод і катод повинні бути ретельно модифіковані для покращення інжекції заряду через невідповідність енергії між електродами й органічними функціональними шарами. Крім того, легування можна використати для забезпечення більш плавного перенесення носія, оскільки внутрішня рухливість більшості органічних матеріалів доволі низька.

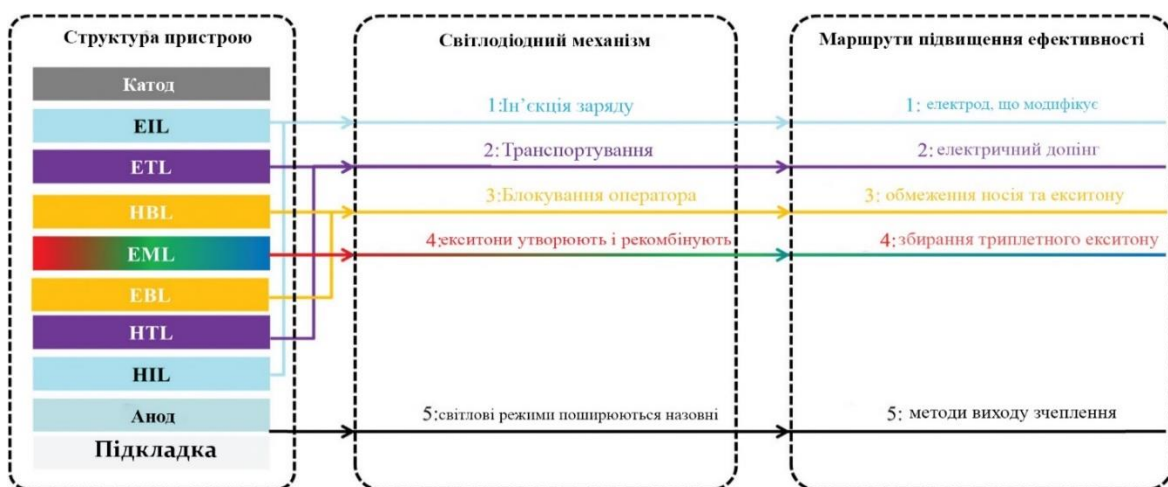


Рис. 1.4 Типова структура пристрою OLED та потенційні методи підвищення їх ефективності.[12]

Електрони та дірки, досягаючи з протилежних напрямків емісійного шару (EML), утворюють екситони. У структуру WOLED необхідно включити функціональні шари, які утримували б заряди та екситони, інакше деякі з них вийдуть з EML. Після цього потрібно правильно вибрати матеріал випромінювача, а також точно спроектувати структуру для збирання як синглетних, так і триплетних екситонів, отримавши в такий спосіб 100% IQE. Зрештою, необхідно також використовувати методи виведення світла, оскільки більша частина фотонів захоплюється в шаруватих структурах через невідповідність показників заломлення між різними функціональними шарами. Усі фосфоресцентні та гібридні матеріали для WOLED вперше були використані в монохроматичних OLED [13,14]. Фосфоресцентні матеріали в OLED можуть використовувати як синглетний, так і триплетний екситон, що теоретично означає досягнення 100% IQE. Професор Адачі та його колеги вперше досягли майже 100% IQE для матеріалу на основі зеленого фосфоресцентного випромінювача $(ppy)_2Ir(acac)$. [15]. У 2002 році група професора Форреста повідомила про створення першого фосфоресцентного WOLED з максимальною ефективністю потужності $6,4 \text{ лм Вт}^{-1}$ [9]. Застосування фосфоресцентних матеріалів можна розглядати як віху в дорожній карті розвитку ефективності WOLED. Як показано на рис. 1.5, ефективність WOLED на основі фосфоресцентних матеріалів зростала набагато швидше ніж на основі флуоресцентних матеріалів.

Найвища ефективність флуоресцентних WOLED становить тільки $11,2 \text{ лм Вт}^{-1}$, що навіть не досягає ефективності ламп розжарювання [16], якщо не задіяний механізм термічної активації матеріалів із уповільненою флуоресценцією (TADF) [17].

Для забезпечення 100% IQE фосфоресцентні матеріали можуть бути використані трьома способами, до яких входять усі фосфоресцентні та триплетні механізми. Ідея, що лежить в основі всіх фосфоресцентних WOLED, які могли б досягти 100% IQE, легко зрозуміла та полягає в розділенні WOLED на два види: двоколірні та триколірні пристрої.

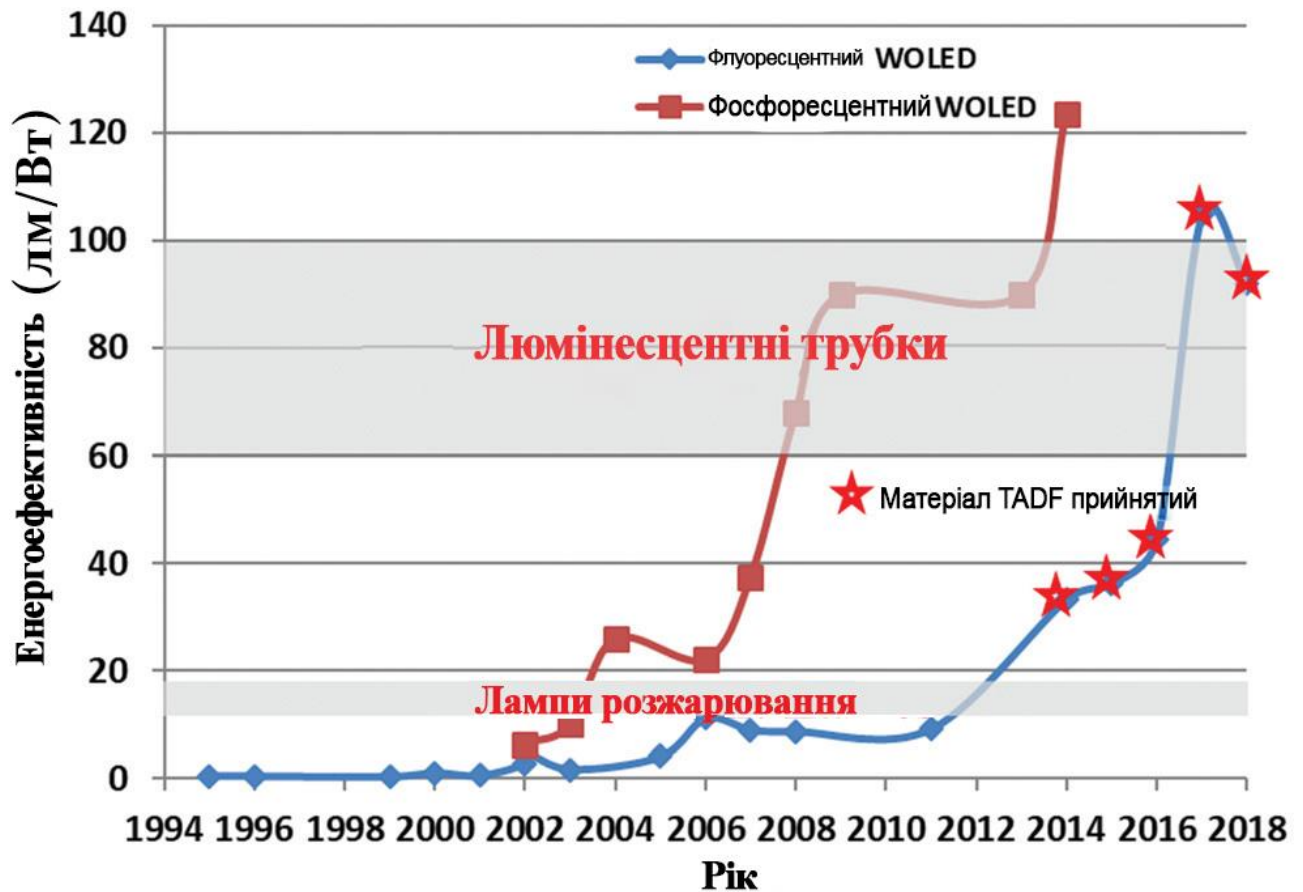


Рис. 1.5 Дорожня карта щодо підвищення ефективності флуоресцентних [6,16,17] та фосфоресцентних [6,9–11] WOLED.

Що стосується двоколірних пристроїв, то їх легше виготовити шляхом простого змішування двох спектральних випромінювачів, однак якість кольору такого WOLED може бути трохи гірша ніж у триколірного пристрою. У 2002 році D'Andrade і його колеги повідомили про створення двоколірного WOLED на основі синього випромінювача FIrpic та червоного Bt2Ir(acac) із максимальною ефективністю струму $6,1 \text{ кд} \cdot \text{А}^{-1}$ [9]. Пізніше з'явилися повідомлення про численні двоколірні WOLED на основі FIrpic [18-32]. Серед них найвищий EQE отримав Su з колегами, використовуючи PQ2Ir у якості додаткового випромінювача до FIrpic [21]. Ретельно вибираючи транспортні матеріали, що переносять заряд, з енергією триплета більшою ніж у FIrpic і PQ2Ir , у поєднанні з подвійним компонуванням EML було створено ефективну структуру (рис.1.6). У результаті WOLED показав EQE 25% та $\mu\text{р лм Вт}^{-1}$ при $1000 \text{ кд} \cdot \text{м}^{-2}$.

2.

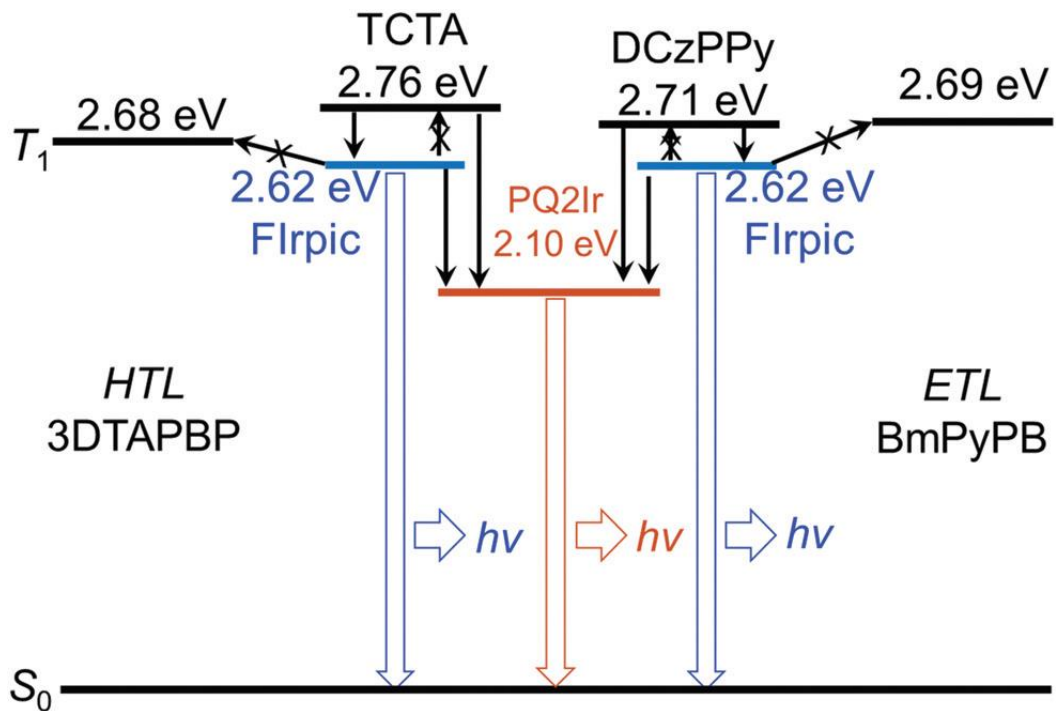


Рис1.6 Діаграма триплетних рівнів енергії для пояснення концепції EML.[21]

Зазначимо, що процес виготовлення триколірних фосфоресцентних WOLED є більш складним, однак, завдяки наявності зеленого емітера, якість кольору їхнього випромінювання є кращою порівняно з двоколірними WOLED. D'Andrade зі співробітниками повідомили про перший ефективний триколірний фосфоресцентний WOLED, виготовлений шляхом потрійного легування емітерів в одному матеріалі господаря UGH2, як показано на рис. 1.7 [10], де PQ2Ir, Ir (ppy) 3 і Firpic вносили вклад у червоний, зелений і синій емітери відповідно. Використовуючи тонкі шари для ефективного утримання носіїв заряду і екситонів в EML та структуру формування екситону безпосередньо в EML, було отримано низьку напругу ввімкнення (5 В) з одночасною високою енергетичною ефективністю $11 \text{ лм} \cdot \text{Вт}^{-1}$ при 1000 кд/м^{-2} . Використовуючи ті самі випромінювачі, Sun [33] і Eom [34] досягли вищої пікової ефективності потужності – 38 і 40 лм/Вт відповідно. Sun виготовила WOLED, використовуючи фрагменти гість-господар для кожного червоного, зеленого і синього

випромінювача, що уможливило проведення окремої оптимізації трьох комбінацій легуючих фосфоресцентних домішок та матеріалів-господарів. У 2010 році Sasabe та співавтори повідомили про найвищу ефективність триколірних WOLED зі структурою [(ITO) (130 nm)/TAPC (40 nm)/TCTA (5 nm)/PQ2Ir(dpm) 2 wt% легованою CBP (1 nm)/Ir(ppu)₃ 6 wt% легованою CBP(1 nm)/Ir(dbfmi) 10 wt% легованою PO9 (10 nm)/B3PyPB (50 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm)] [35].

Крім досягнення ефективного утримання заряду й екситону за рахунок використання матеріалів, що переносять заряд із більш високоенергетичного триплету, розроблена також ефективна голуба система гість-господар (легуюча домішка – Ir(dbfmi), матриця – PO9) із 70% квантовим виходом фотолюмінесценції (PLQY), яка поєднувала в собі тонкі червоні та зелені EML. У результаті цей WOLED досяг пікового ефективності потужності 59,9 лмВт 1 і EQE 21,6%.

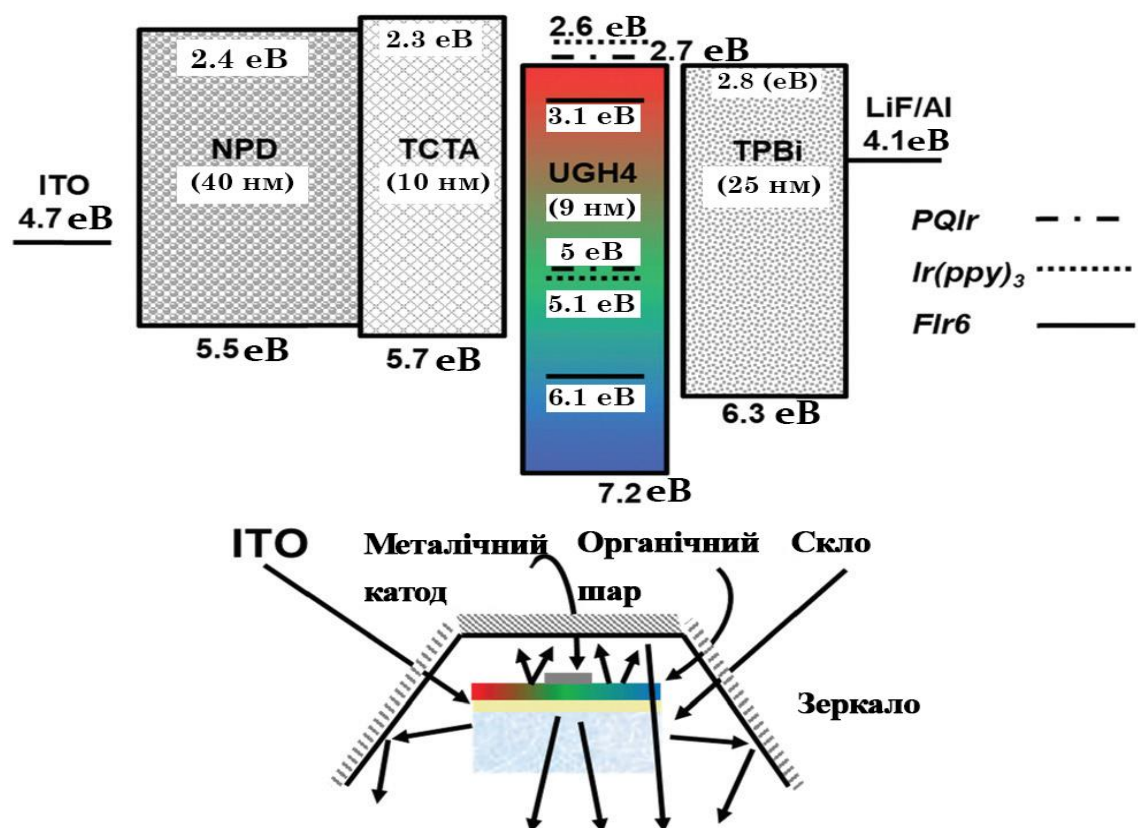


Рис.1.7.Енергетична діаграма для рівнів LUMO / HOMO з складовими шарами, що використовуються в WOLED (зверху) та структура світильника (знизу)

)

Триплетне збирання – ще один важливих методів досягнення 100% IQE. Основна суть цього методу - використання не випромінюючих триплетних екситонів від синіх флуоресцентних випромінювачів. У 2007 році Schwartz та ін. ввів це поняття у WOLED.[11] Ключовою умовою цієї концепції є вибір належного синього випромінювача який повинен демонструвати більшу енергію триплету, ніж енергія зеленого та червоного флуоресцентних випромінювачів інакше частина енергії триплетів буде втрачатись через синій випромінювач. Робота Шварца заснована використанні спеціального флуоресцентного синього випромінювача 4P-NPD, який має флуоресцентний максимум при 426 нм, а енергія триплетів становить приблизно 2,3 еВ з характерною тривалістю життя екситону порядку мілісекунд. Тут, в EML, Ir(MDQ)₂(acac), легований α-NPD і Ir(ppu)₃ легований TPBi були розміщені 4P-NPD, як зображено на рис.1.8.

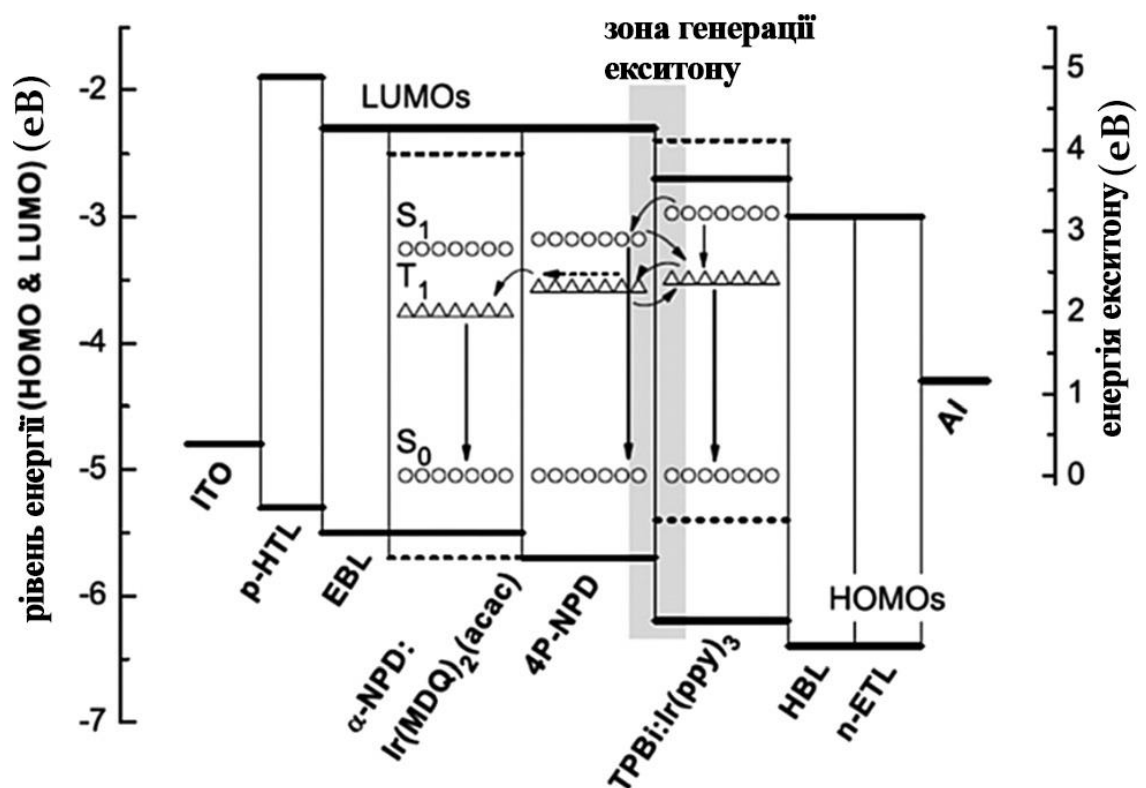


Рис.1.8. Діаграма енергетичних рівнів [HOMO та LUMOs (лінії), синглет та триплетні енергії (пунктирні символи)] білого OLED, що зображає концепцію триплетного збирання.

Враховуючи, що 4P-NPD має відносно високу діркову рухливість, основна зона генерації екситонів розміщена поблизу 4P-NPD / TPBi: Ir (ppy) 3. Очевидно, що всі екситони, як синглетні, так і триплетні, в шарі TPBi: Ir (ppy) 3 можуть переміщатись в Ir (ppy) 3 та розпадатися з випромінюванням світла. Водночас триплетні екситони, створені безпосередньо в шарі 4P-NPD, або перенесені за Декстерівським механізмом із TPBi:Ir (ppy) 3 не можуть розпадатися з випромінюванням через 4P-NPD внаслідок правил відбору. Оскільки триплетна енергія Ir (MDQ) 2 асас всього на 2,06 eV нижча ніж у 4P-NPD і триплетні екситони можуть дифундувати далі через свій тривалий час життя, вони можуть доволі легко дифундувати до сусіднього a-NPD: Ir (MDQ) 2 (асас), а потім розпадатися з випромінюванням. Такий WOLED досяг значень 22 лм Вт^{-1} та 10,4% EQE при 1000 кд м^{-2} . Пізніше Шварц застосував для Ir (MDQ) 2 (асас) легування 4P-NPD для зменшення падіння ефективності через високу густину триплетних екситонів на межі розділу 4P-NPD/TPBi:Ir(ppy)3, і концентрація легування підтримувалась низькою (на рівні 0,2 мас.%) для збереження синього випромінювання від 4P-NPD [36].

Останнім часом альтернативою триплетним емітерам для використання в OLED є сполуки, які виявляють ефект термічно активованої сповільненої флюоресценції (TADF). На відміну від звичайної, швидкої флюоресценції, характерною особливістю сповільненої флюоресценції є те що перед випромінюванням кванта світла, молекула деякий час перебуває в триплетному стані. Такі молекули мають вузьку енергетичну щілину між нижчими збудженими синглетним і триплетним станами (S_1 і T_1). При кімнатній температурі ці стани перебувають у термічній рівновазі завдяки швидким процесам інтеркомбінаційної конверсії між ними. Релаксація в основний стан відбувається через найшвидший перехід $S_1 \rightarrow S_0$, а відповідне випромінювання являє собою TADF. Отже, в TADF матеріалах енергія триплетних екситонів може проявлятися у вигляді емісії через термічно активований синглетний стан (S_1).

До іншого типу сповільненої флюоресценції відносять триплет-триплетну анігіляцію (TTA), що відбувається за обмінно-резонансним механізмом у

результаті утворення контактних комплексів, які складаються з двох триплетних молекул, внаслідок чого одна з них опиняється в збудженому синглетному стані. Інтенсивність загасання такої сповільненої флюоресценції характеризується квадратичною залежністю від інтенсивності збуджуючого світла. За наявності TADF внутрішня ефективність OLED, як і в разі використання фосфоресцентних комплексів важких перехідних металів, може досягати теоретичних 100%. Водночас TADF матеріали є набагато дешевшими органічними сполуками, які не містять рідкоземельних металів, що робить їх комерційно привабливими.

1.2. Перспективні напрямки покращення технічних параметрів WOLED

Гетероструктура OLED включає інтерфейси, що виникають між сусідніми шарами. Після прикладення електричного зміщення до OLED заряди стикаються з енергетичними бар'єрами на цих інтерфейсах. Деякі з інтерфейсів мають дуже високі енергетичні бар'єри порівняно з іншими (наприклад, орґано/орґанічні та орґано/електродні інтерфейси). Наявність високих енергетичних бар'єрів призводить до низької ефективності пристрою. В умовах нормального випромінювання знизу OLED електрони інжектуються зі світловідбивального металевого катода в ETL через його LUMO, тоді як дірки вводяться з прозорого анода в HTL через рівень HOMO. Отже, енергетичний бар'єр між роботою виходу (WF) катода і LUMO ETL або WF анода і HOMO HTL визначатиме ефективність інжекції електронів або дірок. Значення положення енергетичних рівнів LUMO та HOMO для деяких типових зарядо-транспортних, гостьових і матричних матеріалів та величини WFs для електродних оксидів і металів наведено на рис. 1.9. Зазвичай сплави Al і Mg-Ag є основними металами, що використовуються в якості катодів в OLED. Mg має найменшу WF (3,66 eV) серед цих трьох металів. Хоча абсолютні значення рівнів LUMO матеріалів ETL зазвичай нижчі ніж 3 eV. Лужні метали характеризуються нижчою роботою виходу ніж три вищезгадані метали, водночас вони дуже реактивні та непридатні для безпосереднього використання в якості катодів. Для зменшення

енергетичного бар'єра між анодом і транспортним шаром використовують інжекційні електронні шари [37]. Що стосується анода, для ефективної інжекції також необхідний шар інжекції дірок [38], оскільки між анодом ІТО, який використовується найчастіше, та матеріалами НТЛ існує енергетичний бар'єр. Як показано на рис. 1.9, лужні метали мають низькі значення WF , тому сполуки на їхній основі широко використовуються як матеріали для введення електронів. У 1993 році Кідо та ін. ввели двошарову структуру катодів з Mg або Li як першого металу та Ag як другого металу [37]. Пристрій з катодом Li/Ag виявив напругу ввімкнення 3 В, а напруга ввімкнення пристрою з катодом Mg/Ag становила 4 В. Хоча катод Li/Ag має низький рівень напруги ввімкнення, Li є високореактивним матеріалом і легко дифундує в органічний шар, створюючи пасткові центри. Пізніше Haskal та ін. покращили стабільність пристрою, ввівши один шар Al між Li та органічним шаром для блокування дифузії Li [39]. Термін служби пристрою з катодом Al/Li/Al, який становив кілька годин, було збільшено до декількох тижнів з використанням катода Li/Al.

Інший спосіб використання чистого Li для інжекції електронів – легування ETL, що було зроблено Кідо та його співробітниками [40].

Було показано що радикальні аніони Alq₃ або комплекси передавання заряду між Li та Alq₃ приводили до покращення введення електронів. Найчастіше для інжекції електронів застосовується LiF, який вперше продемонстрували Hung та співавт. Завдяки тонкому шару LiF (0,5 нм) у пристрої, струм якого $\sim 100 \text{ mA cm}^{-2}$, напруга зменшилась до 10 В, тоді як у разі використання катода Mg:Ag без LiF вона становить 13 В. У цій роботі автори приписують ефективну інжекцію електронів вигину енергетичної зони за рахунок введення шару LiF. Хоча LiF має відмінні показники вприскування електронів, температура його випаровування перевищує 500 °C. Іншою стратегією використання лужних металів для інжекцій електронів є введення їх до органічних комплексів [41-46].

У 1999 р. Ganzorigetal повідомили про два літій-карбоксилати (CH_3COOLi та $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOLi}$) для застосування в якості матеріалів для інжекцій електронів.

Було встановлено, що пристрої з двошаровим катодом на основі CH_3COOLi та $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOLi}$ виявили кращі показники порівняно з аналогом на основі LiF , що було пояснено утворенням металічного Li під дією високої температури під час осадження Al .

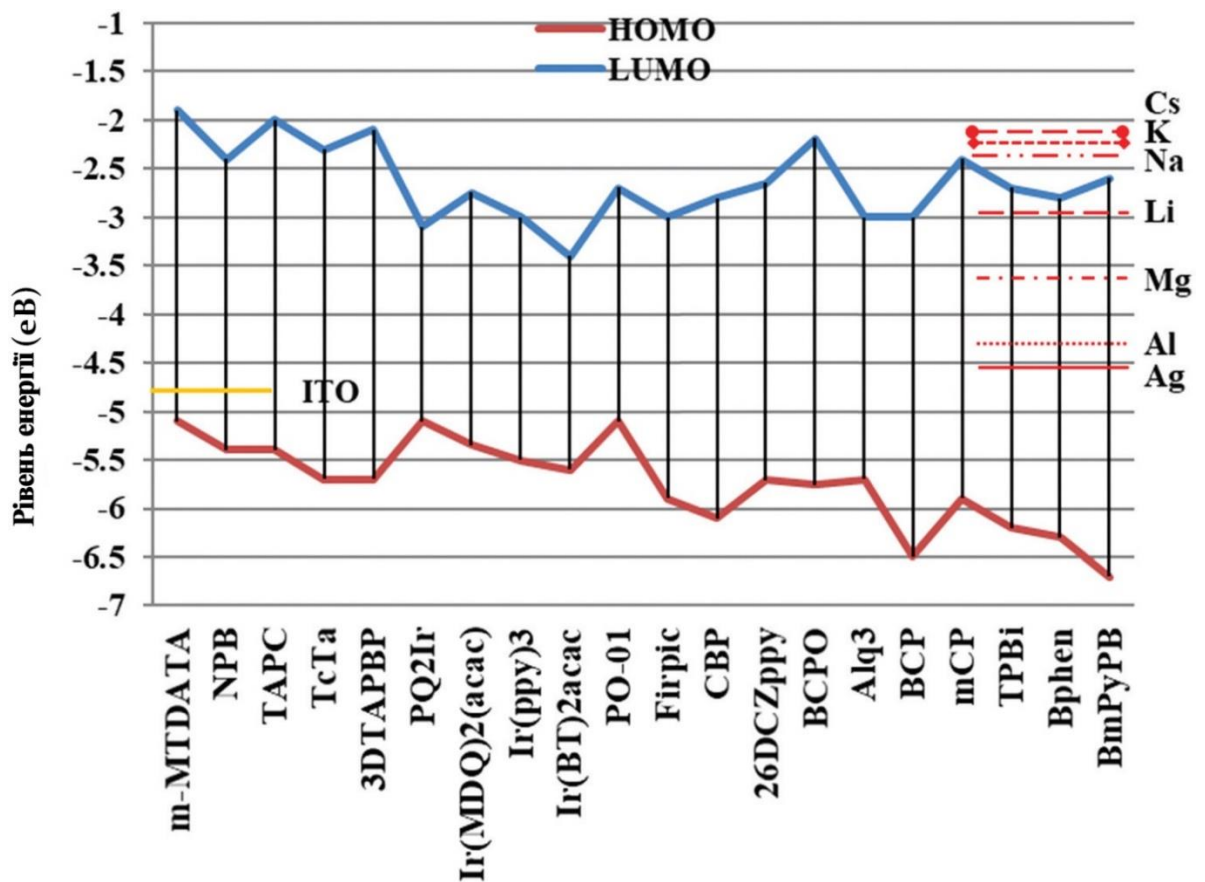


Рис.1.9.Рівні енергії LUMO та HOMO деяких широко використовуваних матеріалів HTL, гостя, матриці та ETL та значення роботи виходу ITO та деяких металів [2,9,10,21,28.].

В свою чергу Li впливає на ці ізоляційні матеріали через високу реакційну здатність. Крім того, карбоксилати літію мають відносно нижчу температуру випаровування, ніж LiF . Інші комплекси на основі лужних металів (Li , Na і Cs) також показали значне покращення інжекції електронів і характеризуються нижчою температурою випаровування, як і два вищевказаних карбоксилатулітія. Окрім проблем з введенням електронів, слід також враховувати вприскування

дірок, оскільки робота виходу ІТО без поверхневої обробки становить лише $\sim 4,7$ еВ [47,48], тоді як у більшості матеріалів для транспортування дірок рівень енергії НОМО перевищує 5 еВ. Крім ІТО, є інші метали, що використовуються як аноди, такі як Ag, мають ще нижчі значення роботи виходу, ніж у ІТО. У цій ситуації інжекція дірок з анода в НОМО НТЛ-матеріалів потребує подолання певного енергетичного бар'єру. Найпростішим методом зменшення бар'єрного введення дірок є збільшення роботи виходу ІТО шляхом поверхневої обробки, такої як киснева плазма[49] або обробка ультрафіолетовим озоном.[50] Sugiyama співавтори використовували УФ та рентгенівську фотоемісійну спектроскопію для дослідження механізму збільшення роботи виходу після обробки кисневою плазмою та УФ-озоновим опромінюванням при цьому спостерігали фактори, що впливають на роботу виходу ІТО, а саме вміст забруднювачів, співвідношення O / In та In / Sn на поверхні ІТО.

Серед цих факторів найбільший вплив має співвідношення O / In. Видалення вуглецевих забруднень після обробки плазмою або УФ - озоном є основною причиною збільшення роботи виходу ІТО. Проте, його збільшення обробкою поверхні є недостатньою процедурою. Необхідні нові підходи для подальшого покращення інжекції дірок. Подібно до покращення інжекції електронів шляхом введення матеріалів, узгоджених по енергії, інжекція дірок також може бути покращена шляхом введення матеріалів, узгоджених по енергії. Ян і співавт. показав що застосовуючи поліанілін вдалось покращити інжекцію дірок і зниження робочої напруги на 30-50% в порівнянні з пристроєм з одним ІТО. [47]. CuPc, [48] 2-TNATA [51] та 1-TNATA [52] також використовуються як матеріали для інжекції дірок (НІМ). Іншим широко використовуваним НІМ є полімерний матеріал PEDOT: PSS, який проявляє хорошу провідність та допомагає згладити поверхню ІТО. У 2004 році дослідники LG Chem. запатентували ефективний матеріал для інжекції дірок НАТ-CN, який можна наносити на великі площі при цьому зберігаються відмінні показники.[53] Інший спосіб покращення інжекції дірок - це вставлення буферного шару ізоляційних матеріалів, таких як SiO_2 , SiN_x , $1 \text{ SiO}_x\text{N}_x$ або 15 тефлон [53.] Чжао та

ін. проаналізували механізм тунелювання після вставки ізоляційних матеріалів різної товщини, як зображено на рис. 1.10.

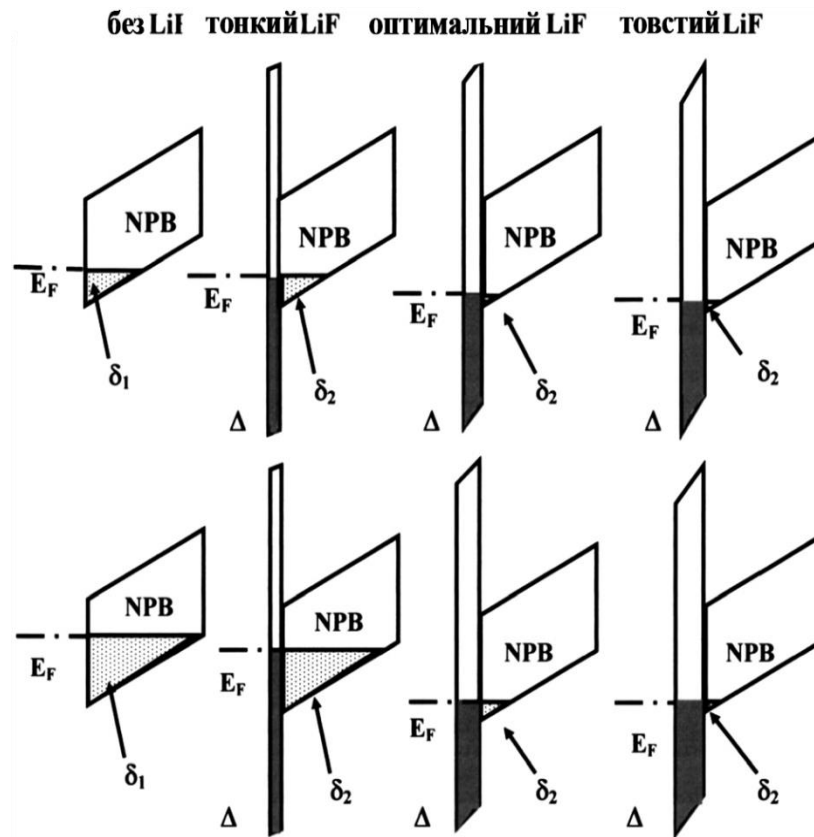


Рис.1.10.Принципова схема тунельного механізму без і з буфером LiF різної товщини. Верхня частина являє собою випадок OLED, обробленого УФ-озоном, а нижня частина ультрафіолетовим OLED, оброблені H_2 плазмою.[53]

На цій схемі висота бар'єра інтерфейсу ITO/NPB відмічена в початковому стані після імплементації шару LiF і змін, зумовлених LiF, як δ_1 , δ_2 і Δ відповідно. Значення Δ зростатиме зі збільшенням товщини LiF, а значення δ_2 буде зменшуватися до постійного значення. Отже, коли початкова висота бар'єра мала, введення LiF призведе до зменшення струму. У пристроях на основі ITO, оброблених УФ-озоном, струм буде збільшуватися зі збільшенням товщини LiF до оптимального значення.

1.3. Спектральні характеристики та колірні координати WOLED

Якість кольору WOLED, як потенційного джерела освітлення, є ще одним важливим параметром, який потрібно ретельно розглянути. Зазвичай джерела світла з широкою смугою випромінювання, які сприймаються зором як білі, можна розглядати як білий колір. Для практичного застосування існують жорсткі вимоги до джерел білого освітлення. У 2007 році «Вимоги програми ENERGY STAR до твердотільних освітлювальних приладів» [12] дали дуже чіткі визначення щодо хроматичності (кольорові координати), корельованої колірної температури (CCT), просторової кольорової рівномірності, підтримання кольорів та індексу кольоропередачі (CRI), як показано в табл.1.1 та рис. 1.11.

Таблиця.1.1.

Вимоги програми ENERGY STAR до світильників твердотільного освітлення

| Номінальний CCT (1) | CCT (K) |
|---------------------|-----------|
| 2700 K | 2725±145 |
| 3000 K | 3045±175 |
| 3500 K | 3465±245 |
| 4000 K | 3985±275 |
| 4500 K | 4503 ±243 |
| 5000 K | 5028 ±283 |
| 5700 K | 5665 ±355 |
| 6500 K | 6530 ±510 |

Світильники для внутрішнього освітлення CRI повинні мати мінімальний показник CRI. Хоча ці вимоги спеціально встановлені для білих світлодіодів на основі неорганічних напівпровідників, вони також чинні для WOLED, оскільки останні також є твердотільними джерелами освітлення. У табл.1.1. наведено чотири фактори, що визначають якість кольору. Окрім цих чотирьох параметрів WOLED із регульованим кольором, обговоримо також їхнє застосування в системах освітлення та дисплейних технологіях.

Колірні координати є одними з основних параметрів для з'ясування того, чи є випромінювання пристрою чисто білим, чи ні. Відповідно до вищезазначених вимог «Енергії зірок», координати пристрою повинні потрапляти в один з восьми чотирикутників спеціального джерела світла CCT, і тільки тоді цей пристрій можна розглядати як WOLED. Зазвичай це є найпершою вимогою, яка повинна бути виконана, інакше інші результати (зокрема CRI) будуть неточними. На сьогодні різні дослідники продемонстрували WOLED з ефективністю пристроїв, порівнянною з ефективністю люмінесцентних ламп. Тут ми вибираємо чотири приклади [7, 27, 29, 181] з енергетичною ефективністю понад 60 лмВт^{-1} , координати цих пристроїв показано на рис. 1. 11. На жаль, жодний із цих приладів з не попадає до вісьмох чотирикутників CCT. Точніше, їхні координати містяться на певній відстані над областю, що означає надлишок зеленого випромінювання. Ефективність наведених приладів буде зменшуватись після корекції їхніх координат у жорстких областях. Розглянемо розрахунок відносної інтенсивності випромінювання червоної, зеленої та синьої складових для білого світла: $(x, y), L$.

$$X = \frac{x}{y}L, \quad Y = L, \quad Z = \frac{1-x-y}{y}L \quad (1.1)$$

Розділимо білу емісію: $(x_w, y_w), L_w$ на три частини: $(x_r, y_r), L_r$ для червоного, $(x_g, y_g), L_g$ для зеленого та $(x_b, y_b), L_b$ для синього. Згідно до формули (1.1), відповідні значення червоної, зеленої та синьої частини:

$$X_r = \frac{x_r}{y_r}L_r, \quad Y_r = L_r, \quad Z_r = \frac{1 - x_r - y_r}{y_r}L_r$$

$$\begin{aligned}
 X_g &= \frac{x_g}{y_g} L_g, & Y_g &= L_g, & Z_g &= \frac{1 - x_g - y_g}{y_g} L_g \\
 X_b &= \frac{x_b}{y_b} L_b, & Y_b &= L_b, & Z_b &= \frac{1 - x_b - y_b}{y_b} L_b
 \end{aligned} \tag{1.2}$$

На основі принципу кольорового синтезу значення одержуваної білої емісії:

$$\begin{aligned}
 X_w &= X_r + X_g + X_b \\
 Y_w &= Y_r + Y_g + Y_b \\
 Z_w &= Z_r + Z_g + Z_b
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

І тоді кольорові координати (x_w, y_w) можна обчислити наступним чином:

$$\begin{aligned}
 x_w &= \frac{X_w}{X_w + Y_w + Z_w} = \frac{\frac{x_r}{y_r} L_r + \frac{x_g}{y_g} L_g + \frac{x_b}{y_b} L_b}{\frac{L_r}{y_r} + \frac{L_g}{y_g} + \frac{L_b}{y_b}} \\
 y_w &= \frac{Y_w}{X_w + Y_w + Z_w} = \frac{L_r + L_g + L_b}{\frac{L_r}{y_r} + \frac{L_g}{y_g} + \frac{L_b}{y_b}}
 \end{aligned} \tag{1.4}$$

З формули (1.4), можна вивести:

$$\begin{aligned}
 L_r &= \frac{y_r}{y_b} \frac{(x_w - x_g)(y_b - y_w) - (x_w - x_b)(y_g - y_w)}{(x_w - x_g)(y_w - y_r) - (x_w - x_r)(y_w - y_g)} L_b, \\
 L_g &= \frac{y_g}{y_b} \frac{(x_w - x_r)(y_b - y_w) - (x_w - x_b)(y_r - y_w)}{(x_w - x_r)(y_w - y_g) - (x_w - x_g)(y_w - y_r)} L_b
 \end{aligned} \tag{1.5}$$

Тепер коефіцієнт яскравості між емітерами червоного, зеленого та синього кольорів можна було б вивести з формули (1.5). Крім того, яскравість визнається

з:

$$L = A \int_{380}^{780} K(\lambda) i l_0(\lambda) d\lambda \tag{1.6}$$

де $K(\lambda)$ – складова для перетворення радіометричної величини на фотометричну, $I_0(\lambda)$ – нормалізований спектр, A - константа. Нарешті, можна отримати відносну силу червоного, зеленого та синього світла:

$$r: g: b = \frac{L_r}{\int_{380}^{780} K(\lambda) i I_{0r}(\lambda) d\lambda} : \frac{L_g}{\int_{380}^{780} K(\lambda) i I_{0g}(\lambda) d\lambda} : \frac{L_b}{\int_{380}^{780} K(\lambda) i I_{0b}(\lambda) d\lambda} \quad (1.7)$$

Як приклад, проведемо моделювання, використовуючи традиційні PQ2Ir (dpm), Ir (ppy) 3 та Fir6 як червоні, зелені та сині емітери відповідно, для досягнення координат восьми кольорів CCT. Як видно з рис. 1.12 а, трикутник, утворений трьома координатами PQ2Ir (dpm), Ir (ppy) 3 і Fir6, може повністю містити в собі 8 чотирикутників. Отже, теоретично ми можемо отримати біле випромінювання всіх восьми CCT, використовуючи ці три випромінювачі. Спектри білого світла з різними CCT показано на рис. 1.12 с. Видно, що сила синього випромінювання збільшується, водночас інтенсивність червоного зменшується, коли CCT змінюється від 2700 К до 6500 К. На основі цих результатів моделювання можна виготовити WOLED із необхідними координатами, відрегулювавши силу емісії, змінюючи концентрацію легування або застосувавши деякі інші методи. Зазначимо, що ці результати розраховуються в припущенні, що спектри ЕЛ трьох випромінювачів залишаються узгодженими в кожному випадку. Для практичного виготовлення пристрою необхідно здійснити деякі модуляції відповідно до фактичних результатів експерименту.

Високі CRI WOLED. CRI – індекс передавання кольору, коефіцієнт передавання кольору – кількісна міра здатності джерела світла вірно відобразити колір освітлюваних об'єктів порівняно з ідеальним або природним джерелом світла. CRI може набувати значення від 1 до 100 (1 – найгірше перенесення кольорів, 100 – найкраще). CRI – ще один важливий параметр для оцінювання якості кольорів WOLED. Джерела світла з кращим індексом передавання кольору краще виявляють справжній колір предметів. Денне світло вважається

ідеальним джерелом світла, що володіє прекрасними властивостями кольоропередачі, оскільки воно може відображати велику різноманітність кольорів і робити кольори навколишніх предметів природними. Вважається, що джерела світла, які мають більш неперервні спектри, мають кращі характеристики кольоропередачі. З метою кількісного вимірювання цих показників CIE запропонував концепцію CRI та "Метод кольорового випробування" для кількісного оцінювання цієї властивості для певного джерела освітлення, який було розглянуто в 1964 році та пізніше оновлено в 1995 році. Метод «Test-Color» полягає в розрахунку різниці в кольорі пробних кольорових зразків (TCS), освітлених під час випробування джерела, та довідкового джерела. Для точного розрахунку CRI рекомендують еталонне джерело світла – абсолютне чорне тіло (якщо ≤ 5000 K) або освітлювач денного світла CIE (якщо ≥ 5000 K) згідно з CCT тестових освітлюваних приладів. Для TCS, CIE відібрані 14 зразків Munsell (позначені як TCS01 - TCS14) для зразки із системи замовлення кольорів Munsell, як зазначено в Таблиця 1. 8. Зразки від TCS01 до TCS08 обрані для охоплення колірної тон, помірний по насиченості і приблизно те ж саме в легкості і буде використовуватися для розрахунку загальний CRI (Ra). Зразки з TCS09 по TCS14 представляють яскраво-червоний колір, жовтий, зелений, синій і колір обличчя і листя, в той час як Рекомендується для розрахунку спеціальних CRI. На підставі придатність вибраних зразків кольору і контрольні джерела світла, конкретні розрахунки CRI для даного тесту джерела світла можуть бути виконані. Робочий процес кроків до Виконання цього розрахунку представлено на рис. 1.12.

Зразки від TCS01 до TCS08 (табл.1.2.) обрані для охоплення колірної тону, помірного по насиченості та приблизно в тій ж світлості для розрахунку загальної CRI (Ra). Зразки TCS09 до TCS14 являють собою яскраво червоний, жовтий, зелений, синій та кольори обличчя та листя, рекомендується для розрахунку спеціальних CRI. Виходячи з придатності обраних кольорових зразків та еталонних освітлювальних приладів, можна здійснити конкретні

розрахунки CRI для джерел освітлення. Покроковий процес роботи для виконання цього розрахунку представлений на рис. 1.13.[54].

(1) Розрахунок значень трикомпонентів (X_k , Y_k , Z_k) для тестового джерела. Для даного джерела k з спектральним розподілом потужності (SPD) $S_k(\lambda)$, відповідні величини три компонент [55]:

$$\begin{aligned} X_k &= k \int_{380}^{780} S_k(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda, \\ Y_k &= k \int_{380}^{780} S_k(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda, \\ Z_k &= k \int_{380}^{780} S_k(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \end{aligned} \quad (1.8)$$

де k - константа, відповідає $\bar{X}(\lambda)$, $\bar{Y}(\lambda)$ і $\bar{Z}(\lambda)$ стандарту CIE 1931 колориметричного спостерігача [55] як показано на рис. 14.

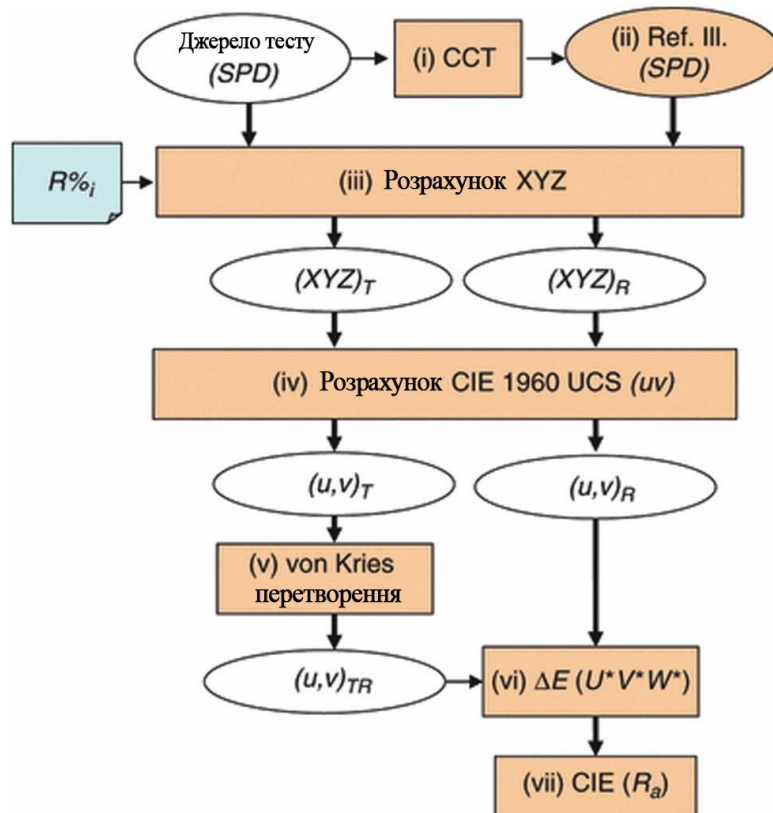


Рис.1.13. Підхід для обчислення CRI. [54]

Таблиця 1.2 .

| Кольорові зразки випробувань CIE для CRI | | | |
|--|-----------------------------|-------------------------------------|---|
| | Орієнтовна позначка Мюнсела | Зовнішній вигляд при денному світлі | Збірка |
| TCS01 | 7, 5 R 6/4 | Світло-сірувато-червоний |  |
| TCS02 | 5 Y 6/4 | Темно-сірувато-жовтий |  |
| TCS03 | 5 GY 6/8 | Сильно жовто-зелений |  |
| TCS04 | 2, 5 G 6/6 | Помірно жовтувато-зелений |  |
| TCS05 | 10 BG 6/4 | Світло-синювато-зелений |  |
| TCS06 | 5 PB 6/8 | Світло-блакитний |  |
| TCS07 | 2, 5 P 6/8 | Світло-фіолетове |  |
| TCS08 | 10 P 6/8 | Світло червонувато-фіолетовий |  |
| TCS09 | 4, 5 R 4/13 | Сильно червоний |  |
| TCS10 | 5 Y 8/10 | Сильно жовтий |  |
| TCS11 | 4, 5 G 5/8 | Сильно зелений |  |
| TCS12 | 3 PB 3/11 | Сильно синій |  |
| TCS13 | 5 YR 8/4 | Світло-жовтувато-рожевий |  |
| TCS14 | 5 GY 4/4 | Помірно оливково-зелений (лист) |  |

(2) Координати колірності СІЕ 1931 і розрахунок ССТ для джерела тесту. На підставі вищевказаних значення координат СІЕ (x_k, y_k) можуть бути отримані в

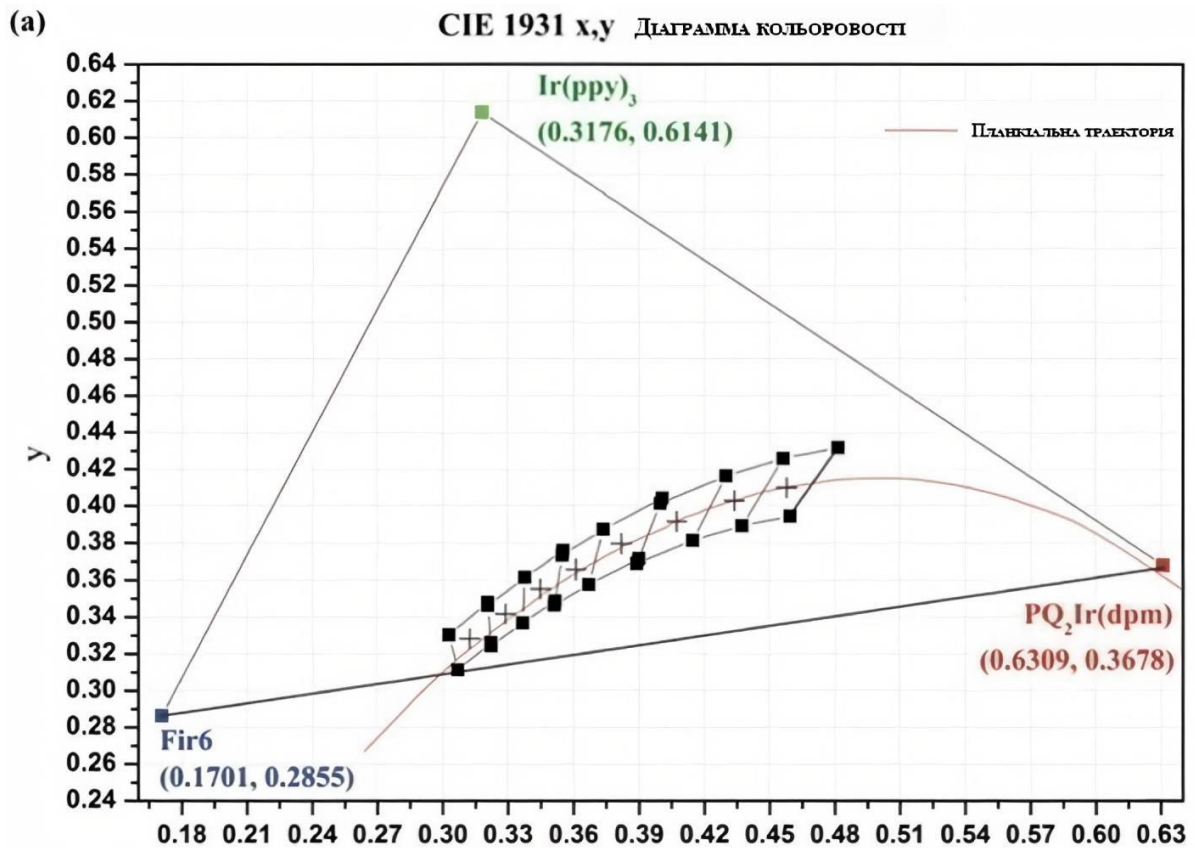
$$\text{такий спосіб: } x_k = \frac{X_k}{X_k + Y_k + Z_k}$$

$$y_k = \frac{Y_k}{X_k + Y_k + Z_k} \quad (1.9)$$

У 1992 році Мак Кемі запропонував просте рівняння для обчислення значень ССТ. На підставі цього підходу, ССТ для (x_k, y_k) є

$$T_k = -449n^3 + 3525n^2 - 6823.3n + 5520.3, \quad (1.10)$$

$$\text{Де } n = \frac{x_k - 0.332}{y_k - 0.1858}$$



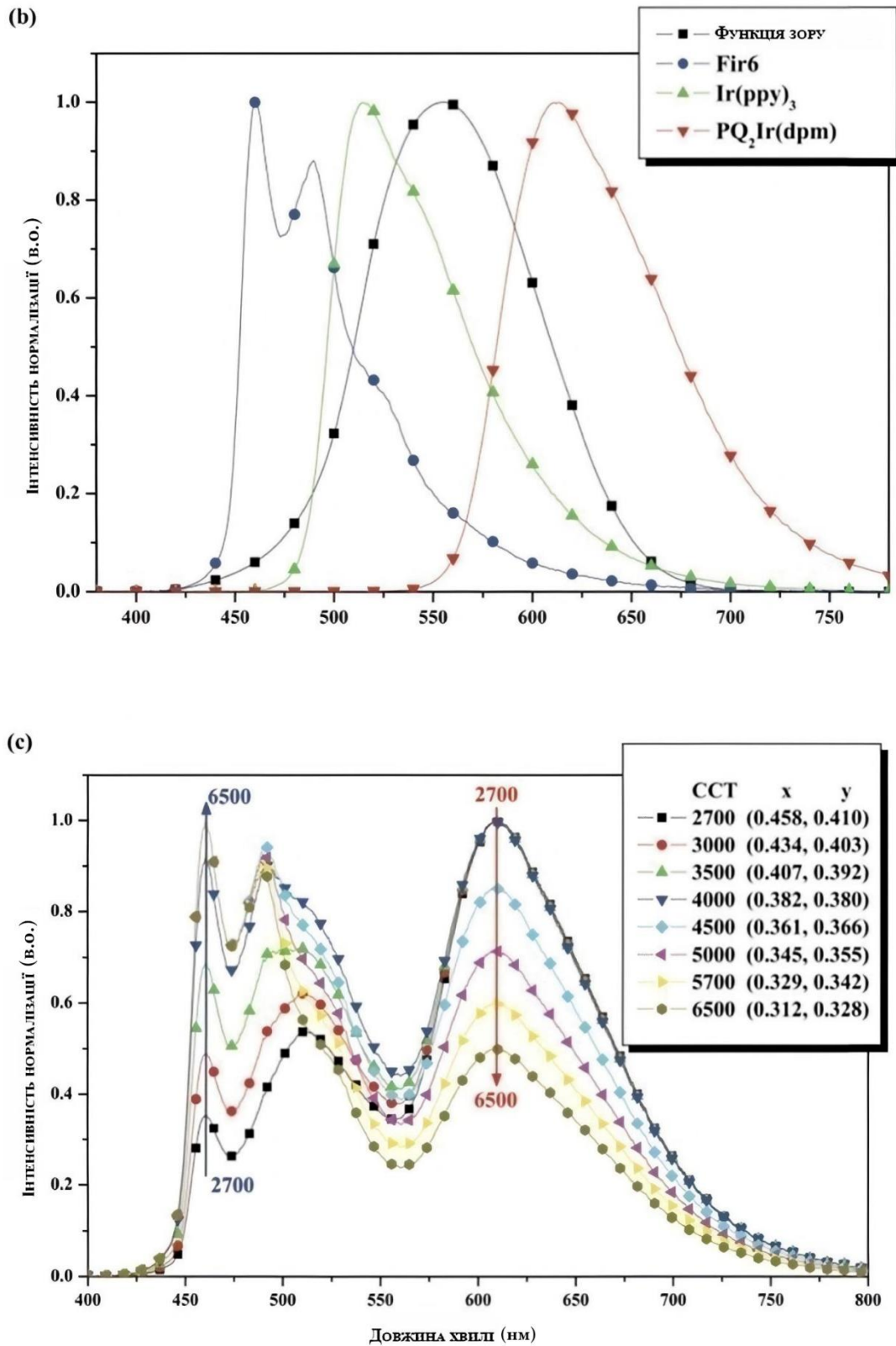


Рис. 1.12. (а) Координати PQ₂Ir (dpm), Ir (ppy)₃ та монохромні OLED на основі Firpic, відображені на діаграмі хроматичності CIE 1931; (b) ормалізовані спектри EL трьох монохроматичних OLED та (c) модельовані спектри з різними значеннями CCT на основі PQ₂Ir, Ir (ppy)₃ та Firpic.[54]

(3) Вибір еталонних освітлювачів та розрахунок відповідного SPD $S_r(\lambda)$. Залежно від значення T_k , опорним освітлювачем має бути випромінювач абсолютно чорного тіла, коли T_k його нижче 5000 К і джерело денного світло T_k коли вище 5000 К і далі. Для абсолютного чорного тіла SPD $S_D(\lambda)$ становить:

$$S_p(\lambda) = \frac{36970}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{14320}{\lambda T}} - 1} \quad (1.11)$$

де λ - довжина хвилі в одиницях мікрометрів, а T - абсолютна температура в Кельвінах. Для джерела денного світла SPD $S_D(\lambda)$ [2004, CIE] має бути:

$$S_D(\lambda) = S_0(\lambda) + M_1 S_1(\lambda) + M_2 S_2(\lambda), \quad (1.12)$$

де
$$M_1 = \frac{-1.3515 - 1.7703x_D + 5.9114y_D}{0.0241 + 0.2562x_D - 0.7341y_D}$$

$$M_2 = \frac{0.03 - 31.4424x_D + 30.0717y_D}{0.0241 + 0.2562x_D - 0.7341y_D}; S_0(\lambda), S_1(\lambda) \text{ і } S_2(\lambda)$$

компоненти, що використовуються при розрахунку відносного спектрального розподілу потужності джерела денного світла CIE різних CCT.

$$x_D = -4.607 \frac{10^9}{T_D^3} + 2.9678 \frac{10^6}{T_D^2} + 0.09911 \frac{10^3}{T_D} + 0.244063, \text{ від } 7000 \text{ К до } 25000 \text{ К,}$$

$$x_D = -2.0064 \frac{10^9}{T_D^3} + 1.9018 \frac{10^6}{T_D^2} + 0.24748 \frac{10^3}{T_D^2} + 0.23704, y_D = -3x_{D^2} + 2.87x_D - 0.275$$

Розрахунок значення три компонентів (X_r , Y_r , Z_r) для еталонних освітлювачів. SPD $S_r(\lambda)$ взяті з кроку 3, відповідні три компоненти значення:

$$X_r = k \int_{380}^{780} S_r(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda,$$

$$Y_r = k \int_{380}^{780} S_r(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda,$$

$$Z_r = k \int_{380}^{780} S_r(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda, \quad (1.13)$$

(5) Перетворення в координати UCS 1960 року. Перетворення значень (X, Y, Z) 1931 року в координати (u, v) діаграми 1960 року можна реалізувати за допомогою наступної формули:

$$u = \frac{4X}{X + 15Y + 3Z}$$

$$v = \frac{6Y}{X + 15Y + 3Z} \quad (1.14)$$

На основі координат (u, v), СІЕ визначив показник різниціколірності (DC) між тестовим джерелом і контрольним джерелом світла для точного розрахунку CRI, а саме : $DC = [(u_k - u_r)^2 + (v_k - v_r)^2]^{1/2} < 0,0054$. Іншими словами, очікується, що результат CRI буде менш точним, якщо постійний струм перевищує 0,0054.

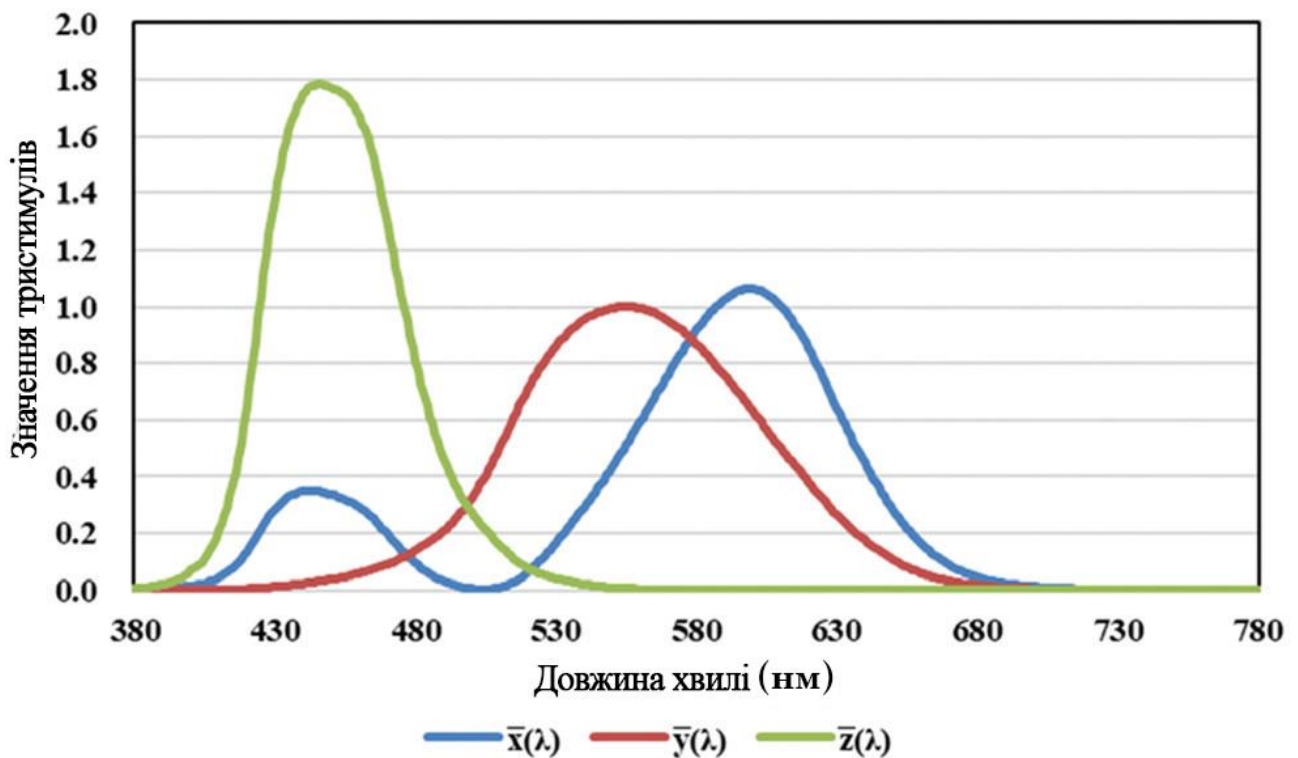


Рис.1.14. СІЕ 1931 р. Стандартний колориметричний спостерігач.

(6) Адаптивна зміна кольору. Для того щоб охопити різні стани хроматичної адаптації під тестовим джерелом і контрольним джерелом світла r , координати k слід відрегулювати так, щоб вони співпадали з координатами перетворення r через фон Криса:

$$u_{k,i} = 1 \frac{0.872 + 0.404 \frac{c_r}{c_k} c_{k,i} - 4 \frac{d_r}{d_k} d_{k,i}}{16.518 + 1.481 \frac{c_r}{c_k} c_{k,i} - \frac{d_r}{d_k} d_{k,i}} \quad (1.15)$$

$$v_{k,i} = 1 \frac{5.520}{16.518 + 1.481 \frac{c_r}{c_k} c_{k,i} - \frac{d_r}{d_k} d_{k,i}}$$

де (c_k, d_k) , (c_r, d_r) і $(c_{k,i}, d_{k,i})$ визначається з наступних рівнянь:

$$c = \frac{4 - u - 10v}{v}$$

$$d = \frac{1.708v + 0.404 - 1.481u}{v} \quad (1.16)$$

(7) Перетворення в 1964 Uniform Space координати. Для довідкових джерел світла вони можуть бути:

$$W_{r,i^*} = 25(Y_{r,i})^{1/3} - 17,$$

$$U_{r,i^*} = 13W_{r,i^*}(u_{r,i} - u_r),$$

$$V_{r,i^*} = 13W_{r,i^*}(v_{r,i} - v_r). \quad (1.17)$$

Для тестового джерела вони будуть:

$$W_{k,i^*} = 25(Y_{k,i})^{1/3} - 17,$$

$$U_{k,i^*} = 13W_{k,i^*}(u_{k,i} - u_k),$$

$$V_{k,i^*} = 13W_{k,i^*}(v_{k,i} - v_k). \quad (1.18)$$

Варто зазначити, що значення з індексами і отримуються після розгляду коефіцієнта спектральної яскравості $\beta_i(\lambda)$ TCS.[194.]

Крім того, Y_k , і Y_r , я повинні бути нормалізовані, щоб $Y_r = Y_k = 100$:

$$Y_{k,i} = \frac{100}{\int_{380}^{780} S_k(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda} \int_{380}^{780} S_k(\lambda) \beta_i(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda$$

$$Y_{r,i} = \frac{100}{\int_{380}^{780} S_r(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda} \int_{380}^{780} S_r(\lambda) \beta_i(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (1.19)$$

(8) Визначення результуючого зміни кольору. Після вищезазначених етапів різниця кольорів для кожного досліджуваного зразка під еталонним освітлювачем має бути:

$$\Delta E_i = \sqrt{(U_{r,i^*} - U_{k,i^*})^2 + (V_{r,i^*} - V_{k,i^*})^2 + (W_{r,i^*} - W_{k,i^*})^2} =$$

$$\sqrt{\Delta U_{i^*}^2 + \Delta V_{i^*}^2 + \Delta W_{i^*}^2} \quad .20$$

(9) Розрахунок CRI . Нарешті, CRI R_i для кожного TCS можна отримати за такою формулою:

$$R_i = 100 - 4.6 \Delta E_i \quad (1.21)$$

А для загальної CRI R_a це:

$$R_a = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 R_i \quad (1.22)$$

На підставі вищенаведених визначень CRI та методу розрахунку стає очевидним, що найвище значення CRI становитиме 100. Очікується, що джерела світла, зокрема абсолютне чорне тіло чи джерела денного світла, матимуть значення CRI 100. Рис. 15 відображає спектри кількох таких стандартів освітлювачів. Теоретично, CRI=100 можна також отримати, коли WOLED мають такі спектри. Однак реалізувати емісію за спектрами, подібними до стандартних освітлювачів, непросто. Очевидно, що всі вони володіють широкою емісією в видимому діапазоні довжин хвиль. З цього погляду, ймовірно, високі значення

CRI можна отримати для WOLED з аналогічною кількістю піків від синього до червоного емітерів. У 2012 р. Ю та іншими розроблено три типи WOLED, які демонструють два, три та чотири компоненти випромінювачів і досягли відповідних CRI 43, 88 та 89 при 5000 кд м^2 [53].

Ще один фактор який слід врахувати, це випромінювання з різними довжинами хвиль одночасно виконують інші оптичні вимоги, такі як колірні координати та стабільність. Зазвичай, найпростіший підхід до отримання багатопікового випромінювання полягає у використанні випромінювачів з різними довжинами хвиль, які затиснуті між дірковим і електронним транспортними шарами. Основне завдання, яке необхідно виконати досягти збалансованої випромінювання кожного емітера для білої емісії. З точки зору механізму передачі енергії, синє випромінювання, яке зумовлене високоенергетичними екситонами, важче досягти, оскільки їх енергія може передаватись для генерації випромінювання в більш довгохвильовій області.

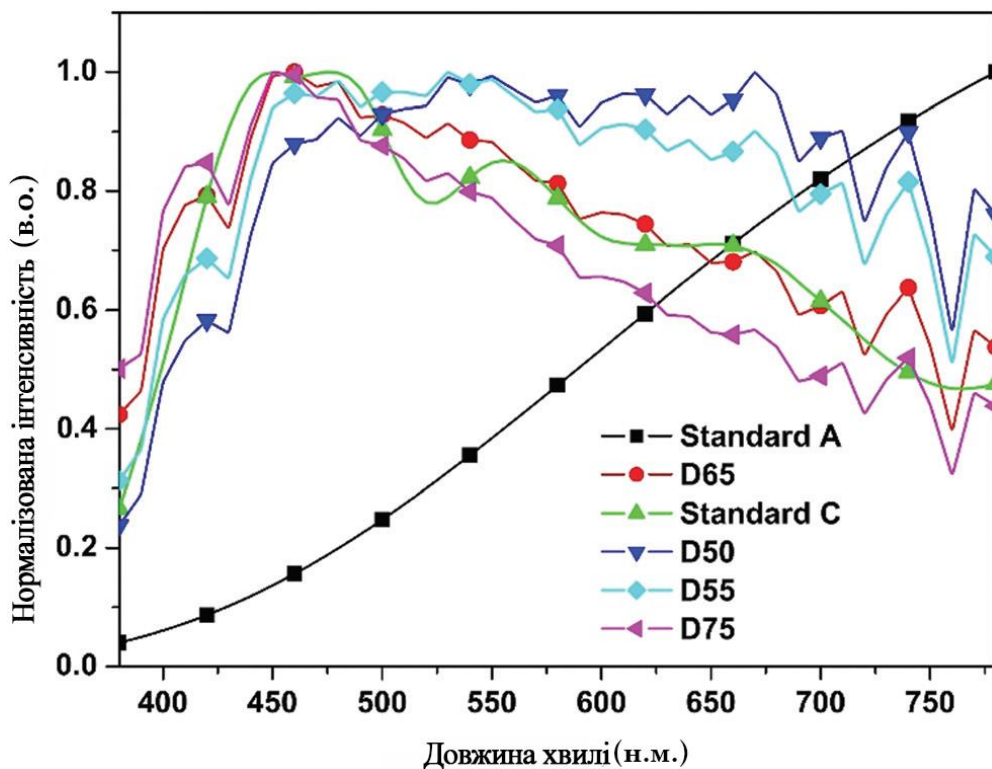


Рис.1.15. Спектри декількох стандартних джерел світла[53].

1.4. Аналіз базових структур WOLED

Для отримання білого випромінювання розроблені також інші типи органічних світловипромінюючих структур, зокрема тандемні. Деякі з були комерціалізовані в великих (наприклад, телевізорах) та невеликих (наприклад, на мобільних телефонах) дисплейних приладах.

Тандемні або збірні OLED формують розміщуючи прозорі шари (CGL) між випромінюючими блоками, як це показано на рис. 1.16 а. Зауважимо, що при прикладанні напруги CGL функціонують як інжектуючий шар електронів та дірок. По суті CGL є провідними плівками, тому тандемний OLED можна розглядати як каскадний пристрій який містить серію електролюмінісцентних блоків (EL). Еквівалентна схема, приладу показана на рис. 1.16. На основі структури представленої на рис. 1,16. було отримано WOLED з стабільним випромінюванням білого кольору координати CIE якого становили (0,35, 0,32) при 18 В, які незначним чином змінювались на (0,36, 0,36) при 50 В. Світловипромінююча ефективність WOLED лінійно масштабується в залежності від кількості електролюмінісцентних елементів (EL) в тандемній структурі при конкретній густині струму. Отже, можна очікувати, на більш високий експлуатаційний термін експлуатації який досягається завдяки використанню тандемних структур в яких електричний струм, необхідний для забезпечення конкретної яскравості, набагато нижчий ніж в типових OLED. Ідея тандемних пристроїв була вперше розглянута в патентах США [57-59]. Шари V_2O_5 і ITO були використані як матеріали CGL, а C545T як випромінюючі шари. Пристрої виготовлялись на основі як дворівневої, так і тривірневої конфігурації, при цьому спостерігалось збільшення ефективності з збільшенням числа блоків EL, як це показано на рис.1.17.

Пізніше Guo і Ma був представлений тандемний WOLED [60], що складався з трьох частин, крім електродів, використовувались шари NPB / DNA/ BCP / Alq3 як синій і зелений емітери, V_2O_5 / BCP, легований Li як CGL, а NPB / DCJTB, легований Alq3 в якості червоного емісійного шару.

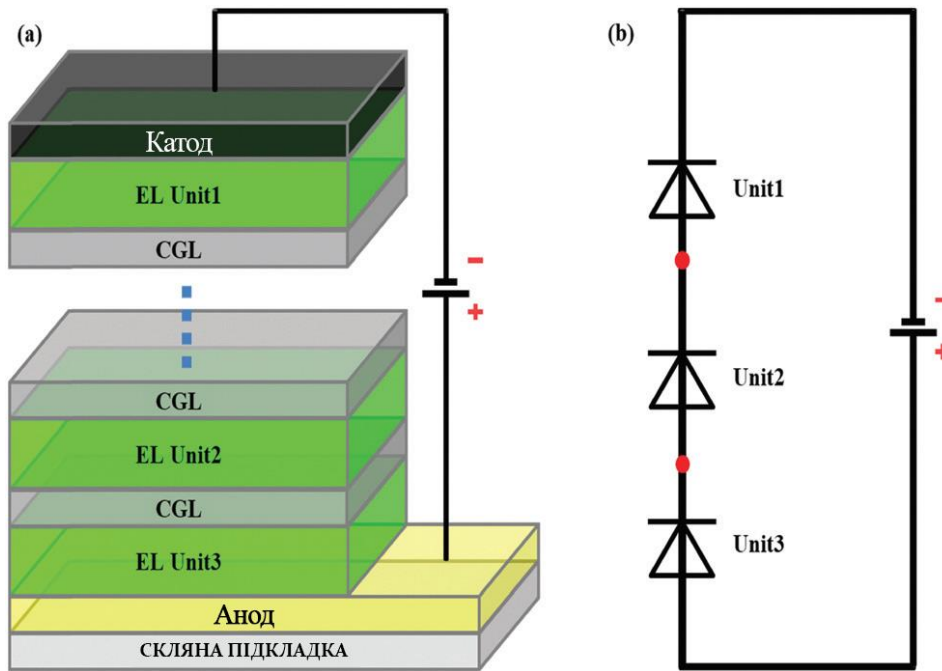


Рис.1.16.Схематичні (а) структури пристрою та (б) еквівалентної схеми тандемних OLED. [57]

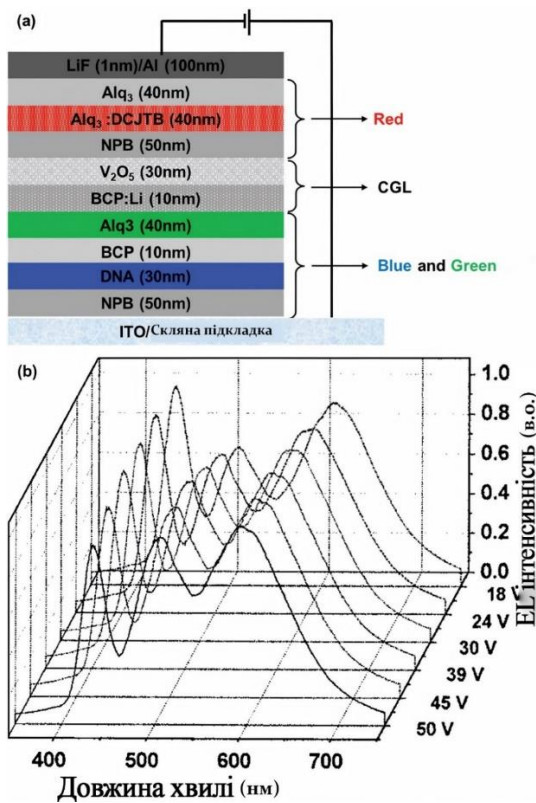


Рис.1.17. (а) Структура пристрою та (б) нормалізовані спектри EL(а) тандемного WOLED. [62]

Отриману стабільну емісію в широкому діапазонні прикладених напруг в основному можна пояснити двома факторами: по-перше високим значенням показника CGL; по-друге тим що емісія червоного кольору від однієї складової не залежать від зелених та синіх емітерів. Крім того для виготовлення WOLED на основі тандемних структур слід враховувати відповідну комбінацію емісійних складових білого кольору.

Ефективний CGL повинен одночасно відповідати трьом принципам: (1) він повинен бути здатний генерувати заряди на своїй границі розділу і потім плавно вводити їх в суміжні блоки EL, (2) його прозорість повинна бути якомога вище, щоб пропускати більше світла, і одночасно його товщина повинна відповідати максимальному світловому потоку і (3) метод формування плівки повинен бути сумісний з методом виготовлення EL - блоків. Для виконання цих вимог були розроблені різні типи CGL. Наразі наявні CGL можна класифікувати як: (a) неорганічні / неорганічні шари, (b) органічні / неорганічні шари та (c) органічні / органічні шари. Детальна інформація про CGL була розроблена Fung та співавторами [61]. Для вище розглянутого пристрою була проаналізована лише залежність стабільності кольору випромінювання від напруги. Власне, стійкість кольору під різними кутами огляду також слід враховувати, оскільки блоки EL розташовані в різних положеннях. Чанг та ін. Для роз'яснення цього питання розробили три WOLED, в тому числі два типи тандемних пристроїв та один звичайний пристрій.[62] Для тандемного, пристрій 1, емісія білого кольору були отримані за рахунок поєднання синього з жовтим блоками, з'єднаними Mg: Alq3 / WO3. Тандемний пристрій 2 складався з двох білих блоків EL, які були такими ж, як у керуючого пристрою і склалися з тих же взаємопов'язаних шарів, що і пристрій 1. Детальна архітектура пристрою зображена на рис. 1.18а.

Нормалізовані спектри електролюмінесценції приладів показано на рис. 1.18 б. Як видно з рисунка, звичайний WOLED є майже ламбертівським випромінювачем (світлопередавання не залежить від кута спостереження), тоді як тандемні виявляли явне зміщення кольору зі збільшенням кута огляду. Автори

пов'язували це явище з оптичними перешкодами або ефектом мікропорожнини. Крім того, дещо більший кольоровий зсув у пристрої 1 порівняно з пристроєм 2 пояснюється тим, що оптична довжина та положення випромінювання випромінювачів, розміщених в окремих блоках EL, будуть значно відрізнятись, що обов'язково приведе до різних оптичних характеристик.

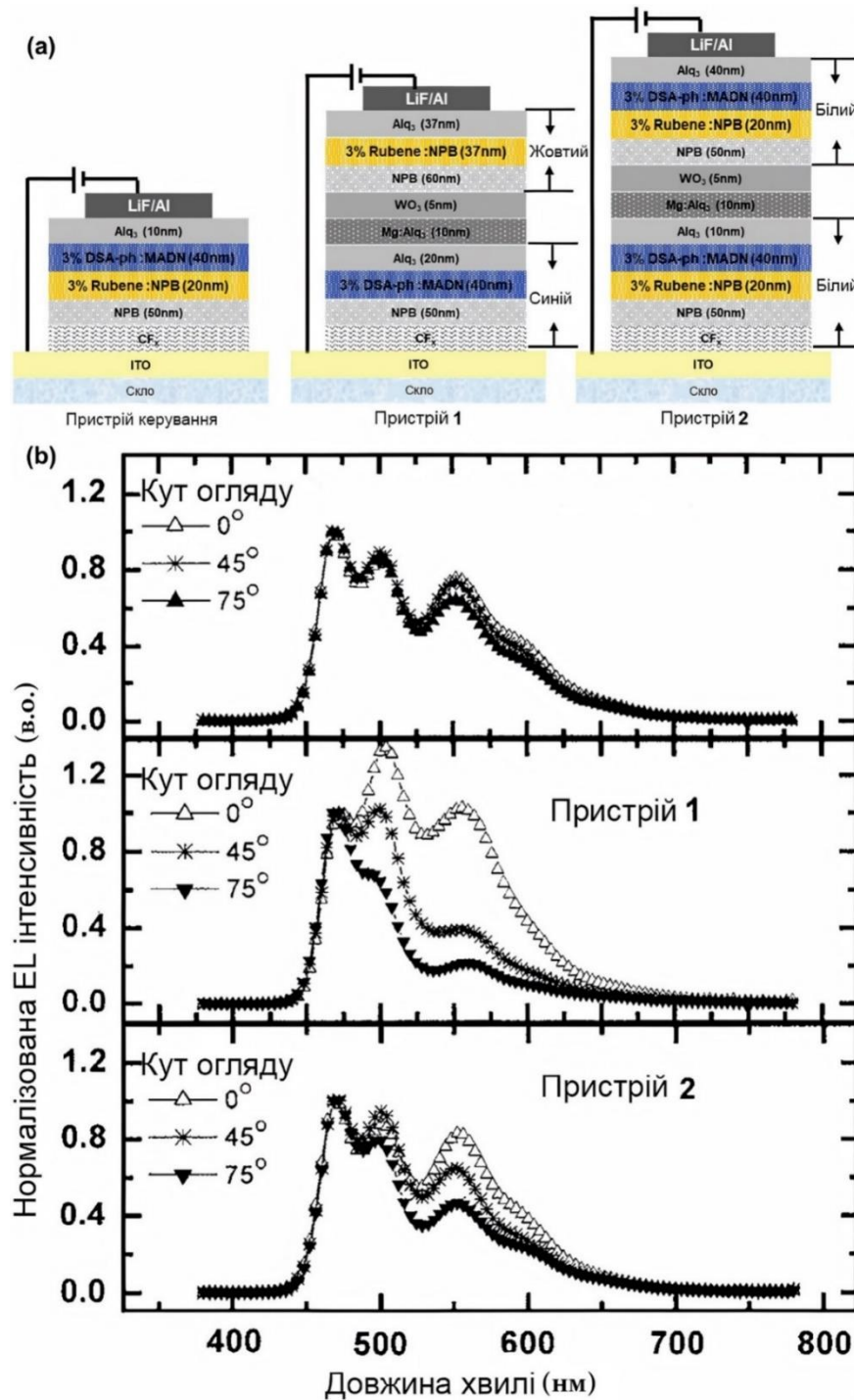


Рис.1.18.(а) Структура пристроїв та (б) нормалізовані спектри EL при різних умовах кута огляду трьох типів WOLED. [61]

До того ж пристрій 2 також виявляв більшу ефективність, ніж пристрій 1 із максимальною ефективністю $22 \text{ кд} \cdot \text{А}^{-1}$. Пізніше, в 2007 році було продемонстровано оптимізований WOLED на основі нового CGL з майже ламбертівською емісією, аналогічною звичайному пристрою [63]. Проте ефективність цього WOLED становила лише $20 \text{ кд} \text{ А}^{-1}$, оскільки він базувався виключно на флуоресцентних випромінювачах. Для досягнення більшої ефективності в тандемних WOLED потрібно використовувати ефективніші випромінювачі, зокрема фосфоресцентні матеріали.

Нормалізовані спектри електролюмінесценції приладів, показані на рис. 1.18b, як можна зауважити звичайний WOLED майже ламбертіанським випромінювачем (світлопередача незалежить від кута спостереження), тоді як тандемі виявляли явне зміщення кольору при зростаючому кутами огляду. Автори пов'язували це явище з оптичними перешкодами або ефектом мікропорожнини. Крім того, відносно більш серйозний кольоровий зсув в кольорі у випадку пристрою 1, ніж у пристрою 2, пояснюються тим, що випромінювачі розміщені в окремих блоках EL будуть в значній мірі відрізнятися по оптичній довжині та положенню випромінювання, що обов'язково приведе до різних оптичних характеристик. Більше того, пристрій 2 також демонстрував більш високу ефективність, ніж пристрій 1 з максимальною ефективністю $22 \text{ кд} \text{ А}^{-1}$. Пізніше в 2007 році був продемонстрований оптимізований WOLED на основі нового CGL, який продемонстрував майже ламбертовську емісію, аналогічну звичайному пристрою.[63] Проте, ефективність пристрою становила лише $20 \text{ кд} \text{ А}^{-1}$, оскільки цей WOLED базувався виключно на флуоресцентних випромінювачах. Для досягнення більш високої ефективності в тандемних WOLED слід використовувати більш ефективні випромінювачі, такі як фосфоресцентні матеріали.

WOLED із спрощеною структурою пристрою Крім тандемних, існує ще кілька архітектурних типів WOLED. Наприклад, у нелегованих WOLED функціональні шари не містять легуючого матеріалу. Такі пристрої переважно складаються з інжекційних і транспортних шарів. У тих випадках, коли потрібно

сформувати EML у вигляді системи гість-господар, функцією нелегованих WOLED є забезпечення ефективного випромінювання світла. Зазвичай рухливість заряду випромінювачів, наприклад, Flrpic і $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, є дуже низькою, нижчою ніж $10^{-6} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [64].

Отже, ймовірність гасіння екситонів буде також збільшуватися в чистих емітерних плівках. Для усунення цих недоліків було запропоновано WOLED на основі ультратонких емітерних плівок. Чжао і співавтори продемонстрували WOLED із двома, трьома чи чотирма кольорами на основі ультратонких чистих плівок звичайних фосфоресцентних випромінювачів [65]. Для дослідження використовували такі фосфоресцентні барвники: Flrpic для синього, $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ для зеленого, $(\text{fbi})_2\text{Ir}(\text{acac})$ для помаранчевого і $(\text{MDQ})_2\text{Ir}(\text{acac})$ для червоного. Всі нелеговані емітерні плівки були завтовшки 0,05–0,1 нм. Тонкі шари TCTA також використовувались для розділення різних EML з метою забезпечення повної емісії з усіх емітерів. Докладні конфігурації цих трьох WOLED показано на рис. 1.19. У цих пристроях було отримано випромінювання білого кольору з високою ефективністю, сумірною з ефективністю WOLED на основі легованих EML.

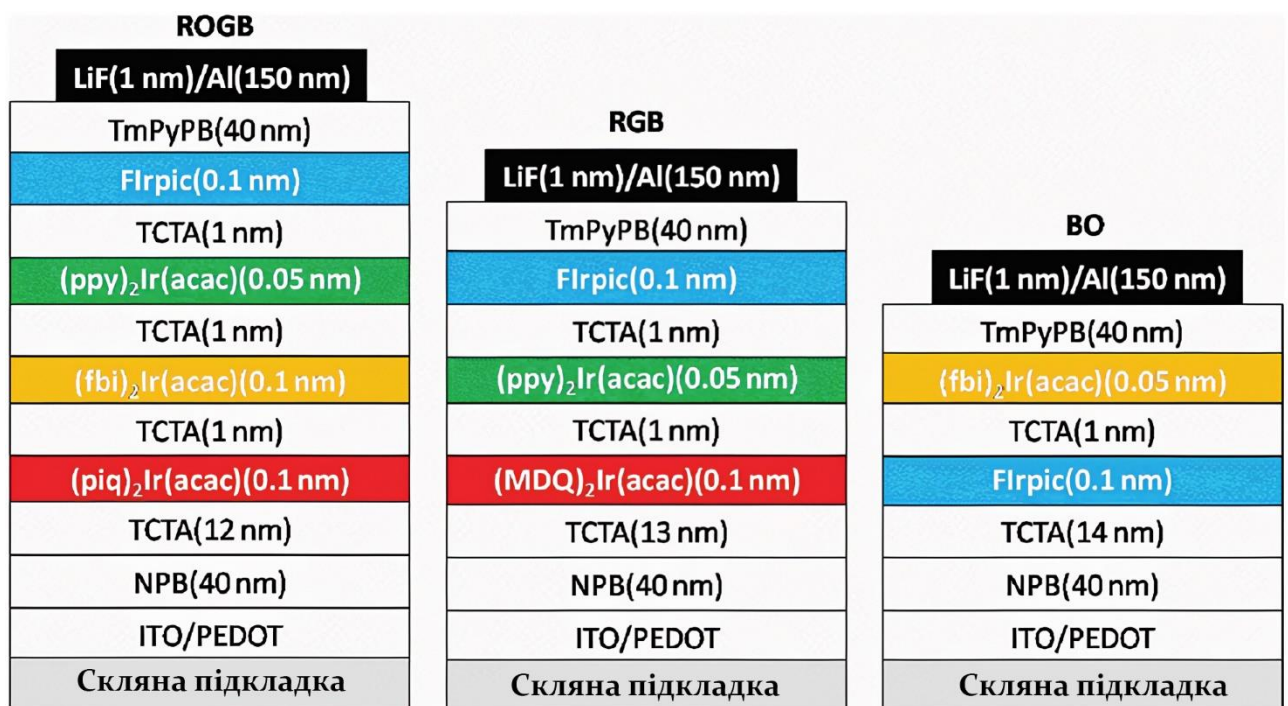


Рис.1.19. Структури пристроїв WOLED на основі ультра тонких EML. [65].

Цей пристрій характеризувався максимальним значенням EQE, CE та PE на рівні 18,5%, 34,6 кд A^{-1} та 40 $lm W^{-1}$ відповідно. У 2014 році повідомлялося про двоколірні WOLED на основі чистих фосфоресцентних барвниках, найменша товщина плівки яких була збільшена до 2 нм [66]. У WOLED на основі чистих плівок $Fir6$ і (pbi) $2Ir$ (biq) CRI може досягати навіть 80, що особливо рідко зустрічається у двоколірних WOLED. На жаль, відповідна пікова енергетична ефективність становила всього 17,9 lm/W . Отже, залишаються проблеми в розробленні ефективніших випромінювачів. Для подальшого спрощення структури пристроїв було запропоновано концепцію одношарових пристроїв, у яких шари транспортування заряду та EML поєднуються в один шар. Іншими словами, EML також може взяти на себе функцію транспортування електронів і дірок. Отже, біполярні матеріали гість-господар повинні бути прийнятними в якості EML.

1.5. Використання WOLED для систем освітлення

Джунджи Кідо та його колеги продемонстрували перший WOLED на основі флуоресцентних барвників, який характеризувався енергетичною ефективністю всього лише 1 $lm W^{-1}$ і терміном придатності один день [4]. Після цього величезні зусилля були спрямовані на покращення роботи пристрою. У 2009 році було продемонстровано WOLED з ефективністю, яку можна порівняти з ефективністю люмінесцентних ламп [6]. З того часу багато дослідників розглядали можливість їх використання в області освітлення.

Томас А. Едісон розробив лампу розжарювання, що стало епохальним технічним проривом, який повністю змінив спосіб освітлення з часів вичопного палива в еру електрики. Сьогодні, з погляду якості кольору, лампа розжарювання є одним із найзручніших джерел освітлення, що нагадує природне сонячне світло. Світло від неї не спотворює природного кольору об'єктів. Проте вона перетворює на світло тільки 5% споживаної електроенергії, що призводить до

зниження енергетичної ефективності приблизно на 15 лм/Вт. Отже, необхідно було розробити інші енергозберігаючі джерела світла з більшою енергетичною ефективністю, які в деякій мірі відповідали б якості кольору ламп розжарювання. Пізніше були винайдені люмінесцентні лампи, які випромінювали світло методом перетворення з пониженням частоти світла. Ефективність люмінесцентних ламп досягала 60-100 лм Вт⁻¹, вони використовувалися як альтернативне джерело освітлення, хоча якість їхнього кольору була нижчою ніж у ламп розжарювання. На жаль, люмінесцентні лампи містять токсичну ртуть, шкідливу для здоров'я людей, тому поводитися з ними слід дуже обережно, особливо, коли вони розбиті. У 1993 році, коли Кідо представив свій перший WOLED, інший японський дослідник Шуджі Накамура продемонстрував перший синій світлодіод на основі напівпровідника GaN, за що був удостоєний Нобелівської премії з фізики в 2014 році. До того часу існували тільки червоні та зелені світлодіоди, цей винахід уможливив отримання білого випромінювання. Порівняно з попередніми двома типами джерел світла неорганічні світлодіоди продемонстрували досить високу ефективність, яка зараз майже вдвічі перевищує ефективність люмінесцентних ламп. Крім того, неорганічні світлодіоди є невеликими точковими джерелами, тому вони можуть бути застосовані аналогічно вищезгаданім двом типів джерел світла, а якість їхнього кольору не гірша ніж у флуоресцентних лампах. Як наслідок, у якості основних джерел освітлення неорганічні світлодіоди швидко витісняють перші два види. Однак, вибираючи джерело освітлення, споживачі орієнуються на більшу енергоефективність. Коли мова йде про якість кольору, і неорганічні світлодіоди, і флуоресцентні трубки мають як мінімум два недоліки: нижчий CRI та зміщення спектра випромінювання в синю область. Вплив високоенергетичного синього випромінювання може викликати фотохімічне пошкодження сітківки. Очевидно, що як неорганічні світлодіоди, так і флуоресцентні лампи демонструють інтенсивне випромінювання в спектрі небезпечного синього світла, як показано на рис. 1.20 [67]

Отже, альтернативні джерела світла що мають сумірну, порівняно з існуючими, ефективність роботи та кращу якість кольоропередачі однозначно користуються попитом. У WOLED шкідливе синє випромінювання може бути значною мірою усунуте. Крім того, для WOLED завтовшки приблизно кілька міліметрів відкриваються можливості створення нових конструкцій освітлення. Загалом, кожний тип джерел освітлення має свої переваги та недоліки.

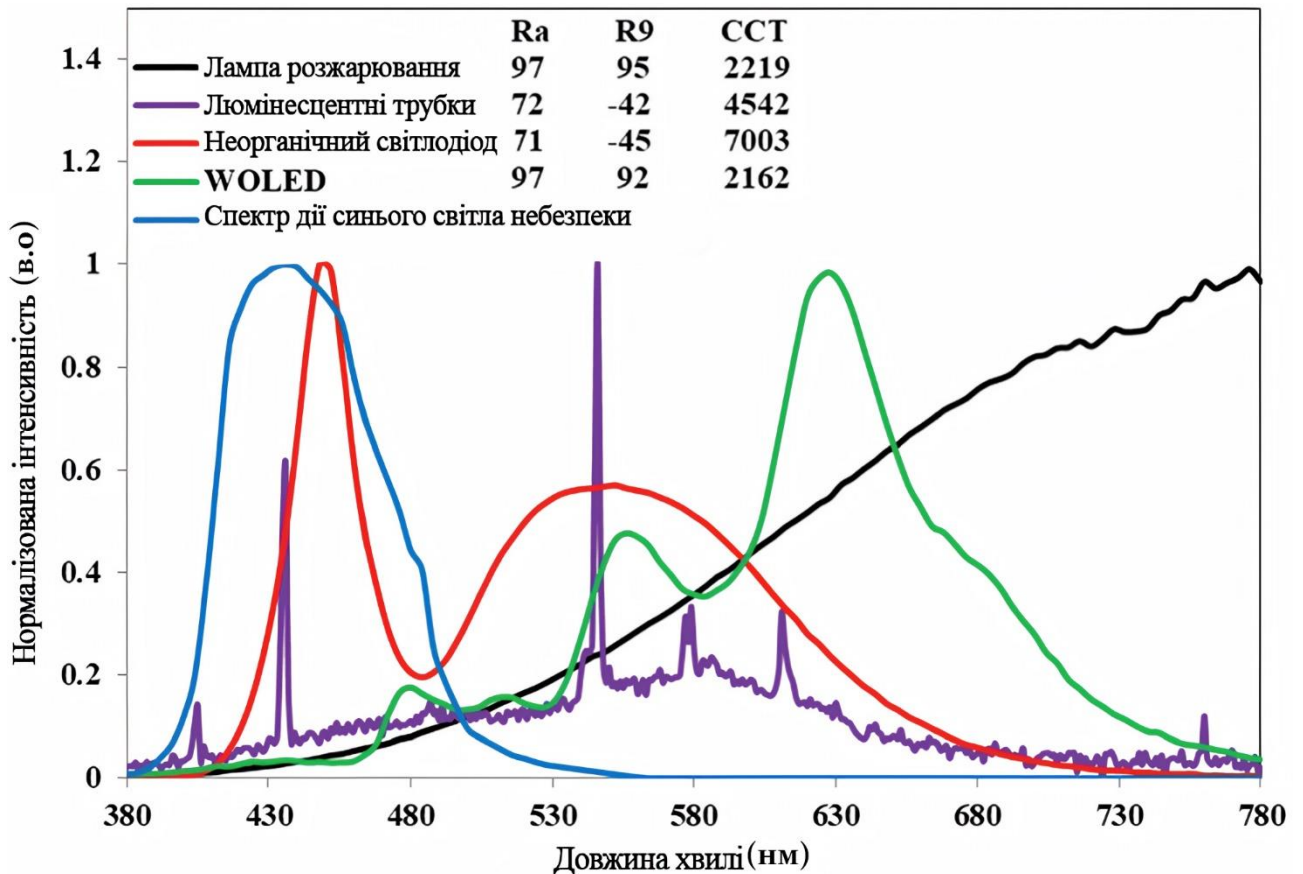


Рис.1.20. Спектральні характеристики сучасних джерел освітлення

Зазначимо, що WOLED як потенційне джерело освітлення є не тільки енергозберігаючим пристроєм, але й нешкідливим для людського зору. Загалом, наукові літературні джерела повідомляють переважно тільки про концепції або теоретичні стратегії, що застосовуються для WOLED. Що стосується інформації від комерційних компаній, залучених для просування та розвитку систем освітлення на основі WOLED, вона має винятково рекламний характер. Хоча ідея використання WOLED у якості джерел освітлення була озвучена в 1993 році, значний прогрес був досягнутий приблизно через 10 років, коли почалося

активне використання фосфоресцентних матеріалів. У 2004 році дослідники з Universal Display Corporation (UDC) і Toyota Industries Corporation повідомили про трикомпонентний фосфоресцентний WOLED з ефективністю $38 \text{ кд} \cdot \text{А}^{-1}$ і $18,4 \text{ лм} \cdot \text{Вт}^{-1}$ при $1000 \text{ кд} \cdot \text{м}^{-2}$ [68], який можна порівнювати з тактовими лампами розжарювання. У цьому звіті було продемонстровано світлову панель розміром 2,2 дюйми. Використання у WOLED фосфоресцентних випромінювачів було ключовим проривом у покращенні їхніх характеристик, особливо ефективності пристрою. З того часу все більше компаній приєднуються до просування WOLED у якості освітлювальних пристроїв, у цій галузі були досягнуті значні успіхи.

Дані про прогрес у WOLED системах освітлення повідомляються на щорічних SID симпозиумах, де представлено переважно виробничі компанії. На основі аналізу доповідей на щорічних конференціях SID можна зробити висновок, що шлях до покращення характеристик WOLED як джерела освітлення зосереджується переважно на чотирьох стратегіях: (1) розроблення ефективних матеріалів; (2) оптимізація структури пристрою; (3) вивід захопленого світла за допомогою методів ввід-вивід; (4) масштабування пристрою до великих розмірів і пошук інших потенційних функцій. Розроблення випромінювальних матеріалів, особливо високоефективних фосфоресцентних матеріалів, які, як очікується, будуть мати високу ефективність з одночасною хорошою стабільністю під час роботи, є першою та стратегічною задачею. розміру ($2 \times 2 \text{ мм}^2$) з енергоефективністю $109 \text{ лм} \text{ Вт}^{-1}$ і тривалістю безвідмовної роботи 15 000 годин при $1000 \text{ кд} \text{ м}^{-2}$. На сьогодні UDC є провідною компанією, яка володіє переважною більшістю ринку фосфоресцентних матеріалів. Крім світловипромінювальних матеріалів цією фірмою розроблено інші функціональні матеріали, зокрема матеріали для переносу заряду, що сприяють покращенню характеристик пристрою. Інші компанії, зокрема Idemitsu Kosan, також розробили кілька високоякісних матеріалів. Якщо розроблення ефективних матеріалів вважається основною вимогою до ефективності пристроїв то наступна стратегія, яка буде реалізована, – це розкриття потенціалу

матеріалів для досягнення оптимальної ефективності пристрою. З цією метою було розроблено оптимізовані структури пристрою, серед яких основна увага приділяється PIN і тандемним структурам. Німецька компанія Novaled AG додатково оптимізувала структуру PIN-типу та розробила серію комерційних легуючих домішок р-типу і n-типу. Внаслідок використання структури PIN транспортна здатність як ETL, так і HTL покращується що приводить до зменшення керуючої напруги пристрою. Схематична будова розроблених пристроїв показана на рис. 1.22 [68]. Перший тип WOLED уже широко використовується під час розроблення освітлювальної техніки та в рекламних компаніях.

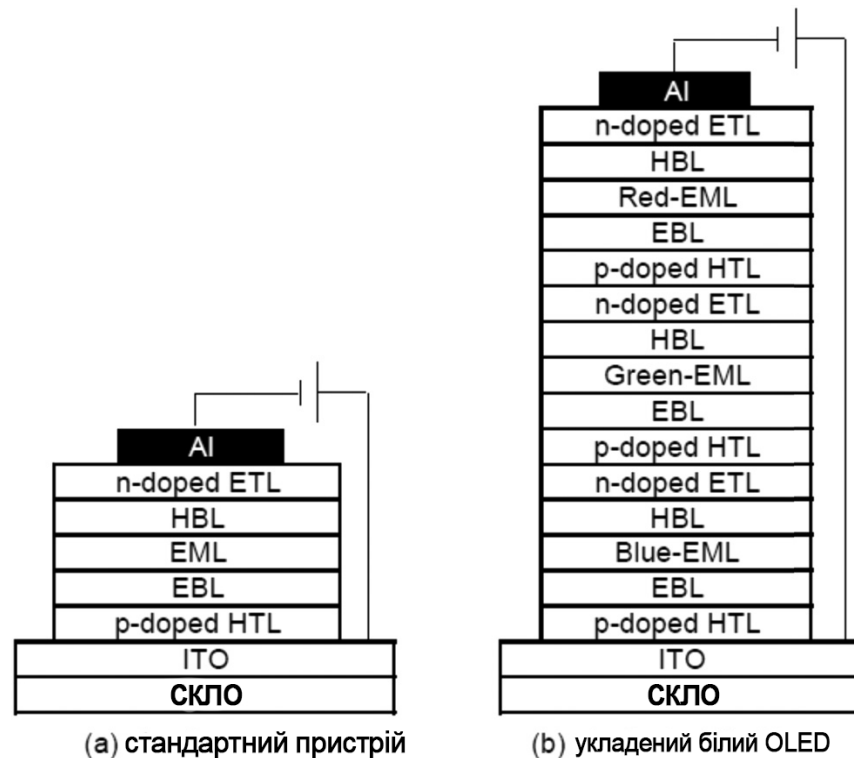


Рис.1.22. Схематична будова (а) стандартний PIN OLED та (б) а складений WOLED.[68]

Інша структура пристрою, тобто структура тандемного WOLED, яка була вперше продемонстрована Кідо, спричинила справжній прорив [69,70]. Беручи до уваги, що OLED є пристроями, які керуються струмом, яскравість тандемного пристрою буде пропорційна кількості блоків, встановлених для фіксованого

струму. З іншого боку, швидкість згасання пристроїв також пропорційна струму, що вказує на дещо менший термін служби, оскільки пристрій працює під високим струмом для отримання достатньої яскравості. У цьому разі тандемні пристрої мають помітну перевагу, оскільки вони більш енергоощадні. Наприклад, для досягнення наперед заданої яскравості достатньо одного тандемного WOLED, а не двох звичайних, які споживають значно більший струм. Тому багато компаній орієнтуються на розроблення WOLED на основі тандемної структури. Як зазначено в дорожній карті розвитку тандемних OLED, показаній на рис. 1.22, практично всі основні освітлювальні компанії продемонстрували свої досягнення у використанні тандемних OLED. Зазначимо, що основою тандемного WOLED є гібридна структура, яка складається з флуоресцентного синього блока в поєднанні з фосфоресцентним червоно-зеленим або жовтим блоком.

Широке використання гібридних OLED, які випромінюють світло трьох основних кольорів, роблять гібридну конструкцію дуже привабливою для WOLED. Відомо, що інтенсивність емісії синього випромінювача важко контролювати, коли сині випромінювачі розміщені близько до червоних або зелених, що зумовлено переважно тим, що енергія, яка надходить до синіх випромінювачів, може легко перетікати в зелені або червоні випромінювачі з меншими забороненими зонами. Крім того, також було показано, що зелений і червоний випромінювачі можна об'єднати для отримання стабільного випромінювання жовтого кольору, хоча вони імплантовані в один пристрій. Третя причина пов'язана з нижчою квантовою ефективністю флуоресцентних синіх випромінювачів. Тому було б краще, щоб сині випромінювачі були встановлені в окремому пристрої. Коли колір та ефективність випромінювання оптимізовані, необхідно створити умови для виведення випромінювання під прямим кутом. На цьому етапі необхідні методи вхід-вихідного з'єднання, оскільки значна частина світла затримується всередині звичайного OLED, якщо не передбачено додаткових конструкцій вихідного з'єднання. Існуючі методи вхід-вихідного з'єднання можна розділити на дві основні категорії: зовнішні

структури виведення (EES) та внутрішні структури виведення (IES), які визначені Eastman Kodak та співробітниками [71,72]. Структури для трьох типів пристроїв (без покращення екстракції, з EES та з IES) показано на рис. 1.23. Хоча цей рисунок є простою схемою для флуоресцентного WOLED, він також може бути застосований до інших типів пристроїв.

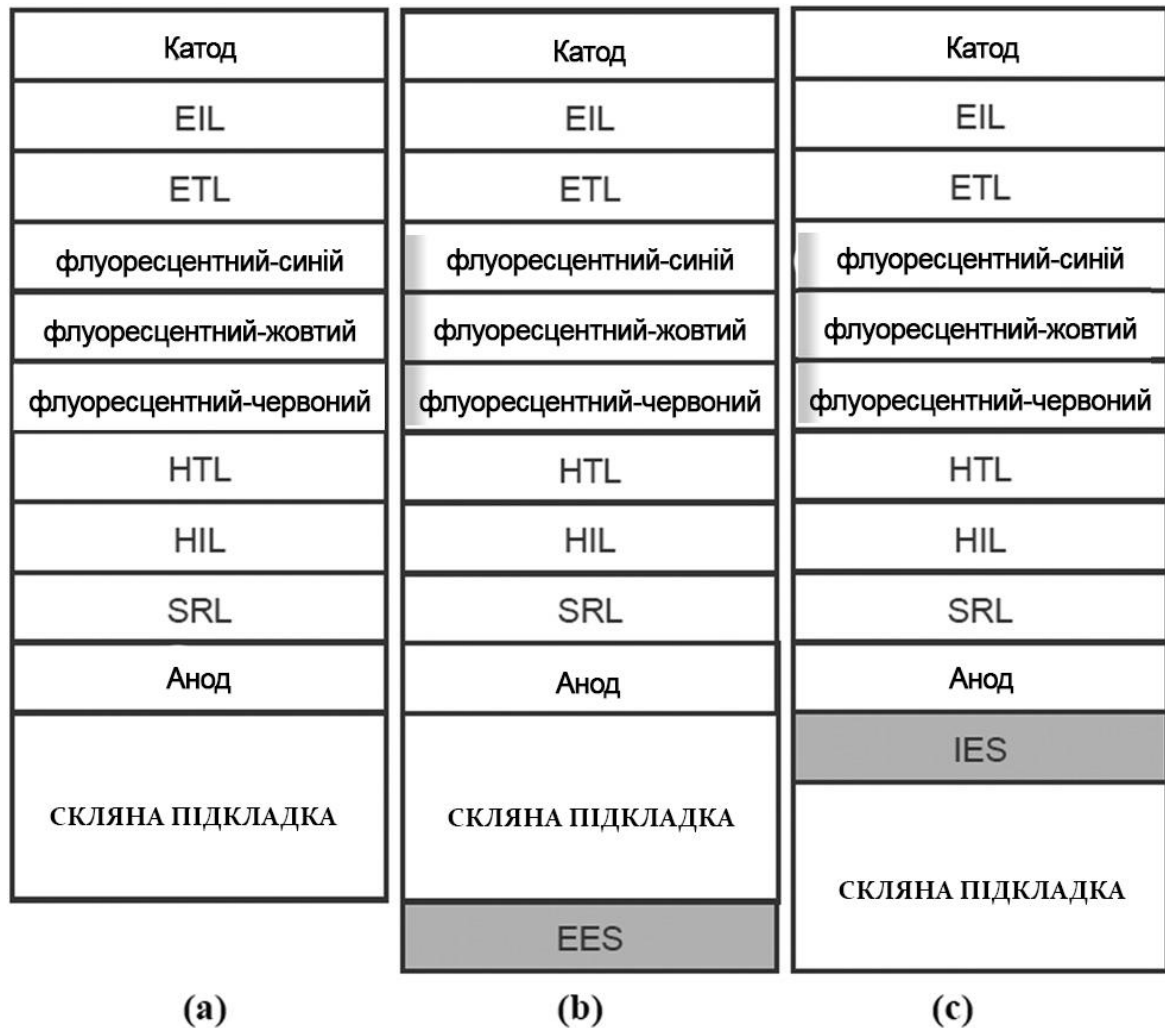


Рис.1.23. Схематичні структура пристроїв (a) без виведення та вдосконалена структура, (b) з EES та (c) з IES. [72]

Як EES, так і IES мають свої переваги та недоліки. Щодо EES, то його легше реалізувати, оскільки він може бути вбудований над підкладкою після завершення процесу виготовлення OLED. Проте ефективність цього методу дещо обмежена, оскільки він не дає змоги отримати доступ до світла, що

виходить з органічної гетероструктури в шар ІТО. Відомі на сьогодні методи роздільного з'єднання, що були прийняті та продемонстровані компаніями, використовують такі елементи: розсіювальні плівки [71], решітки мікролінз та півсфери [73, 74]. Розсіювальні плівки застосовуються як в EES, так і в IES. Тіан і співробітники показали, що коефіцієнт посилення IES на основі розсіювальних плівок може досягати 2,29, тоді як коефіцієнт підсилення EES становить лише 1,7 [71]. Такий високий коефіцієнт підсилення також зумовлений осадженням плівок із вищим показником заломлення між ІТО та розсіювальною плівкою.

Шар з високим показником заломлення також може допомогти виведенню світла, переважно завдяки порівняно високому показнику заломлення органічного шару й анода ІТО (1,8 або навіть вище). З таким додатковим шаром, який характеризується певним показником заломлення, було б легше витягти світло, що приведе до високого коефіцієнту підсилення. Крім вищого коефіцієнта IES порівняно з EES, пристрої з IES також мають покращену стійкість до зміни товщини шару, яка може призвести до перерозподілу світлових мод у результаті оптичних завад. Мікролінза – це ще один широко розповсюджений метод вводу-виводу. У 2010 році дослідники із Samsung продемонстрували ефективні WOLED на основі мікролінзи з коефіцієнтом підсилення 1,5 [75]. Принцип підсилення мікролінз аналогічний принципу півсфер, які могли б ефективно “витягувати” світло під великими кутами відповідно до геометричної оптики. Хоча було доведено, що півсфери є ефективним способом виведення захопленого світла, вони ефективні тільки тоді, коли вбудовані в зразки невеликого розміру, та непридатні для великогабаритних панелей. Коли зразки малого розміру успішно оптимізовані для забезпечення оптимальних характеристик, необхідно вирішити наступну задачу – перенесення дизайну на широкоформатні панелі. Для широкоформатних пристроїв необхідно насамперед вирішити проблему високого опору анода ІТО, що значною мірою впливає на однорідність яскравості випромінювання. Для встановлення взаємозв'язку між опором анода та рівномірністю яскравості пристрою дослідники з UDC розробили теоретичну

модель, у якій однорідність яскравості записується як $(L_{\max}(L_n) - L_{\min}(L_1)) / L_{\max}(L_n)$ [76]. Зазначимо, що в еквівалентній схемі опором металевого катода нехтують. Встановлено, що для типової плівки ІТО завтовшки 120 нм з поверхневим опором 15 Ом/□ для пікселя освітлення з розмірами 1,9 см, 2,7 см, 3,5 см або 5,1 см, нерівномірність становить 10%, 20%, 30% або 50% відповідно. Очевидно, що для практичної реалізації такий діапазон недостатній. У пристроях великої площі для збереження ефективності пікселі невеликого розміру з'єднують послідовно. Такий підхід є доволі простим, водночас він запобігає впливу невеликих дефектів на функціонування пристрою. Однак при цьому напруга ввімкнення є високою, а шпарини між сусідніми пікселями доволі широкі. Для вирішення цієї проблеми потрібен альтернативний підхід, що полягає у формуванні пікселів великих розмірів шляхом введення металевих сіток в анод, внаслідок чого досягається значне зниження опору. У результаті було розроблено освітлювальну панель з розміром 15x15 см². Отже, зменшуючи анодний опір, можна значно збільшити розмір пікселя, зберігаючи при цьому однорідність яскравості. Необхідну однорідність яскравості можна також регулювати шириною шини або коефіцієнтом заповнення панелі. Проте в такій конструкції ключовою проблемою є ймовірність короткого замикання, яку можна вирішити за допомогою введення шару з відповідним електричним опором між двома електродами, як показано на рис. 1.24 [77].

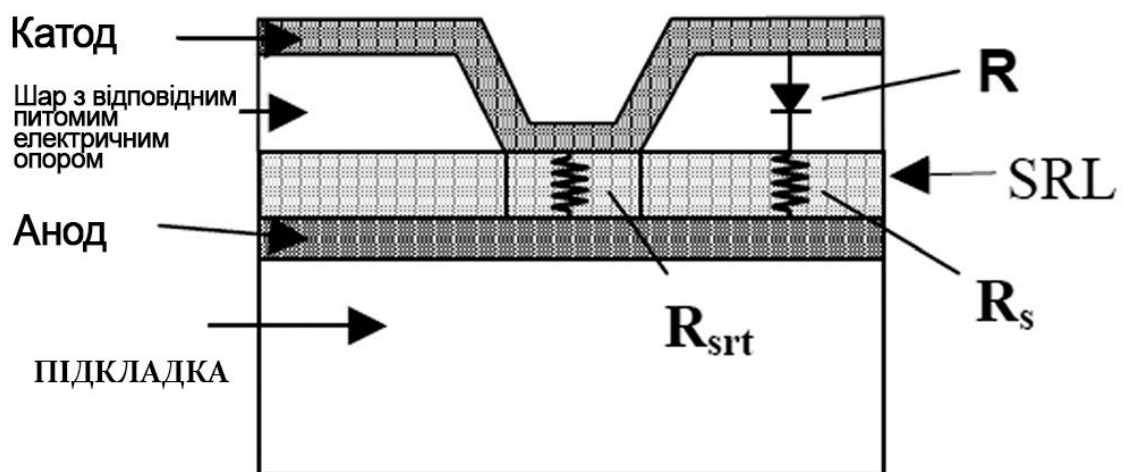


Рис.1.24. Схема пристрою OLED з дефектом замикання та SRL. [77]

На сьогодні освітлювальні панелі на основі WOLED – це вже не тільки концепція, багато компаній вже випускає таку продукцію для широкого вжитку (рис. 1.25). Незважаючи на те, що ціна освітлювальної продукції WOLED все ще залишається набагато вищою ніж на інші джерела світла, вона буде значно знижена в недалекому майбутньому, коли більше компаній приєднаються до процесу масового виробництва.

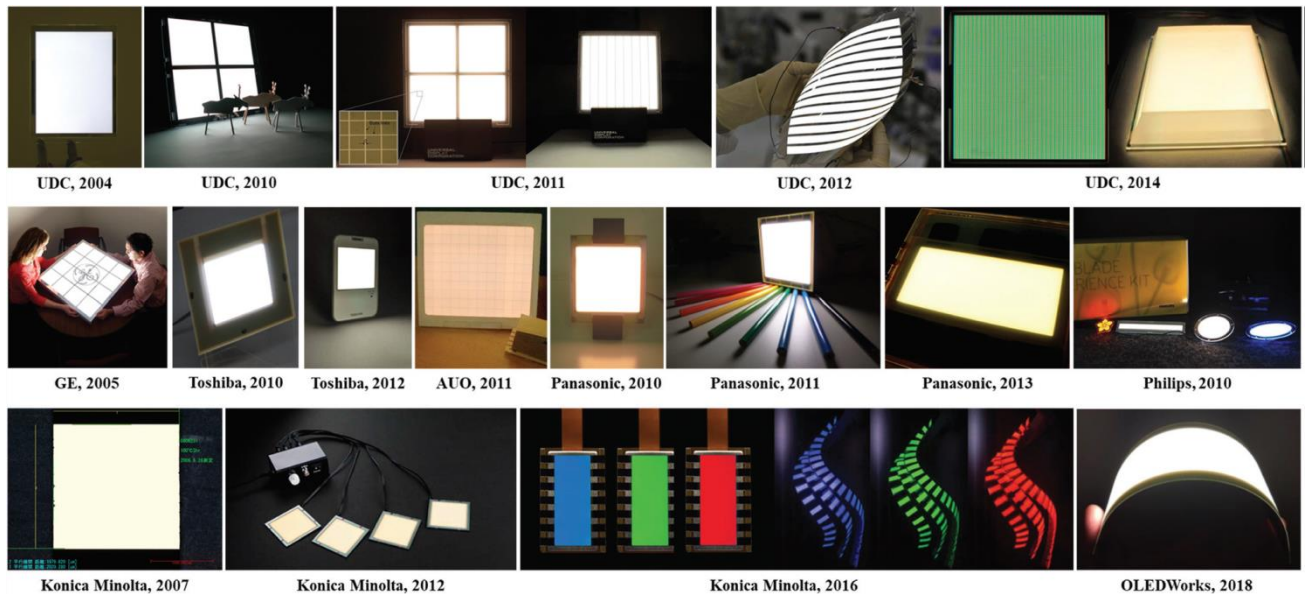


Рис.1.25. Панелі освітлення на основі WOLED, розроблені комерційними компаніями [68, 73, 76].

Висновки до першого розділу та постановка науково-дослідних завдань дисертаційної роботи

Сучасний стан розвитку органічної електроніки сприяє успішному просуванню на ринку освітлювальної техніки та дисплейних технологій органічних світловипромінювальних пристроїв на основі WOLED. Постійно вдосконалюються методи оптимізації якості кольору та розроблення характерної архітектури пристроїв для різноманітного використання. Що стосується енергозбереження, прозорості та якості кольору, все ще залишаються проблеми,

які необхідно вирішити. Беручи до уваги, що сучасні комерційні сині матеріали є флуоресцентними та використовують тільки 25% від загальної кількості екситонів, для сучасних світловипромінювальних випромінювальних систем освітлення необхідно розробити ефективніші технології та функціональні матеріали з більшою насиченістю, тривалішим терміном експлуатації для задоволення зростаючих потреб до якості кольорів. У цьому контексті надзвичайно перспективним є використання в технології WOLED матеріалів із довготривалою флуоресценцією. Таке випромінювання, що характеризується високою квантовою ефективністю, сумірною з типовими фосфоресцентними WOLED, практично реалізується шляхом підбору відповідних донорних та акцепторних органічних напівпровідників та використання амбіполярних напівпровідників. Важливою прикладною проблемою є також забезпечення підвищення індексу передавання кольору органічних світлодіодів білого кольору випромінювання з використанням явища передавання енергії між ексиплексами та надтонкими екситон-блокувальними шарами. Необхідно також вдосконалювати конструктивні та технологічні методи отримання існуючих типів WOLED структур для досягнення стабільної емісії білого кольору в широкому діапазоні напруги. Для цього необхідно забезпечити відповідну комбінацію емісійних складових у WOLED та передбачити в їхній конструкції ефективні буферні шари. З цією метою в дисертації використано повний комплекс робіт, що включає, аналіз і дослідження сполук та функціональних шарів, формування еспериментальних зразків органічних світловипромінювальних структур із подальшим їх дослідженням та розроблення мікросхемотехніки нового покоління контролерів для керування режимами роботи WOLED і світлодіодної матриці на їхній основі. Для досягнення мети роботи необхідно було виконати такі завдання:

1. Провести аналіз ключових положень і сучасних стратегій вдосконалення основних показників WOLED з різною структурною будовою та особливостей застосування WOLED у системах освітлення та інтегрування їх в інтелектуальні мікроелектронні системи.

2. Дослідити можливість отримання функціональних плівок на основі новосинтезованих органічних напівпровідникових структур з внутрішньомолекулярними станами перенесення заряду методом теровакуумного нанесення з використанням диференціальної скануючої калориметрії та термогравометрії. Провести модифікацію нанорозмірних органічних плівок шляхом варіювання технологічних умов їх осадження у вакуумі.

3. Провести комплексні дослідження фізико-хімічних, оптичних і кінетичних властивостей новосинтезованих функціональних матеріалів та ексиплексів на їхній основі, зокрема на наявність термічно активованої уповільненої флуоресценції.

4. Розробити метод модифікації конструкції та технології WOLED структури для наближення спектра її випромінювання до природного білого світла шляхом поєднання фосфоресцентного та ексиплексного випромінювання у WOLED структурі.

5. Розробити високоефективні WOLED на основі новосинтезованих матеріалів, що утворюють донор-акцепторні ексиплекси способом змішування емітерів синього та помаранчевого кольорів випромінювання.

6. Розробити технологічні рішення щодо можливості керування кольором випромінювання органічної світловипромінювальної структури на основі синього випромінювального шару ексиплексного типу та фосфоресцентної помаранчевої випромінювальної компоненти.

7. Провести дослідження розроблених світловипромінювальних структур методом імпедансної спектроскопії .

8. З метою дослідження надійності напрацювання на відмову органічної світлодіодної матриці в різних режимах експлуатації, граничних електричних ф динамічних характеристик, часу втрати яскравості свічення від 100 до 70 % розробити апаратно-програмну систему контролю параметрів органічної світлодіодної матриці.

9. Розробити спосіб керування режимами роботи WOLED методом безконтактного емісійного сигнального перетворення.

10. Розробити мікроелектронний контролер управління органічною світловипромінювальною структурою з колами зворотного зв'язку, які реалізують функції динамічного вимірювання вольт-амперних характеристик, визначення дрейфу параметрів і колірну температуру WOLED.

РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ БАЗОВИХ НОВОСИНТЕЗОВАНИХ АМБІПОЛЯРНИХ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИХ СПЛУК ДЛЯ РЕАЛІЗАЦІЇ ВНУТРІШНЬО- ТА ЗОВНІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНИХ TADF ПІДХОДІВ У WOLED

Комплексні дослідження термічних, електрохімічних, кінетичних і фотолюмінісцентних досліджень новосинтезованих світловипромінювальних органічних матеріалів проводились для з'ясування їхньої адаптації в технологію формування WOLED[78-82]. Так, аналіз термічних властивостей із використанням методів диференційної калориметрії та термогравометричного аналізу було застосовано для прогнозування температурного діапазону стабільного функціонування світловипромінювального пристрою[83]. Важливим для розроблення технологічного процесу нанесення функціональних плівок як складової частини органічної гетероструктури було також визначення температур плавлення, кристалізації та температури, при якій виникає незворотна деградація органічного напівпровідника. Результатом електрохімічних досліджень стало визначення положень енергії найвищої занятої молекулярної орбіталі (E_{HOMO}) та найнижчої вільної молекулярної орбіталі (E_{LUMO}) двох станів із різними енергіями (π - π^*). Енергетична щілина між HOMO і LUMO визначає ширину забороненої зони, ці орбіталі вважають аналогами валентної зони та зони провідності в неорганічних напівпровідниках. [84,86]. Вимірювання циклічних вольт-амперних характеристик новосинтезованих матеріалів дало змогу отримати інформацію про окислювально-відновні властивості органічних світловипромінювальних матеріалів [78,79]. Поєднання цього методу з методами визначення потенціалу іонізації (IP) та енергії спорідненості до електрона (EA) створили передумови до оптимізації підбору функціональних шарів і формування ефективніших WOLED структур [87,88]. Стосовно WOLED, значення рівнів енергії HOMO і LUMO необхідне для формування ексіплексних донорно-акцепторних міжмолекулярних емітерів, яким притаманний механізм

довготривалої термічно активованої флуоресценції (TADF). На відміну від звичайної, швидкої флуоресценції, характерною особливістю сповільненої флуоресценції є те, що перед випромінюванням кванта світла, молекула деякий час перебуває в триплетному стані. Такі молекули характеризуються малою величиною енергетичної щільності між нижчими збудженими синглетним і триплетним станами (S_1 і T_1). При кімнатній температурі ці стани перебувають у термічній рівновазі завдяки швидким процесам інтеркомбінаційної конверсії між ними. Релаксація в основний стан відбувається через найбільш швидкий перехід $S_1 \rightarrow S_0$, а відповідне випромінювання являє собою TADF. Отже, в TADF матеріалах енергія триплетних екситонів може проявлятися у вигляді емісії через термічно активований синглетний стан (S_1) [89-96]. Визначення рухливості носіїв заряду в дослідних органічних напівпровідниках проводились для вивчення можливості встановлення балансу носіїв зарядів як позитивних (дірок), так і негативних (електронів) у генераційно-рекомбінаційному шарі, що має вирішальне значення для підвищення ефективності та стабільності органічних структур [97,98]. Використання оптичних методів досліджень та аналіз кінетики загасання фотолюмінісценції для органічних функціональних матеріалів уможливило встановлення спектральної області поглинання та випромінювання, положення максимумів поглинання та випромінювання, квантовий вихід електролюмінесценції, а також природу механізмів екситонної рекомбінації в емітерних органічних напівпровідниках.

2.1. Дослідження оптичних ілюмінесцентних властивостей новосинтезованих матеріалів та ексиплексів на їхній основі.

Хімічною основою ефективного TADF матеріалу часто є структури донор-акцептор (D-A) або донор-акцептор-донор (D-A-D) із внутрішньомолекулярним перенесенням заряду між донорним та акцепторним фрагментами [99,100]. Зазначимо, що ортогональна орієнтація між фрагментами D і A послаблює

інтенсивність TADF випромінювання на переході $S_1 \rightarrow S_0$. Вирішити цю проблему можна за рахунок часткового взаємного обертання фрагментів D і A в разі стабілізованої внутрішньомолекулярної взаємодії. Такий підхід забезпечує близьке до нуля значення енергетичної щілини ΔE_{ST} молекулярних фрагментах, а конфігурація HOMO-LUMO при цьому дає змогу отримати S_1 - S_0 перехід із високим значенням інтенсивності випромінювання, який є достатнім для використання в WOLED матеріалах на основі TADF[101]. Зазначимо, що однією з найбільших проблем проектування донор-акцептор TADF сполук з наперед заданим спектром випромінювання є вибір відповідного донора до заданого акцептора, а також складність молекулярної конструкції, що значно ускладнює синтез таких сполук[102]. Отже, подальша комерціалізація високоефективних WOLED значною мірою залежить від загального прогресу в синтезі та дизайнерських рішеннях внутрішньо- та зовнішньо молекулярних TADF підходів для WOLED технологій[103-108]. З цією метою в роботі досліджувались (D-A-D) емітери, що були синтезовані на основі діафенілсульфону (DPS) або дітолілсульфону (DTS) як акцепторного фрагменту молекули та фенотіазину (PXZ), феноксатііну (PXT) або ксантену (XA) як донорного.

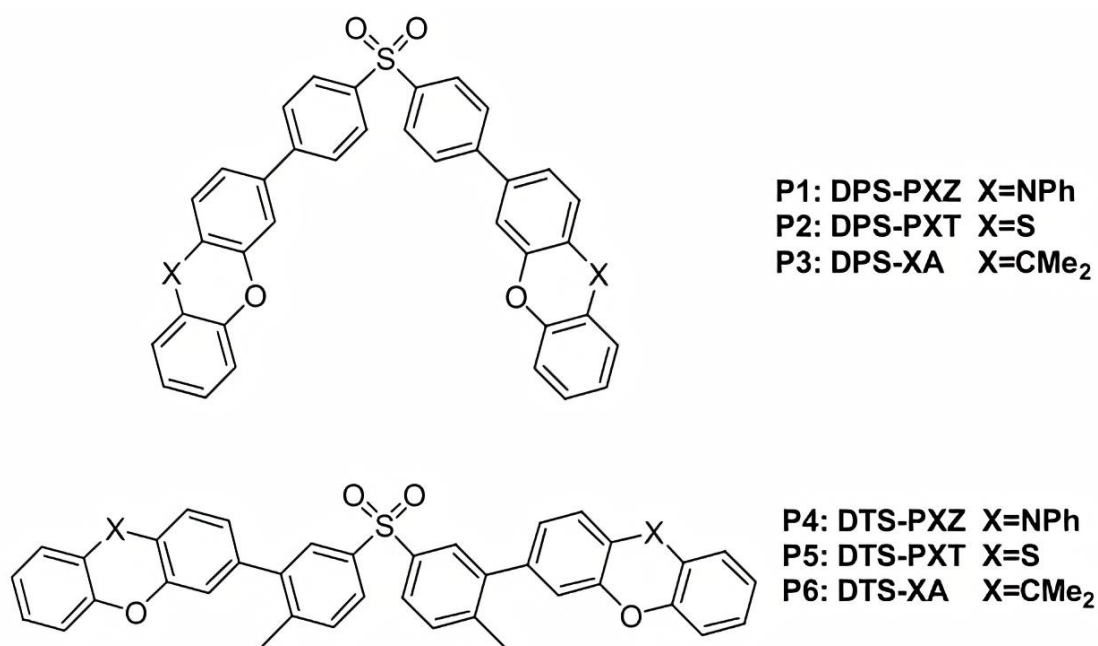


Рис.2.1. Структурні формули сполук P1-P6

Друга серія дослідних новосинтезованих (D-A)матеріалів CzPhPI та CzPhNI формувалась на основі карбазолу як донорного фрагмента та ароматичних амінів як акцепторних складових (рис.2.2).

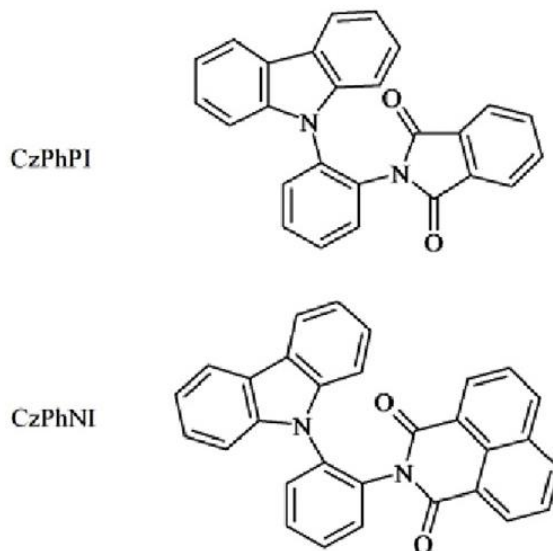


Рис 2.2. Структурні формули сполук CzPhPI та CzPhNI.

Інший спосіб отримання невеликого значення ΔE_{ST} роботі був реалізований шляхом утворення ексиплексу сполук P1-P63 матеріалами, що є донорами електронів (m-MTDATA та TCTA). Крім того, були досліджені ексиплекси на основі mCP – CzPhPI.

Фотолюмінесценцію та спектри поглинання розчинів CzPhPI, CzPhNI і твердих плівок зображено на рис.2.3. Відповідні значення наведено в таблиці 2.1. Спектри поглинання розчинів CzPhPI та CzPhNI характеризувались максимумами, близькими до смуг із максимальними значеннями для карбазолу (приблизно 255, 290 та 233 нм) (рис.2.3, табл.2.1). Форми спектрів поглинання подібні до похідних карбазолу [109], що також вказує на незначну залежність впливу заміщених акцепторів у сполуках на спектри поглинання розчинів CzPhPI, CzPhNI [110.111]. Незначна низькоенергетична смуга на спектрі CzPhNI зумовлена поглинанням акцептора. На відміну від спектрів поглинання в толуолових розчинах CzPhPI та CzPhNI, в спектрах твердих плівок добре виражені “низькоенергетичні хвости” (рис.2.3).

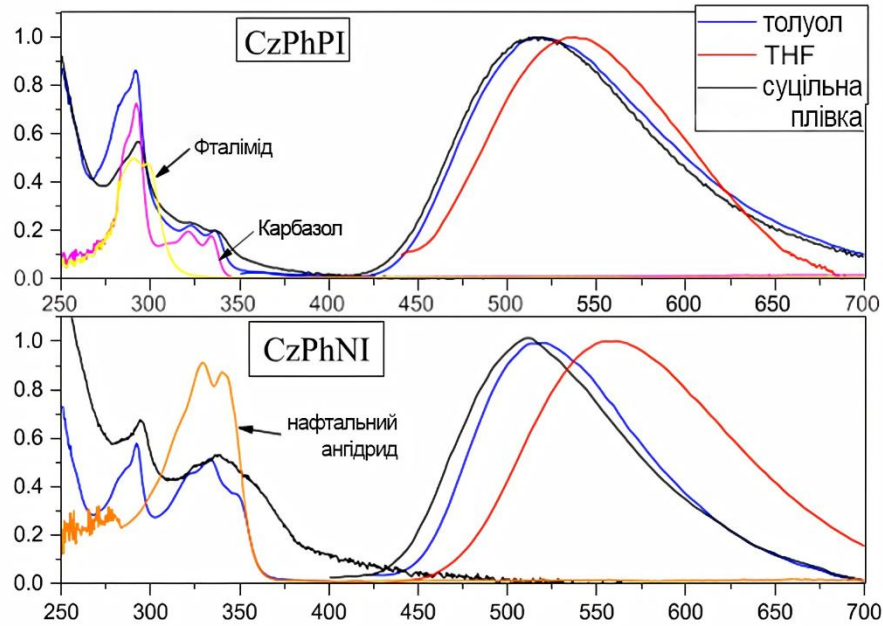


Рис.2.3.Спектри поглинання та спектри фотолюмінесценції розчинів CzPhPI і CzPhNI та твердих плівок на їхній основі.

Можна припустити, що наявність “хвостів”у спектрах поглинання зумовлена внутрішньомолекулярними наскрізними комплексами перенесення заряду в CzPhPI та CzPhNI через їхні донор-акцепторні молекулярні структури. Однак ці внутрішньомолекулярні комплекси перенесення зарядів повинні бути дуже слабкими, і відповідно дуже слабкими є комплекси перенесення в суміші, що утворює ексиплекс, які зазвичай не можна ідентифікувати, використовуючи оптичну спектроскопію. Тому найбільш імовірно, що “хвости” в спектрах поглинання плівок CzPhPI та CzPhNI належать переважно до агрегаційних ефектів.

Таблиця 2.1.

Фотофізичні характеристики CzPhPI та CzPhNI.

| Сполука | $\lambda_{\text{пог}}^{\text{тол}}/\lambda_{\text{пог}}^{\text{плівка}}$ (нм) | $\lambda_{\text{ем}}^{\text{тол}}/\lambda_{\text{ем}}^{\text{THF}}/\lambda_{\text{ем}}^{\text{плівка}}$ (нм) | $\Phi_{\text{тол}}/\Phi_{\text{плівка}}$ |
|---------|---|--|--|
| CzPhPI | 245,291,336/236,295,335 | 517/538/514 | <0.01/0.20 |
| CzPhNI | 245,292,333/232,294,337 | 520/561/512 | <0.01/0.01 |

Спектри фотолюмінесценції плівок CzPhPI і CzPhNI і толуолового розчину CzPhPI і CzPhNI були дослідженні з використанням спектрометра Edinburgh Instruments FLS980[112]. Як тверді плівки, так і толуолові розчини CzPhPI і CzPhNI демонструють фотолюмінесценцію з максимумами інтенсивності в діапазоні 512–520 нм(рис.2.3.). Зазначимо, що спектри фотолюмінесценції розчинів CzPhPI та CzPhNI в більш полярному тетрагідрофурані зміщуються в низькоенергетичну область, виявляючи в такий спосіб позитивний сольватохромізм.

Це вказує на сильніший вплив внутрішньомолекулярного комплексу переносу заряду в збудженому стані в обох сполуках CzPhPI і CzPhNI. Такий внутрішньомолекулярний комплекс перенесення заряду в сполуках CzPhPI і CzPhNI нагадує міжмолекулярний ексиплекс, утворений між відокремленими молекулами, що віддають і приймають електрон [113,114]. Підтвердженням внутрішньомолекулярного комплексу перенесення заряду для CzPhPI та CzPhNI є:

- фотолюмінісцентна емісія розчинів CzPhPI та CzPhNI, що характеризується широкими спектрами фотолюмінесценції (повна ширина в половині максимумів відповідно 128 і 110 нм) та довготривалими часами загасання фотолюмінесценції, подібними до ексиплексних;
- неможливість утворення ексиплексу між карбазольними та фталімідними молекулами [115];
- суміш пропілен-подібний карбазоліс похідним фталіміду, в якій відсутня спряженість між донорним і акцепторним фрагментами, а емісію суміші пов'язують із внутрішньомолекулярними наскрізними комплексами перенесення заряду, дуже нагадує за фотофізичними властивостями сполуку CzPhPI.

Ми визначали квантовий вихід фотолюмінесценції (PLQY) як відношення кількості випромінених до поглинутих фотонів. Вимірювання проводились із використанням інтеграційної сфери, в якій перебуває зразок. До сфери підведено

хвилеводи, що ведуть до джерела випромінювання та до детектора. Збірна сфера забезпечує потрапляння всього світлового потоку на детектор. В однакових умовах проводяться вимірювання спектра люмінесценції дослідного зразка (E_c), спектра люмінесценції порожньої кювети (E_a), спектра релєївського розсіювання зразка (L_c) і спектра релєївського розсіювання порожньої кювети (L_a). Оскільки інтенсивність люмінесценції зразка відповідає $(E_c - E_a)$, а поглинання $(L_a - L_c)$, квантовий вихід можна виразити як [116]:

$$PLQY = (E_c - E_a) / (L_a - L_c) \quad (2.1)$$

Толуолові розчини CzPhPI та CzPhNI показали дуже низькі значення PLQY. Аналогічно, тверда плівка CzPhNI виявляла слабку фотолюмінесценцію з малим значенням PLQY. Значно вище значення PLQY (20%) спостерігалося для твердого зразка CzPhPI. Більше значення PLQY для твердого зразка зумовлюється, очевидно, існуванням $n-\pi^*$ взаємодії між LUMO орбіталлю атома вуглецю карбонільної групи та вільною парою електронів атома азоту карбазольного фрагменту в CzPhPI, що забезпечує ефективне перенесення заряду через проміжок між складовими сполуки. Оскільки відповідні міжатомні відстані значно вищі у сполуки CzPhNI, то в цьому разі перенесення заряду через проміжок є менш ефективним ніж у сполуці CzPhPI.

Ці відмінності зумовлюють різні значення PLQY у твердому стані (табл. 2.1). Отже, різні міжатомні відстані відповідних атомів у CzPhPI та CzPhNI призводять до різного перекриття орбіталей HOMO та LUMO через проміжок між карбазолом і фталімідними чи нафталевими імідними складовими. Внаслідок цього їхні значення PLQY істотно відрізняються.

Беручи до уваги, що значення PLQY у CzPhPI в твердому стані більше ніж у CzPhNI, емісійні характеристики CzPhPI були досліджені більш детально. Більш високе значення емісії CzPhPI у твердому стані порівняно з розчином може бути зумовленим обмеженням внутрішньо молекулярним обертанням без планаризації в молекулярних структурах, подібно до матеріалів, що спричинене агрегацією (AIEE – Aggregation Induced Enhanced Emission) .

З метою вивчення явища АІЕЕ для CzPhPI було отримано спектри фотолюмінесценції в дисперсійних системах THF/H₂O з різною кількістю води та з однаковою концентрацією CzPhPI (рис.2.4). За рахунок значно нижчої розчинності у воді, порівнянної з THF, CzPhPI утворює тверді агрегати зі збільшенням кількості H₂O в системі THF/H₂O.

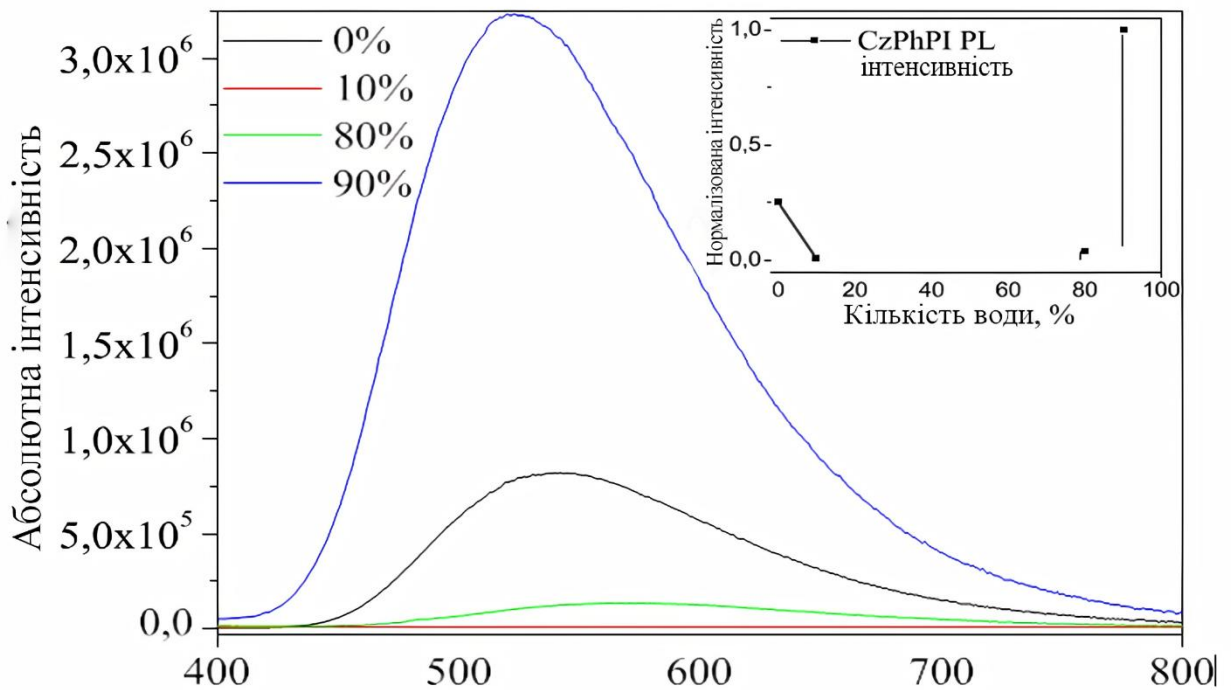


Рис.2.4. Спектри випромінювання в дисперсійній системі CzPhPI THF/H₂O з різними фракціями введення води. Вставка: вплив концентрації води на ефективність випромінювання CzPhPI

Збільшення фракції H₂O значно зменшує інтенсивність фотолюмінесценції, а максимум емісії спектра змінюється з 542 нм до 618 нм. Очевидно, підвищена полярність системи THF/H₂O є причиною зміни фотофізичних властивостей. Ще однією причиною зниження інтенсивності фотолюмінесценції може бути посилення Н-зв'язку, що призводить до динамічного гасіння збуджених станів, як повідомлялося раніше. Однак подальше збільшення фракції H₂O до 90% призводить до значного збільшення інтенсивності фотолюмінесценції, що супроводжується максимальним зсувом до 523 нм.

Це можна пояснити утворенням нерозчинних агрегатів, яким притаманна більша інтенсивність фотолюмінесценції. Отже, ці спостереження чітко

вказують на присутність ефекту АІЕЕ. Для визначення експериментальних значень ΔE_{S-T} та оцінювання можливості збільшення конверсії триплетних екситонів досліджувались спектри фотолюмінесценції та спектри фосфоресценції для розчинів CzPhPI/CzPhNI при 77 К (рис. 2.5, а). Для пояснення поведінки фосфоресцентних спектрів CzPhNI та CzPhPI додатково при азотних температурах вимірювались спектри фосфоресценції карбазолу (Cz), фталіміду (PI) та нафталового ангідриду (NI). Спектри фосфоресценції розчинів CzPhPI та CzPhNI добре розділені та вказують на стан локалізованого триплету (3LE) (рис. 2.5, а).

Триплетний стан 3LE в CzPhPI пов'язаний із Cz, оскільки найнижчий рівень триплету Cz нижчий ніж у PI. Стан 3LE в CzPhNI пов'язаний з NI, оскільки найнижчий рівень триплету Cz вищий ніж у NI. Низький рівень PLQY в CzPhNI можна частково віднести до його низьких рівнів 3LE триплетів. Високі рівні триплетної енергії в донор- акцепторних молекулах є корисними для досягнення високих значень ексиплексної PLQY і навпаки, високий рівень триплетних рівнів CzPhPI зумовлює високе значення внутрішньомолекулярної PLQY.

Крім того, були досліджені фотолюмінісцентні та фосфоресцентні спектри для розчину mCP:CzPhP. Як видно з рис. 2.5, для CzPhP ΔE_{S-T} становить 0,03 eV. Така незначна енергетична щілина ΔE_{S-T} може створити передумови для зворотного міжсистемного схрещування (RISC), що в молекулярному перенесенні донор-акцепторного заряду призводить до TADF. Дійсно, інтенсивність сповільненої флуоресценції плівки молекулярної суміші CzPhPI:mCP збільшується зі підвищенням температури (рис. 2.6).

Форми спектрів загасання фосфоресценції плівки з молекулярної суміші CzPhPI та mCP були температурно незалежними, що вказує на подібність форм флуоресценції та фосфоресценції спектрів CzPhPI. Криві загасання фотолюмінесценції твердого розчину CzPhPI і mCP при 300 К були подібні до багатьох опублікованих випромінювачів TADF з внутрішньомолекулярними комплексами перенесення заряду [117,118].

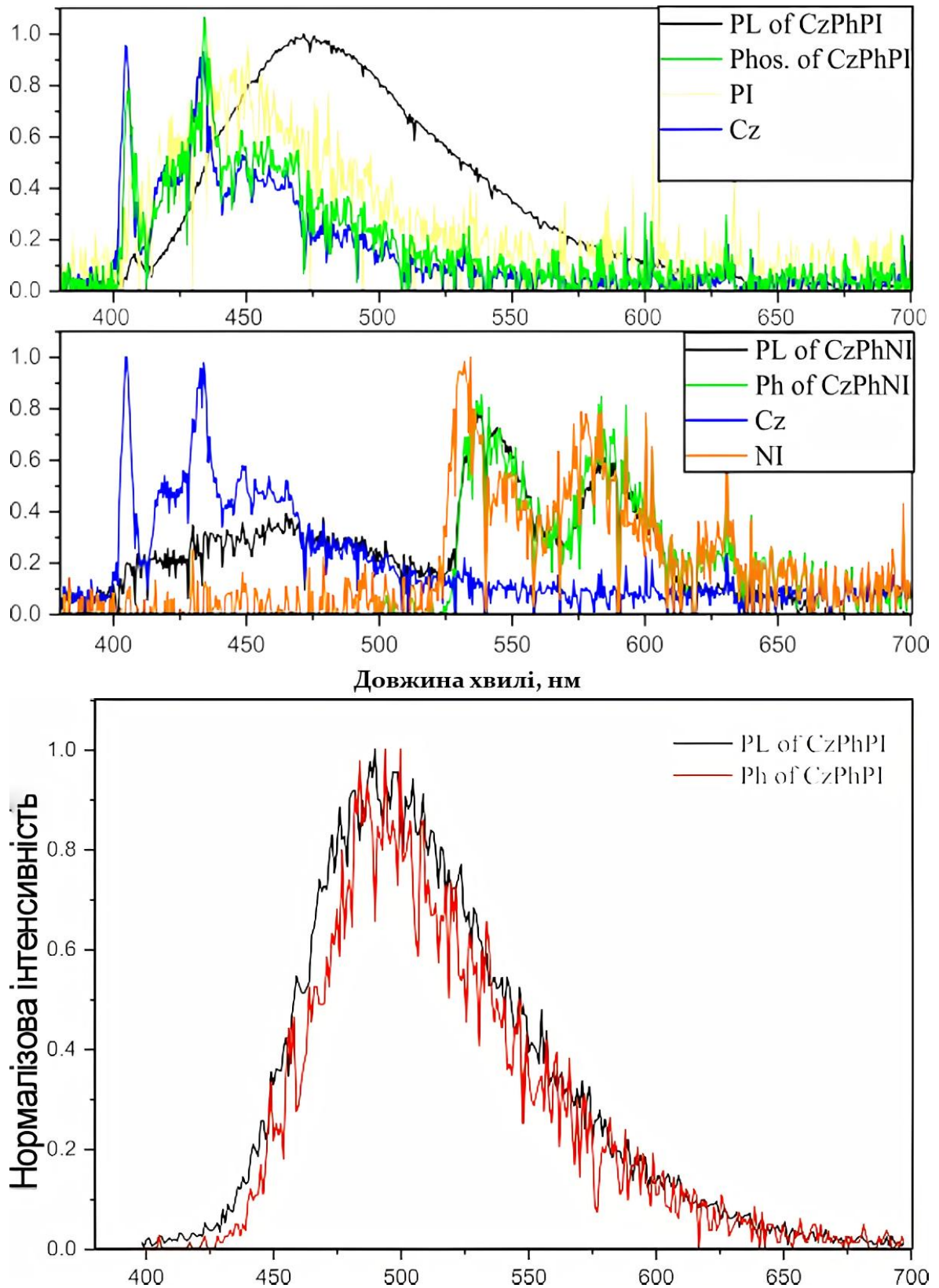


Рис.2.5. Фотолюмінісцентні та фосфоресцентні спектри сполук CzPhNI, CzPhPI, Cz, PI та NI розчинених в етанолі (а) та сполуки CzPhPI розчиненої в mCP (b).

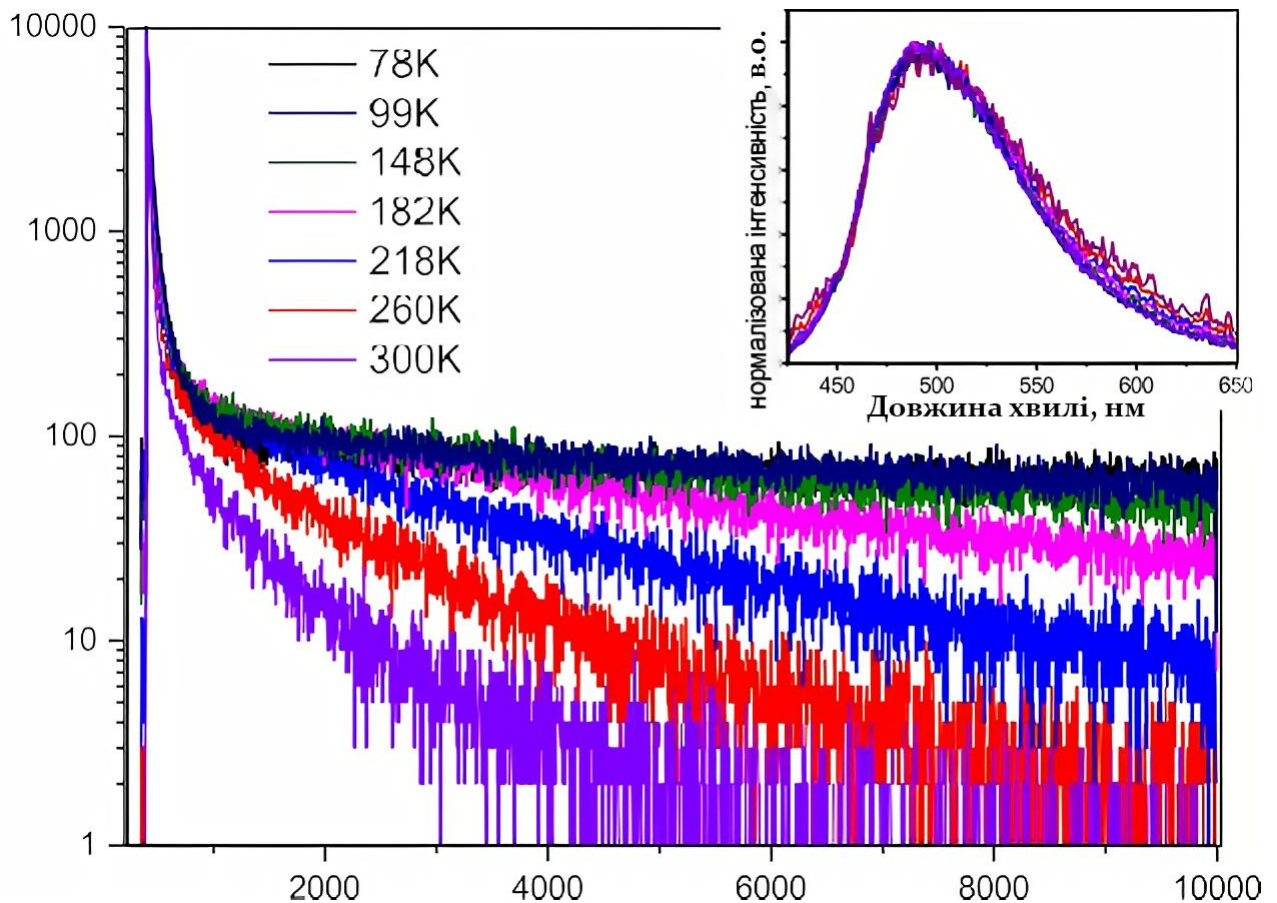
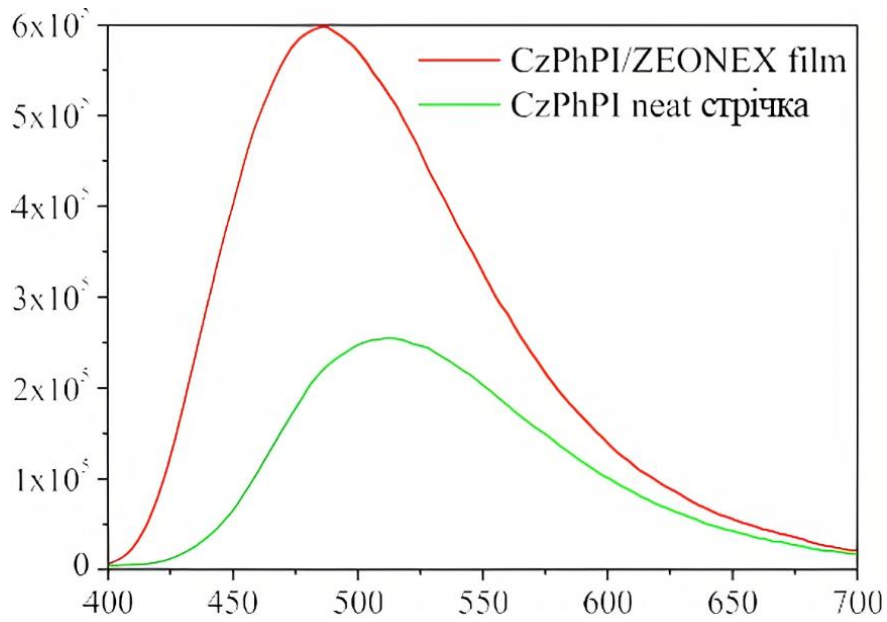


Рис.2.6. Криві загасання флюоресценції та спектри фосфоресценції (вставка) розчину CzPhPI:mCP, що реєструються при різних температурах

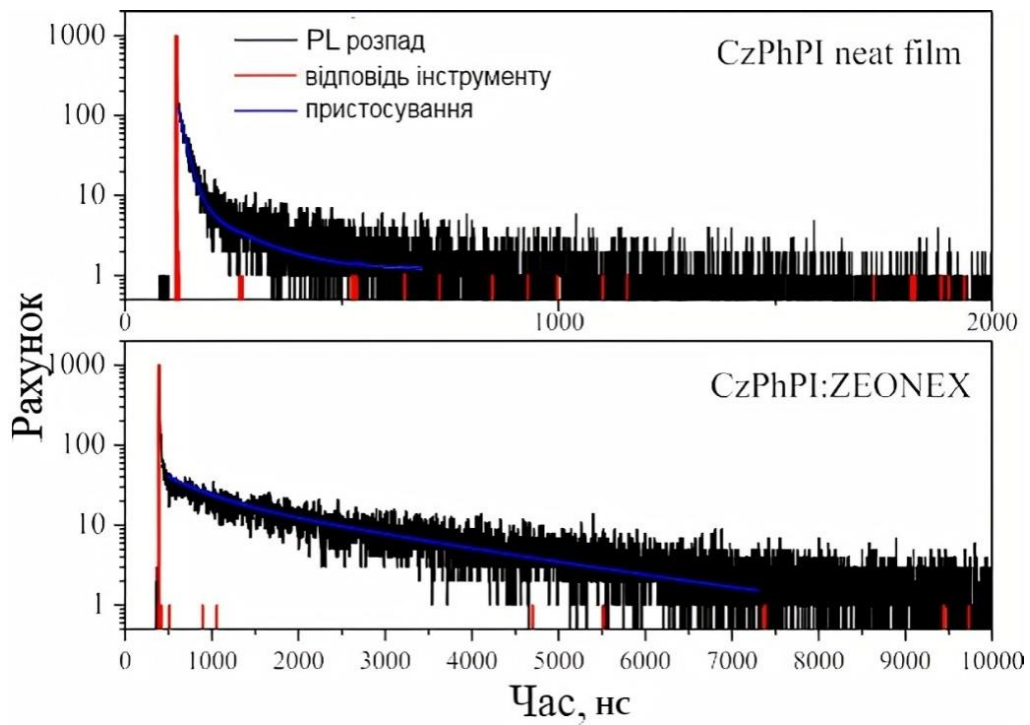
Для підтвердження в CzPhPI існування TADF, пов'язаного з внутрішньомолекулярними комплексами перенесення заряду, а не з міжмолекулярним механізмом, проведено дослідження фотофізичної поведінки молекули CzPhPI в дисперсійному розчині ZEONEX та порівняно спектр чистої плівки CzPhPI зі спектром твердого розчину CzPhPI : ZEONEX (рис.2.7 , а).

Кількість емісійного матеріалу, використаного для обох зразків, була однаковою. Порівняльний аналіз показав значно більшу інтенсивність флюоресценції та зсув піку випромінювання спектра молекулярної суміші порівняно з показниками для чистої плівки. Отримані результати чітко вказують на внутрішньомолекулярний характер переносу заряду. Низька концентрація CzPhPI в ZEONEX, очевидно, виключає будь-які можливі міжмолекулярні взаємодії. Виявлено, що квантовий вихід фотолюмінесценції твердого розчину (0,26) вищий ніж у чистої плівки (0,2) завдяки блокуванню

внутрішньомолекулярних вібронних переходів та усуненню міжмолекулярної взаємодії.



а



б

Рис.2.7. Спектри флуоресценції та криві загасання флуоресценції чистої плівки CzPhPI та плівки твердого розчину CzPhPI : ZEONEX.

Інтенсивність фотолюмінесценції для одноразового збудження описується експоненціальною залежністю [84]:

$$I = I_0 \exp(-t/t_0) \quad (2.2)$$

де t_0 – час життя збудженого стану.

Для вимірювання цієї величини проводиться детектування інтенсивності люмінесценції на довжині хвилі максимуму випромінювання під час одинарного збудження імпульсним джерелом. Вимірювання кінетики проводять із затримкою, достатньою для того, щоб інтенсивність сигналу джерела стала рівною нулю. Для накопичення сигналу достатньої інтенсивності вимірювання проводять кілька разів. Криві загасання флюоресценції чистої плівки CzPhPI та плівки молекулярної суміші CzPhPI / ZEONEX зображено на рис. 2.7 б. Коротку та довготривалу компоненти, а відповідно швидко та уповільнену флуоресценцію, можна ідентифікувати на кривих загасання. Часи життя збудженого стану як короткотривалої, так і довготривалої складових значно більші у випадку плівки CzPhPI, легованої ZEONEX, порівняно з чистою плівкою CzPhPI. Ця різниця, очевидно, викликана відсутністю міжмолекулярних взаємодій у CzPhPI/ZEONEX, що призводить до придушення не випромінювальної релаксації в органічній плівці.

Спектри флюоресценції та фосфоресценції розчинів P1-P6 у THF досліджувались при температурі рідкого азоту (рис. 2.8). На основі спектрів флуоресценції та фосфоресценції визначено енергії синглетного стану (S_1) і енергії триплетного (T_1), а також оцінено енергетичну щілину між S_1 та T_1 (ΔE_{ST}). Результати наведено в табл. 2.2. Експериментальні дані енергій S_1 і T_1 збігаються з теоретичними розрахунками.

Енергія S_1 для сполук зростає в порядку P1 \rightarrow P2 \rightarrow P3 і P4 \rightarrow P5 \rightarrow P6 відповідно (рис. 2.8), внаслідок ослабленої спряженості донорів збільшувалась енергія станів комплексів перенесення заряду. Енергія T_1 сполук зростає незначно в такому порядку P1 \rightarrow P2 \rightarrow P3 і P4 \rightarrow P5 \rightarrow P6, внаслідок збільшення області LE, які частково перекриваються донорами. Оскільки зниження

ефективності донорів істотно впливає на стан комплексів перенесення заряду, але тільки частково впливає на стан LE, то енергії стану комплексів перенесення заряду зростають значно більше, ніж енергії стану LE, що призводить до збільшення енергетичної щільності ΔE_{ST} зі зниженням донорної ефективності.

Таблиця 2.2

Енергетичні значення молекулярних орбіталей і збуджених станів у P1-P6

| Сполуки | UV _{нм} | PL _{нм} | E _{ge} В | HOMO eВ | LUMO eВ | E _{охе} В | eВ | T ₁ eВ | ΔE_{ST} eВ |
|-----------|------------------|------------------|-------------------|------------|------------|--------------------|------|----------------------|-----------------------|
| P1 | 442 | 506 | 2.75 | -5.40 | -2.65 | 0.60 | 2.85 | 2.55 | 0.3 |
| P2 | 378 | 472 | 3.25 | -5.90 | -2.65 | 1.10 | 3.16 | 2.66 | 0.5 |
| P3 | 348 | 380 | 3.75 | -6.40 | -2.65 | 1.60 | 3.84 | 2.83 | 1.01 |
| P4 | 397 | 496 | 2.85 | -5.40 | -2.55 | 0.60 | 3.06 | 2.68 | 0.38 |
| P5 | 350 | 438 | 3.35 | -5.90 | -2.55 | 1.10 | 3.35 | 2.85 | 0.50 |
| P6 | 328 | 360 | 3.85 | -6.40 | -2.55 | 1.60 | 4.03 | 3.00 | 1.03 |

Внаслідок впливу різних акцепторів енергія синглетного та триплетного станів сполук значно зростала від P1 до P4, від P2 до P5 та від P3 до P6 (рис. 2.8). Для станів S_1 , які переважно є станами перенесення енергії, енергія S_1 сполук зростала в порядку P1 → P4, P2 → P5 і P3 → P6, що зумовлено збільшенням кутів скручування між донорнимий акцепторними компонентами, а отже, послабленням спряженості π - π між донором і акцептором. Для станів T_1 , які здебільшого є станами LE, енергія T_1 сполук також зростала в порядку P1 → P4, P2 → P5 і P3 → P6 за рахунок зростаючих кутів повороту між донором і акцептором, які локалізуються в центральній частині станів LE.

Через аналогічний вплив збільшених кутів для станів комплексів перенесення заряду та станів LE енергії станів СТ та LE зростали однаково. З цієї причини для сполук з тими самими донорами не спостерігалось великих відмінностей у ΔE_{ST} .

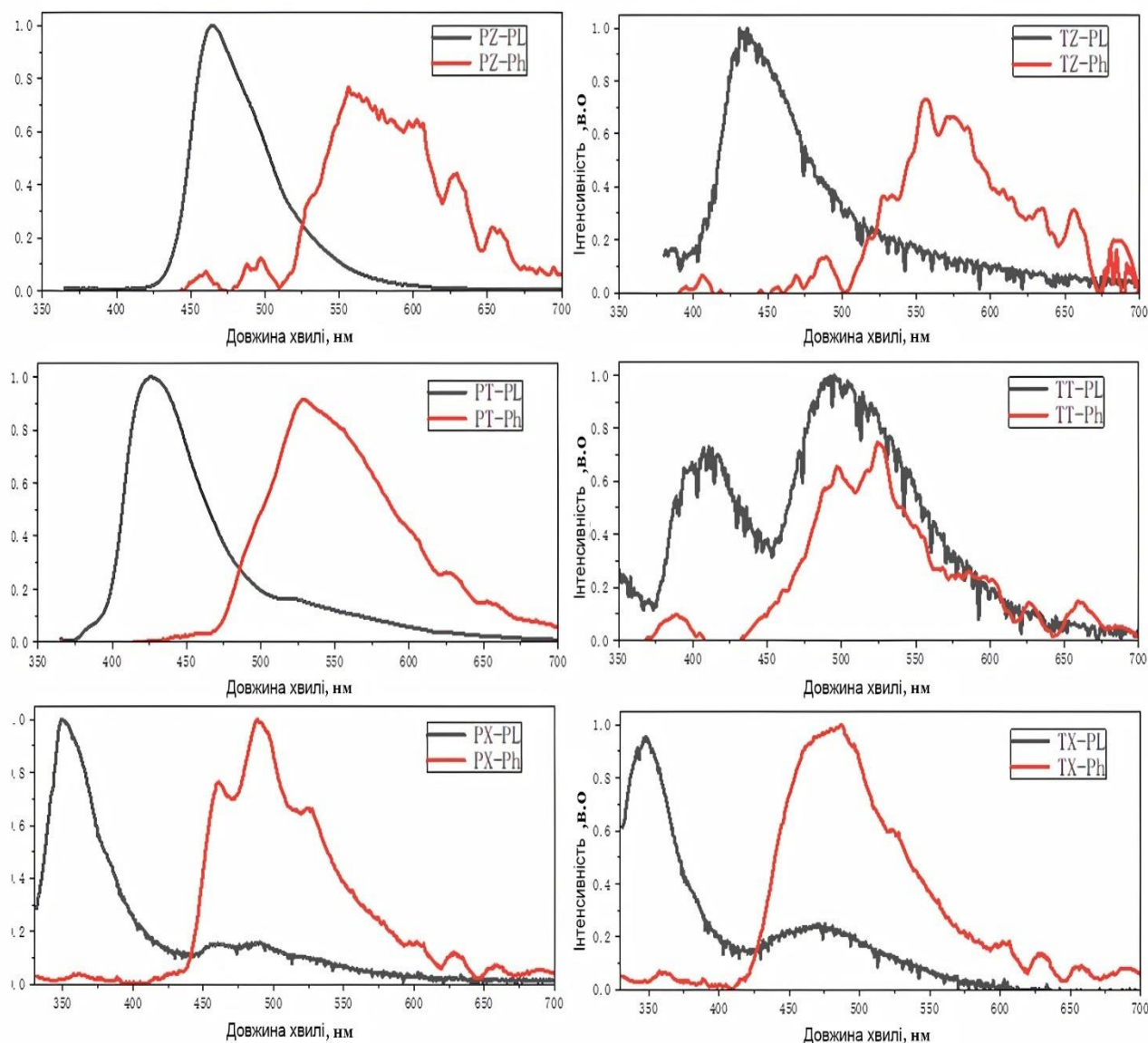


Рис.2.8. Флуоресцентні та фосфоресцентні спектри P1-P6, розчинених у THF, записані при 77 К.

Через порівняно високу синглет-триплетну різницю енергії (від 0,3 до 1,03 eV), існування внутрішньомолекулярного RISC видається малоімовірним для новосинтезованих донор-акцепторних сполук P1-P6 (табл.2.2). Однак вони

виявили здатність утворювати ексиплекси в твердому стані з відповідними дірково-транспортними матеріалами.

Такий підхід робить їх перспективними в системі ексиплексу у формі міжмолекулярного RISC. Серед шести сполук на основі ксантену сполуки P3 та P6 характеризуються найбільшою емісією з високою енергією триплетів, «неглибоким» положенням HOMO та «глибоким» положенням LUMO енергетичних рівнів. Ці результати вказують на те, що P3 та P6 є перспективними для формування ексиплексу з матеріалами, які є донорами електронів [119]. Так, сполуки P3 та P6 показали відповідно сині та помаранчеві випромінювальні ексиплекси в твердих сумішах ізTCTA та m-MTDATA відповідно (рис.2.9, 2.10).

Так, сполуки P3 та P6 показали відповідно сині та помаранчеві випромінювальні ексиплекси в твердих сумішах ізTCTA та m-MTDATA відповідно (рис.2.9, 2.10).

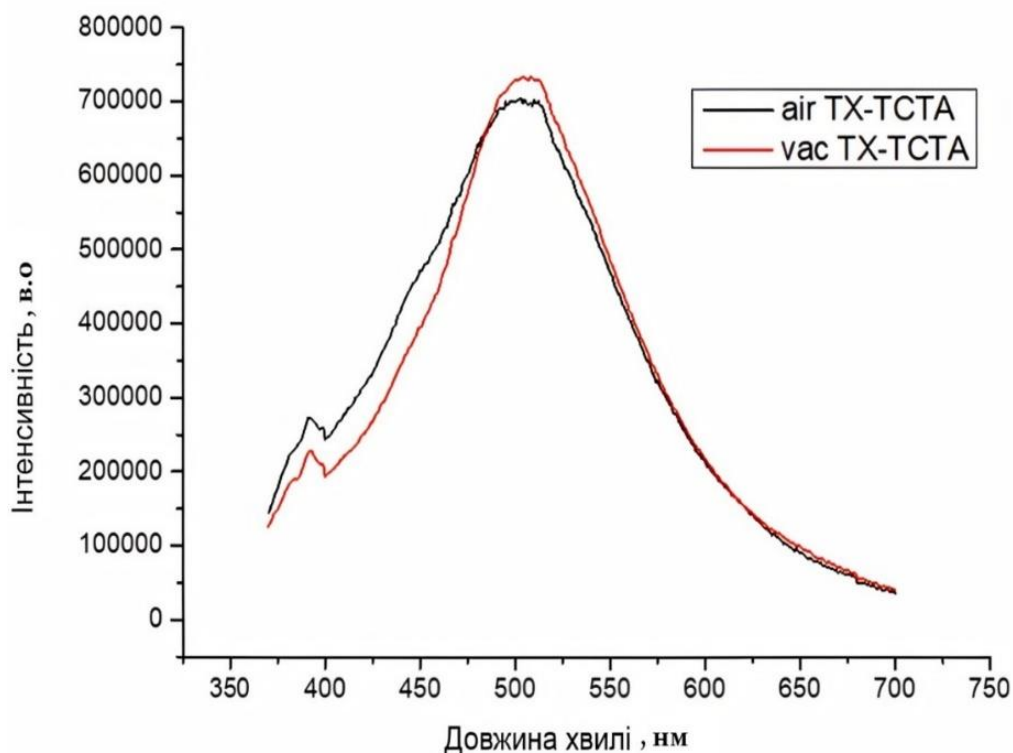


Рис.2.9. Спектри фотолюмінісценції вакуумно нанесеної плівки P3 – TCTA (чорна крива) та плівки, отриманої методом центрифугування з розчину (червона крива).

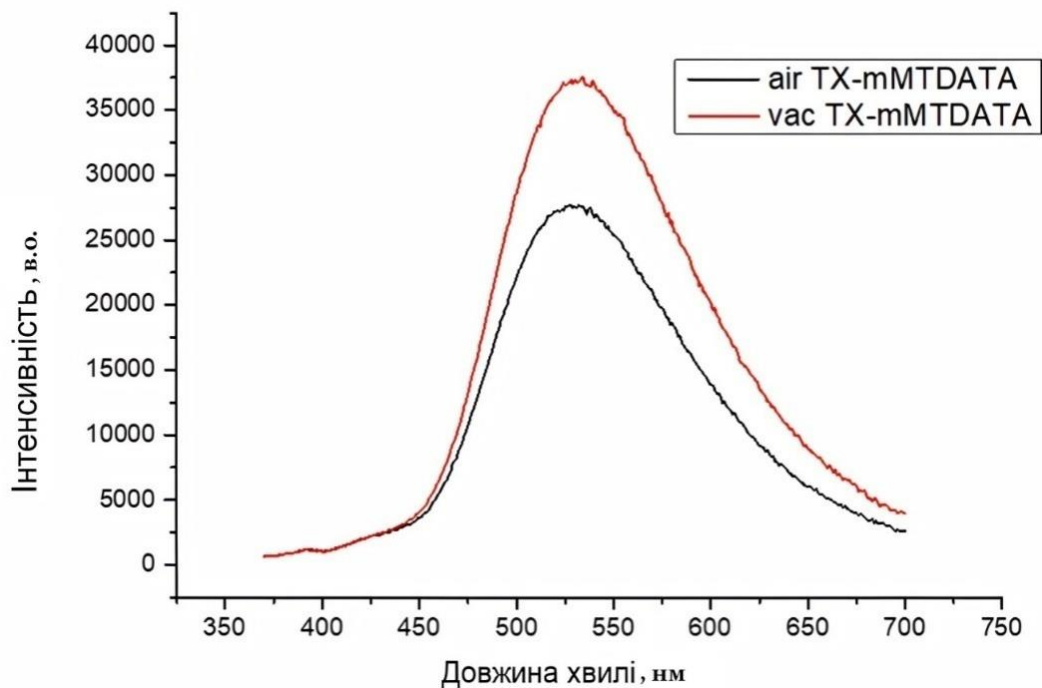


Рис.2.10. Спектри фотолюмінісценції вакуумно нанесеної плівки Р6 – m-MTDATA (чорна крива) та плівки, отриманої методом центрифугування з розчину (червона крива).

Підтвердженням утворення ексиплексу між Р3 (Р6) та ТСТА або m-MTDATA є:

- спектри характеризуються зміщенням у червону область відносно спектрів фотолюмінісценції вихідних компонентів ексиплексу;
- розширений спектр випромінювання типовий для фотолюмінісцентних випромінювачів ексиплексного типу; характерними є мікросекундні часи загасання емісії для плівок Р3–ТСТА та Р6–m-MTDATA.

Зазначимо, що часи загасання фотолюмінісценції чистих плівок Р1-Р6 характеризуються наносекундним інтервалом .

У спектрах флуоресценції чистих плівках Р1-Р6 та в спектрах ексиплексів не виявлено смуг із максимумом у червоній області, що свідчить про відсутність у плівках Р1-Р6 ексимерного утворення. У нашому випадку емісію плівок

молекулярних сумішей P3:TCSTA, P3:m-MTDATA, P6:TCSTA та P6:m-MTDATA з масовим співвідношенням компонентів 50% до 50% можна віднести до ексиплексних випромінювачів, що підтримується червоними зміщеннями спектрів фотолюмінісценції в плівках молекулярних сумішей відносно відповідних спектрів нелегованих плівок (рис 2.8) Ділянки з максимумом на 436 нм (2,84 еВ) та 526 нм (2,36 еВ) спостерігались для плівок суміші P6: TCSTA та P6: m-MTDATA відповідно.

Діаграми передавання енергії на ексиплексі P6: TCSTA і P6:m-MTDATA наведено на рис.2.11. Ці енергетичні положення ексиплексних максимумів емісії 3.25eV для P6:TCSTA та 2.65 eV для P6: m-MTDATA добре узгоджуються з розрахунками, отриманими зі співвідношення (2.3) [120]. Зі співвідношення (2.3) можна знайти енергію ексиплексного випромінювання, зумовленого електронним переходом від LUMO акцептора (P6) до НОМО донора (TCSTA або m-MTDATA) [121, 122].

$$h\nu = I_{pD} - E_{AA} - E_C \quad (2.3)$$

де I_{pD} – іонізаційний потенціал донора (5.7eV для TCSTA або 5.2 eV для MTDATA); E_{AA} – електронна спорідненість акцептора (2.45eV для P6); E_C – кулонівська енергія електронно-діркового притягання.

Зазначимо, що енергетичний зсув між рівнями НОМО та LUMO на донор-акцептор інтерфейсі, визначений, за вищезгаданою формулою, мало відрізняється від експериментальних значень. Іншим доказом утворення ексиплексу [119] є те, що спектри випромінювання плівок суміші P3: TCSTA, P3: m-MTDATA, P6: TCSTA і P6: m-MTDATA характеризуються ширшими діапазонами випромінювання типу Гауса з півшириною максимуму (FWHM) 101-122 нм, причому для спектрів випромінювання кожної компоненти FWHM становить 51-69 нм. Причиною спектрального розширення флуоресценції ексиплексу є відсутність спектрального обмеження відповідно до правил Франка-Кондона, оскільки не існує квантування коливальних станів для

незв'язаного основного електронного стану, що має місце у формуванні ексиплексу.

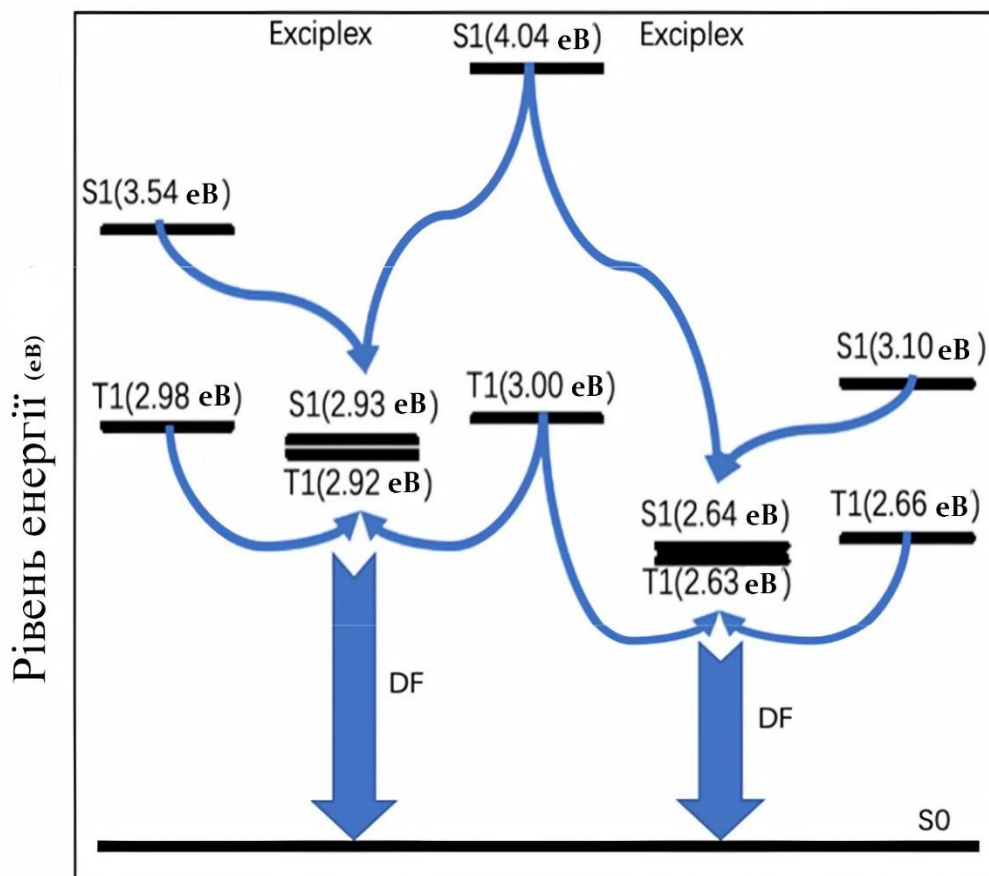


Рис.2.11. Діаграми передавання енергії з утворенням ексиплексув молекулярних сумішах Р6 з ТСТА або m-MTDATA

Спектр фотолюмінесценції ексиплексної структури THCA:FIrpic наведено на рис.2.12. Перший короткохвильовий максимум випромінювальної емісії цього пристрою (~470 нм) є характерним для чистої FIrpic емісії фосфоресцентного типу, що підтверджується смугою з високою амплітудою емісії з максимумом в околі 470 нм у спектрі фосфоресценції FIrpic при 77К (рис.2.12, червона крива). Спектральний діапазон фотолюмінесценції ексиплексу має більшу ширину, оскільки ми маємо справу з об'ємним характером інтерфейсу контакту молекул суміші THCA:FIrpic.

Зовнішній вигляд ексиплексного типу випромінювання можна пояснити наявністю високоенергетичного бар'єра як для носіїв заряду електронів, так і для дірок THCA/FIrpic інтерфейсу (рис. 3.9). Один енергетичний бар'єр 0,92 eV

призначений для введення електронів з рівня LUMO FIrpic в LUMO THCA; другий з 1,17 еВ призначений для інжекції дірок від рівня HOMO (THCA) у HOMO FIrpic (рис.2.13).

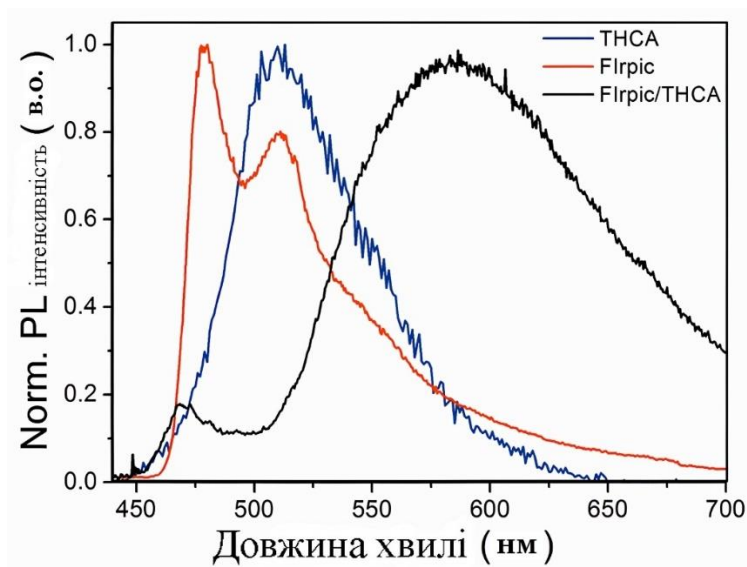


Рис.2.12. Нормалізовані фосфоресцентні спектри THCA, FIrpic та суміші THCA/FIrpic, записані при 77 К.

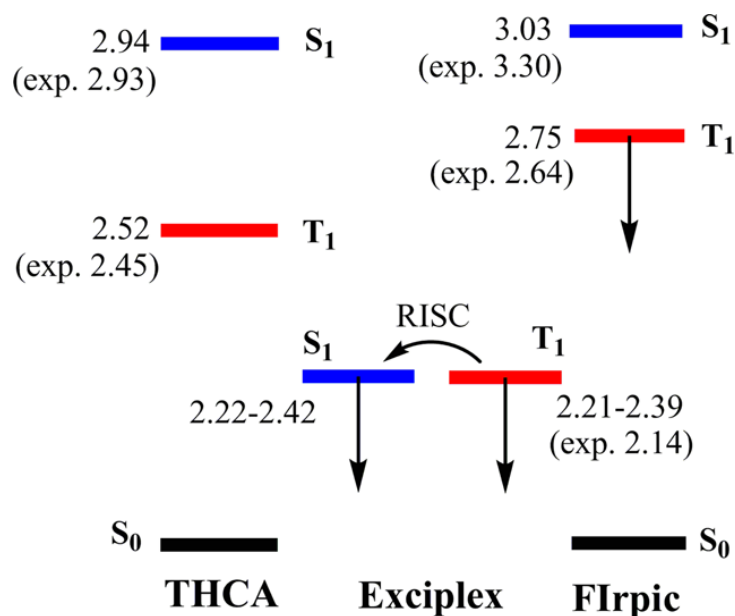


Рис.2.13. Енергетична діаграма (значення в еВ) для станів S₁ і T₁ у плівках THCA, FIrpic та їхньої суміші, яка утворює ексиплекс (THCA/FIrpic).

Криві загасання люмінесценції суміші THCA:FIrpic, виміряні на довжинах 570 і 670 нм, перебувають у мікросекундному діапазоні (рис. 2.14), що можна пояснити двома можливими явищами: фосфоресценцією ексиплексу або за допомогою TADF ексиплексу. Останнє припущення здається більш вірогідним і ефективнішим через високу інтенсивність електролюмінесценції, що спостерігається при 574 нм, яку навряд чи можна повністю віднести до випромінювання триплетного ексиплексу (особливо при кімнатній температурі).

Як видно з рис.2.12, розраховані значення енергії S_1 і T_1 добре узгоджуються з експериментальними даними, зазначимо також, що значення експериментальних положень енергії T_1 однакові для THCA, FIrpic та THCA: рівні енергії S_1 для THCA та FIrpic були взяті з літературних джерел[120.122]. Рис.2.12 наочно демонструє що S_1 і T_1 стани THCA:FIrpic суміші є квазівиродженими з дуже малим позитивним значенням $\Delta E_{ST} = 0,1$ меВ. Отже, стан T_1 може бути ефективно заселений під час зворотного міжсистемного переходу під дією термічно активованого механізму при кімнатній температурі [123], що свідчить на користь TADF механізму ексиплексного випромінювання довгохвильових спектрів фотолюмінесценції суміші THCA:FIrpic та в спектрі електролюмінесценції WOLED.

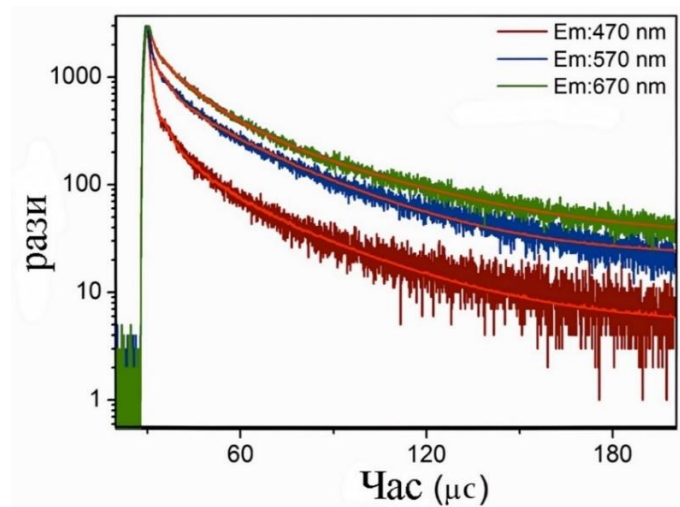


Рис.2.14. Нормалізовані криві загасання флуоресценції плівок на основі суміші THCA:FIrpic, записані на довжинах (470,570 та 670 нм) при кімнатній температурі.

Водночас триплетна емісія T_1 також вносить вклад у спектр випромінювання, забезпечуючи високоенергетичне плече з максимумом ~ 470 нм у спектрі електролюмінісцентної структури. Зазначимо, що його інтенсивність є в 5 разів меншою ніж інтенсивність ексиплексної емісії при 570 нм. Ми вважаємо, що TADF емісія при ~ 570 нм може бути змішана з фосфоресценцією ексциплексу $T_1 \rightarrow S_0$, обидва ці механізми забезпечують високу інтенсивність випромінювання.

Фосфоресценція ексциплексу є також інтенсивною через більше перекриття з атомами важких металів, отже, спін-орбітальна взаємодія можлива, і спостерігається значне змішування між станами T_1 і S_0 .

2.2. Дослідження термічних і кінетичних характеристик емітерних сполук.

Термічні характеристики органічних емітерних матеріалів (рис.2.15) досліджували методом диференціальної скануючої калориметрії з використанням калориметру Perkin–Elmer DSC 4000. Термогравометричні вимірювання проводились на аналізаторі TGA/SDTA 851e, експерименти проводились в атмосфері азоту, швидкість нагрівання й охолодження становила 10 °C/хв. Метод диференціальної скануючої калориметрії (DSC) у роботі бкло використано для аналізу температурної поведінки та теплоти фазових переходів (плавлення, кристалізації, склування), дослідних органічних напівпровідникових сполук. Метод ґрунтується на безперервній реєстрації різниці теплового потоку від зразка й еталона як функції температури або часу під час нагрівання й охолодження зразків. У DSC теплоту визначають через тепловий потік – похідну теплоти за часом (звідси в назві термін «диференціальний»). Цей метод дає змогу фіксувати криві нагрівання (або охолодження) досліджуваного зразка, тобто змінюючої температури з часом. У разі будь-якого фазового перетворення першого роду в дослідній речовині відбувається виділення чи поглинання теплоти, а на термограмі з'являються майданчик або злами. Зауважимо, що в якості еталонного зразка вибирають термічно стабільний матеріал без фазових

переходів, температура плавлення якого набагато вища ніж інтервал температур, у якому проводяться дослідження.

Синтезовані сполуки CzPhPI та CzPhNI були виділені у вигляді кристала. Термогравіметричний аналіз (TGA) полягав у вимірюванні залежності маси твердих зразків CzPhPI і CzPhNI від температури середовища, в якому вони перебували. Криві втрати маси від температури мали вигляд плато, горизонтальна ділянка свідчить про стійкість хімічних сполуку цьому температурному інтервалі та відсутність хімічних перетворень. Вимірювання виявили п'ятивідсоткову втрату ваги при температурах 280°C та 310°C для CzPhPI і CzPhNI відповідно. Практично повне випаровування спостерігається в діапазоні температур між 360°C і 380°C. На основі проведених термогравіметричних досліджень можна зробити висновок, що для донор-акцептор комплексних сполук CzPhPI та CzPhNI характерним є сублімаційне випаровування, а не термічне розкладання. Це свідчить про доцільність термовакуумного формування функціональних плівок із цих матеріалів. Диференційні сканувальні термограми CzPhPI та CzPhNI зображено на рис.2.15.

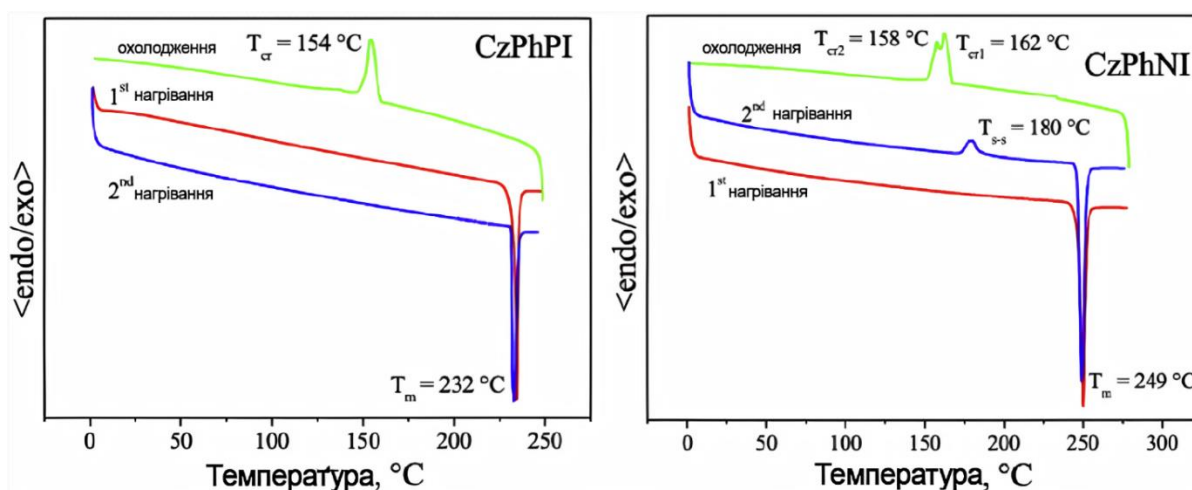


Рис.2.15. Диференційні сканувальні термограми CzPhPI та CzPhNI.

Ендотермічні піки CzPhPI та CzPhNI відповідно при 232°C та 249°C можуть бути ідентифіковані як температури плавлення. Екзотермічний пік (154°C), який спостерігається під час охолодження, можна охарактеризувати як температуру кристалізації. На кривій, що відповідає скануванню під час охолодження CzPhNI,

спостерігається два близько розміщені піки (158°C та 162°C). Зазначимо, що повторне нагрівання CzPhNI виявило екзотермічний пік при 180°C. Така поведінка на диференціальних скануючих термограмах CzPhNI зумовлена, очевидно, наявністю в сполучі двох кристалічних фаз. Значення точки плавлення ($T_{\text{п}}$), кристалізації ($T_{\text{к}}$), температури твердофазного переходу ($T_{\text{т-т}}$) та температури п'ятивідсоткової втрати ваги ($T_{\text{в}}$) наведено в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3

Температурні характеристики CzPhPI та CzPhN

| Сполука | $T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{т-т}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{в}}, ^\circ\text{C}$ |
|---------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| CzPhPI | 232 | 154 | - | 280 |
| CzPhNI | 249 | 158,162 | 180 | 310 |

Методами диференціальної скануючої калориметрії та термогравіметричним аналізом у широкому діапазоні температур досліджувались також сполуки P1-P6. Результати показали (табл.2.4,рис.2.1), що сполуки P4, P5, P6 з більшою молекулярною вагою та більшим кутом між донорнимі акцепторним фрагментами мають вищі температури склування (від 93°C до 134 °C) та більші значення температури, при якій відбувається п'ятивідсоткова втрата ваги (в межах від 382 °C до 412 °C).

Щодо сполук із меншою молекулярною вагою (P1, P2, P3.) та меншими кутами між донорнимий акцепторними фрагментами молекули, то їхні температури склування перебувають у межах від 54 °C до 56 °C, а температури п'ятивідсоткової втрати ваги – в межах від 202 °C до 249 °C.

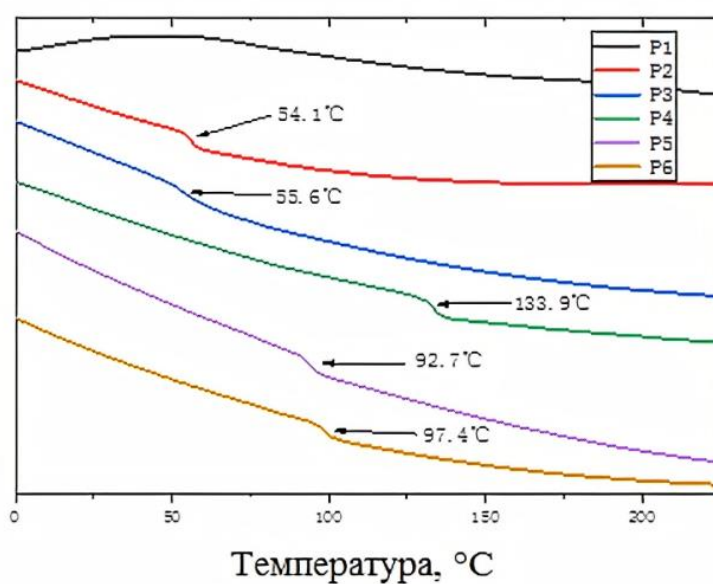
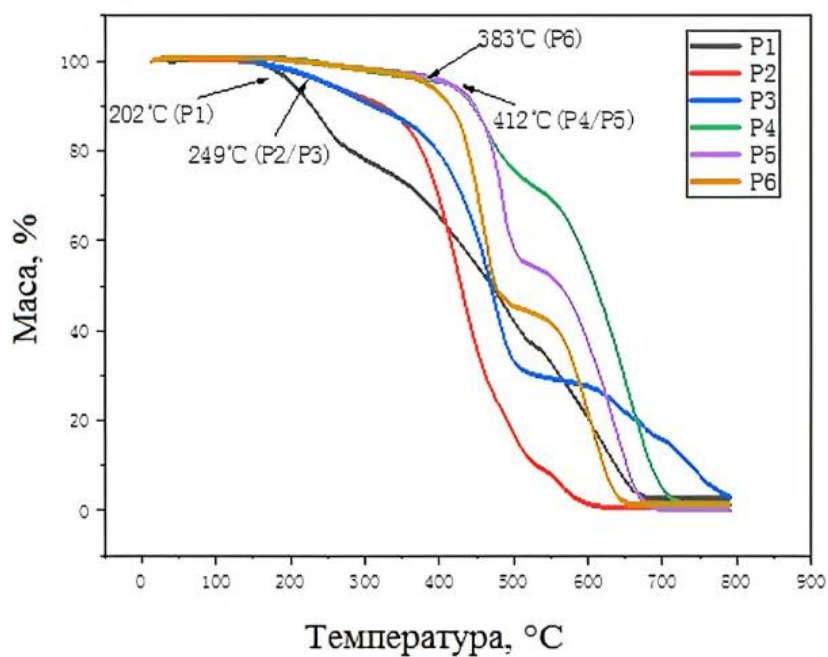


Рис2.16. Диференціальні сканувальні термограми P1-P6.

Таблиця.2.4.

Температурні характеристики P1-P6.

| Сполука | $T_{II}, ^\circ C$ | $T_K, ^\circ C$ | $T_B, ^\circ C$ |
|---------|--------------------|-----------------|-----------------|
| P1 | 53 | 50,5 | 202 |
| P2 | 54,1 | 51,0 | 249 |
| P3 | 55,6 | 52,2 | 249 |
| P4 | 133,9 | 122,6 | 412 |
| P5 | 92,7 | 81,1 | 412 |
| P6 | 97,4 | 87,0 | 383 |

Для побудови енергетичної діаграми органічних напівпровідників широко використовується метод циклічної вольтаметрії [85]. Існує прямий зв'язок між енергією, необхідною для приєднання одного електрона до молекули, стандартним потенціалом відновлення $E_{\text{red}}^{\text{onset}}$ та енергією LUMO органічної сполуки. Енергія LUMO в певному наближенні може бути прирівняна до енергії спорідненості до електрона E_A (енергія, яку необхідно затратити, щоб приєднати електрон до молекули). Аналогічно, існує кореляція між потенціалом окиснення $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ та іонізаційним потенціалом I_p (енергія, необхідна для відриву електрона з молекули), що співвідноситься з енергією НОМО. Потенціал іонізації, з урахуванням поправочного коефіцієнта 4,8 (eV), та електронна спорідненість визначаються відповідно як:

$$I_p = E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 4.8 \quad (2.4)$$

$$E_A = -(I_p - E_g^{\text{opt}}). \quad (2.5)$$

де E_g^{opt} – оптична ширина забороненої зони, яка визначається зі спектра поглинання E_g^{opt} .

Потенціал іонізації I_{EP} для плівки органічної сполуки визначається електронним фотоemisійним методом [85].

Вимірювання циклічних вольтамперограм проводилися з використанням вуглецевого електрода. Як електроліт використовується розчин дихлорметанутетрабутиламоніуму перхлорату з концентрацією 0,1 М, у якості електрода порівняння та робочого електрода використовуються Ag/AgNO₃ порівняння та Pt пластинка. Криві залежності циклічних вольтамперограм молекул P1-P6 показано на рис. 2.17. Завдяки однаковій донорній групі для P1/P4, P2/P5 та P3/P6 піки окиснення перших потенціалів окиснення E_{ox} спостерігалися при 0,60 eV для P1/P4, і зростали до 1,10 eV для P2/P5 і до 1,60 eV для P3/P6.

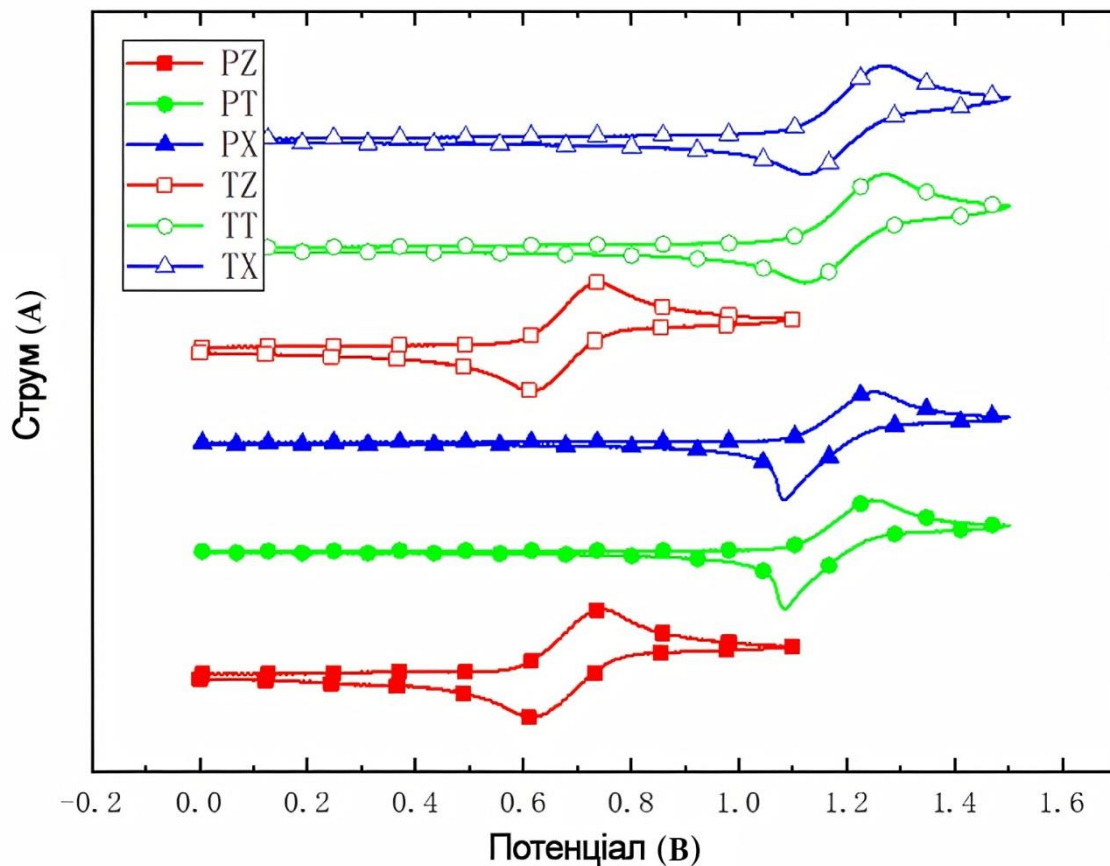


Рис.2.17.Циклічні вольтамперограмиамбіполярнихсполук P1-P6 .

За формулою (2.4) було визначено емпіричні показники потенціалу іонізації, що відповідали значенню 2,65 eV для P1/P2/P3 та 2,55 eV для P4/P5/P6. З емпіричної формули(2.5) можна визначити значення електронної спорідненості. Оцінювання значень E_g^{opt} проводилось із початкового положення спектрів поглинання.

Методом фотоелектронної спектроскопії, що ґрунтується на генерації фотоелектронів у результаті взаємодії фотонів зі зразком, оцінено потенціал іонізації I_{PPE} плівок P1-P6. Зразки для дослідження формували термовакuumним осадженням плівок P1-P6 на скляні підкладки з ITO покриттям із наступним формуванням верхнього Al контакту. Джерелом монохромного випромінювання була УФ лампа з монохроматором. Вимірювання фотоструму проводилось електрометром 6517В Keithley. Як видно з рис.2.18 для серії P1-P6, іонізаційні потенціали (I_{PPE}), значення яких приблизно рівні значенням НОМО, становлять від 5,5 eV до понад 6,3 eV, (I_{PPE} визначено екстраполяцією лінійних частин

спектрів фотоemisії електронів до $Y=0$). Отримані високі значення потенціалу іонізації в хімічних сполуках P1-P6 уможливають використання останніх як діркових транспортних шаріву технології OLED.

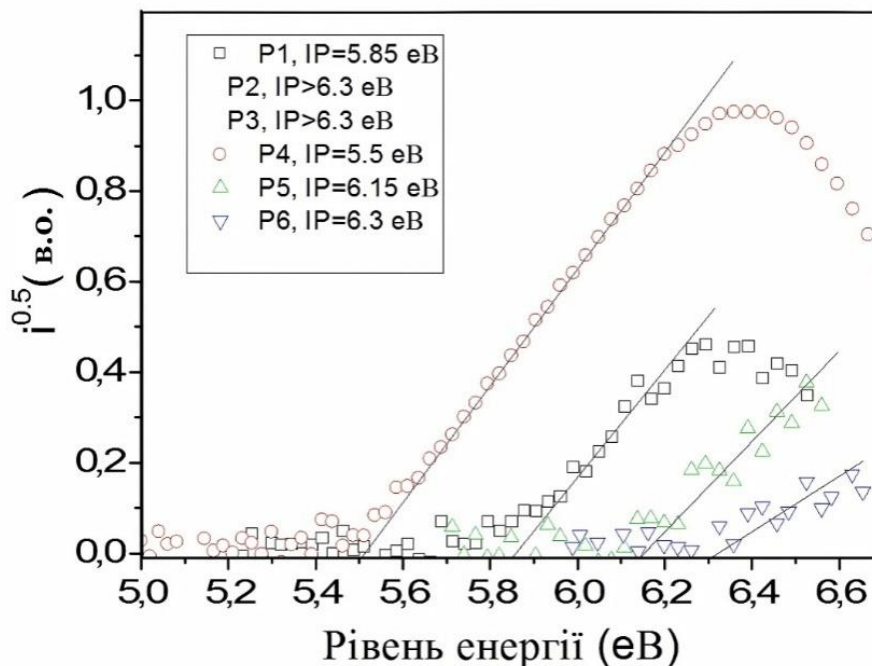


Рис. 2.18. Спектри фотоелектронної емісії термовакuumно сформованих плівок P1-P6

Криві залежності циклічних ВАХ CzPhPI і CzPhNI показано на рис. 2.19 а. Незворотні процеси окислення спостерігалися при 0,99 eV для CzPhPI та при 0,94 eV для CzPhNI. Незворотність процесів окислення можна пояснити відсутністю заступника в активних третьому та шостому положеннях карбазольних складових [124]. Вольт-амперограми CzPhPI та CzPhNI виявили зворотне зниження при -1,77 eV та -1,57 eV відповідно (табл. 2.5). Значення потенціалу іонізації для сполук CzPhPI та CzPhNI становлять -5,74 eV та -5,79 eV відповідно. Значення E_A , розраховані з формули (2.3), відповідали 3,03 eV та 3,23 eV для CzPhPI і CzPhNI відповідно. Ширина оптичної забороненої зони оцінювалась як 2,76 eV для CzPhPI та 2,51 eV для CzPhNI (табл. 2.5).

Перед вимірюванням спектрів електронної фотоemisії методом термовакuumного осадження на скляні підкладки з ITO покриттям наносили

плівки CzPhPI та CzPhNI, на поверхні яких формували Al контакт. Спектри фотоелектронної емісії твердих плівок CzPhPI і CzPhNI наведено на рис.2.19 б. Значення I_{PPE} для сполук CzPhPI і CzPhNI отримано внаслідок екстраполяції спектрів фотоелектронів до $Y=0$. Значення I_{PPE} для CzPhPI та CzPhNI відповідно становили 6,03 eV та 6,09 eV(табл. 2.5).

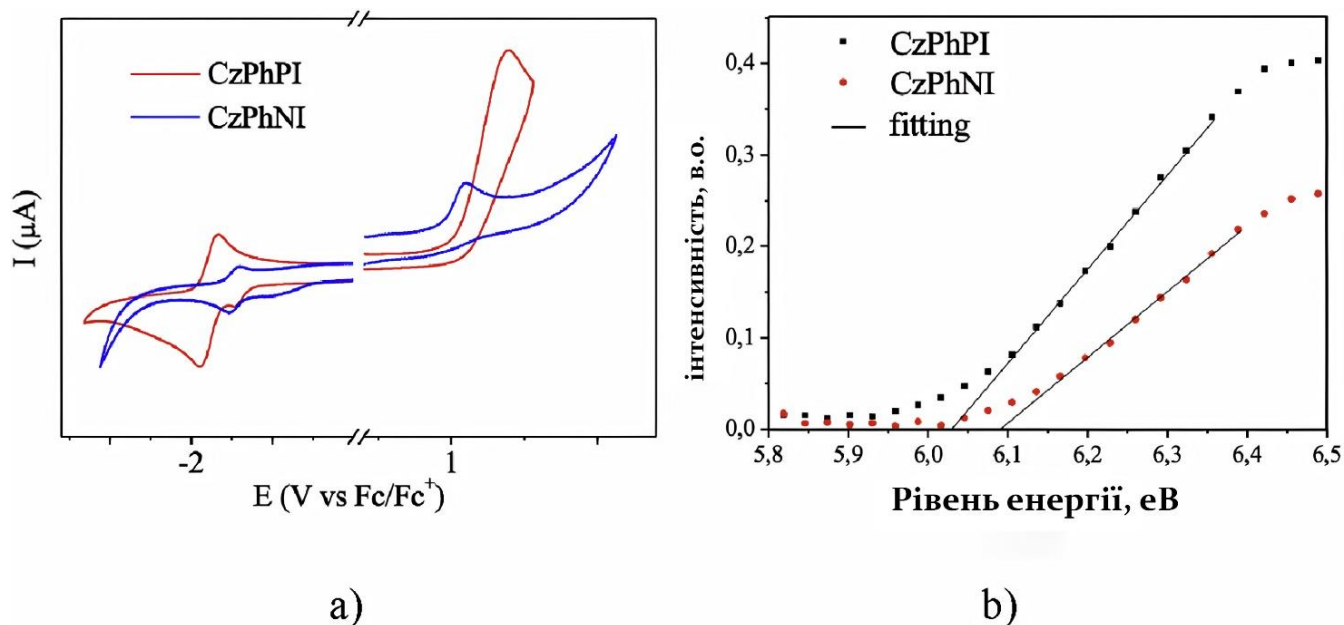


Рис. 2.19. Циклічні вольт-амперограми розчинів (а) та спектри фотоелектронної емісії (б) твердих плівок CzPhPI та CzPhNI.

Таблиця 2.5

Електрохімічні характеристики CzPhPI та CzPhNI.

| Сполуки | E_{ox} , eV | E_{red} , eV | I_p , eV | E_A , eV | E_g , eV | I_{PPE} , eV | E_{APE} , eV |
|---------|---------------|----------------|------------|------------|------------|----------------|----------------|
| CzPhPI | 0,99 | -1,77 | 5,70 | 3,03 | 2,76 | 6,03 | 2,03 |
| CzPhNI | 0,94 | -1,77 | 5,74 | 3,23 | 2,51 | 6,09 | 2,44 |

Порівняно велику різницю між значеннями I_p для твердотільних зразків і розчинів можна пояснити наявністю міжмолекулярної взаємодії в твердих шарах. Спорідненість до електронів E_{APE} для твердотільних зразків CzPhPI та CzPhNI становила 2,03 та 2,44 eV відповідно. Оптична ширина забороненої зони для CzPhPI і CzPhNI становить відповідно 2,95 і 2,67 eV. Тенденція, що спостерігається для значень I_{PPE} та E_{APE} твердотільних зразків CzPhPI та CzPhNI

добре узгоджується з тенденцією для аналогічних значень, визначених для розчинів CzPhPI і CzPhNI.

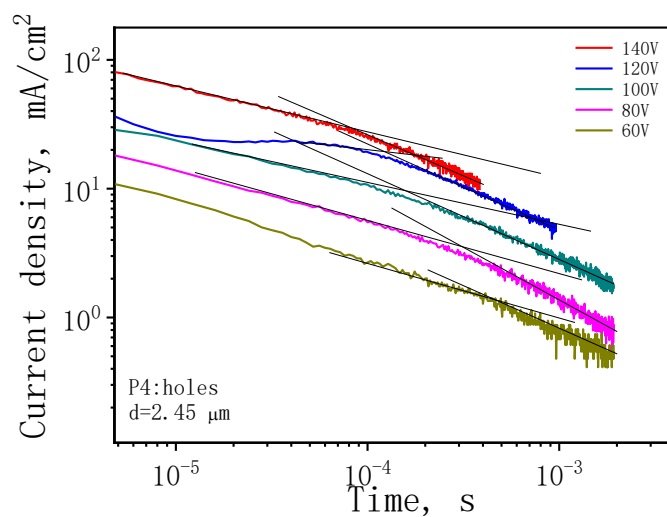
Нами показано можливість використання новосинтезованих амбіполярних органічних напівпровідників CzPhPI, CzPhNI та P1-P6 як транспортних шарів перенесення зарядів у WOLED. Рухливість носіїв заряду в органічних напівпровідниках визначали часопрольотним методом, в основі якого лежить реєстрація фотоструму органічної сполуки, опромінюваної лазерними імпульсами наносекундної тривалості. Важливою перевагою методу є можливість визначення дрейфової рухливості електронів і дірок за рахунок зміни полярності прикладеної напруги на електродах у структурі. Структура являє собою ITO(анод)/амбіполярний шар/Ca:Al(катод).

Біполярне перенесення заряду спостерігалось для сполук P1 и P4. Час проходження (t_{tr}) як для дірок, так і для електронів було визначено з рис.2.20. Час прольоту t_{tr} носіїв заряду підбирається за рівнем половини величини фотоструму на ділянці плато. Горизонтальне плато – це характерна ділянка кривої фотоструму, зумовлена дрейфом зарядів в органічному шарі під дією прикладеного електричного поля. Рухливість носіїв заряду в дослідних структурах P1 і P4 визначається співвідношенням [84]:

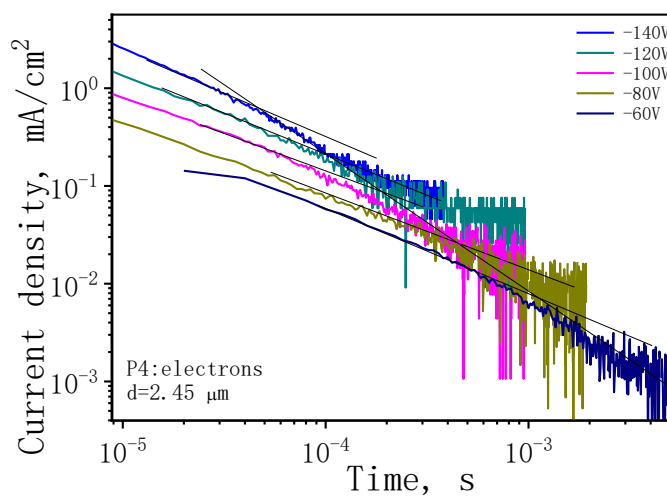
$$\mu = d^2 / V * t_{tr} \quad (2.6)$$

де d – товщина органічного шару; V – напруга зміщення; t_{tr} – час прольоту носіїв заряду через зразок.

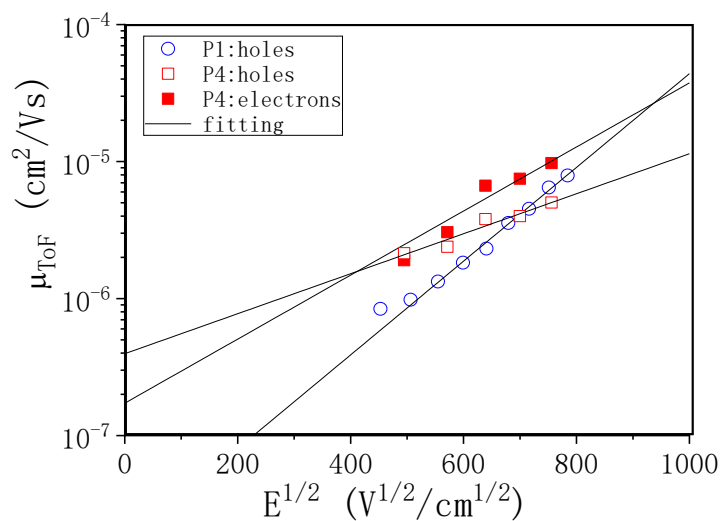
Для плівки P4 після прикладення електричного поля $7,6 \times 10^5 \text{ В см}^{-1}$ рухливість електронів вдвічі більша ($9,97 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$) ніж рухливість дірок ($4,9 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$). Діркова провідність $7,87 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ спостерігалась для шару P1 після прикладення електричного поля $7,6 \times 10^5 \text{ В см}^{-1}$. Таке значення рухливості міститься в такому самому діапазоні, як рухливість зарядів сполуки P4. Результати вимірювань виявили також біполярну природу перенесення зарядів в органічних шарах CzPhPI та CzPhNI. Дрейфові рухливості дірок та електронів як функція електричного поля для шарів CzPhPI та CzPhNI зображені на рис.2.21.



a



б



в

Рис.2.20. Густина перехідного струму для дірок (а) та електронів (б) для термовакуумно нанесеної плівки сполуки P4. Рухливості дірок та електронів у зразках P4 та P1 залежно від прикладеного електричного поля (в).

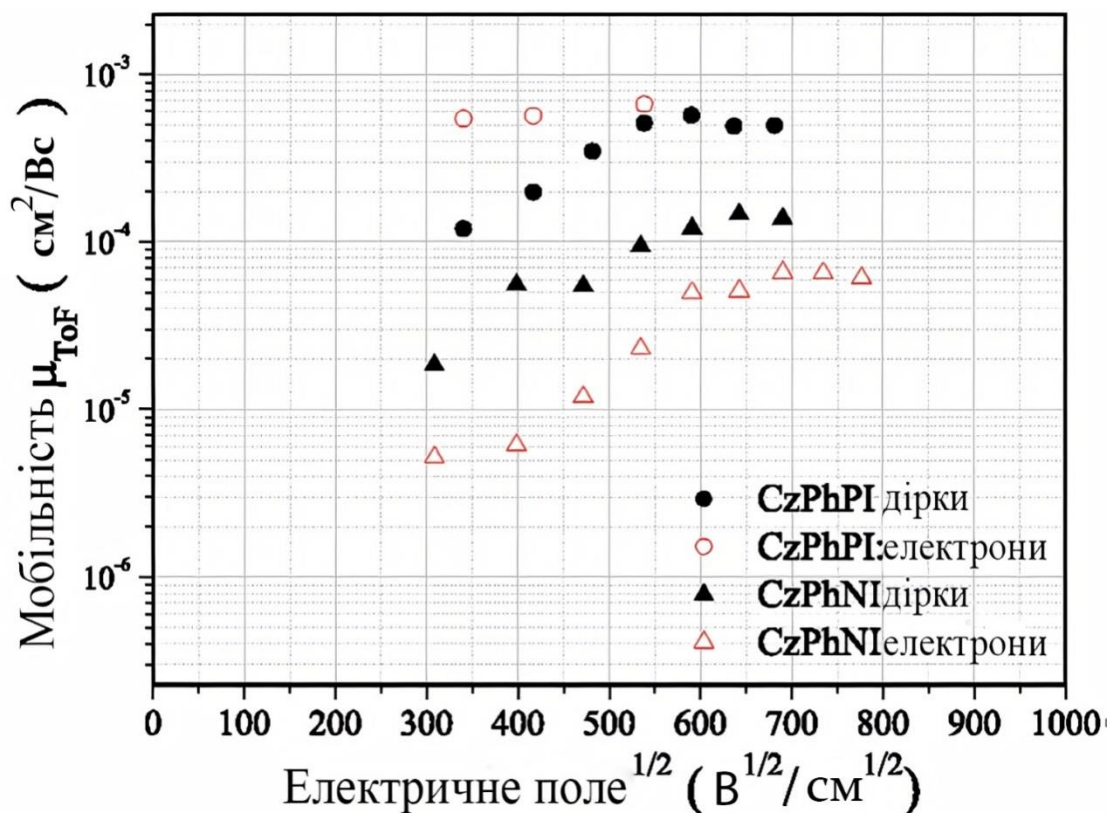


Рис.2.21. Діаграми дрейфової рухливості носіїв заряду залежно від прикладеного електричного поля для шарів CzPhPI і CzPhNI.

Рухливість дірок CzPhPI становила $4,9 \times 10^{-4}$ см 2 В $^{-1}$ с $^{-1}$, а рухливість електронів – $6,7 \times 10^{-4}$ см 2 В $^{-1}$ с $^{-1}$ для напруженості електричного поля $\sim 3 \times 10^5$ Всм $^{-1}$. CzPhNI характеризувався значно нижчою рухливістю дірок та електронів – $8,9 \times 10^{-5}$ см 2 В $^{-1}$ с $^{-1}$ та $2,2 \times 10^{-5}$ см 2 В $^{-1}$ с $^{-1}$ відповідно (рис.2 21).

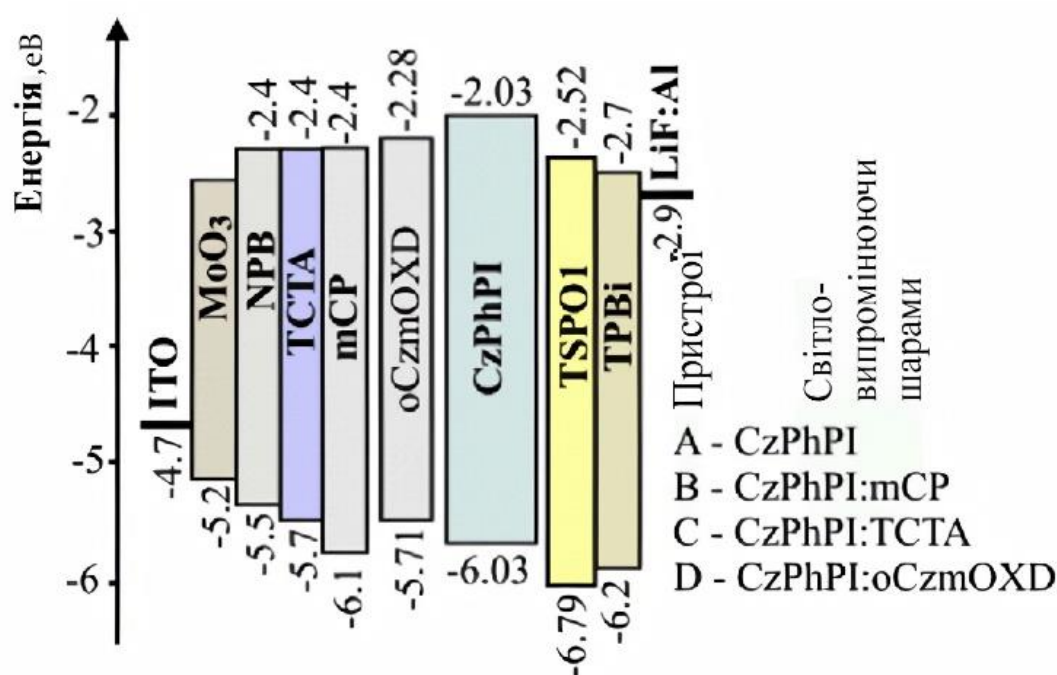
2.3. Електролюмінісцентні властивості новосинтезованих емітерів і системи “гість - господар” на їхній основі.

Основну увагу в роботі було зосереджено на вивченні електролюмінісцентних властивостей CzPhPI як емітера в OLED структурі, оскільки сполука CzPhPI має більше значення квантового виходу фотолюмінесценції в твердому стані порівняно зі сполукою CzPhNI (структура А).

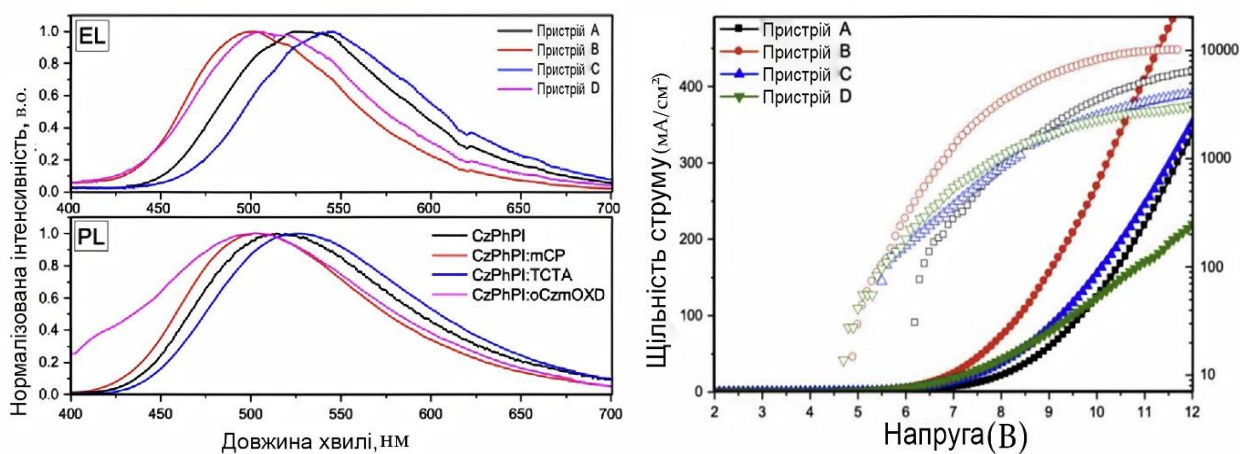
Цей матеріал було використано також у конфігурації “гість – господар” як гостьова компонента, в якості матеріалу-господаря були використані органічні напівпровідники mCP, TCTA і oCzmOXD (структури В, С та D):

ITO/MoO₃ (1 нм) /NPB (20 нм) /TCTA (20 нм) /mCP(10 нм) / світловипромінювальний шар (30 нм) /TSPO1 (10 нм) / TPBi (40 нм) /LiF (0,5 нм) / Al.

Світловипромінювальними шарами слугували: CzPhPI, CzPhPI (10%): mCP, CzPhPI (10%): TCTA або CzPhPI (10%): oCzmOXD у пристроях А, В, С або D відповідно (рис.2 17, а).

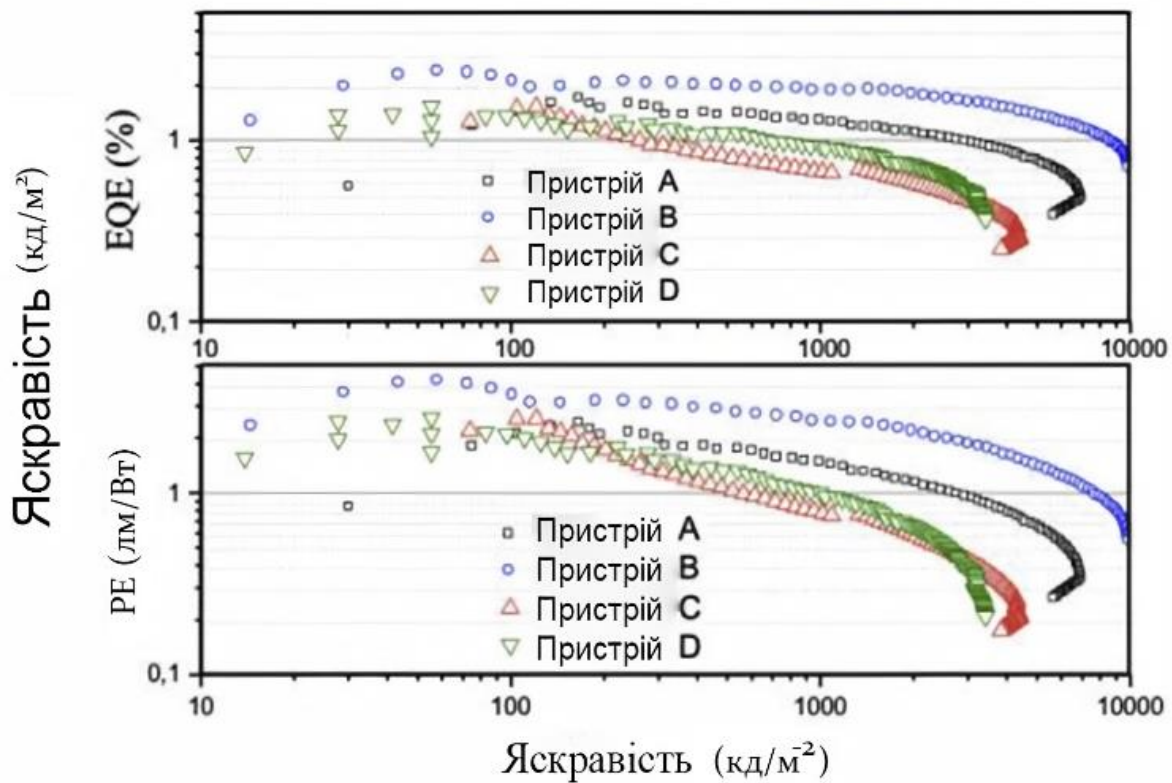


а



б

в



Г

Рис.2.22. Рівноважна енергетична зонна діаграма (а), спектр електролюмінесценції та фотолюмінесценції приладів і світловипромінювальних шарів відповідно (б), графіки густини струму та яскравості залежно від напруги (в), EQE та енергоефективності залежно від яскравості (г).

З урахуванням високого значення потенціалу іонізації (6,03 eV) для CzPhPI, для зниження енергетичних бар'єрів між анодним і світловипромінювальним шарами в OLED (рис. 2.22, а) було підбрано функціональні шари: дірково-інжекційний MoO_3 , дірково-транспортні шари NPВ і TCTA. Електронним інжекційним шаром був LiF, електронним транспортним шаром – плівка TPВi, що зменшила енергетичний бар'єр між катодом та світловипромінювальним шаром. Для блокування витоку зарядів триплетних екситонів з емітера CzPhPI до транспортних шарів використовувались екситонноблокувальні шари mCP і TSP01. Як видно з рис.2.22, б, спостерігається доволі сильний вплив різних господарів на електролюмінесценцію та на спектри структур А-Д. Нелегована структура (А) характеризувалась емісією зеленого кольору з максимумом

електролюмінесценції в околі 529 нм і хроматичними координатами Internationaledel'Eclairage (CIE 1931) (x, y) (0,3, 0,51) (табл.2.6).

Через низьку полярність mCP та oCzmOXD ($\epsilon=2,84$ для mCP [124]) як компоненти господаря в сполуках В і D спостерігається зеленувато-синій колір електролюмінесценції. Структура С, що містить компоненту господаря порівняно високої полярності ТСТА ($\epsilon=5,61$ для ТСТА [124]), випромінює жовте світло. Стабільні спектри електролюмінесценції реєструвались для різних напруг. Леговані структури В-Д характеризувалися меншими напругами ввімкнення (для 10 кд/м²) порівняно зі структурою А, що зумовлено меншими енергетичними бар'єрами між світловипромінювальними шарами та шарами mCP і TSP01 (рис. 2.22, а).

Таблиця 2.6.

Параметри світловипромінювальних структур

| Стр. | Госп. | $\lambda_{EL, нм.}$ | CIE (x, y) | ЛкД/ м ² | V _{вк,В} | CE _{max} , кД/А | PE max,Лм/ Вт | EQE _{max} x,% |
|------|--------|---------------------|-------------|------------------------|-------------------|-----------------------------|---------------------|---------------------------|
| А | - | 529 | (0.3, 0.51) | 3400 | 6.1 | 4.8 | 2.2 | 1.7 |
| В | mCP | 500 | (0.23,0.41) | 8300 | 4.9 | 6.6 | 4.0 | 2.4 |
| С | ТСТА | 504 | (0.35,0.53) | 2400 | 4.7 | 4.5 | 2.6 | 1.5 |
| Д | oCzmOX | 544 | (0.25,0.46) | 2300 | 5.0 | 3.8 | 2.4 | 1.5 |

Найкращі параметри OLED спостерігались для світловипромінювальної структури В, яка демонструвала яскравість (для 10 В) 8300 кд/м², струмову яскравість 6,6 кД/А, енергоефективність 4,0 лм/Вт за зовнішньої квантової ефективності 2,4% (рис.2.22 в, г). Що в основному пов'язане з малими значеннями енергетичної щільності $\Delta E_{ST} = 0,03$ еВ (рис.2. 6). Ефективність термічно активованої уповільненої флюоресценції в таких випромінювачах можна покращити, використовуючи органічну гостьову компоненту відповідної

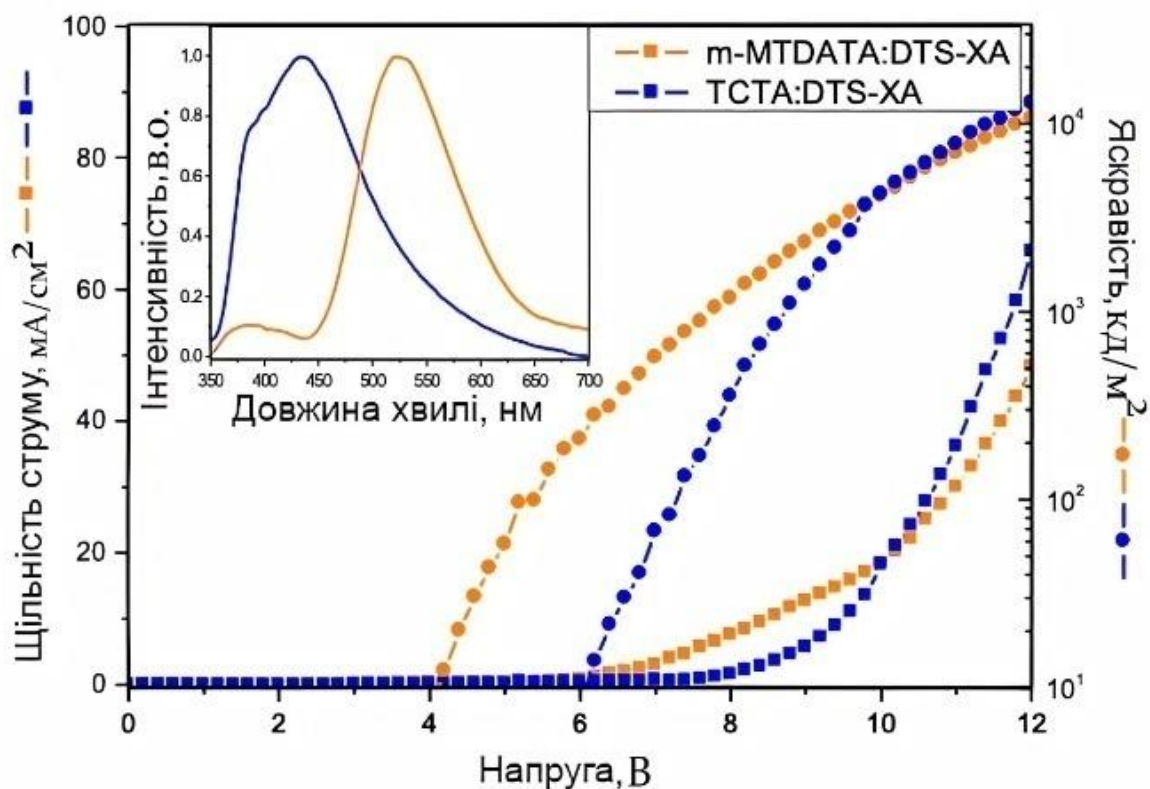
полярності [125.126]. Отже, mCP є найбільш вдалим матеріалом господаря для CzPhPI серед тестованих OLED структур.

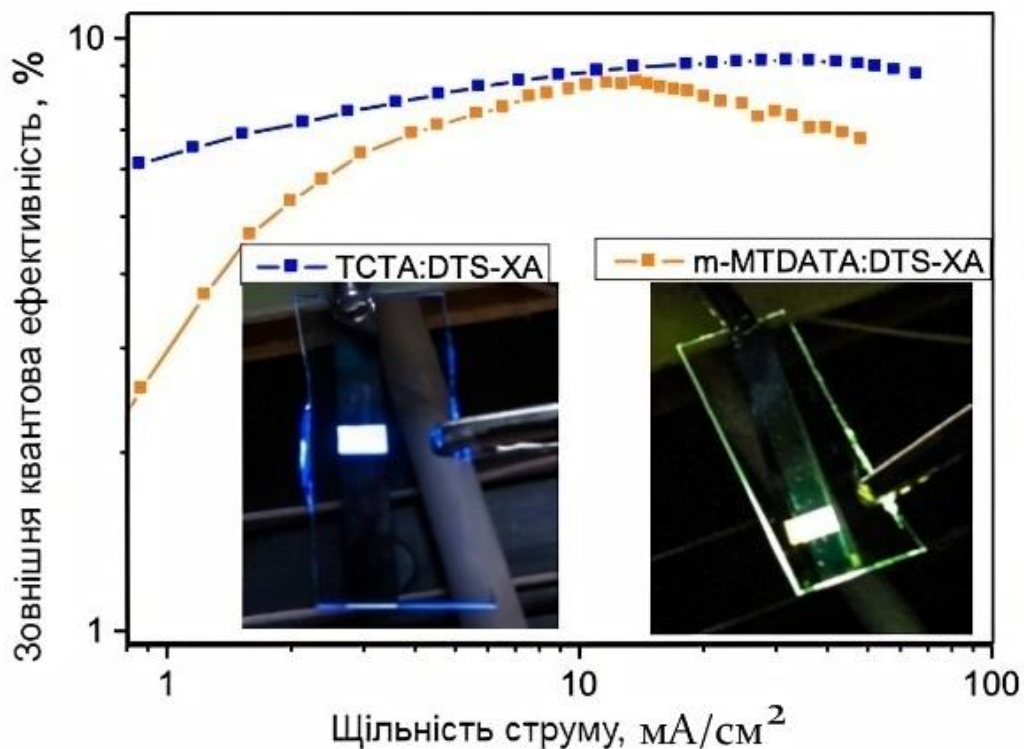
Додатково охарактеризовано емісію ексіплексів Р6:ТСТА та Р6:m-MTDATA, що формувались у гетероструктурах А і В:

Структура А – ITO / CuI (7 нм) / ТСТА (40 нм) / Р6 (40 нм) / TPBi (20 нм) / Ca: Al;

Структура В – ITO/CuI(7 нм)/m-MTDATA(40 нм)/Р6(40 нм)/TPBi(20 нм)/Ca:Al.

Тонкий шар йодиду міді (CuI) в тестованих OLED структурах, виконував функцію інжектора дірок[127]. ТСТА або m-MTDATA використовувались як донорні складові що утворюють ексіплекси, відповідно Р6 слугував акцептором для ексіплексу. Плівку 2,2'', 2'- (1,3,5-бензинетрил) -трис (1-феніл-1-Н-бензімідазол) (TPBi) використовували як електрон-транспортний шар. Металевий катод було сформовано з послідовно осаджених металевих плівок Ca:Al, катодний матеріал з низькою роботою виходу електрона забезпечував хорошу інжекцію електронів у шар TPBi.





б

Рис.2.23. Вольт- амперна , вольт-яскравісна характеристика (а) та експериментальні залежності зовнішньої квантової ефективності від густини струму (б) гетероструктур А і В. Спектри електролюмінесценції були отримані при 8 В.

Спектри електролюмінесценції пристроїв А і В показано на рис.2.23, а (вставка). Спектральні максимуми для структур А і В відповідали значенням 433 та 524 нм відповідно, що добре збігається з максимумами на спектрах фотолюмінесценції ексиплексів Р6:ТСТА та Р6:m-MTDATA (рис.2.10).

В електролюмінісцентних структурах А і В (рис. 2.23, вставка) високоенергетичну область з максимумом ~ 385 нм можна пояснити частковою локалізацією інжектованих дірок та електронів на ексиплексі. Структури OLED А і В на основі синього (А) та жовтого (В) типу ексиплексу характеризуються напругами ввімкнення 6,2 і 4,2 В. Максимальна яскравість для структур А і В для напруг зміщення 12 В перевищувала 10000 кд м^{-2} .

Висновки до розділу 2.

Комплексні дослідження термічних, електрохімічних, кінетичних, фотолюмінісцентних, електролюмінісцентних властивостей ново синтезованих амбіполярних світловипромінювальних матеріалів та ексиплексів на їхній основі показали такі результати.

Новосинтезовані амбіполярні матеріали CzPhPI та CzPhNI, сформовані на основі карбазолу як донорного фрагменту й ароматичних амінів як акцепторної складової, характеризуються ефективною фотолюмінесценцією (PLQY для вакуумно нанесеної плівки CzPhPI становив 20%, а електролюмінесценція ELQY – 1.7%). Невелике ($0,02\text{eV}$) значення ΔE_{S-T} створює передумови для внутрішньомолекулярного TADF перенесення донор-акцепторного заряду CzPhPI.

Серія нелегованих OLED та таких, щомістять конфігурацію “гість – господар”, була виготовлена з використанням CzPhPI як емітера. Найкраща ефективність OLED із максимальною зовнішньою квантовою ефективністю 2,4%, максимальною струмовою ефективністю 6,6 кд/А, максимальною енергоефективністю 4,0 лм/Вт та максимальною яскравістю 8300 кд/м² спостерігалася для електролюмінісцентної гетероструктури, що містила mCPu якості компоненти господаря.

Встановлено, що в новосинтезованих світловипромінювальних матеріалах (P₁-P₆) D-A-D типу на основі діафенілсульфону (DPS) або дітолілсульфону (DTS) (акцепторний фрагмент молекули) та фенотіазину (PXZ), феноксатіну (PXT) або ксантену (XA) (донорний фрагмент молекули) енергетичні положення першого триплетного стану перебували в околі від 2,5 до 3,0 еВ. Висока енергія триплетів, «неглибоке» положення НОМО та «глибоке» положення LUMO енергетичних рівнів вказують на те, що ці матеріали є перспективними для формування ексиплексу з матеріалами, які є донорами електронів. На основі сполуки P₆ було отримано два міжмолекулярні TADF ексиплекси: синій утвєрдотільній суміші з TCTA та помаранчевий у суміші з-

MTDATA. Було сформовано також OLED структури на основі синіх і помаранчевих TADF ексиплексів, максимальна зовнішня квантова ефективність яких становить 10% і 12% відповідно.

Встановлено, що фосфоресценція комплексу THCA: IC2 відповідає стану міжмолекулярного перенесення заряду, максимум спектра якої зміщується в довгохвильову область. Випромінювання T_1-S_0 зумовлюється сильним спіно-орбітальним зв'язком між низькоенергетичними збудженими станами T_1 і S_0 . Отже, заборонена за спіном емісія $T_1 \rightarrow S_0$ стає дозволеною як для IC2, так і для ексиплексу THCA:IC2 за рахунок ефективної спіно-орбітальної взаємодії, індукованої переважно в атомі Ir.

На основі проведених термогравометричних досліджень можна зробити висновок, що для донор-акцептор комплексних сполук CzPhPI та CzPhNI характерним є сублімаційне випаровування з повною втратою ваги зразків у діапазоні температур між 360°C і 380°C . Сполуки P4, P5, P6 демонструють також високі значення температури склування (від 93°C до 134°C) та значення температури, при якій відбувається п'ятивідсоткова втрата ваги (в межах від 382 до 412°C), що також засвічує доцільність термовакуумного формування функціональних плівок з таких матеріалів.

Значення потенціалу іонізації твердих плівок CzPhPI та CzPhNI перебували в межах $6,03$ – $6,09$ eV, а спорідненість до електрона – в діапазоні $2,03$ – $2,44$ eV. Дрейфову рухливість носіїв заряду амбіполярних шарів CzPhPI, CzPhNI та P1, P4 визначали часопроточним методом. Після прикладення електричного поля $3 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ рухливість дірок сполуки CzPhPI становила $4,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, а рухливість електронів – $6,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Похідні карбазолу та нафталіміду мають дещо гіршу якість переносу дірок і приблизно однакову здатність до переносу електронів. Зауважимо, що для плівки P4 після прикладення $7,6 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ рухливість електронів ($9,97 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) була вдвічі більшою ніж рухливість дірок ($4,9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

РОЗДІЛ 3. РОЗРОБЛЕННЯ НОВОГО ПОКОЛІННЯ WOLED ДЛЯ СИСТЕМ ОСВІТЛЕННЯ.

Останнім часом на світовому ринку світлотехніки спостерігається тенденція до активної заміни традиційних джерел світла на системи освітлення з використанням WOLED. Функціонально спектральна смуга випромінювання WOLED може максимально збігатися зі спектром сонячного випромінювання, що сприяє природному сприйняттю світлового потоку від WOLED джерела. Унікальні особливості WOLED-освітлення відкривають широкі можливості нових інноваційних підходів до створення прототипів світлотехнічних пристроїв на базі WOLED-структур, зокрема світильників різних конструкцій. Дифузно-просторовий характер випромінювання органічних структур та притаманний OLED-структурам розподіл струмів на великій поверхні (робоча густина струму становить десятки мА/см², що унеможлиблює істотний розігрів структури та усуває необхідність встановлення охолоджувальних радіаторних систем) створюють передумови комерційного виготовлення дизайну поверхні стель та стін, що випромінюють світло. Зазначимо також, що низьке енергоспоживання WOLED зумовлює глобальну економію енергоресурсів у системах освітлення [128].

Необмежені можливості в світлотехніці та світлодизайні мають OLED-панелі на гнучкій підкладці, високу світловіддачу в яких можна порівняти з галогенними лампами. Існують також потенційні можливості інтегрування WOLED-структури в інтелектуальні системи. Необхідно також взяти до уваги відсутність шкідливих матеріалів у конструкції WOLED-освітлювальних систем, їхню екологічність і простоту утилізації.

Зазвичай випромінювання WOLED є результатом блакитно-помаранчевої та блакитно-жовтої електролюмінесценції синглетно/триплетної екситонної природи. Іншим підходом до отримання білого кольору в WOLED є суперпозиція синьої, зеленої та червоної електролюмінесценції [129].

Подальшу комерціалізацію WOLED як елементів систем освітлення значною мірою гальмує все ще значне споживання електроенергії, що визначається високою напругою живлення та низькою ефективністю пристроїв. Низька ефективність, як відомо, є ключовим параметром низького енергоспоживання через низьку ефективність флуоресцентного синього матеріалу, який зараз використовується в освітлювальних приладах на основі WOLED. Конкурентна спроможність сучасних високоефективних WOLED забезпечується переважно наявністю в них фосфоресцентних органо-неорганічних комплексів, які уможливають залучення триплетних екситонів у процес випромінювання. Як уже згадувалось, у флуоресцентних WOLED енергія триплетних екситонів розсіюється у вигляді тепла [130-138]. Зважаючи на те, що співвідношення синглетних і триплетних екситонів становить 1:3, вважається, що максимальна квантова ефективність флуоресцентних матеріалів становить 25%, а фосфоресцентних – 100%. Використовуючи сині фосфоресцентні емітери в технології WOLED, вдалось отримати світловипромінювальні прилади із зовнішньою квантовою ефективністю понад 20%. Однак існує низка факторів, які обмежують ширше впровадження WOLED: висока вартість, зумовлена наявністю в складі WOLED рідкоземельних елементів; короткий термін придатності матеріалів із синім кольором свічення (недостатній для практичного застосування); технологічні труднощі створення WOLED, пов'язані з необхідністю формування багат шарових систем гість-господар. Інший метод формування високоефективних WOLED полягає в поєднанні синього флуоресцентного випромінювального матеріалу з “високими” триплетами з фосфоресцентними червоними та зеленими випромінювальними матеріалами. Сині випромінювальні матеріали розроблені так, щоб мати високу триплетну енергію для передавання енергії червоним і зеленим фосфоресцентним випромінювальним матеріалам та збирати триплетні екситони для червоної та зеленої емісії. Теоретично внутрішній квантовий коефіцієнт корисної дії для таких WOLED може досягти 100%, оскільки як синглетний, так і триплетний екситони синіх флуоресцентних матеріалів можуть використовуватися для

випромінювання світла. Однак зовнішня квантова ефективність WOLED із флуоресцентним синім випромінювачем все ще нижча ніж 20% через втрати, зокрема, за рахунок зворотних переходів енергії від фосфоресцентних випромінювачів до синього флуоресцентного випромінювача. Іншим підходом до зниження споживаної електроенергії в WOLED, зі збереженням високої ефективності пристрою, є застосування ефекту термічно активованого уповільненого флуоресцентного випромінювання (TADF). У TADF матеріалі синього випромінювального шару WOLED в процесі флуоресцентного випромінювання задіяні як синглетні, так і триплетні екситони, а отже, синій випромінювач виявляє кращу квантову ефективність ніж синій флуоресцентний випромінювач [139]. Отже, WOLED на основі випромінювача TADF потенційно можуть демонструвати аналогічну до фосфоресцентних зовнішню квантову ефективність. Це також стосується емітерів синьо-зеленого кольору випромінювання на основі амбіполярних міжмолекулярних TADF ексиплексів для формування Warm-WOLED. Можна констатувати що, незважаючи на численні повідомлення про створення WOLED з випромінювачами на основі TADF, актуальною залишається реалізація вищезазначених підходів для розроблення високоефективних органічних світлодіодів.

3.1. Розроблення ефективних WOLED на основі синього флуоресцентного та жовтого ексиплексного випромінювання.

На сьогодні WOLED-освітлювачі на основі змішування флуоресцентного й ексиплексного TADF випромінювання є найпоширенішими елементами в сегменті освітлювальних систем на базі OLED. Таке випромінювання характеризується стійкою електролюмінесценцією та насиченим кольором, і є комфортним для людського ока.

Такий тип WOLED структури формували поетапним теромовакуумним осадженням органічних напівпровідникових функціональних шарів та

металевих електродів на попередньо очищену скляну підкладку з ІТО покриттям [140].

WOLED являє собою органічну гетероструктуру: ІТО/CuI(8нм)/MTDATA(20нм)/TCTA(8нм)/DPNC(40нм)/Vphen(30нм)/TPBi(15нм)/Ca:Al(200нм)

Хімічні структури органічних напівпровідників, які використовуються для виготовлення WOLED структури, наведено на рис.3.1

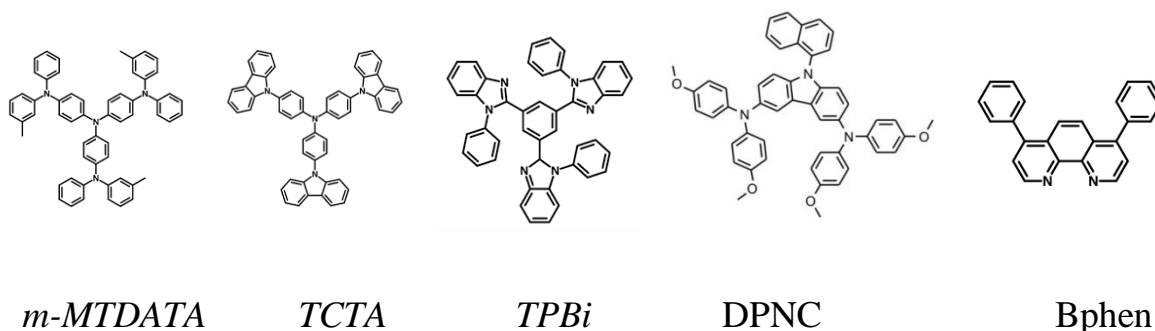


Рис.3.1 Хімічні структури органічних напівпровідників.

CuI використовується як дірково інжектуючий шар . 4,4', 4'' - трис [феніл (м-толіл) аміно] трифеніламін (*m*MTDATA) [141] виконує подвійну функцію: синього випромінюючого та дірково транспортного шару . Трис (4-карбазол-9-ілфеніл) амін (TCTA) є екситон регулюючою nano розмірною плівкою, що регулює енергетичну щільність між дірково транспортним шаром, та світловипромінюючим ексиплексним шаром [140.142].

Суміш DPNC /Vphen являє собою відповідно донорною (DPNC) та акцепторною (Vphen) складовими ексиплексу [11]. 2,2'', 2'-(1,3,5-бензинітріл)-трис (1-феніл-1-Н-бензimidазол) (TPBi) використовується як електронно транспортний шар, що постачає електрони, від катод Ca: Al до емісійних шарів. У дослідній структурі рис.3.2 був використаний попередньо вивчений TADF ексиплекс DPNC /Vphen як один з компонентів WOLED. [143]

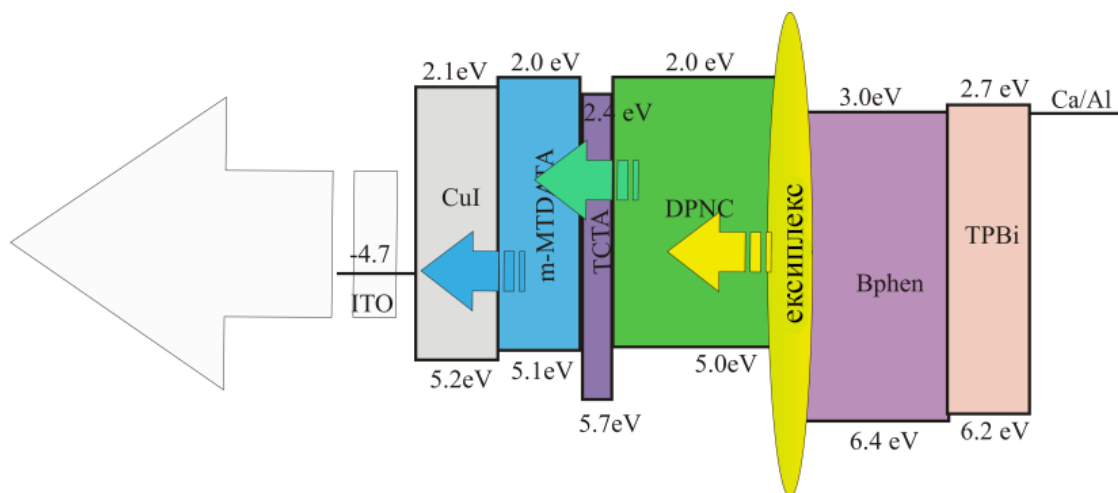


Рис. 3.2 Енергетична діапазонна світло випромінюючій гетероструктури ITO/CuI/MTDATA/TCTA/DPNC/Bphen/TPBi/Ca:Al

Для інжекції електронів з рівня LUMO Bphen на рівень LUMO в DPNC електронам необхідно подолати енергетичний бар'єр висотою 1 eV (рис. 3.2.) Відповідно бар'єр для дірок, що інжектують з HOMO рівня DPNC на HOMO рівень Bphen становить 1,14 eV. В зв'язку з наявністю таких високих енергетичних бар'єрів у разі прямого зміщення гетероструктури електрони та дірки накопичуються на інтерфейсі DPNC/Bphen і в як наслідок реалізовується перехресна взаємодія електронів з LUMO Bphen та дірок з HOMO в DPNC. Формування ексиплексу на DPNC/Bphen інтерфейс підтверджується появою довгохвильової смуги випромінювання з максимумом 580 нм у спектрі фотолюмінесценції в плівці отриманої з суміші DPNC (50%): Bphen (50%) (рис.3.3) та високим значенням квантової ефективності фотолюмінесценції (9,31%) для плівки на основі суміші DPNC: Bphen. Можна зауважити, що через об'ємний характер інтерфейсу між молекулами DPNC і Bphen, ширина спектру фотолюмінісцентного випромінювання ексиплексу є широкою і зміщується в червону область по відношенню до спектру електролюмінесценції гетероструктури ITO / CuI / DPNC / Bphen / Ca: Al.

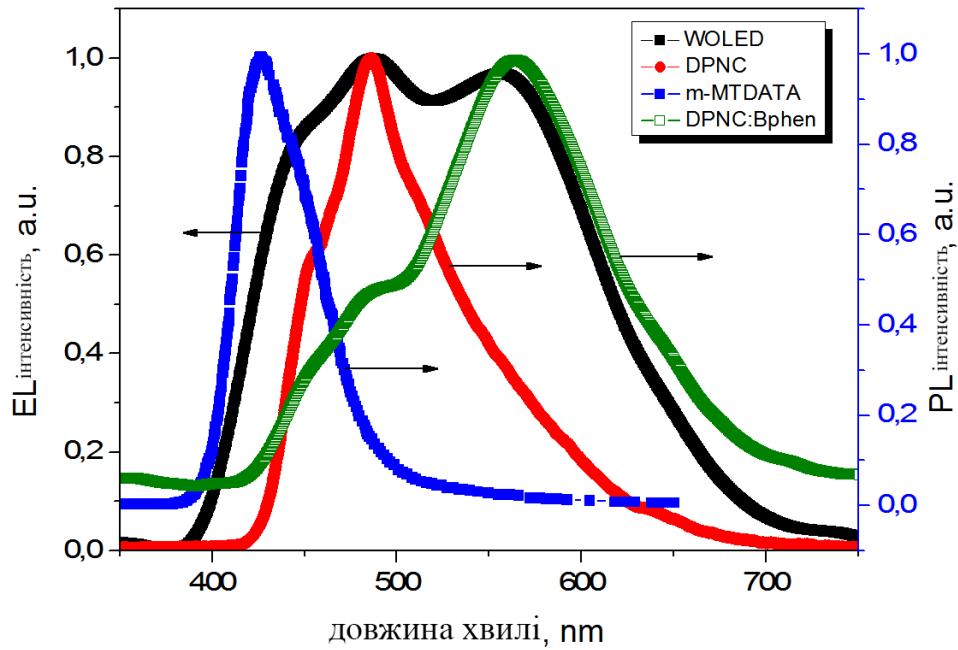


Рис. 3.3 Спектри електролюмінесценції WOLED та спектри фотолюмінесценції твердої плівки функціональних шарів та TADF ексиплексу DPNC/Bphen. Перша смуга спектрів електролюмінесценції WOLED рис.3.3 співпадає з фотолюмінесценцією (490 нм) твердотільної плівки mMTDATA .

Підтвердженням TADF механізму випромінювання з інтерфейсу DPNC/Bphen є також характер кривої часу загасання флуоресценції для суміші DPNC:Bphen з максимумом 580 нм (рис.3.4). Можна було виділити два компоненти з тривалістю життя 6,4 нс та 42 нс.

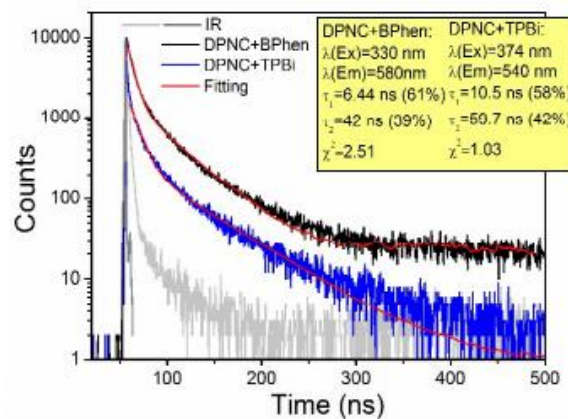


Рис.3.4.Криві затухання фотолюмінесценції в твердих плівках сумішей: DPNC (50%): Bphen (50%) при 580 нм та DPNC (50%): TPBi (50%) при 540 нм.

Перший компонент, можливо, обумовлений релаксацією синглетного екситону, а природа другого, ймовірно, пов'язана з зворотнім міжсистемним переходом з T_1 у S_1 , що спричиняє ефект термічно активованої уповільненої флуоресценції.

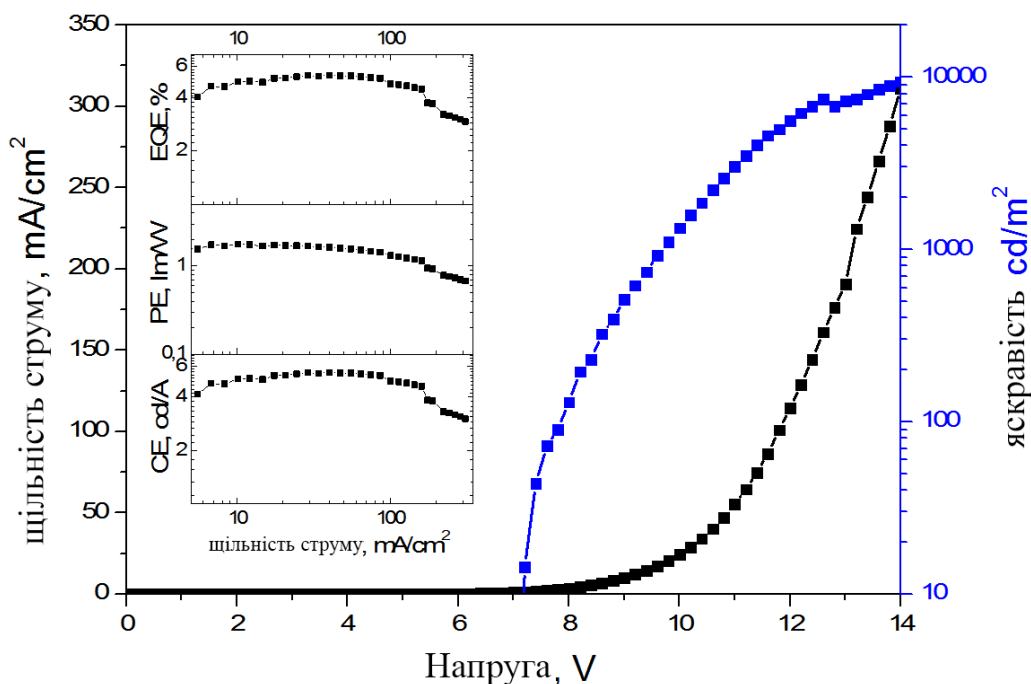


Рис.3.5 вольт-амперні і вольт-яскравісні, струмова ефективність, PE енергоефективність, SE зовнішня квантова ефективність EQE від густини струму (вставка)

Як видно з рис.3.5, після прикладання до органічної гетероструктури напруги зміщення 7,2 В яскравість свічення пристрою становить 10 кд/м².

WOLED структура характеризується зовнішньою квантовою ефективністю на рівні 5,3%, зазначимо, що зовнішня квантова ефективність та ефективність потужності структури мають стабільну величину в широкому діапазоні значень густини струму (рис.3.5, вставка). Максимальне значення струмової ефективності 5 кд /А та максимальна яскравість 10 000 кд /м² досягаються за напруги 15 В. Зменшити напругу живлення цієї світловипромінювальної

структури можна шляхом введення додаткових електронно- та дірково-блокувальних шарів.

Координати хроматичності (x, y) пристрою були 0,31, 0,34, світлинні представлені на рис. 3.6

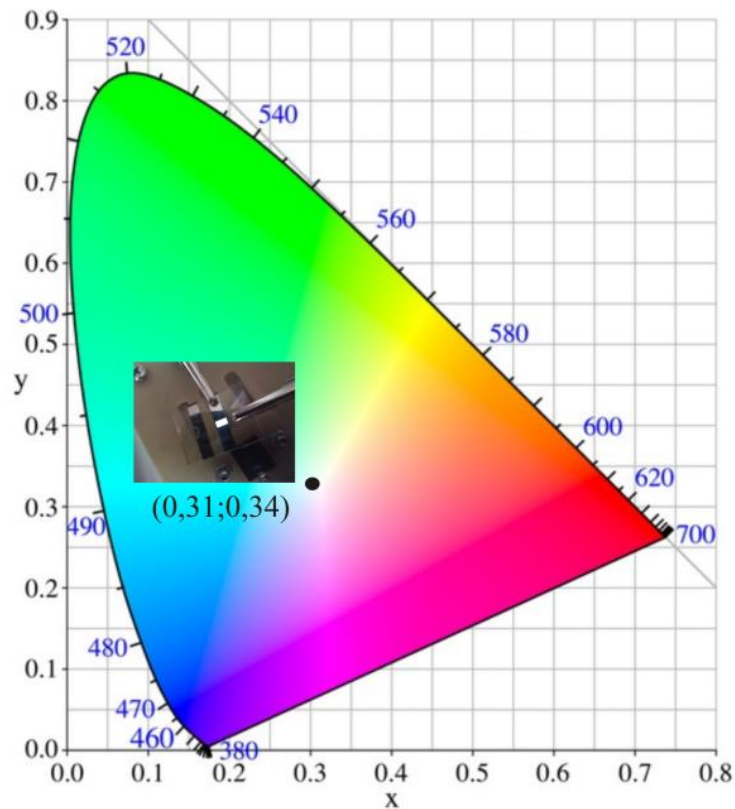


Рис.3.6. CIE діаграма (точка відповідає представленим WOLED білого кольору емісії)

3.2. Дослідження поєднання фосфоресцентного та ексиплексного випромінювання в WOLED структурі

Враховуючи той факт, що випромінювання ексиплексу характеризується широкою смугою, яка уможливорює формування високоефективного WOLED, в якості донорної складової ексиплексної структури була використана зіркоподібна сполука THCA (рис.3.7), що характеризується склоподібною структурою і не планарною будовою (двогранний кут кожного фрагмента карбазолу по відношенню до його площини становить приблизно 47°) в

твердому стані [144]. Хоча непланарність структури зменшує ймовірність утворення ексиплексу, оскільки молекулярна планарність є однією з необхідних умов покращення молекулярного упакування, з іншого боку, зіркоподібна структура THCA забезпечує незначний обмін енергії в міжмолекулярному ексиплексі, оскільки як відомо, мала енергетична щілина ΔE_{ST} (енергетична різниця між квазі-виродженими синглетними (S_1) і триплетними (T_1) енергетичними рівнями) в донорній та акцепторній молекулярній системі ексиплексу реалізується у випадку коли LUMO і HOMO комплексу передачі заряду розділені на відносно великій відстані. [145]. Зауважимо, що типові ексиплексоутворюючі зіркоподібні сполуки, такі як TCTA і m-MTDATA мають площинну структуру, що передбачає також площинну орієнтацію молекул у твердій плівці.

Відомо, що ексимерна емісія зазвичай перебивається з ексиплексною в змішаних твердих плівках що ускладнює вимірювання часу затухання флуоресцентного ексиплексного випромінювання. В принципі, можна використовувати триплетні ексимери в технології виготовлення високоефективних WOLED приладів, однак довго живучі триплетні ексимери можуть формувати не випромінюючі канали в світловипромінюючій органічній структурі при цьому понижується ефективність і термін придатності приладу.

В роботі в якості донорної ексиплексної складової WOLED був використаний органічний напівпровідник THCA, що часто використовується в технології OLED як дірково-транспортний шар. Другою (акцепторною) компонентою ексиплексного випромінювача був використаний FIrpіc, який є добре відомим синім фосфоресцентним матеріалом [146.147].

В розділі 2 наводяться результати досліджень фотолюмінесценція ексиплексної структури THCA :FIrpіc, в даному розділі показанні результати трансформації триплетних та синглетні за рахунок утворення ексиплексу між THCA та FIrpіc для створення WOLED структури. Електролюмінісцентна структура ITO/CuI/THCA/FIrpіc/TCz1/Ca/Al пошарово формувалась на поверхні ITO

плівки скляної підкладки термо вакуумним нанесенням (1×10^{-3} Па). Тонкі плівки

CuI та 3,6-ді(9-карбазол)-9-(2-етилгексил 1) карбазол (TCz1) слугували, відповідно, дірково інжекційним та електронно-транспортним шаром. TCz1, що характеризується хорошими електронно транспортними властивостями [148] , був використаний для інжекції електронів в фосфоресцентну компоненту структури. Як катод була використана плівка Ca, що пасивувалась шаром алюмінію (Al).

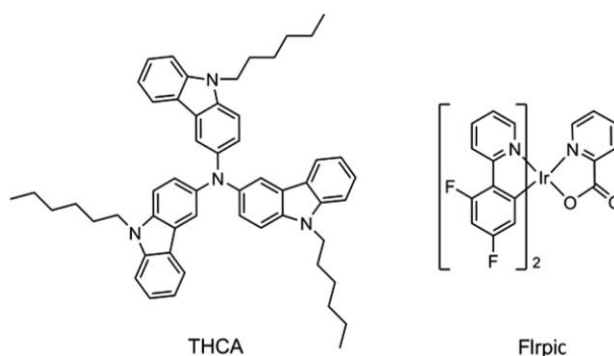


Рис.3.7 Схематична структура THCA та FIrpic.

Дослідна електролюмінесцентна структура була наступною (рис.3.8):

ITO/CuI (8 нм)/THCA(40 нм) /FIrpic (9 нм)/TCz1(10 нм) /Ca (50 нм) /Al (200 нм).

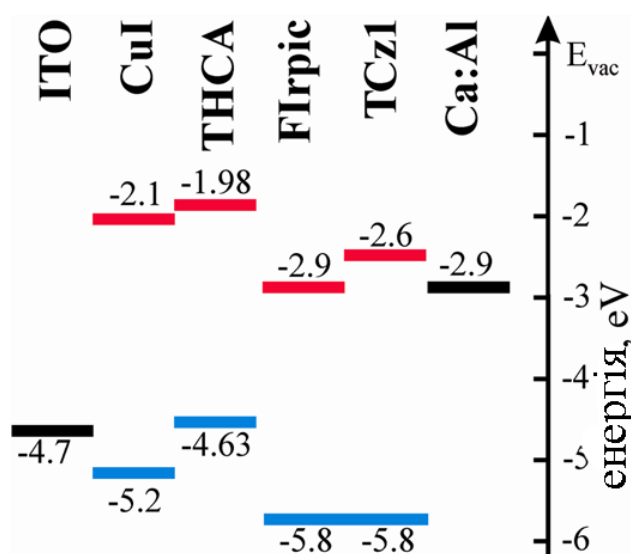


Рис.3.8 Енергетична зона структура ITO/CuI/THCA/FIrpic/TCz1/Ca/Al

Робоча площа отриманої структури становила $3 \times 6 \text{ мм}^2$. Залежності густини струму від напруги та яскравість визначали за допомогою напівпровідникового параметричного аналізатора (HP 4145A), характеристика проводились одразу після виготовлення структури на повітрі без пасивації пристрою.

Вимірювання яскравості проводили з каліброваного фотодіоду. Калібрування фотоприймача здійснювали за допомогою радіометра RTN 20 (точність $\pm 2\%$). Фотодіод розміщували на відстані 15 см від працюючого WOLED в темній кімнаті, а калібрування проводились відповідно до описаних раніше методики. [84] Зовнішня квантова ефективність (EQE) значення визначали за допомогою рівнянь, наведених у посиланні [86] Спектри електролюмінесценції WOLED та фотолюмінесценції плівок THCA, FIrpic та THCA : FIrpic записували за допомогою спектрометра USB2000 та спектрометра Edinburgh Instruments FLS980. Спектри електролюмінесценції пристрою ITO/CuI/THCA/FIrpic/TCz1/Ca/Al, що показані на рис. 3.9 характеризується трьома емісійними максимумами :слабо виражене плече (470 нм), що відповідає випромінюванню триплету FIrpic, другий (570 нм) має ексіплексну природу, та плече (635нм) очевидно триплетний ексимер .

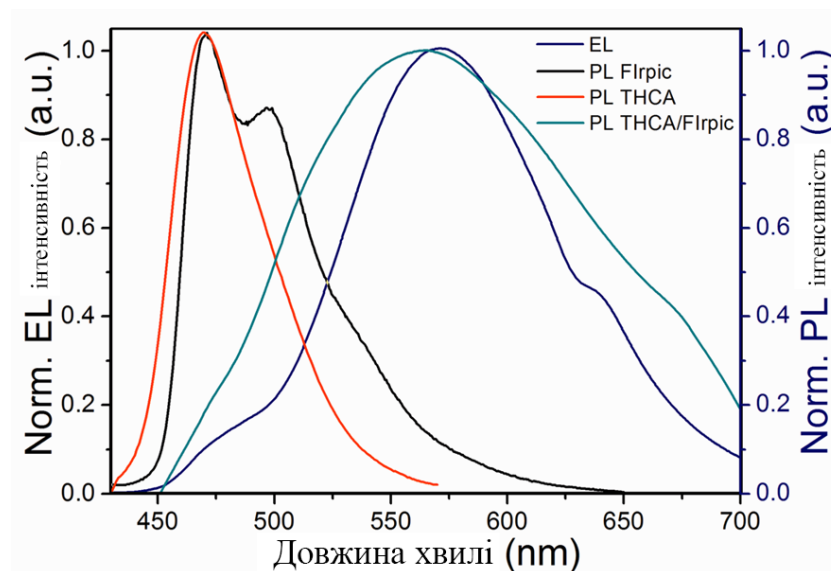
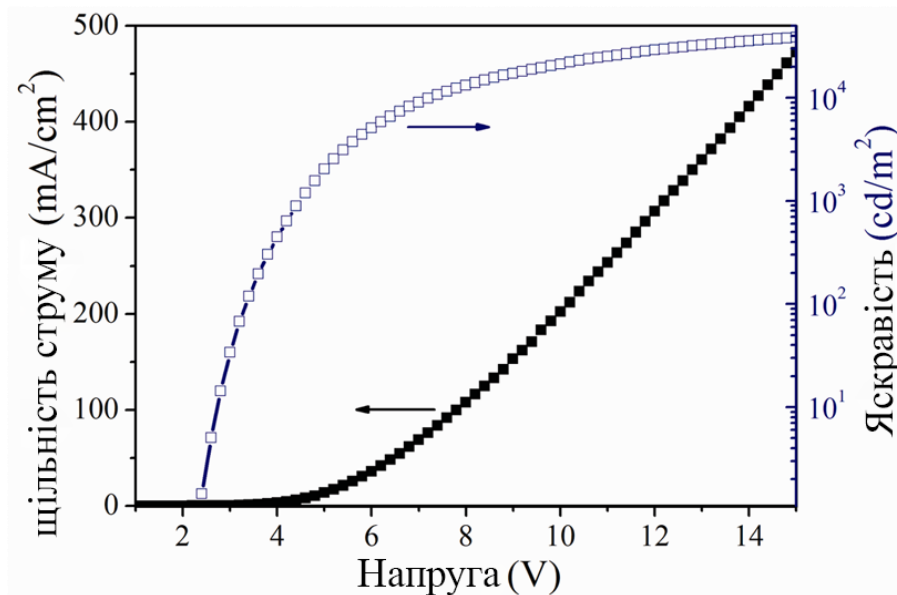


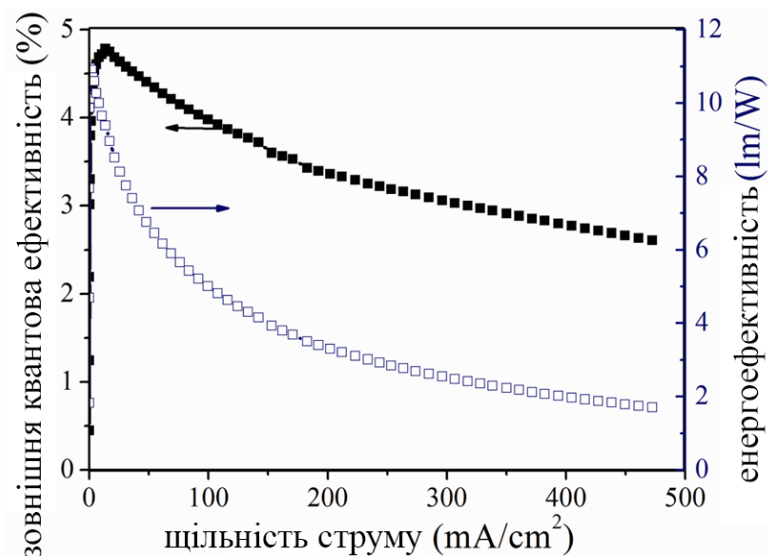
Рис.3.9 Спектр електролюмінесценції WOLED (синій) та нормалізовані спектри фотолюмінесценції твердих плівок THCA та FIrpic, а також плівки THCA :FIrpic (кімнатна температура).

Як можна зауважити з рис.2.12 максимуми в спектрах фотолюмінесценції для плівок що становлять, відповідно, для THCA - 390нм та для FIrpic - 410 нм не присутні на спектрі електролюмінесценції WOLED що вказує на ефективність вибору транспортних шарів для переносу зарядів в структурі. Спектр електролюмінесценції WOLED досить схожий до спектру фотолюмінесценції плівки молекулярної суміші THCA : FIrpic. Таким чином, можна стверджувати що останній відповідає за WOLED випромінювання. Слід також відзначити що спектр фотолюмінесценції дещо ширший, а його плече зміщене до 670 нм.

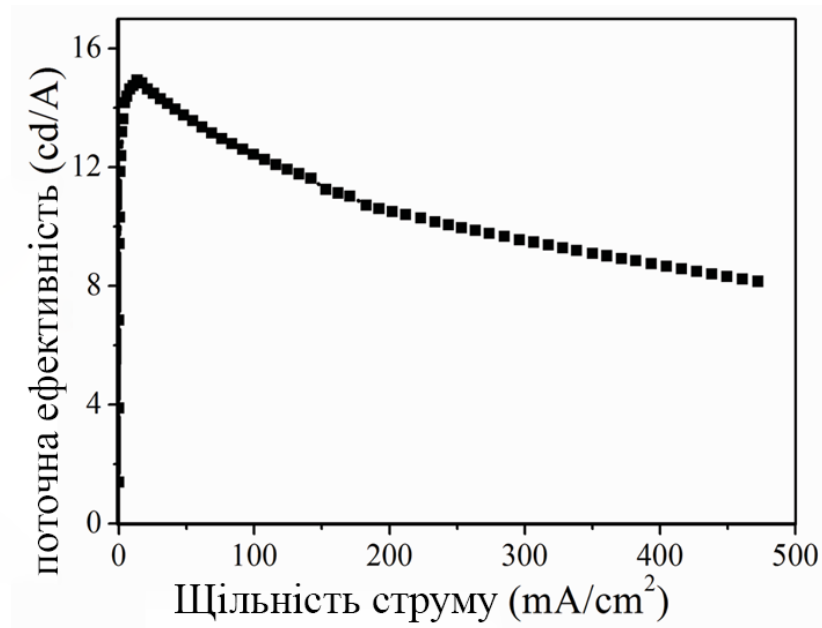
На рис. 3.10 зображенні вольт-амперні та вольт-яскравісні характеристики органічної світло випромінюючої структури.



а



б



в

Рис.3.10 Залежність густини струму від напруги зміщення, вольт-яскравісні характеристики (а), струмова ефективність та зовнішня квантова ефективність (б та в) структури ITO/CuI/THCA/FIrpic/TCz1/Ca/Al.

Дослідний WOLED характеризується низькою напругою включення. Так при зміщенні напруги до значення 2,3 В яскравість свічення становить 2 кд /м². Низьке значення напруги включення WOLED-структури ймовірно зумовлене збалансуванням інжекції дірок та електронів в зону рекомбінаційного випромінювання та мінімальними енергетичними бар'єрами для носіїв заряду між електродами та випромінюючим шаром (рис.3 8). Пристрій демонструє високі значення струмової ефективності електролюмінесценції 15 кд/А. Максимальна яскравість органічної гетеро структури становила 38 000 кд /м² при напрузі зміщення 15 В, в той час як зовнішня квантова ефективність відповідала 5%.

Зауважимо, що ефективність сформованої WOLED-структури є дещо нижчою ніж у кращих, відомих OLED виготовлених з застосуванням ексиплексу з флуоресцентною компонентою.

На нашу думку, ключовим фактором, не достатньої ефективності є триплет – триплет анігіляція, оскільки ми маємо справу з пошаровим нанесенням ексиплексного фосфоресцентного емітера. [149].

Існують кілька методів модифікації характеристики освітленості та наближення спектра випромінювання до справжнього білогоWOLED. Один з підходів передбачає міжфазну модифікацію та впровадження зокрема, доповнення ексиплексного фосфоресцентного емітера додатковими транспортними та блокуючими шарами. Ці підходи, які ми плануємо використовувати в майбутніх дослідженнях.

3.3. WOLED на основі ексиплексних емітерів з високоенергетичними триплетами

Протягом останніх двох десятиліть були розроблені численні методики для розробки WOLED призначених для систем освітлення з використанням різних матеріалів та конфігураційних стратегії [150.151]. Для WOLED можна задіяти багато функціональних матеріалів виготовлення, серед яких випромінювачі відіграють найважливішу роль. Надзвичайно перспективними є одномолекулярні TADF світло випромінюючі матеріали. Крім спрощеної молекулярної будови та можливості спрощувати структуру WOLED, одномолекулярні випромінювачі з внутрішнім ексиплексом володіють високою експлуатаційною стійкістю, надзвичайно низькими напругами включення (~ 2,1 В) та високою енергетичною ефективністю (понад 100 лм / Вт) [152-154]. Такі параметри можуть бути досягнуті зокрема завдяки унікальним властивостям TADF молекул відсутністю в них енергетичних бар'єрів в "активному" донорно акцепторному переході на відміну від міжмолекулярних гетеропереходів уможливорює зменшення напруги включення WOLED.[155] та високим рівням триплетної енергії кожної з компонент, що запобігає витоку енергії та забезпечує ефективний зворотній міжсистемний перехід. Крім того розширенням зони рекомбінації екситону.

Найбільш популярним методом виготовлення WOLED на основі ексиплексу є метод що поєднує випромінювання синього ексиплексу з комплементарною ексиплексною емісією, наприклад, зелено / червоних випромінювачів ексиплексу [156.157]. Однак синтезувати її досить важко ефективні та стабільні сині люмінофорні матеріали, потребують спеціальної структурної стабілізації високолегованих збуджених станів [158.159]. Крім того, для підвищення ефективності перетворення, триплетний ексиплексний стан повинен бути обмежений молекулами, що передають електрони та виводять електрон, з більш високим рівнем енергії триплетів [160]. В іншому випадку триплетний стан ексиплексу буде легко погашений при передачі енергії в триплетні стани донорних або акцепторних молекули [161.162]. Отже пошук стратегії проектування молекул з високою енергією T_1 або керування станів T_1 в вже синтезованих є актуальною задачею.

В роботі представленні результати розробки високоефективних матеріалів, що утворюють донор-акцепторні ексиплекси для ефективних WOLED. Для отримання білої електролюмінесценції був застосований підхід що полягав у змішуванні випромінювачів синього та помаранчевого кольорів [78]. На основі отриманих в 2 розділі синіх та зелено-жовтих випромінювальних ексиплексів були розроблені WOLED електролюмінесценція яких являла собою емісійну суміш двох ексиплексів. Унікальність запропонованого підходу для WOLED полягає в розділенні ексиплексних випромінювачів ультра тонким шаром дифеніл-4-трифенілсилілфеніл-фосфіноксиду (TSPO1). Зауважимо, що молекула TSPO1 характеризується високою триплетною енергією 3,36 eV, що унеможливує витік енергії з випромінювачів. Він також характеризується глибоким рівнем енергії HOMO (-6,79 eV) та мілким LUMO (-2,52 eV). У структурі WOLED прошарок TSPO1 виконує функцію дірково – транспортної плівки, а також електронно блокуючого шару.

Світловипромінювальний органічний діод широкого спектра випромінювання формувався поетапним термовакuumним нанесенням на скляній підкладці з шаром прозорого напівпровідника ITO. На рис.3.10 наведено

енергетична діаграма та WOLED структуру ITO/mMTDATA(25nm)/P4(25nm)/TSP01(4nm)/TCTA(25nm)/P4(25nm)/TPBi(20nm)/Ca:Al.

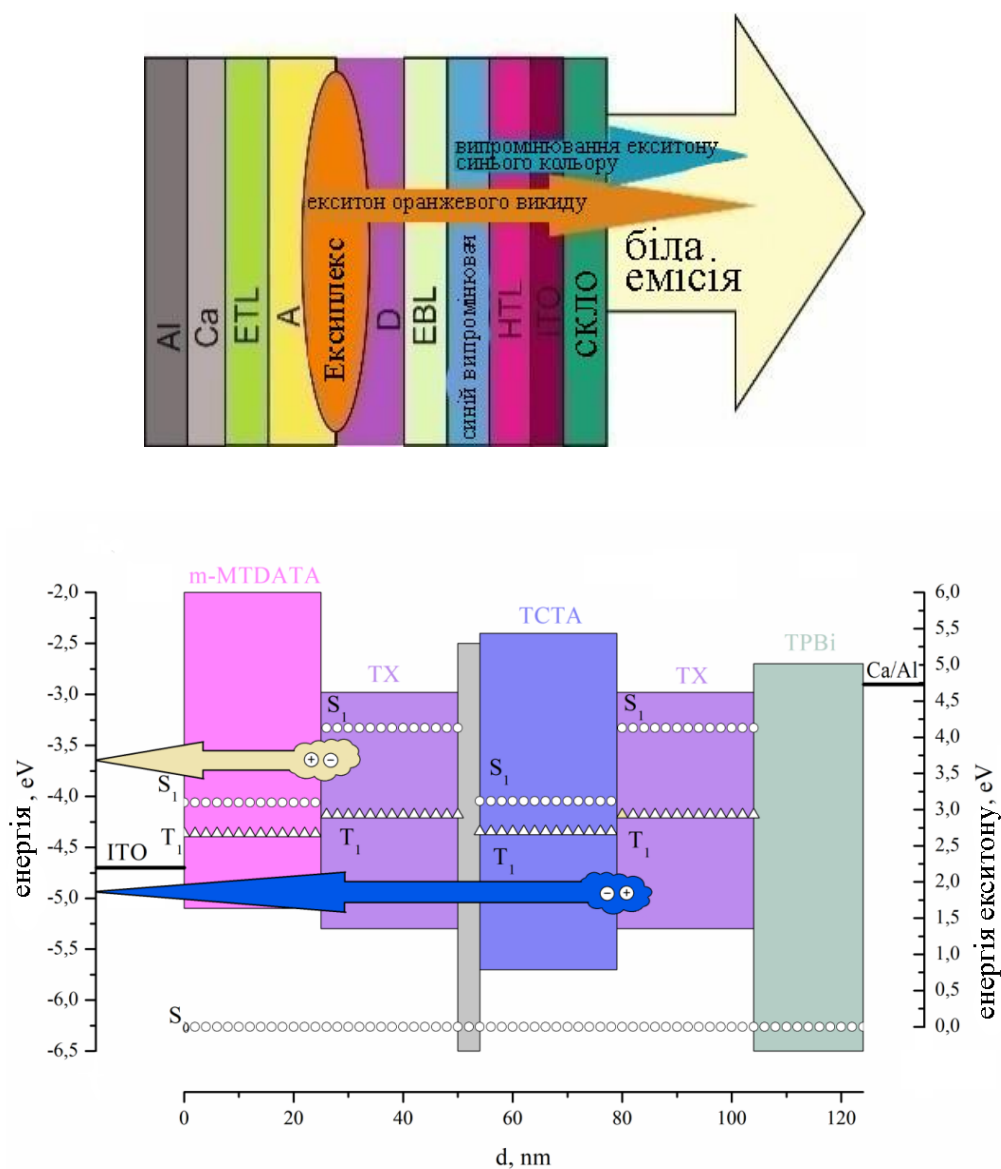
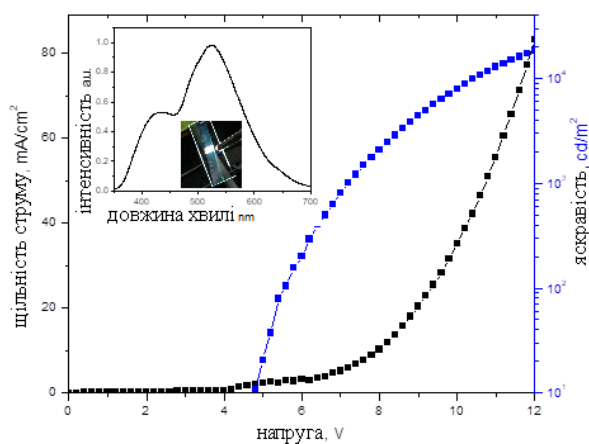


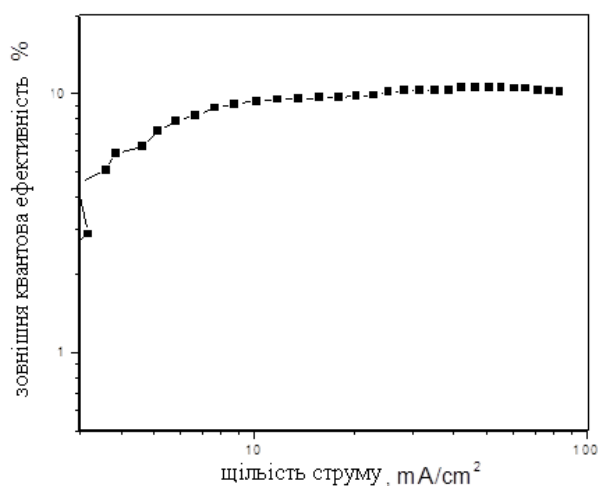
Рис 3.10 Схематичне зображення структури ITO/mMTDATA/P4/TSP01/TCTA/P4/TPBi/Ca:Al (а). Положення енергетичних рівнів (б).

Спектр електролюмінесценції отриманого вискоефективного OLED є близьким до білого кольору випромінювання. Спектр структури ITO/MTDATA/P4/TSP01/TCTA/P4/TPBi/Ca:Al є результатом суперпозиції

електролюмінесценція синього та жовто-зеленого ексиплексних випромінювачів (рис. 3.11а, вставка).



а



б

Рис.3.11. Вольт-амперні та яскравісні характеристики (а) та залежність зовнішньої квантової ефективності від густини струму (б) структури. Вставка: спектри електролюмінесценції, зняті при 8 В.

Координати хроматичності (x, y) структури становлять (0,29, 0,37) що відповідають білому кольору, близькому до природного білого (0,33, 0,33). Розроблений WOLED характеризувався порівняно низькою напругою включення 4,8 В, а також високою яскравістю 18474 Кд м⁻² при зміщенні 12 В.

Максимальна квантова ефективність становить 10,6% (рис.3.11(б)). Отриманий результат добре демонструє потенціал таких сполук. Наскільки нам відомо, найвище значення величини EQE для синього OLED на основі ексиплексу - 13,0% [163], і найвище значення величини EQE для білого OLED на основі всіх ексиплексів становить 11,6% [164]. Враховуючи стратегію що до збільшення енергетичних положень триплетних станів, можна передбачити, що подібні структури, ймовірно, сприятимуть подальшому вдосконаленню характеристик синіх OLED та WOLED.

3.4. WOLED на основі поєднання міжмолекулярного ексиплексу та фосфоресцентного емітера

Високоєфективна WOLED структура формувалась методом термовакuumного нанесенням органічних напівпровідникових шарів та металевих електродів на попередньо очищену підкладку зі скла покриту ITO, в вакуумній установці карусельного типу УВН-3М з залишковим тиском 10^{-3} Па. Структура формувались шляхом поетапного осадження синьої та помаранчевої компонент. В якості синьої компоненти в білому спектрі випромінювання WOLED був використаний іридєвий металоорганічний фосфоресцентний комплекс FIripic (див. рис. 3.7). Світловипромінюючий шар фосфоресцентної складової складається з двох компонентів: матриці дикарбазоліл-3,5-бензолу (mCP) та гостьової компоненти FIripic Матриця на основі mCP був використаний в якості матеріалу-господаря, оскільки він має більшу енергію триплету, ніж FIripic [165]. В якості низькоенергетичної випромінюючої компоненти був використаний міжмолекулярний ексиплекс, досліджений в розділі 2, Р6: m-MTDATA. Надтонка плівка трис (феніл піразолу) іридію (Ir (ppz) 3) в структурі WOLED виконує роль електрон-екситон блокуючого шару завдяки високій енергії триплетів (3,1 eV) [166]. Яка фактично розділяє високоенергетичну складову від низькоенергетичної складової білого випромінювання. Зауважимо, що фосфоресцентну композитну суміш на основі матричної компоненти mCP та

гостьової FIrpic отримали одночасним нанесенням з двох тиглів по розробленій методиці представлений в [167]. Плівка CuI є інжекційним дірковим шаром. В якості дірково та електронно-транспортних шарів в світло випромінюючій гетероструктурі використанні відповідна плівка m-MTDATA та плівка 1,3,5-трис (н-фенілбензимідизол-2-іл) бензол (TPBi) як та електронно-транспортний шар, що забезпечує інжекцію електронів від катоду Ca:Al до світловипромінюючого шару. Товщина нанесених плівок контролювалась з використанням кварцового резонатора. Металічний анодні плівки на основі Ca:Al наносились на сформовану гетероструктуру в установці вакуумного нанесення ВУП-5М.

Енергетична діаграма розробленої гетероструктури ITO/CuI(7nm)/mMTDATA (20nm) / Ir(ppz)3(10nm) / m-MTDATA(30 nm) /P6 /(30 nm) / Ir(ppz)3(4nm) /mCP:FIrpic(40 nm,10%)TPBi (30 nm)/ Ca:Al. зображена на рис.3.12.

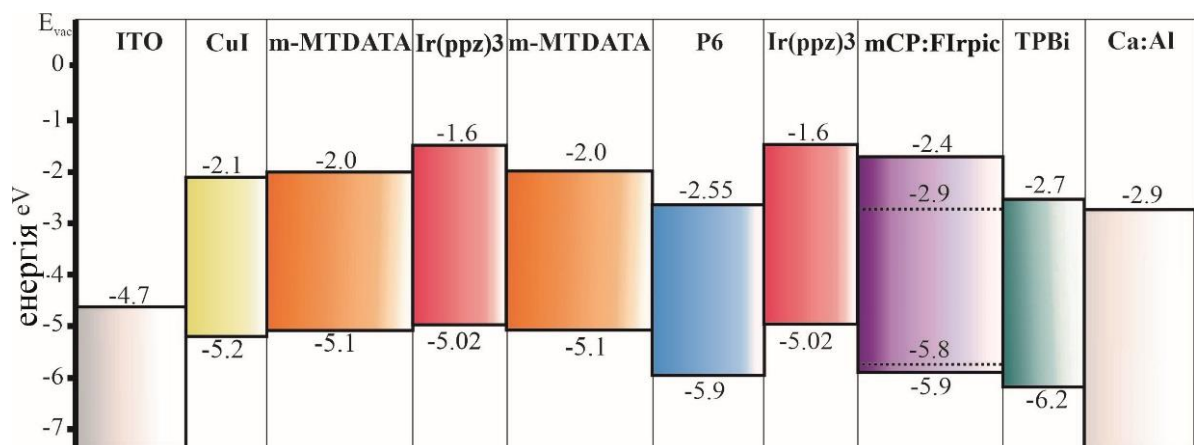


Рис.3.12 Схематична енергетична діаграма WOLED структури

Спектри електролюмінесценції структури ITO/CuI/mMTDATA/Ir(ppz)3/m-MTDATA/P6/ Ir(ppz)3/mCP:FIrpic/TPBi / Ca:Al. показані на рис 3.13. , характеризуються двома смугами інтенсивного випромінювання.

Перша низько енергетична ділянка інтенсивного широкосмугового випромінювання в діапазоні 520–650 що зумовлена випромінюванням ексиплексу (m-MTDATA/P6) , що добре співпадають з максимумами на спектрах фотолюмінесценції та електролюмінісценції термовакуумно

сформованих ексиплексів Р6: ТСТА та Р6: m-MTDATA [79]. Друга високоенергетична ділянка з максимумом випромінювання приблизно 470 нм зумовлена електролюмінесценцією FIrpic, більш широкий спектр випромінювання зумовлена інтенсивністю дозволених вібронних переходів [168].

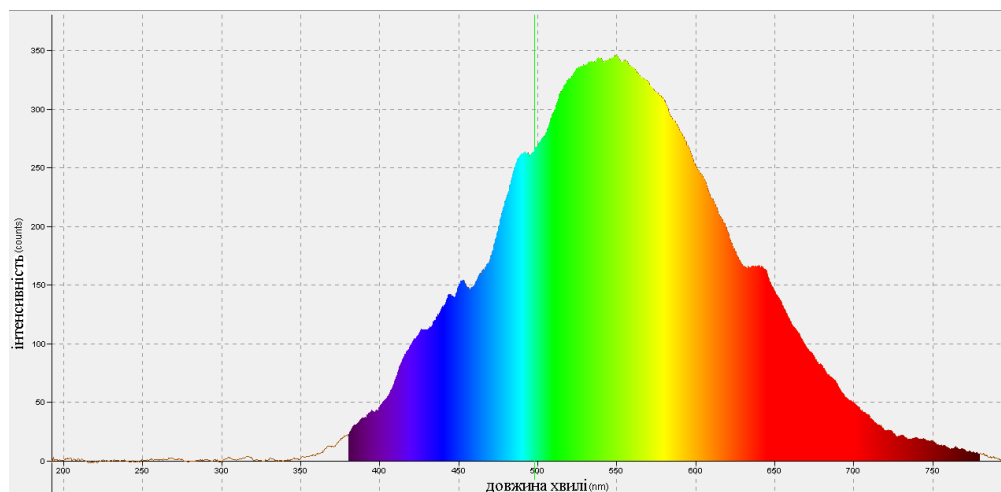


Рис.3.13 Нормалізований спектр електролюмінесценції WOLED структури ITO/CuI/mMTDATA/Ir(ppz)₃/m-MTDATA/P6 / Ir(ppz)₃ /mCP:FIrpic/TPBi/ Ca:Al.

Можна зауважити, що шар m-MTDATA в структурі WOLED забезпечує виключно ексиплексутворюючу та дірково-транспортну функцію, що підтверджується відсутністю короткохвильових смуг випромінювання (420 нм), характерних для емісії m-MTDATA.

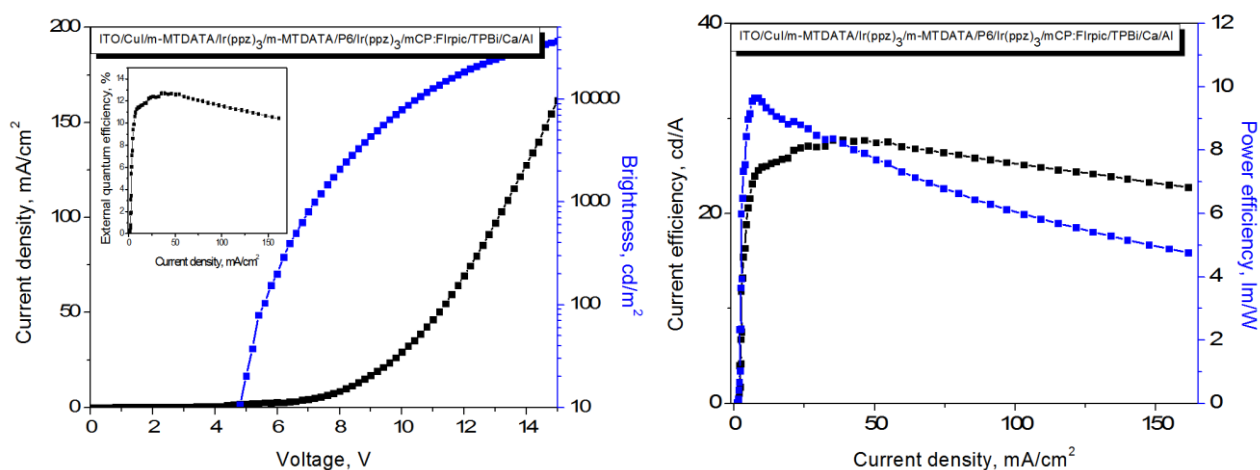


Рис. 3.14. Графіки густини струму та яскравості в залежності від напруги, EQE, CE, PE та енергоефективності від густини WOLED структури.

Як можна зауважити з рис.3.14 наруга включення органічної гетероструктури становить $V_{\text{вкл}}=5,2$ В. Координати колірності CIE(x,y) для розробленої WOLED структури ITO/CuI/mMTDATA/Ir(ppz)3/m-MTDATA/P6/Ir(ppz)3 /mCP:FIrpic/TPBi/ Ca:Al. становлять (0.38, 0.4), що знаходяться зоні білого кольору, крім того, при збільшенні густини струму до 150 mA/cm^2 спектр електролюмінесценції не змінюється, що свідчить про хорошу стабільність WOLED.

Під час роботи поза лінійною областю значна частина потужності, що підводиться до органічної структури, розсіюється у вигляді тепла, що може перевантажувати драйвер органічного світлодіода та ускладнити тепловий розрахунок конструкції. Наступною технологічною операцією виготовлення органічної WOLED матриці була пасивація WOLED структури, необхідність якої зумовлена необхідністю ізоляції структури від потрапляння вологи та кисню на її поверхню.

Герметизацію проводили в азотній шафі в інертній атмосфері. Для капсуляції WOLED використаний фото полімерний клей на основі епоксидної смоли та захисні скельця. Клей наносився на периферійну ділянку структури включно з контактними майданчиками електродів, а захисне скло надійно фіксувалось зверху.

3.5. Високоєфективні WOLED теплого кольору випромінювання

Впровадження WOLED систем в дизайн сучасних квартир надає їм певний стиль, а також може повністю змінювати інтер'єр. Однак слід мати на увазі, що людське самопочуття або ступінь втоми, залежать від освітлення і кольору оточуючих нас предметів. Загально відомо, що світловий відтінок заходу сонця заспокійливо впливає на людину[169.170]. Зауважимо що спектрі сонячного світла в сутінках домінує червоний кольору, а інтенсивність синього випромінювання є незначною. Значна кількість медичних досліджень вказує що при такому освітлені (менша синя емісія) відбувається зменшення

пригнічування секреції мелатоніну що допомагає людям розслабитися і добре спати вночі. До іншої найважливішої функції мелатоніну відноситься його антиоксидантна активність. Однак світловий відтінок заходу сонця є мінливим що в значній мірі утруднює його спектральне відтворення в приміщенні. Отже розробка Warm- WOLED - джерела світла є важливою задачею. Warm- WOLED є джерелами світла що проявляють сутінковий відтінок з кольоровою температурою яка коливається від 1500 до 3000 К. [170]. Нагадаємо що кольорова температура білого випромінювання визначається як температура абсолютно чорного тіла, при якій воно випромінює світло такого самого кольору, що й випромінювання яке аналізується.

Загальна тенденція проектування Warm- WOLED полягає в тому, що вони формуються за принципом передачі енергії "господар - гість"[171]. Однак технологічна проблема створення рівномірного розподілу молекул випромінюючого матеріалу - гостя у матричному шарі (господаря) все ще обмежує використання такого підходу. Альтернативний спосіб виготовлення «тепло-білих» OLED заснований на використанні ексиплексних міжмолекулярних складових яким притаманний TADF ефект.

Так нами були створені ряд високоефективних Warm-WOLED, електролюмінесценція яких була близькою до спектрального випромінювання свічки[78]. Найкраща світло випромінююча структура демонструвала дуже високу яскравість $40\ 900\ \text{Кд м}^{-2}$ при напрузі зміщення 15 В, значення струмової ефективності становила $53,8\ \text{Кд А}^{-1}$, енергоефективність $19,3\ \text{лм Вт}^{-1}$, тоді як зовнішня квантова ефективність досягала 18,8%. Виготовлені Warm-WOLED демонстрували високі емісійні характеристики навіть для стандартного тестування на $1000\ \text{Кд м}^{-2}$ були отримані наступні характеристики: струмова ефективність $46,2\ \text{Кд А}^{-1}$, енергоефективність $10,6\ \text{лм Вт}^{-1}$ і зовнішня квантова ефективність 17%. Побудова Warm-WOLED ґрунтувалась на поєднанні TADF випромінювача на основі синтезованої зіркоподібної молекули похідної бікарбазолу 4,4'- (9Н, 9'Н- [3,3'-бікарбазол] -9,9'-дііл) біс (3- (трифторметил) бензонітрилу (pCNBCzoCF₃) з помаранчевим випромінювачем на основі

міжмолекулярного ексиплексу pCNBCzoCF3 - m-MTDATA. Інший метод отримання «тепло-білих» OLED заснований на застосуванні біфункціональних молекул за допомогою приєднання плівки на основі карбазолу до фосфоресцентного шару що виконує функцію випромінюючого допantu [172]. Такий підхід відкриває нові можливості для виготовлення багат шарових пристроїв з контролем товщини функціональних шарів. З цієї точки зору, нещодавно синтезований помаранчевий емітер, іридій (III) -біс [5-(9-карбазоліл) -2-феніл-1,2,3-бензотриазолато-N,C2] ацетил-ацетонатний комплекс (IC2) є перспективним кандидатом на розвиток Warm-WOLED технологій.

Створення OLED з розширеною спектральною областю випромінювання та мінімальною кількістю функціональних шарів базується на ідеї, що допоміжні транспортні шари повинні бути здатні випромінювати видиме світло разом з тим мають функціональну можливість утворювати ексиплекси або електроплекси на інтерфейсі. Як вже було показано, що OLED на основі зіркоподібної сполуки THCA володіє здатністю до формування інтерфейсних ексиплексів. Ексиплекси формуються за рахунок перенесення заряду (P3) від молекули донора електронів до молекули акцептора електронів, випромінюючи довгохвильову емісію в спектрі електролюмінесценції. У цьому розділі повідомляється про можливий шлях до зміни кольору (від помаранчевого до «теплого білого» світла) OLED на основі ексиплексу, контролюючи товщину випромінювального шару за допомогою послідовного термо-вакуумного осадження синього випромінюючого шару THCA (постійної товщини) та фосфоресцентного помаранчевого-випромінюючого компоненту IC2 (змінної товщина). П'ять типів електролюмінесцентних пристроїв були сформовані методом термовакуумного нанесення органічних напівпровідникових шарів та металевих електродів на попередньо очищену підкладку зі скла покриту ITO, в вакуумній камері з залишковим тиском 10^{-3} Па. Структури формувались шляхом поетапного осадження різних функціональних органічних шарів. Плівка THCA мала подвійне призначення як дірково – транспортний шар, а також як

флюоресцентний випромінювач синього кольору. Шар органічної плівки IC2 слугував помаранчевим фосфоресцентним світло випромінюючий матеріалом. Тонка плівка CuI використовувалась як інжектор дірок, а плівка TCz як електронно транспортний шар для забезпечення інжекції електронів від катоду Ca: Al до світловипромінюючого шару. Енергетичне положення LUMO молекули TCz1 становить (-2,6 eV) що є близьким значенням до роботи виходу електронів з кальцевого катоду (- 2,9 eV). Ca плівка товщиною 200 нм пасивується алюмінієвим(Al) шаром. Конфігурації експериментальних органічних гетероструктур складались були наступними:

| |
|---|
| (A) ITO / CuI (8 нм) / THCA (40 нм) / IC2 (9 нм) / TCz1 (10 нм) / Ca (50 нм) Al (200 нм), |
| (B) ITO / CuI (8 нм) / THCA (40 нм) / IC2 (8 нм) / TCz1 (10 нм) / Ca (50нм) Al (200 нм), |
| (C) ITO / CuI (8 нм) / THCA (40 нм) / IC2 (7нм) / TCz1 (10 нм) / Ca (50 нм) Al (200 нм), |
| (D) ITO / CuI (8 нм) / THCA (40 нм) / IC2 (6 нм) / TCz1 (10 нм) / Ca (50 нм) Al (200 нм) |
| (E) ITO / CuI (8 нм) / THCA (40 нм) / IC2 (5нм) / TCz1 (10 нм) / Ca (50 нм) Al (200 нм). |

Активна площа отриманих пристроїв становила $3 \times 6 \text{ мм}^2$. Залежності значень густини - струму від напруги зміщення та освітленості - від напруги вимірювались за допомогою напівпровідникового аналізатора параметрів (HP4145A). Вимірювання проводили на повітрі без пасивації зразків, одразу після формування пристрою. Яскравісні характеристики Warm- WOLED структури проводиться за допомогою каліброваного фотодіоду, методика вимірювання детально наведена [173]. Спектри електролюмінесценції досліджувались за допомогою спектрометра USB2000. Органічні плівки THCA та IC2 були осадженні термовакuumним методом, тоді як композитний шар

THCA: IC2 (що складається з 90% THCA і 10% IC2 (10 мг / мл) в розчині THF готували методом виливання на чисту кварцову підкладку. Спектри флуоресценції та фотолюмінесценції записували за допомогою спектрометр Edinburgh Instruments FLS980.

Спектри електролюмінесценції структур ITO / CuI / THCA / IC2 / TCzI / Ca / Al, показані на рис 3.15. , характеризуються чотирма смугами випромінювання, інтенсивність яких корелює з товщиною шару IC2. Можна підкреслити, що шар TCzI в структурі WOLED забезпечує виключно електронно-транспортну функцію, яка підтверджується відсутністю короткохвильових смуг випромінювання (390 і 410 нм), характерних для видів TCzI.

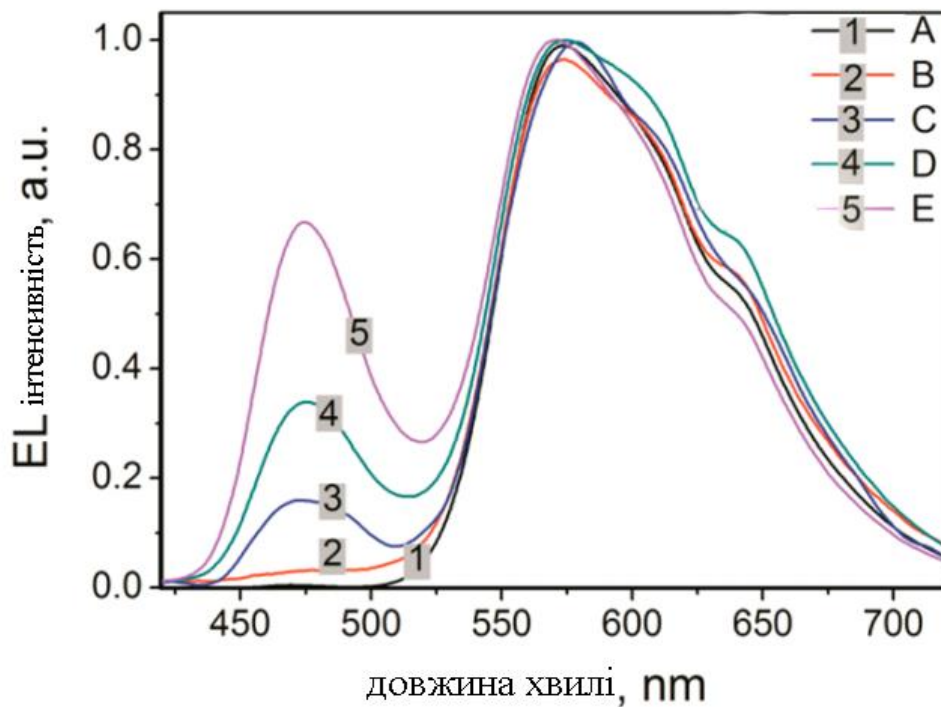


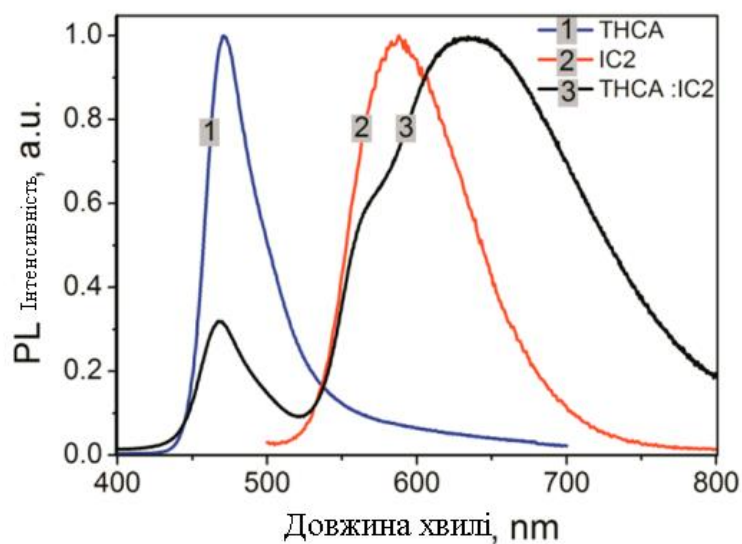
Рис.3.15 Електролюмінісцентні спектри WOLED структур.

Перша смуга короткохвильового випромінювання з максимумом при 470 нм характерна для чистого екситонного випромінювання THCA (рис.3.16 а, крива 1) типу флуоресценції[172], що підтверджується вимірюваннями часу загасання люмінесценції яке відповідає наносекундному діапазоні (рис.3.16 б, крива 1). Наступні дві довгохвильові смуги випромінювання, спостерігаються при 570 і

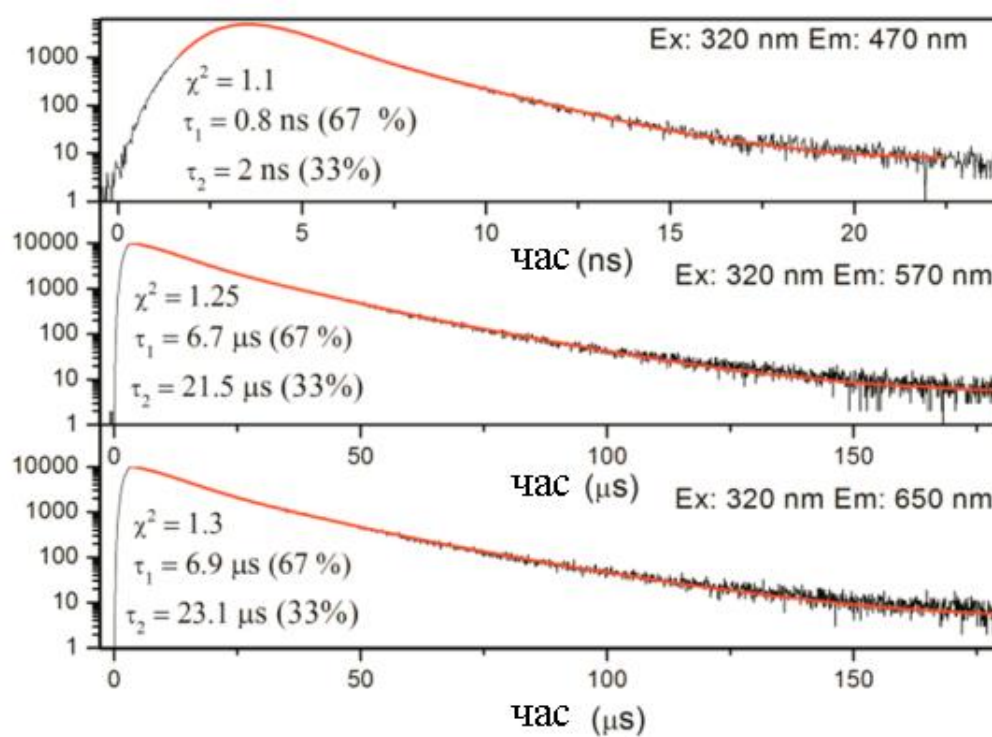
605 нм. Природа смуги з максимумом 570 нм, очевидно, зумовлена триплетним збудженим станом комплексу IC2 (рис.4.16 а, крива 2) (час загасання люмінесценції знаходиться в мікросекундному діапазоні, (рис.3.16 б, крива 2).

Найнижче енергетичне плече (640 нм) в спектрі електролюмінесценції структур зсунуте в довгохвильову область порівняно з спектрами фотолюмінесценції вакуумно-осаджених плівок THCA, IC2 і TCzI. [174]. Крім того, їх інтенсивність залежить від товщини шару IC2. Це спостереження, швидше за все, можна пояснити утворенням комплексу збудженого стану (час загасання люмінесценції композитної плівки, зареєстрованої при 640 нм, знаходиться в мікросекундному діапазоні (рис. 4.16 б, крива 3), що вказує на фосфоресцентний характер ексиплесу.

Це твердження підтверджується появою довгохвильової смуги випромінювання (650 нм) в спектрах фотолюмінесценції плівки на основі суміші: 80% THCA: 20% IC2 (рис. 3.16 а, крива 3). Можна стверджувати, що через змішування контактуючих молекул THCA і IC2 тут домінує смуга ексиплексу (рис. 3.16 а, крива 3), на відміну від електролюмінесценції спектрів OLED (рис.3.17) з майже площинним інтерфейсом. Крім того, спектри плівки на основі суміші демонструють той факт, що ексиплекс в структурі OLED формується саме на інтерфейсі THCA/IC2, оскільки в цьому випадку інтерфейс IC2 /TCzI відсутній. Зовнішній вигляд емісійного типу можна пояснити наявністю енергетичних бар'єрів як для електронних носіїв, так і для діркового заряду на інтерфейсі THCA /IC2. Один енергетичний бар'єр 0,93 еВ для інжекції електронів від рівня LUMO в IC2 до рівня LUMO в THCA (рис. 3.17). Другий - 0,75 еВ - для інжекції дірок від рівня HOMO (THCA) до рівня HOMO IC2 (рис.3.17).



а



б

Рис 3.16 . Нормалізовані спектри флуоресценції вакуумно нанесених плівок ТНСА і ІС2, та плівки на основі суміші(а) 90% ТНСА і 10% ІС2 отриманої методом поливу (а) часи затухання люмінесценції плівок (б) вимірювання проводились на максимумах діапазону фотолюмінесценції (470нм, 570нм та 650нм)

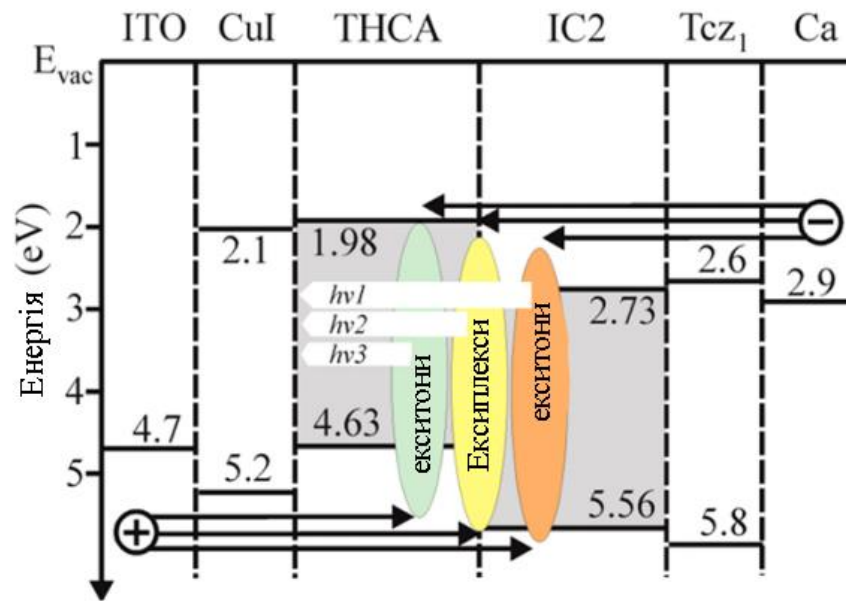


Рис.3.17.Енергетична зонна діаграма органічної гетероструктури:ITO/CuI/THCA/IC2/TCz1/Ca Al

При прикладанні прямій прикладеній напруги (+ до ITO) електрони і дірки накопичуються на інтерфейсі THCA/IC2 за рахунок високих енергетичних бар'єрів. В результаті, найімовірніше, реалізується перехресна взаємодія електронів з LUMO в IC2 і дірок з HOMO в THCA з утворенням екиплекса. Використовуючи міжнародний стандарт визначення і виміру кольорів Internationale de l'Eclairage (CIE) комісії було встановлено, що координати (x, y) отриманих світло випромінюючих органічних структур змінюються від (0,41, 0,41) до (0,52, 0,47), що відповідає тепло-білому та помаранчевому, відповідно (рис.3.8, табл.3.1) WOLED структурам відповідають значення колірної температури в діапазоні 2500–3600 К (табл. 3.1), що є близьким до показників люмінесцентних ламп (2500-3000 К). Однак на відміну від них, спектри випромінювання розроблених OLED не містять високоенергетичного компонента шкідливого для людини.

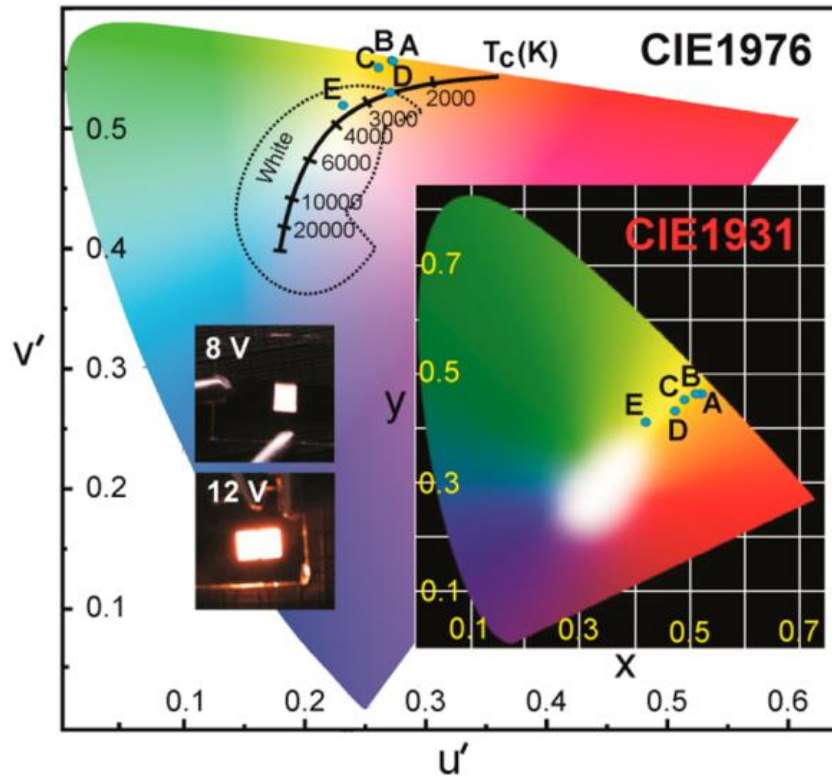


Рис.3.18 Діаграма кольоровості CIE1976 пристроїв A, B, C, D і E. Вставка: діаграма кольоровості CIE1931 і світлина пристрою E на 8 і 12 В. Колірні координати пристроїв зображені у вигляді синіх точок.

Очевидно, що зменшення товщини шару IC2 призводить до збільшення переносу електронів у флуоресцентній області екситонної природи в шарі THCA, що в свою чергу призводить до збільшення інтенсивності високоенергетичної складової електролюмінесцентного спектра OLED (рис.3. 15, крива 5). Збільшення товщини шару IC2 призводить до перерозподілу балансу носіїв заряду в цьому шарі та до відповідного збільшення ймовірності утворення триплетних екситонів (рис. 3.15, крива 1).

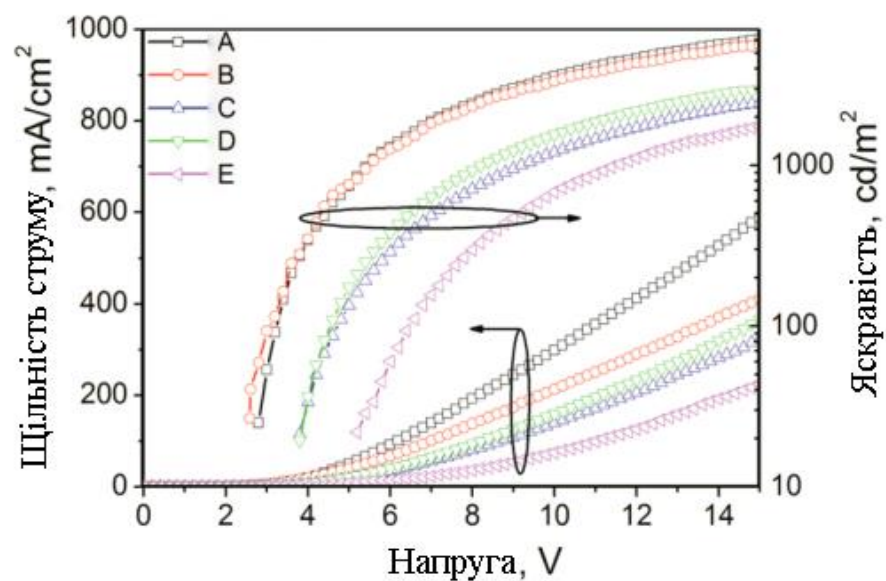
Яскравісні характеристики та ефективність струму помаранчевого OLED (пристрій A) значно перевищують параметри теплих білих ”WOLED (пристрій E) (рис 3.19 , табл.3. 1), що можна пояснити збільшенням ймовірності триплет-синглетного переходу.

Таблиця.3.1

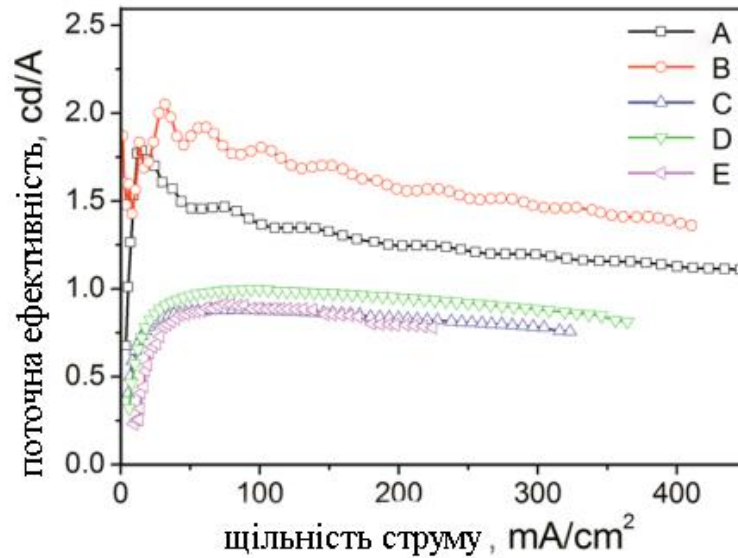
Характеристики розроблених світло випромінюючих структур.

| $V_{\text{вкл}}$ 25 кд/м ² (В) | Макс. яскра- вість при 15 В, кд/м ² | Струм. ефек., кд/А | Енерг. ефек., лм/вт | Квант. ефек., % | СІЕ 1931UCS, координати (x,y) | СІЕ 1976 UCS, координати (u, v) | ТС (К) |
|--|---|--------------------------|---------------------------|-----------------------|--|--|-----------|
| 2.85 | 6080 | 1.77/1.45 | 1.4/0.85 | 0.63/0.5 | 0.52 0.47 | 0.27 0.56 | 2500 |
| 2.63 | 5590 | 1.95/1.83 | 1.7/1.0 | 0.77/0.67 | 0.51 0.47 | 0.27 0.56 | 2500 |
| 3.88 | 2450 | 0.87/0.8 | 0.48/0.3 | 0.33/0.3 | 0.49 0.45 | 0.2 0.55 | 2700 |
| 3.88 | 2960 | 0.95/0.9 | 0.5/0.37 | 0.4/0.36 | 0.48 0.42 | 0.27 0.53 | 3270 |
| 5.32 | 1750 | 0.85/0.8 | 0.34/0.25 | 0.37/0.32 | 0.41 0.41 | 0.23 0.52 | 3600 |

Спостерігається кореляція між колірністю та ефективністю пристрою. Що пояснюється збільшенням частки низько ефективної флуоресцентної складової та зменшенням частки вискоефективного фосфоресцентного компонента в спектри EL в діапазоні пристроїв А. Отже, ми показали, що електролюмінісцентний спектр структури ITO / CuI (8 нм) / THCA (40 нм) / IC2 (5 нм) / TCzI (10 нм) / Ca (50 нм) - Al (200 нм) знаходиться в максимально близькому до білого світла і є типовою до «тепло-білих» OLED.



а)



б)

Рис.3.19 Вольт-амперні та вольт-яскравісні характеристики (а) та залежності густини струму від струмової ефективності розроблених органічних структур(б)

Висновки до розділу 3.

Розроблена WOLED структура на основі змішування флуоресцентного і ексиплексного TADF випромінювання. В світловипромінюючій структурі плівка mMTDATA виконувала подвійну функцію: синього флуоресцентного випромінюючого та дірково транспортного шару. Нанотонка плівка TCTA є екситон регулюючим шаром, що регулює енергетичну щілину між дірково транспортним шаром, та світловипромінюючим ексиплексним шаром. Суміш DPNC /Bphen являв собою відповідно донорноу (DPNC) та акцепторну (Bphen) складові міжмолекулярного ексиплексу. WOLED структура характеризувалась зовнішньою квантовою ефективністю на рівні 5,3%, зовнішня квантова ефективність структури демонструвала стабільні значення в широкому діапазоні значень густини струму. Максимальне значення струмової ефективності становило 5 кд /А. Максимальна яскравість 10 000 кд /м² досягається при напрузі 15 В. Координати хроматичності (x, y) пристрою становили 0,31, 0,34.

Запропонований новий підхід до створення ефективного WOLED, електролюмінесценція якого складається з комбінації синього випромінювання фосфоресценції іридієвого комплексу і широкого високоефективної уповільненої флуоресцентції ексиплекса, утвореного на межі розділу зірноподібного органічного напівпровідника, що транспортує дірки і FIrpic. Виготовлений електролюмінесцентний пристрій ексиплексного типу має високу струмову ефективність 15 кд / А, яскравість 38000 кд / м² та зовнішній квантовий вихід близько 5%. Координати кольоровості (x, y) пристрою рівні (0,44, 0,45).

Використовуючи нову стратегію збільшення енергії триплетів в амбіполярних органічних напівпровідникових емітерах розроблений WOLED на основі двоколірних широкоспектральних TADF випромінюваних ексиплексів. Розроблена світло випромінююча гетеро структура формувалась з синьоексиплекса (TCTA/P4)/ спейсера (TSPO1)/ помаранчевого ексиплекса (MTDATA/P4)/. Досягнута максимальна зовнішня квантова ефективність 10,6%.

Запропонована стратегія формування WOLED, що заснована на подвійній випромінювальній емісії органічних функціональних шарів. Пристрій було створено з використанням поєднання шаруватої і композитної технологій в одній гетероструктурі. Розроблений WOLED характеризувався максимальною яскравістю більшою за 10000 кд / м², максимальною EQE > 12%. Досліджений WOLED демонстрував стабільність в усьому значенні густини струму.

Продемонстрована можливість формування нелегованих багат шарових «теплих білих» органічних світлодіодів. Була виготовлена серія багат шарових OLED з використанням вакуумно нанесеною плівкою фосфоресцентних комплексу іридію на основі 1,2,3-триазолу. Координати кольоровості (x, y) пристроїв CIE змінювались від (0,41, 0,41) до (0,52, 0,47), що відповідно відповідає випромінюванню теплого білого кольору та помаранчевого випромінювання.

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК WOLED МЕТОДОМ ІМПЕДАНСНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Для практичної реалізації потенційних переваг органічних світло випромінюючих структур необхідне детальне вивчення електричних властивостей гетероструктур та створення методики визначення параметрів нових об'єктів дослідження. Одним із неруйнівних та високоінформативних методів вивчення властивостей багатошарових систем є використання методу імпедансної спектроскопії [175].

Цей метод застосовується у якості інформативного робочого інструменту в різних областях науки і техніки. Реалізація технічного та програмного забезпечення методу значно скорочує тимчасові затримки на отримання та обробку експериментальних даних. На даний час розроблені та науково обґрунтовані підходи, які дозволяють отримати унікальну інформацію про властивості вивченої системи, так і про механізм процесів, що в ній протікають. Зокрема, імпедансна спектроскопія застосовується для дослідження границь металів, металооксидів, напівпровідників, діелектричні та транспортні властивості матеріалів, механізми встановлення електрохімічних реакцій, дослідження властивостей пористих електродів, пасивних поверхонь та паливних елементів. [176-180]. Суть методу імпедансної спектроскопії полягає у активації досліджуваної структури синусоїдальним сигналом малої потужності і визначенні реакції на цей сигнал. Якщо в якості зворотного імпульсу на вході використовувати напруження $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$, а сигнал на виході фіксувати як струм $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$, який протікає через систему, де V_0 та I_0 – амплітуда, відповідно, напруження та струм, $\omega = 2\pi f$ – кругова частота, θ – фазовий зсув, то імпеданс $Z(\omega)$ визначається співвідношенням:

$$Z^*(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)}.$$

Оскільки відгук системи обумовлений сукупністю багатьох факторів, у цілому корисним виявленням є представлення імпедансних даних у різних координатах, щоб виділити досліджувані деталі.

Експериментальні дані отримані методом імпедансної спектроскопії описуються з допомогою аналогових моделей. Аналогові моделі майже завжди мають форму електричних еквівалентних схем і не відображають фізико-хімічні властивості системи, а лише відтворюють їх схематично. Про те, використання таких моделей є цілком достатнім для опису процесів переносу заряду, зокрема і в органічних матеріалах.

4.1. Оцінка рухливості та концентрації носіїв заряду в транспортних шарах

В ході імпедансних досліджень використано несправний пристрій Пб, який за своєю будовою аналогічний Па, але втратив свої високі фотоemisійні властивості внаслідок тривалої експлуатації. Хоча такий пристрій був неробочим, його вивчали, щоб перевірити метод і побачити, які параметри змінюються, коли пристрій перестає працювати. Енергетичні схеми пристроїв показано на рис. 1. Іб відрізнявся від Іа відсутністю шару суміші (NPВ: TPВі), однак загальна товщина була однаковою. Пристрій Пб мав таку саму структуру, що і Па. Під час досліджень амплітуда змінної напруги становила 10 мВ. Напруга змінювалася в діапазоні від 0 В до 10 В з кроком 0,1 В. Всі експерименти проводились у режимі сходів, тобто напруга підтримувалася на одному і тому самому значенні протягом 20 с для досягнення стаціонарних умов струму для реєстрації спектра. Аналіз спектрів електрохімічного імпедансу та визначення еквівалентних параметрів схеми було здійснено за допомогою програми EIS-аналізатора [208]. Електрична характеристика OLED, енергетичні схеми та структурні формули сполук показано на рис. 4.1. Порівняльні залежності сили струму та потужності випромінювання від напруги наведено на рис. 4.2 у логарифмічному масштабі. Нами встановлено, що залежність потужності

випромінювання від струму є характерними для кожного окремого пристрою. В іншому разі під час порівняння різних пристроїв кореляція не спостерігається. Наприклад, пристрій Іа, який не є провідним за струмом або випромінюванням (рис. 4.1), має найвищу зовнішню квантову ефективність (EQE) – близько 3,6% при 5,5 В, тоді як Іа і Іб лише 1,2% та 0,9%, відповідно.

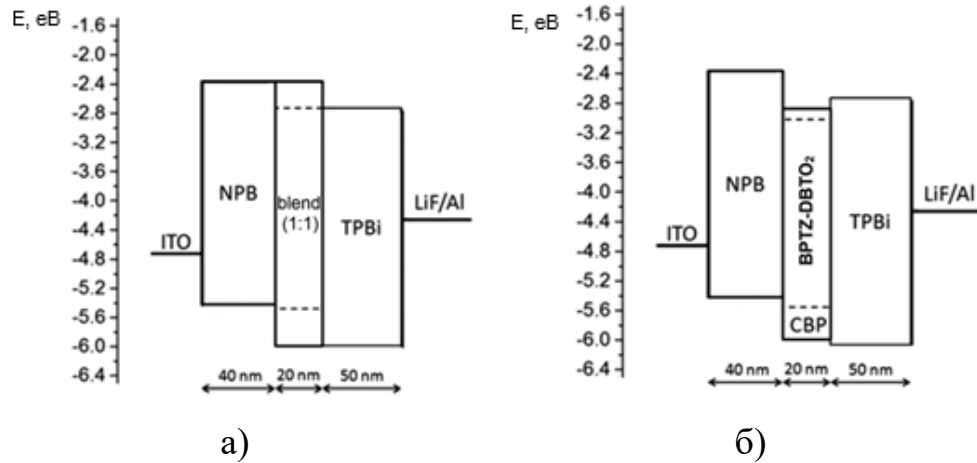


Рис. 4.1 Енергетичні схеми досліджуваних пристроїв: а – І; б – ІІ

Типовий набір спектрів імпедансу діода під час сканування в діапазоні прикладених напруг наведено на рис. 4.3. Діаграма Боде (рис. 4.3а) відображає частотну залежність імпедансу, а діаграма (рис. 4.3б), - залежність між активною та реактивною складовою. Обидва графіки виражають типове зменшення імпедансу зі збільшенням напруги.

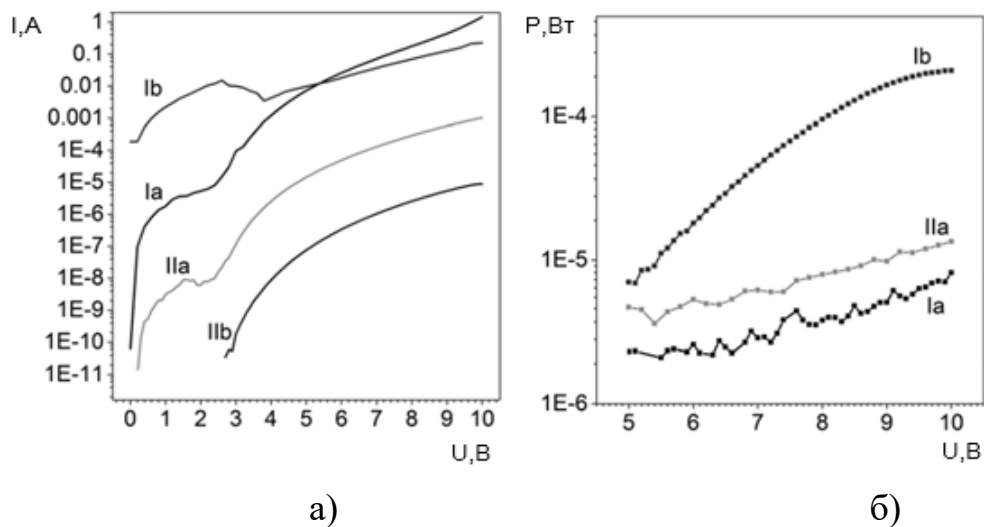


Рис.4.2. Залежність від напруги: а – логарифмічних графіків струму; б – потужності випромінювання. Площа поверхні діода становить 16 мм²

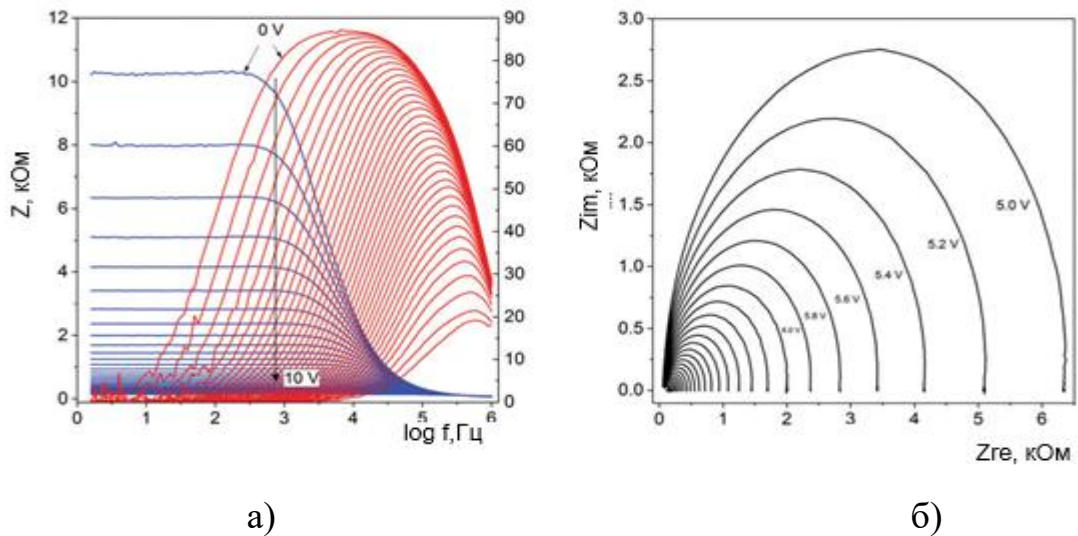


Рис.4.3. Типова форма спектрів імпедансу пристрою OLED для різних прикладених напруг: а – графік Бодє; б – графік складної площини

Фазовий зсув є значним у широкому діапазоні частот лише за низької напруги, коли пристрій поводить ся як конденсатор із діелектричним матеріалом між металевими пластинами. Зі збільшенням прикладеної напруги фазовий зсув падає, але залишається помітним у високочастотному діапазоні. Згідно з експериментальними результатами, за низької напруги (якщо вона набагато нижча ніж напруга ввімкнення) залежність імпедансу від частоти описується функцією

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_1}{1 + j\omega R_1 C_1}$$

Відповідну частотну характеристику змінного струму можна описати еквівалентною електричною схемою, показаною на рис. 4.4а.

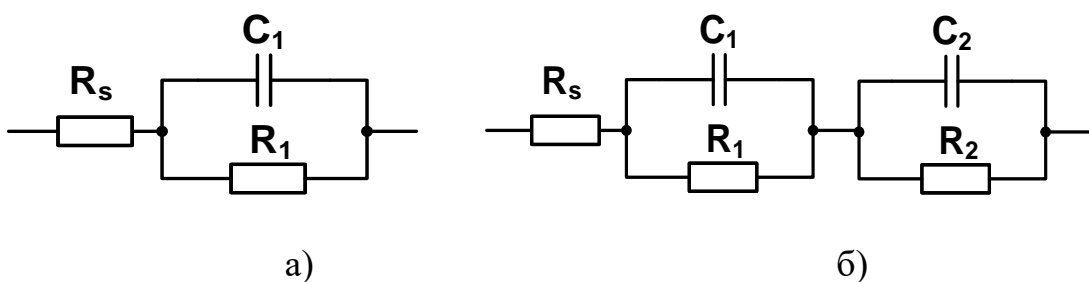


Рис.4.4. Еквівалентні електричні схеми OLED-пристрою: а – діапазон низької напруги (0–1 В); б – діапазон високої напруги (5–10 В).

За низької напруги органічний шар не приймає і не проводить заряди та поводить як діелектричний матеріал. Однак імпеданс все ще можна виміряти, навіть якщо значення опору дуже велике (понад $1 \cdot 10^6$ Ом).

Значення ємності використовується для оцінювання діелектричної проникності матеріалу та визначається за формулою:

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d}$$

де C – ємність, нормована на площу поверхні, ε – діелектрична проникність, ε_0 – абсолютна діелектрична проникність ($8,85 \times 10^{12}$ Фм⁻¹), d – товщина органічного шару.

Діелектричні сталі для всіх матеріалів, що входять до складу приладу, не можна оцінювати окремо. Середнє значення ε для всіх компонентів необхідно використовувати для розрахунку різних параметрів.

Коли струм починає збільшуватися, OLED починає випромінювати, і залежність імпедансу від частоти визначається формулою:

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_1}{1 + j\omega R_1 C_1} + \frac{R_2}{1 + j\omega R_2 C_2}$$

Схеми характеризують об'єкт у різних станах: діелектричний, коли напруга низька та провідний, коли вона висока. Другий контур (рис. 4.4б) має важливе значення для подальшого врахування передавання заряду. Двоконтурна електрична еквівалентна схема (рис. 4.4б) вже використовувалась для дослідження характеристики OLED [203-206]. Однак зазначимо, що вибір еквівалентної схеми ґрунтується виключно на задовільній відповідності теоретичної формули та експериментальних результатів.

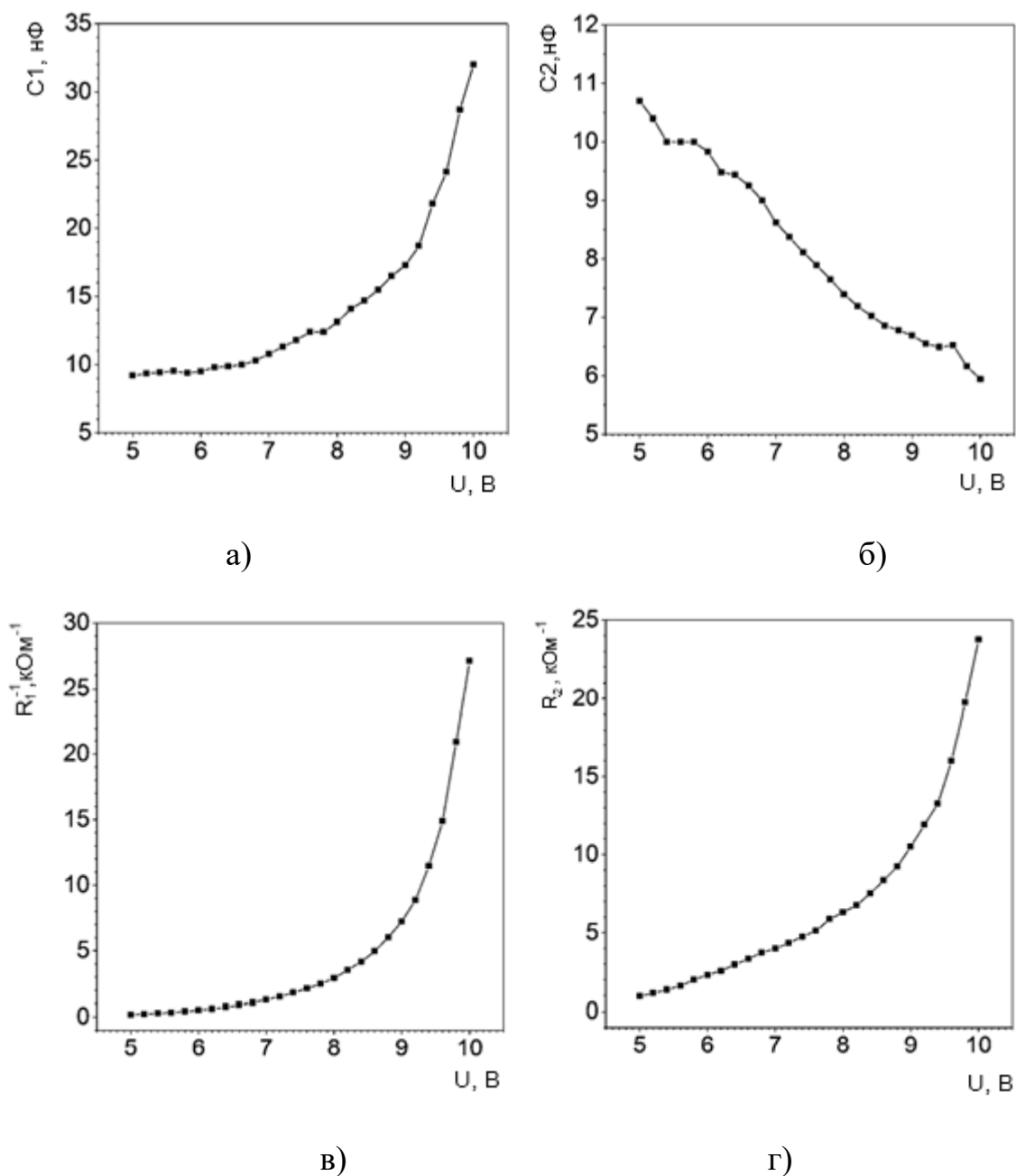


Рис.4.5. Залежності параметрів еквівалентної схеми пристрою Ia від прикладеної напруги: C_1 (а), C_2 (б), R_1 (в), R_2 (г).

Перше просте коло (рис. 4.4 а) був у хорошій кореляції з експериментальними спектрами для напруг, нижчих ніж 1 В. Він використовувався лише для оцінювання діелектричної проникності органічного матеріалу. Не було чітко вираженої порогової напруги, за якої перший контур (рис. 4.4 а) перемикався на другий (рис.4.4 б). Помилки параметрів були головним критерієм вибору схеми. Під час досліджень було встановлено, що

двоконтурна а схема дуже добре відображала експериментальні дані для напруги понад 5 В.

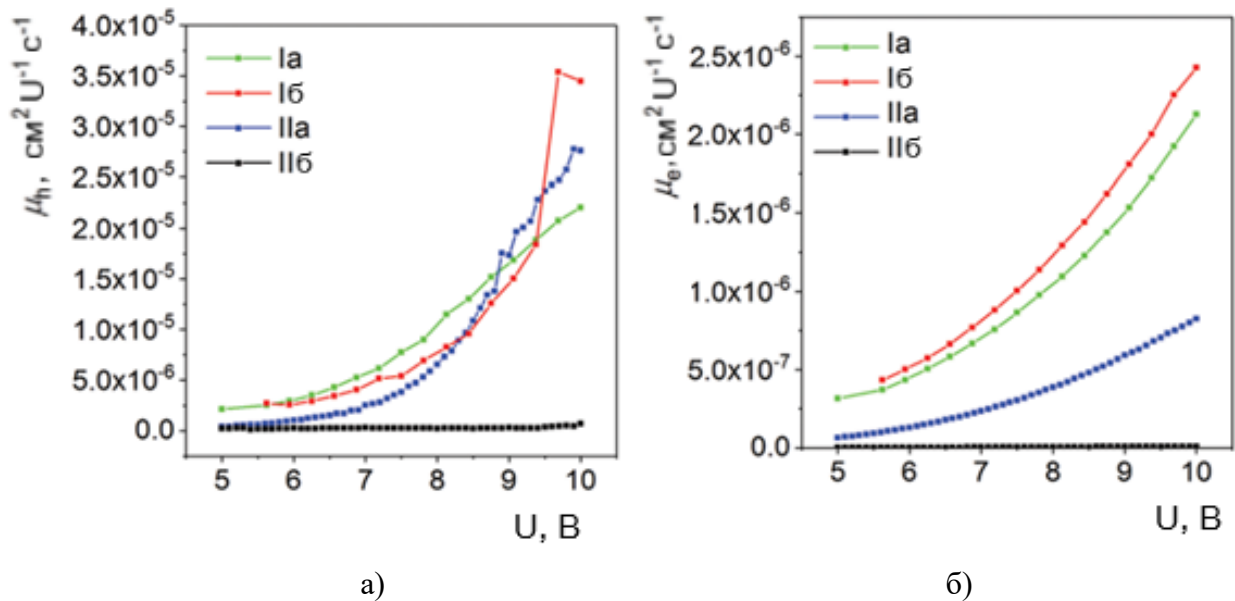


Рис.4.6. Розрахункові значення рухливості заряду HTL (а) і ETL (б)

Відповідну частотну характеристику змінного струму можна охарактеризувати еквівалентною електричною схемою, показаною на рис. 4.4 а. Кожний спектр, зареєстрований у діапазоні напруг від 5 В до 10 В, було проаналізовано, і для кожного було розраховано чотири параметри. Це два опори – R1, R2 і дві ємності – C1 і C2, які відповідають двом шарам. Параметри визначені за спектром імпедансу пристрою Ia, показано на рис. 4.5 як функції напруги. З отриманих результатів можна зробити висновок, що ємність потрібно розглядати як частото-незалежний параметр [202–205]. Цей параметр характеризує уявний імпеданс системи за умови, що вона визначається лише ємністю. Отримані значення ємності не виявили значної зміни в усьому діапазоні напруги сканування (рис. 4.5 а та 4.5 б); як правило, спостерігалось незначне зниження в діапазоні високої напруги. Інтенсивне зростання оберненого опору свідчить про прискорення передавання заряду через органічну плівку за високих напруг.

Аналіз спектра імпедансу дає змогу визначити три параметри (C, R і J), які характеризують кожний тип носіїв заряду. Їх було достатньо, щоб оцінити лише

три середні значення. Однак навіть трьох параметрів, які описують кожний шар, виявилось достатньо для характеристики передавання заряду в OLED-пристроях, що підтверджує виправданість моделі.

Розрахункові параметри двох пристроїв Ia і Ib що складаються з однакових компонентів (рис. 4.1) дуже схожі. Вони обидва значно відрізняються від тих, що стосуються II, середній шар якого виготовлений з іншого матеріалу. Рухливість заряду, щільність струму та електричне поле зростають у всіх шарах із прикладеною напругою, незважаючи на невеликі відхилення. Мобільність носіїв заряду в HTL завжди була майже в 10 разів вищою ніж у ETL. Цей ефект було використано для розрізнення двох шарів. Оскільки обидва шари мають однакові еквівалентні схеми, що складаються з резистора та конденсатора (рис. 4.3 б), було неможливо віднести вихідні дані (ємності та електропровідності) до HTL або ETL рухливості. Згідно з попередніми роботами, присвяченими вимірюванню діркової та електронної рухливості [204-207] за допомогою методів TFT або TOF, було встановлено, що рухливість дірок навіть на порядок перевищує рухливість електронів. Навпаки, щільність носіїв заряду дірок виявляється меншою, ніж щільність електронів. Це впливає з того, що струм, який відповідає носіям заряду, залежить не тільки від їхньої рухливості, але від мобільності продукту та концентрацій. Отже, щільність електронів повинна бути вищою ніж дірок, щоб підтримувати однаковий струм у HTL та ETL. Проведений детальний аналіз спектрів імпедансу та розрахунок опорів і ємностей шарів транспортування заряду, уможливив розроблення детальної математичної процедури обчислення, яка пов'язує вимірювані електричні властивості (струм, ємність та опір) із власними параметрами передавання заряду (рухливістю носія заряду та щільністю заряду). Оскільки не існує універсального підходу до інтерпретації спектра імпедансу, теоретична модель була розроблена спеціально для об'єкта, що розглядається. Потрібно взяти до уваги низку факторів, достатніх для оцінювання параметрів передавання заряду.

Відповідно до отриманих результатів запропоновано методику аналізу спектрів імпедансу для отримання характеристик OLED. Таке дослідження

ґрунтується на реєстрації набору спектрів імпедансу в діапазоні напруги активації, оцінці значень ємності та опору діодних шарів та обчисленні характерних властивих параметрів, що відповідають за перенос заряду в шарах дірок та електронів, щільність заряду та мобільність носія заряду.

4.2. Імпедансна спектроскопія органічних гетероструктур

З появою перших органічних світлодіодів (OLED) у 1980-х роках [208] науковці прикладають значні зусилля в галузі досліджень, і зараз ці структури стали однією з найбільш перспективних технологій для дисплеїв і твердотілого освітлення [209-212]. Для подальшого підвищення ефективності OLED широко використовується введення транспортувальних матеріалів у ці структури, що стає важливою технологією завдяки їхнім різноманітним перевагам [213-219]. Легування транспортних матеріалів-носіїв в OLED може значною мірою полегшити введення носія та збільшити провідність органічних напівпровідників, що дасть змогу зменшити робочі напруги та збільшити ефективність OLED. Детальніше розуміння механізмів роботи та електричних властивостей кондуктованих дозованих органічних матеріалів-транспортерів може бути корисним для застосування та вдосконалення таких технологій. Використання методу імпедансної спектроскопії значною мірою забезпечує перевірку електричних і діелектричних властивостей та механізмів роботи органічних і неорганічних напівпровідників [220–223]. За допомогою імпедансної спектроскопії в принципі можна побудувати еквівалентні схеми приладів і тим самим отримати більше уявлень про роботу матеріалів і приладів [224–226]. Нами проведено імпедансну спектроскопію, щоб охарактеризувати провідні леговані органічні шари для транспортування дірок для OLED. Ми провели порівняльні дослідження імпедансної спектроскопії нелегованих та легованих матеріалів для транспортування дірок як за допомогою експериментального, так і імітаційного підходів. Спектроскопію імпедансу нелегованого матеріалу для транспортування дірок можна добре зрозуміти,

аналізуючи звичайні еквівалентні схеми на основі RC контурів та діелектричної характеристики, що не залежить від частоти [227]. Однак для провідників легованих органічними матеріалами для транспортування дірок, успішне моделювання результатів імпедансної спектроскопії повинне враховувати складніші ситуації, зокрема різницю між об'ємною областю та областю виснаження поблизу електрода та дисперсію (тобто частотну залежність) в діелектричній реакції провідного легованого транспортного шару. Отже, необхідно включити нетрадиційний складний елемент імпедансу в еквівалентну схему, щоб досягти точного узгодження модельованих результатів з результатами експериментів у широких межах зміщення і діапазонах частот.

Для дослідження властивостей органічної структури використано поширений матеріал для інжекції дірок 4,4',4''- трис (3-метилфенілфеніламіно) трифеніламін (*m*-MTDATA) [228]. Для порівняльних досліджень *m*-MTDATA наносили у вакуумі у вигляді власного нелегованого шару або 2 проц.% провідних легуючих речовин *p*-типу 2,3,5,6-тетрафтор-7,7,8,8-тетраціанохінодиметан (F_4 -TCNQ) [229]. F_4 -TCNQ – це дуже сильний акцептор електронів, який може діяти як ефективний легуючий матеріал *p*-типу. Нелегована структура досліджуваного зразка для імпедансної спектроскопії складається з шарів ІТО / *m*-MTDATA (100 нм) / Ag (100 нм). Легована структура досліджуваного зразка складається з шарів ІТО / *m*-MTDATA: F_4 -TCNQ (2 мас.%, 100 нм) / Ag (100 нм). Рівень LUMO *m*-MTDATA становить 1,9 еВ [230], а робочий рівень срібла приблизно 4,28 еВ. Така різниця в рівнях енергії призводить до великого бар'єра для інжекції електронів, що свідчить про набагато кращу здатність до діркової провідності на відміну від електронної в легованих і нелегованих зразках *m*-MTDATA.

Досліджувані зразки виготовляли на скляних підкладках з покриттям ІТО (оксид оксиду індію) з органічними шарами, затиснутими між нижнім анодом і верхнім металевим катодом. ІТО перед використанням очищали та обробляли УФ-озоном. Усі органічні та металеві шари осаджували термічним випаровуванням у вакуумній камері з базовим тиском $<10^{-6}$ торр. Легуючий шар

наносився спільним випаровуванням F₄-TCNQ m-MTDATA. Швидкість осадження органічного шару становила 0,2 нм/с. Система осадження дає змогу виготовляти всю конструкцію пристрою за одне відкачування без порушення вакууму. Активна площа пристрою становила 11 мм², як визначено тіньовою маскою для нанесення катодів. Спектроскопію імпедансу вимірювали аналізатором імпедансу (Wayne Kerr 6440B) разом із джерелом постійного струму, яке використовується для забезпечення напруги зміщення постійного струму. Амплітуда змінних сигналів для всіх вимірювань підтримувалась на рівні 0,1 В. Діапазон частот генерованих даних імпедансу містився в діапазоні від 20 до 3 × 10⁶ Гц.

Вольт-амперні характеристики нелегованих і легованих пристроїв показано на рис. 4.7. З електропровідним легуванням струм структури збільшується на порядки (порівняно з недопованим пристроєм) і струм різко зростає зі зміщенням.

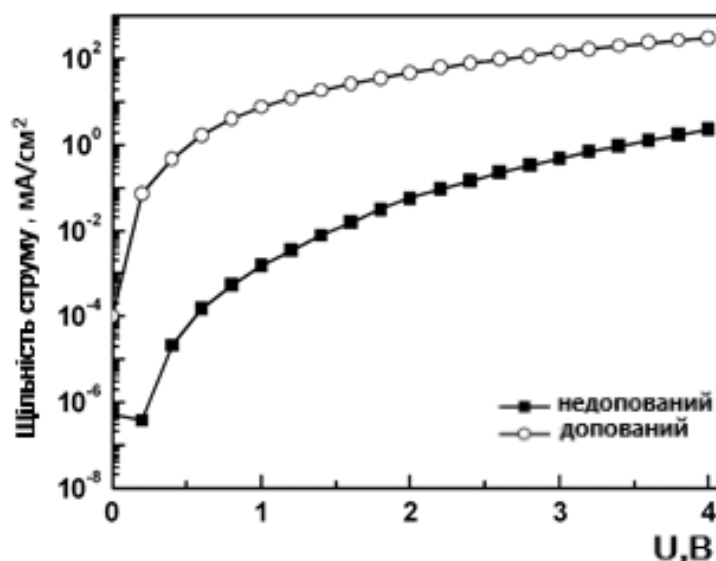


Рис. 4.7. ВАХ ITO / m-MTDATA: F₄-TCNQ (0 мас.%, 2 мас.%, 100 нм) / Ag (100 нм).

На рис. 4.8 наведено вимірні графіки Коула-Коула для нелегованого зразка m-MTDATA для різних напруг зміщення постійного струму. Діаграма Коула-Коула зображує уявну частину імпедансу (тобто Im(Z)) від реальної частини

імпедансу (тобто $\text{Re}(Z)$) за безперервної зміни частоти малого сигналу (за певного зміщення постійного струму) [231].

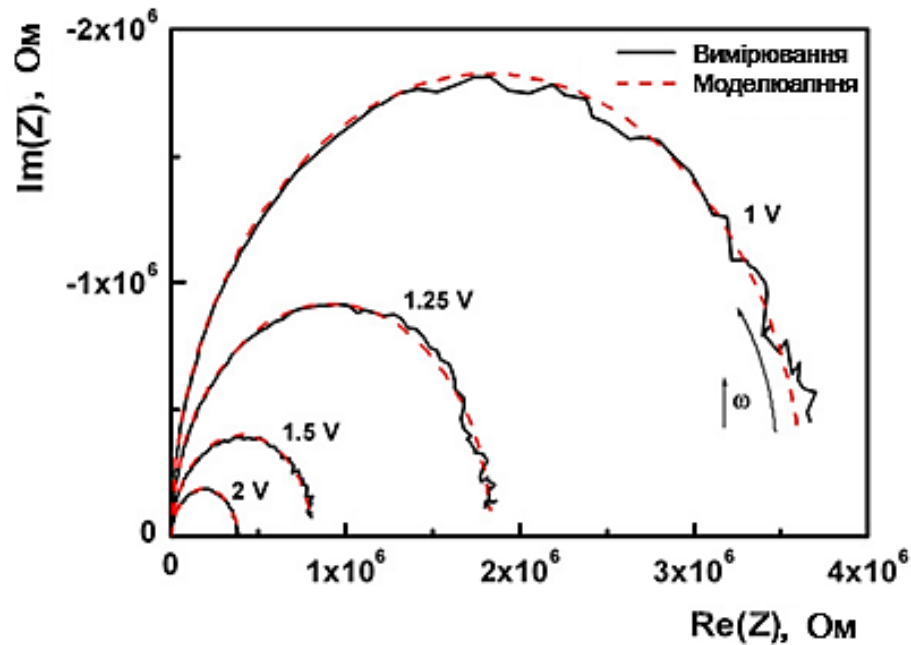


Рис.4.8. Виміряні та змодельовані графіки Коула-Коула для МТДАТА, ІТО / m-МТДАТА (100 нм) / Ag (100 нм), за різних напруг зміщення

Імітовані криві генеруються за допомогою еквівалентної схеми, показаної на рис. 4.9, параметри її елементів наведено в таблиці 4.1 .

Під кожним зміщенням постійного струму графік Коула-Коула нелегованого пристрою нагадує півколо в безперервному зміщенні частоти, що характерно для одношарового пристрою [232]. Такі характеристики півкола імпедансу в графіку Коула-Коула зазвичай можна відтворити за допомогою еквівалентної схеми, як показано на рис.4.9. У схемі послідовний опір R_s пов'язаний із виводом від електрода. Паралельний опір R_p у паралельній RC-мережі пов'язаний з опором шару (тобто m-МТДАТА), тоді як C_p пов'язана з геометричною ємністю m-МТДАТА. Як видно з рис. 4.8, кожна крива на графіку Коула-Коула (кожна залежність відповідає певній нарузі зміщення) може бути добре відтворена за умови підбору параметрів (R_s , R_p , C_p), згідно з еквівалентною схемою (рис. 4.9).

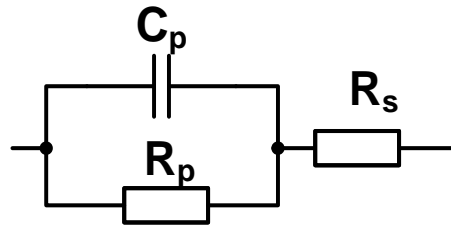


Рис.4.9. Еквівалентна схема, що використовується для імітації характеристик імпедансу

Параметри (R_s , R_p , C_p) використовуються для функції від t наведених кривих для різних напруг зміщення в постійного струму.

Таблиця 4.1

Параметри пристрою, що використовуються для моделювання з використанням еквівалентної схеми (рис.4.9)

| Напруга зміщення, В | R_s , Ом | C_p , Ф | R_p , Ом |
|---------------------|------------|-----------|------------|
| 1,00 | 175,4 | 2,48E-10 | 3,65E6 |
| 1,25 | 175,3 | 2,47E-10 | 1,83E6 |
| 1,50 | 175,9 | 2,47E-10 | 8,03E5 |
| 2,00 | 177,2 | 2,46E-10 | 3,78E5 |

З таблиці 4.1 видно, що значення ємності C_p залишається майже не змінюється зі зміною напруги зміщення для вимірюваного діапазону і R_p значно зменщується зі збільшенням напруги зміщення. Це має сенс, оскільки в пристрій вводиться більше носіїв (що призводить до вищих концентрацій носіїв), отже, опір шару падає з підвищенням напруги зміщення постійного струму. Припускаючи, що номінальну діелектричну проникність дорівнює 3, що типово для органічних шарів, а товщину m-MTDATA становить 107 нм, значення C_p добре узгоджується з наведеною залежністю.

На рис. 4.10 показано вимірні графіки Коула-Коула структури F₄-CNQ (2 мас.%) m-MTDATA за різних напруг зміщення постійного струму.

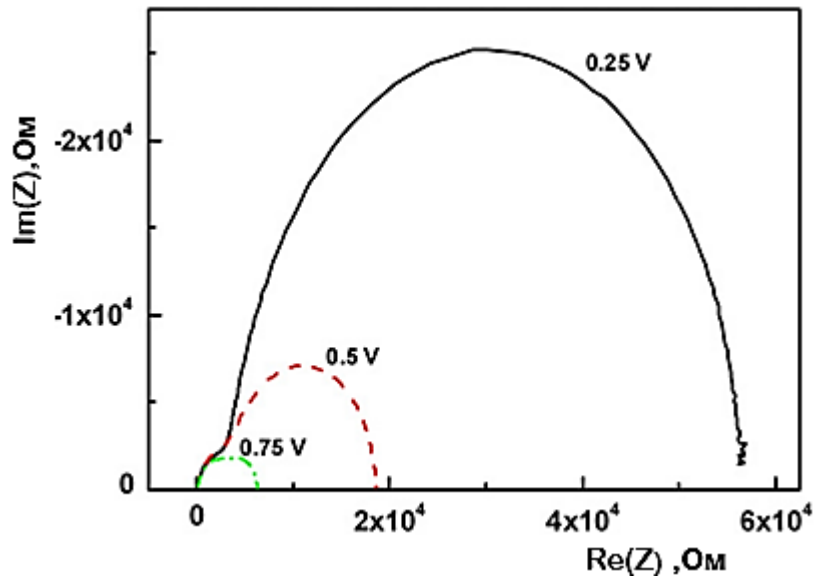


Рис.4.10. Вимірні графіки Коула-Коула з F 4- Легований TCNQ m-MTDATA пристрій, ITO / m-MTDATA: F₄- TCNQ (2 мас.%, 100 нм) / Ag (100 нм), для різних напруг зміщення

На відміну від недопованого пристрою, легований пристрій має дві характерні особливості (у вигляді поєднання великого та малого півкола), особливо при низькій напрузі зміщення.

Коли напруга зміщення збільшується, одне півколо скорочується, і два півкола, накладаються, формуючи таким чином, узагальнену характеристику. Різниця в спектроскопії імпедансу для нелегованих і легованих пристроїв може бути додатково виявлена порівнянням $Re(Z)$ і $Im(Z)$ обох пристроїв як функціональна залежність від частоти.

На рис. 4.11 а, б показано залежність дійсної складової імпедансу $Re(Z)$ від частоти за різних напруг зміщення для нелегованих і легованих пристроїв відповідно. На рис. 4.12 а б показано залежність уявної складової імпедансу $Im(Z)$ від частоти за різних напруг зміщення для нелегованих і легованих пристроїв відповідно.

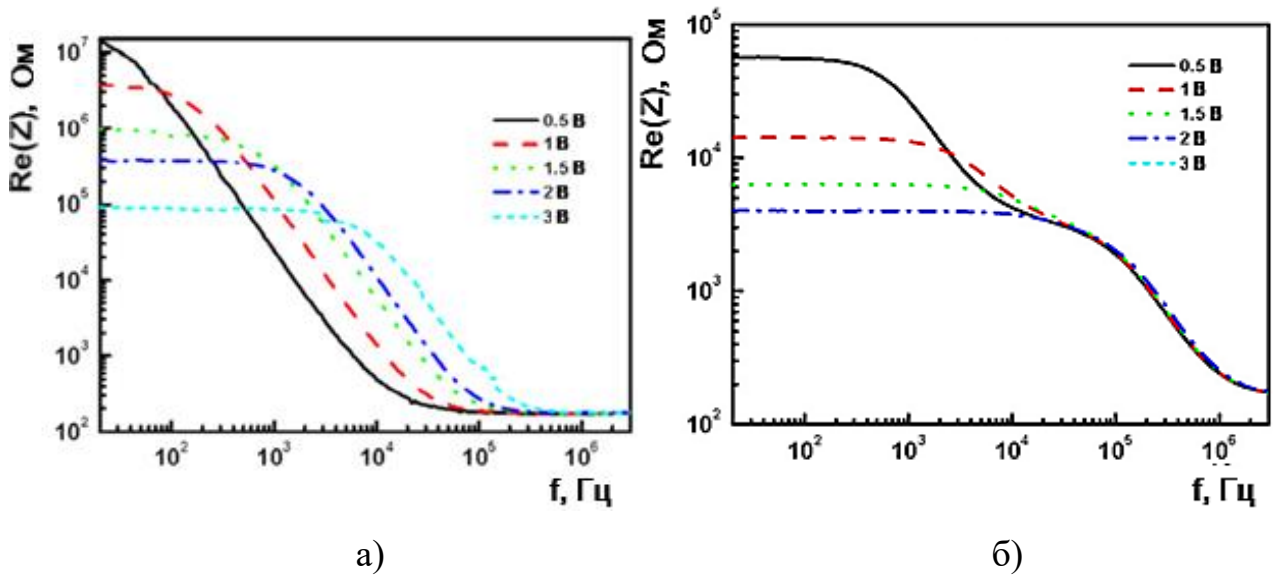


Рис.4.11. Залежність $\text{Re}(Z)$ від частоти за різних напруг зміщення для нелегованих (а) та легованих (б) пристроїв.

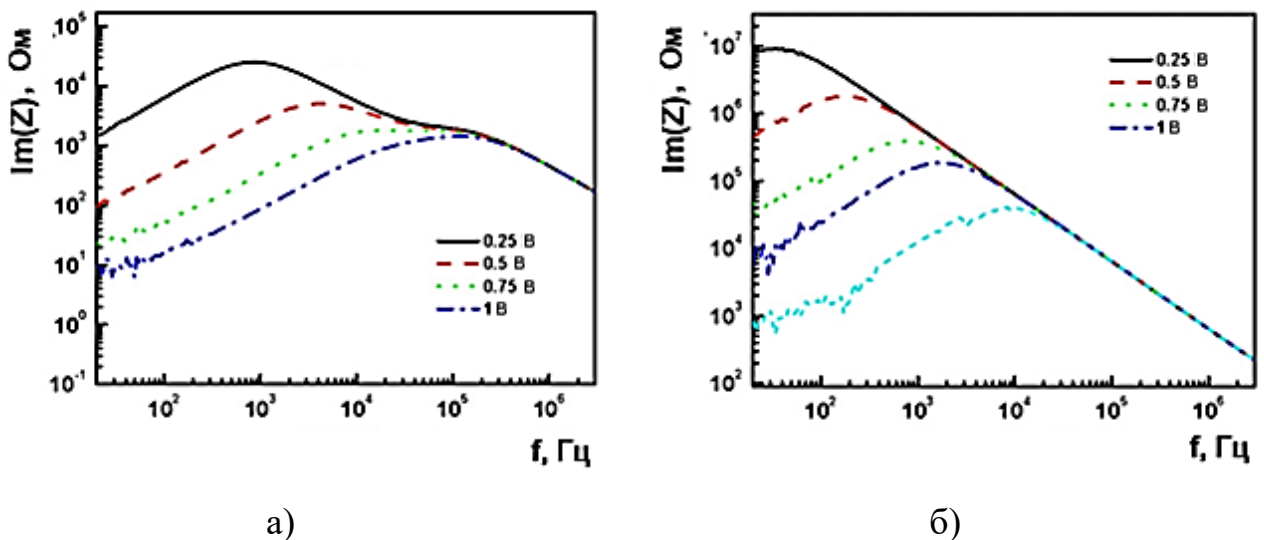


Рис.4.12. Залежність $\text{Im}(Z)$ від частоти для різних напруг зміщення нелегованих (а) та легованих (б) пристроїв

Наведені залежності імпедансу показують, що легований пристрій демонструє значно меншу (абсолютну) величину імпедансу (значно менші півкола на ділянках Коула-Коула, набагато менші $\text{Re}(Z)$ та $\text{Im}(Z)$ на нижчих частотах). Це показує, що при електропровідному легуванні провідність носія в транспортному шарі значною мірою посилюється.

Для діаграм Коула-Коула, що містять два півкола, еквівалентна схема має вигляд послідовного з'єднання двох RC ланок (рис.4.13). Послідовне з'єднання двох паралельних RC-схем зазвичай пов'язане з пристроєм, що містить два шари або дві області з різними електричними характеристиками.

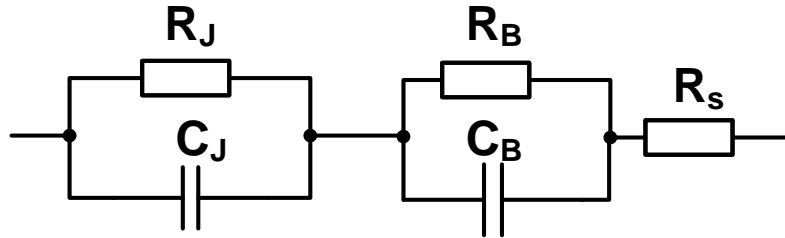


Рис.4.13. Еквівалентна схема, що складається з послідовного з'єднання двох паралельних RC-ланок.

У цьому разі органічний шар осідав як єдиний легований шар, однак Рісс та інші [213] раніше повідомляли, що в електропровідному органічному носії транспортного шару, область виснаження може виникнути поблизу електрода з більшою невідповідністю рівня енергії. Отже, досліджувана структура F₄-TCNQ (2 мас.%) m-MTDATA за різних напруг зміщення постійного струму, на відміну від недопованого зразка, демонструє дві характерні особливості, подібні до півкола, особливо в умовах зміщення постійного струму.

З результатів рис.4.11-4.12 видно, що за подібного зміщення постійного струму загалом легований пристрій виявляє набагато меншу (абсолютну) величину імпедансу (набагато менші півкола на графіках Коула-Коула, значно менші $Re(Z)$ і $Im(Z)$ на нижчих частотах). Це свідчить про те, що внаслідок легування провідного шару можуть виникнути дві області з різними електричними характеристиками – область виснаження поблизу електрода Ag та більш провідна об'ємна область біля електрода ITO, що відповідає еквівалентній схемі (рис.4.13). У цій схемі R_B і C_B відображають опір і ємність провідної об'ємної області, а R_J і C_J – опір і ємність області виснаження. Під час визначення параметрів еквівалентних елементів кола особлива увага приділялася узгодженості характерних діапазонів частот із частотними характеристиками відповідних елементів кола.

Таблиця 4.2

Параметри пристрою, що використовуються для моделювання вимірних графіків Коула-Коула (рис.4.13) для легованого пристрою

| Напруга зміщення, В | R_s , Ом | C_b , Ф | R_b , Ом | C_j , Ф | R_j , Ом |
|---------------------|------------|-----------|------------|-----------|------------|
| 0,25 | 175,4 | 2,48E-10 | 3154 | 3,44E-9 | 5,2E4 |
| 0,50 | 175,3 | 2,47E-10 | 2906 | 3,22E-9 | 1,1E4 |
| 0,75 | 175,9 | 2,47E-10 | 2595 | 3,22E-9 | 3479 |

Відповідно до графіків, наведених на рис.4.14, видно, що навіть в оптимізованому випадку складно отримати задовільні фіксації для широкого діапазону зміщення та частоти постійного струму. Імітовані криві складно узгоджуються з формами вимірюваних кривих, отриманих відповідно до еквівалентної схеми. Крім того, для схеми моделі (рис.4.13) можна було б очікувати залежності C_j від напруги зміщення [220]. Однак зі значень параметрів, наведених у табл.4.2, видно, що ємність з'єднання C_j мало залежить від напруги зміщення. Це частково пов'язано з обмеженим діапазоном зміщення (помітніше збільшення C_j можна побачити на більших зміщеннях). З іншого боку, використання простої RC моделі не може забезпечити точних параметрів C_j , які відображають реальну ситуацію.

Результати сучасних досліджень [221] також підтверджують значні відхилення в результатах імпедансної спектроскопії під час досліджень провідного транспортного шару з використанням еквівалентної схеми (рис.4.13). Така невідповідність може виникати внаслідок частото-залежної провідності, діелектричної проникності та просторової неоднорідності шару органічного матеріалу.

Для усунення такої невідповідності нами запропоновано додатково враховувати залежність провідності $\sigma(\omega)$, залежність діелектричної проникності

$\varepsilon(\omega)$ та просторові неоднорідності шару, а також концентрацію легуючої речовини, що не враховується у простій еквівалентній схемі на рис. 4.13.

Для представлення частотної залежності додатково використано елемент зі сталою фазою, який дає змогу описати ємнісний характер елемента структури C_e , а його опір визначається як:

$$Z(\omega) = Q(j\omega)^\alpha,$$

де Q – стала величина, α – параметр який набуває значень від 0 до 1 ($\alpha=1$ для звичайної ємності).

Параметр α описує ступінь ємнісного характеру; коли $\alpha=1$, елемент схожий на звичайну ємність. Введення цього розподіленого елемента може відображати ефекти розподілу енергетичних станів та просторово розподіленої провідності, замінюючи регулярні ємності з цими елементами. Модифікована еквівалентна схема показана на рис.4.14 .

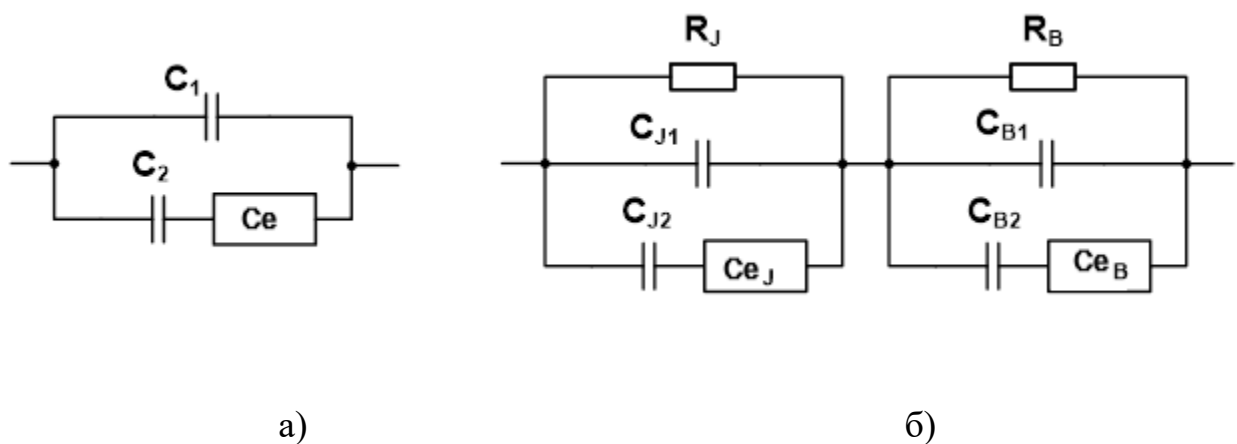
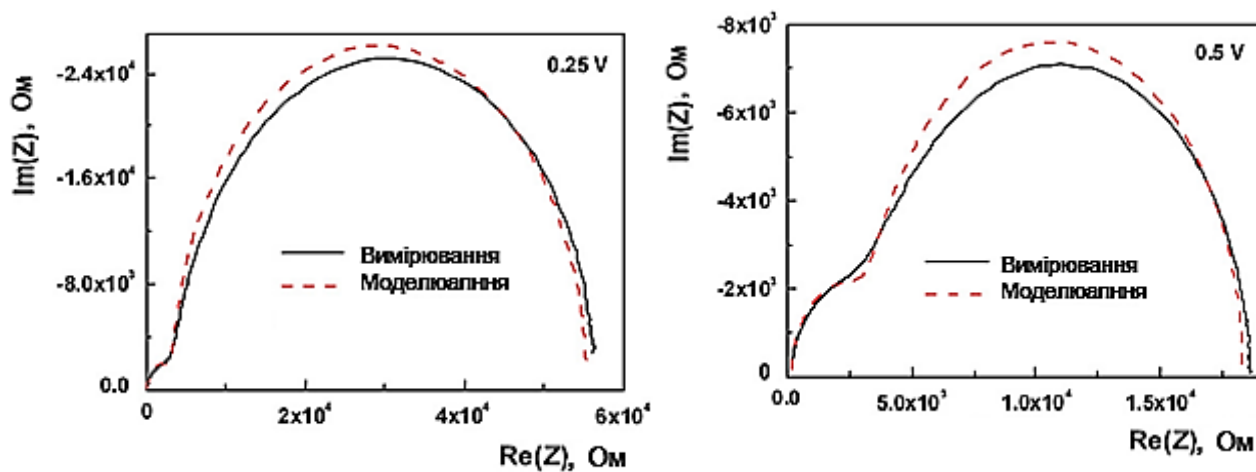


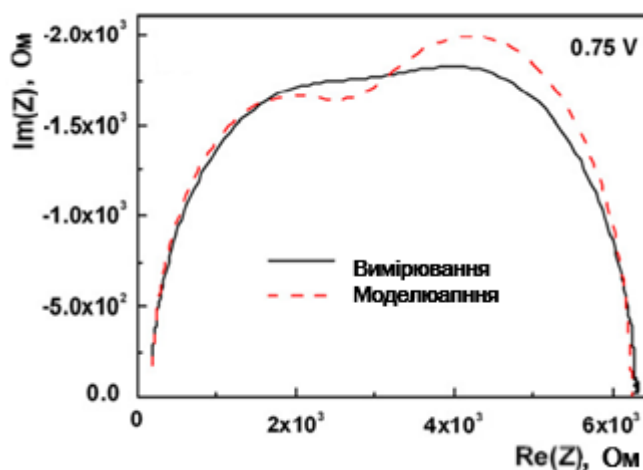
Рис.4.14.Модифікована еквівалентна схема, що складається з одного (а) та двох паралельних RC-контурів (б)

У результаті досліджень отримано залежності з використанням модифікованої еквівалентної схеми, наведені на рис.4.15. Оптимізовані залежності порівнюються з графіками Коула-Коула (для різних зміщень постійного струму) F_4 -TCNQm-MTDATA. Порівняно з результатами вимірювань дані покращуються, однак все ще спостерігається відхилення від вимірних кривих, тобто актуальним є подальше вдосконалення моделі та її еквівалентної схеми.



а)

б)



в)

Рис.4.15. Порівняння вимірних та модельованих параметрів 2- % легованої структури

Отже, імпедансна спектроскопія дає можливість визначати характеристики провідних легованих органічних шарів та рухливість носіїв в OLED. Ми провели порівняльні дослідження імпедансної спектроскопії нелегованих і легованих матеріалів для транспортування носіїв за допомогою експериментального та імітаційного підходів. Спектроскопію імпедансу нелегованого матеріалу для транспортування носіїв можна добре зрозуміти, просто прийнявши звичайні схеми еквівалентного RC та врахувавши незалежність від частоти діелектричної характеристики.

4.3. Дослідження статичних характеристик світловипромінюючих структур

Загально визнано, що, вибираючи джерело освітлення, споживачі переважно зосереджуються на вищих значеннях енергоефективності джерел світла. Порівняно з традиційними джерелами світла неорганічні світлодіоди демонструють доволі високу ефективність, яка на сьогодні може майже вдвічі перевищувати ефективність люмінесцентних ламп. Коли мова йде про якість кольору, то як неорганічні світлодіоди, так і флуоресцентні лампи мають як мінімум два недоліки. Першим недоліком є досить низький індекс передавання кольору (CRI) [233], тобто міра здатності джерела світла адекватно відобразити кольори освітлюваних об'єктів порівняно з природним джерелом світла. Другий недолік – це зміщення випромінювання в синю область спектра, що в деякій мірі є небезпечним для здоров'я людини [234]. У цьому контексті в органічних світловипромінювальних діодах білого кольору випромінювання (WOLED) шкідливе синє випромінювання може бути значною мірою усунуто за допомогою конструкційно-технологічних підходів [235]. Отже, WOLED, як альтернативне джерело світла, що демонструє співставну за ефективністю роботу та кращу якість кольоропередавання, однозначно є надзвичайно перспективним базовим елементом новітніх систем освітлення. Одними з основних параметрів джерел світла, як елемента системи освітлення, є потужність та світловий потік як кількісна характеристика випромінювання. Надійність WOLED визначається зменшенням яскравості (LT50, LT70 та LT95) відповідно, до 50 %, 70 % та 95 % [236]. Важливо проводити постійний моніторинг цих параметрів у ході експлуатації WOLED систем освітлення.

Отже, об'єктом дослідження вибрано параметри органічних світлодіодів, а саме, потужність і світловий потік [237].

Для контролю цих параметрів нами розроблено пристрій [238], що уможливує одночасне вимірювання потужності та світлового потоку. Розроблений пристрій використовує вбудоване та прикладне програмне

забезпечення і дозволяє проводити вимірювання потужності джерела у довільній смузі спектрального видимого діапазону.

Для проведення вимірювання розроблено методику яка передбачає виконання наступних основних процесів:

- вимірювання та нормування спектра джерела;
- нормування чутливості сенсора;
- вимірювання сигналу від давача, зокрема зі зміною параметрів джерела світла;
- обчислення потужності джерела та світлового потоку (зокрема зі зміною параметрів джерела світла).

Основною перевагою методики, яка реалізована в розробленому портативному пристрої та програмному забезпеченні, є можливість вимірювання потужності площинного джерела світла у довільній смузі спектрального видимого діапазону. Отже, можна визначити, яку потужність у Ватах дає джерело у смугах, наприклад, 480÷510 нм та 630÷650 нм, знаючи спектр цього джерела без використання скляних фільтрів і проблем, з ними пов'язаних.

Метою застосування методики є визначення потужності світлового випромінювання (у ватах) або світлового потоку (в люменах) випромінювача (джерела світла) або «статично» (без зміни параметрів джерела) або «динамічно» (зі зміною параметрів джерела).

Методику вимірювань можна застосувати для особливо «делікатного» встановлення параметрів джерела світла з метою досягнення необхідної величини потужності світлового випромінювання (або світлового потоку) [239]. Тобто, ми можемо визначити, які параметри джерела світла потрібно встановити для того, щоб досягти необхідної потужності світлового випромінювання (у ватах) або світлового потоку (в люменах) для тих чи інших наукових чи господарських (прикладних) завдань.

Якщо світловий потік не є монохроматичним, необхідно враховувати залежність квантової ефективності від довжини хвилі. Для вирішення цієї проблеми необхідно володіти інформацією про:

– спектральний розподіл джерела випромінювання (інтенсивність=функція від довжини хвилі);

– залежність квантової ефективності давача від довжини хвилі (квантова ефективність=функція від довжини хвилі).

Для цього враховано залежність квантової ефективності давача (Hamamatsu) від довжини хвилі в діапазоні 340–800 нм.

Спектральний розподіл можна отримати за допомогою наявного спектрометра. В ході наступної обробки цього розподілу проводиться:

- згладжування (ліквідація випадкових викидів тощо);
- «прибирання» постійної складової;
- нормування.

В результаті отримується залежність інтенсивності від довжини хвилі, придатна для практичного застосування. Це дає змогу обчислити вклад кожної компоненти спектра в сумарний відгук давача (сенсора). Знаючи вклад кожної компоненти спектра в сумарний відгук давача та квантову ефективність для кожної з цих компонент, можна розрахувати сумарну нормовану квантову ефективність для певного джерела випромінювання. Отже, для коректного вимірювання потужності випромінювання необхідно для кожного типу джерела випромінювання розрахувати ефективну квантову ефективність.

Основним вузлом схеми приладу є вимірювальна камера, схема якої наведена на рис. 4.16. Вона виготовлена з алюмінієвої заготовки циліндричної форми. Всередині проточено конус, діаметр основи якого повинен мати такий розмір, щоб у ньому щільно фіксувався оптичний сенсор марки S2387-1010R або S7686 (Японія). Вершина конуса має діаметр, дещо більший за діаметр діода, параметри якого досліджуються.

Повна потужність світлового потоку, випромінюваного досліджуваним світлодіодом визначається як:

$$P_0 \approx \frac{I_{sc}}{S} [W],$$

де P_0 – повна емісія; I_{sc} – струм фотодіода; S – фоточутливість кремнієвого фотодіода, на основі графіка спектрального відгуку в документації на сенсор S2387-1010R: $S \approx 0.58 \text{ A/W}$ ($\lambda = 930 \text{ нм}$), або для S7686:

$$S \approx 0.38 \text{ A/W} (\lambda = 550 \text{ нм}).$$

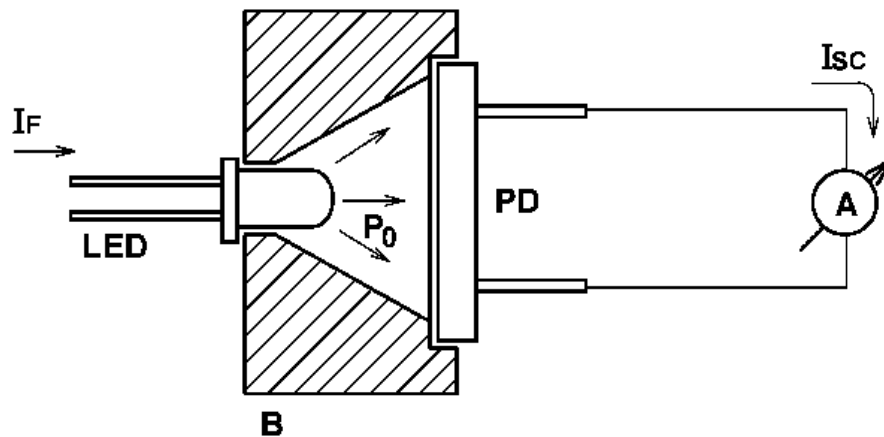


Рис. 4.16. Схема камери вимірювання повної емісії світлодіода:

А – амперметр з діапазоном вимірювання $1 \div 10 \text{ мА}$; PD – сенсор S2387-1010R; В – алюмінієвий блок, покритий зсередини золотом

Фотоперетворювач PD підключається в електричну схему попереднього підсилювача, який має можливість корекції «нуля» та регулювання коефіцієнта підсилення (рис. 4.17). Попередній підсилювач зібрано на операційному підсилювачі TLC271 (США) [240]. Напруга на виході підсилювача пропорційна струму, який протікає через WOLED, і подається на вольтметр або інший вимірювальний пристрій. В ланці зворотного зв'язку є можливість перемикається між діапазонами вимірювання шляхом підключення резисторів різних номіналів. Калібрувальним змінним резистором VR проводиться компенсація темного струму сенсора та виставляється «нуль».

Застосування мікроконтролера (однокристальної електронно-обчислювальної машини (ЕОМ)) дає змогу автоматизувати процес вимірювання, проводити необхідні розрахунки, зберігати коректувальні константи,

накопичувати та обробляти отримані дані, проводити аналіз цих даних, обмінюватися даними з комп'ютером та ін. Схема електрична функціональна приладу люмінометра на основі мікроконтролера представлена на рис. 4.17.

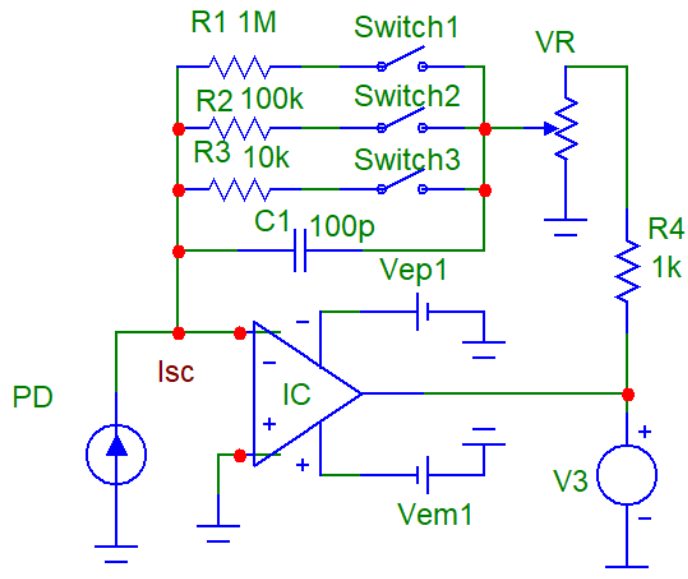


Рис. 4.17. Схема електрична функціональна попереднього підсилювача люмінометра: VR – калібрувальний підлаштовувальний резистор; IC – мікросхема операційного підсилювача TLC271; PD – сенсор S2387 (68 $\mu\text{A}/100 \text{ lx}$) або сенсор S7686 (0.45 $\mu\text{A}/100 \text{ lx}$)

Мікроконтролер формує через цифро-аналоговий перетворювач (ЦАП) аналогову напругу, пропорційну цифровому коду. Ця напруга підсилюється підсилювачем напруги (ПН) і так керує роботою досліджуваного світлодіода (СД). Далі сигнал із сенсора (ФД) підсилюється попереднім підсилювачем з керованим коефіцієнтом підсилення. Вибір коефіцієнта підсилення здійснюється ключами К0-К3, які в свою чергу керуються мікроконтролером. Підсилений аналоговий сигнал перетворюється аналогово-цифровим перетворювачем (АЦП), оцифрований сигнал обробляється мікроконтролером відповідно до запрограмованого алгоритму.

Керування роботою приладу здійснюється з клавіатури, підключеної до мікроконтролера, а виведення інформації про режими роботи та установки здійснюється на дисплей. Обмін даними з комп'ютером проводиться через інтерфейс СОМ-порта.

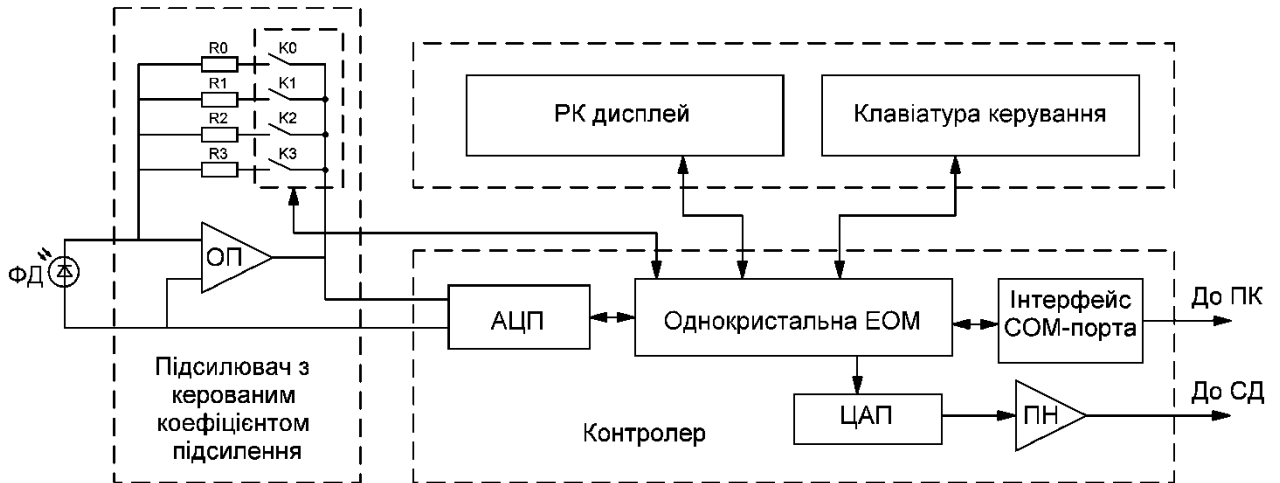


Рис. 4.18. Функціональна схема електрична функціональна приладу люмінометра: ФД – фотодіод; ОП – операційний підсилювач; R0-R3 – опори зворотного зв'язку ОП (для зміни коефіцієнту підсилення); K0-K3 – комутатори опорів зворотного зв'язку ОП; АЦП – аналого-цифровий перетворювач; ЦАП – цифро-аналоговий перетворювач; ПН – підсилювач напруги; ПК – персональний комп'ютер; СД – світлодіод.

Загалом прилад досконало вимірює струм сенсора. Діапазони вимірювань струму (динамічний діапазон кожного діапазону – 1024 дискретних рівні):

- I1(max) до 100 мкА;
- I2(max) до 200 мкА;
- I3(max) до 500 мкА;
- I4(max) до 1000 мА.

Алгоритм роботи приладу має таку послідовність:

- встановлення мінімального коефіцієнта підсилення (діапазон вимірювань струму до 1000 мА) – так званий пробний вимір;

– вимірювання струмів давача при зміні сигналу, що задає параметр роботи джерела світла (від 0 до 3-15 вольт, задається користувачем, 250 дискретних значень у вказаному діапазоні) з використанням цифрового фільтра для пониження рівня завад та шумів. Також здійснюється усереднення даних для кожного параметра роботи джерела;

– визначення максимального сигналу $I_{0(\max)}$ сенсора та за необхідності – перемикання на інший діапазон вимірювань. У такий спосіб вибирається діапазон вимірювань, що забезпечить найбільшу точність вимірювань, оптимально використовується динамічний діапазон АЦП. Критерієм вибору діапазону є: $I_{0(\max)}$ менше/рівне $I_{i(\max)} \cdot 0,8$ – так званий робочий вимір;

– передавання вимірних значень на ПК.

Остаточні розрахунки потужності та яскравості випромінювання проводяться на комп'ютері у відповідному програмному розробленому забезпеченні (рис. 4.19). Загалом програмне забезпечення складається з таких компонент:

– програмне забезпечення контролера реалізовано за допомогою The Arduino Integrated Development Environment – «Arduino Software (IDE)» [241];

– програмне забезпечення (для ПК) для зв'язку з мікроконтролером та розрахунку ефективної квантової ефективності – середовище «Visual Basic Microsoft Visual Studio Community 2019» [242].

Програмну компоненту загалом можна розкласти на три частини.

Частина 1. Вимірювання потужності.

- (А) Приладом вимірюється фотострум, індукований джерелом світла.
- (Б) Спектрометром вимірюється залежність інтенсивності цього джерела від довжини хвилі.
- (В) Залежність квантового виходу фотоперетворювача від довжини хвилі відома з документації на сенсор (паспортизована).
- Знаючи залежності розподілу Б та В, розраховується вклад кожної компоненти спектра в загальну потужність джерела світла та перераховується сумарна потужність джерела світла.

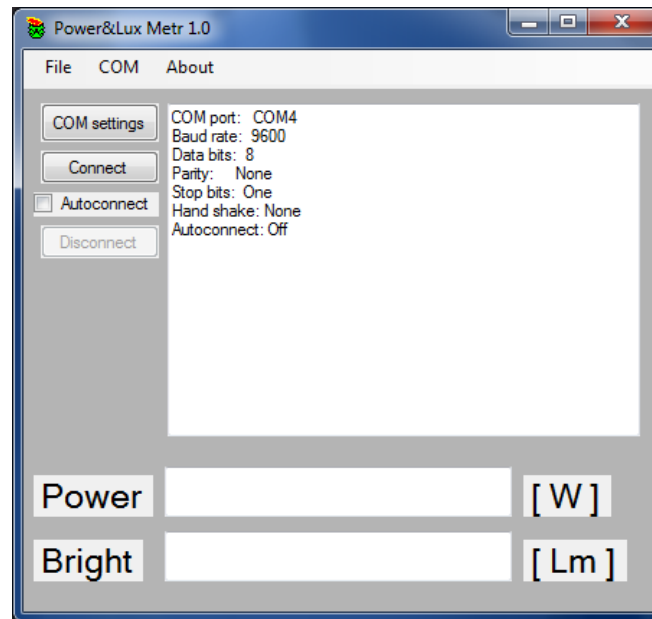


Рис. 4.19. Зовнішній вигляд інтерфейсу програми взаємодії з приладом

Частина 2. Вимірювання світлового потоку.

- (А) Приладом вимірюється фотострум, індукований джерелом світла.
- (Б) Спектрометром вимірюється залежність інтенсивності цього джерела від довжини хвилі.
- (В) залежність квантового виходу фотоперетворювача від довжини хвилі відома з документації на сенсор (паспортизована).
- Знаючи залежності розподілу B та V , з урахуванням рекомендацій СІЕ (International Commission of Illumination) розраховується вклад кожної компоненти спектра в загальний світловий потік, створюваний джерелом світла, та розраховується світловий потік, створюваний джерелом світла.

Частина 3. Вимірювання потужності в довільному спектральному діапазоні.

- (А) Приладом вимірюється фотострум, індукований джерелом світла.
- (Б) Спектрометром вимірюється залежність інтенсивності цього джерела від довжини хвилі.
- (В) Залежність квантового виходу фотоперетворювача від довжини хвилі вибирається з документації на сенсор (паспортизована).

– Знаючи залежності розподілу B та V , з урахуванням потрібного спектрального діапазону (вклад непотрібних ділянок множимо на нуль) розраховується вклад кожної компоненти спектра в загальну потужність джерела світла та перераховується потужність джерела світла в потрібному спектральному діапазоні.

Запропонована методика, реалізована в портативному пристрої, уможливорює одночасне вимірювання потужності та світлового потоку з можливістю вимірювання потужності джерела в довільній смузі спектрального видимого діапазону. Додатково передбачено проведення програмного аналізу параметрів імпедансних характеристик для досліджуваних джерел.

Розроблено пристрій динамічного та статичного вимірювання яскравості WOLED і програмне забезпечення з використанням запропонованої методики, перевагою якого є те, що типовий спектр певного типу джерела світла достатньо виміряти один раз. Усі вимірювання проводяться автоматизовано.

Портативний пристрій з програмним забезпеченням можна застосовувати для вимірювання параметрів як точкових, так і площинних джерел світла з різною яскравістю свічення та з різною шириною спектра випромінювання видимого діапазону в наукових і господарських цілях. Результати досліджень параметрів органічних світлодіодів, отримані за допомогою запропонованого пристрою, використовуватимуться в подальших розробках нових та вдосконаленні існуючих органічних структур. Пристрій також може застосовуватися на виробництві для контролю та сортування за параметрами світловипромінювальних радіоелементів перед монтажем їх у вироби.

4.4. Дослідження WOLED

Перенесення заряду в аморфних органічних шарах OLED відбувається термічно активованим стрибком, отже рухливість носіїв заряду залежить від температури. Оскільки частота релаксації корелює з перенесенням заряду в провідному шарі, імпедансна спектроскопія дає можливість вивчати

температурну залежність рухливості. Проведено дослідження новосинтезованих матеріалів для вивчення температурного впливу. Після зміни температури та перед початком вимірювання постійно перевіряється температурний стан. Яскравість зразків реєструвалася за допомогою розробленого апаратно-програмного комплексу [243]. Залежність густини струму від напруги в заданому температурному діапазоні показано на рис. 4.20. Як видно з графічної залежності, густина струму (за постійної напруги) зменшується зі зниженням температури, оскільки рухливість нижча. В результаті зменшується яскравість оптичного випромінювання.

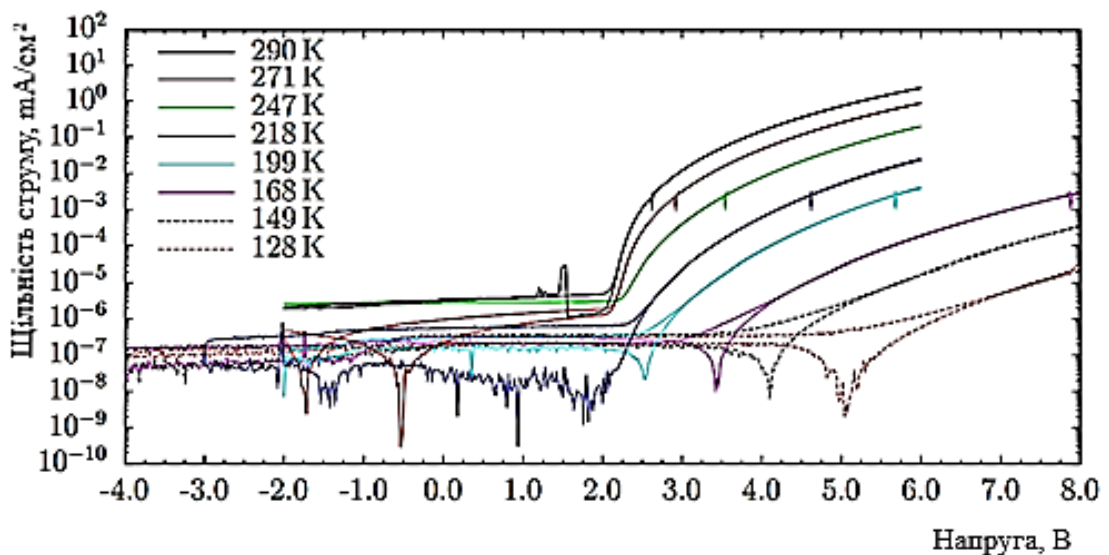


Рис.4.20 Залежність густини струму від температури

Температурно-залежні вимірювання ємності (C) від частоти (f) для застосованого зміщення постійного струму $V_{DC} = 2$ В показано на рис. 4.21 та 4.22 відповідно.

Результати підтверджують наявність геометричної ємності на високій частоті та ємності шару Alq_3 . Як і слід було очікувати, область переходу, що визначається частотою релаксації f_r , зміщується зі зниженням температури в результаті зниження рухливості μ в шарі TPD. Власне, частота релаксації не дає змоги розрізнити інжекційний бар'єр на інтерфейсі анод/HTL та об'ємні властивості HTL. Однак, оскільки досліджувані структури дають однакову

прогресію кривої на рис. 4.17, це може бути ознакою того, що частота релаксації визначається часом перенесення масового заряду.

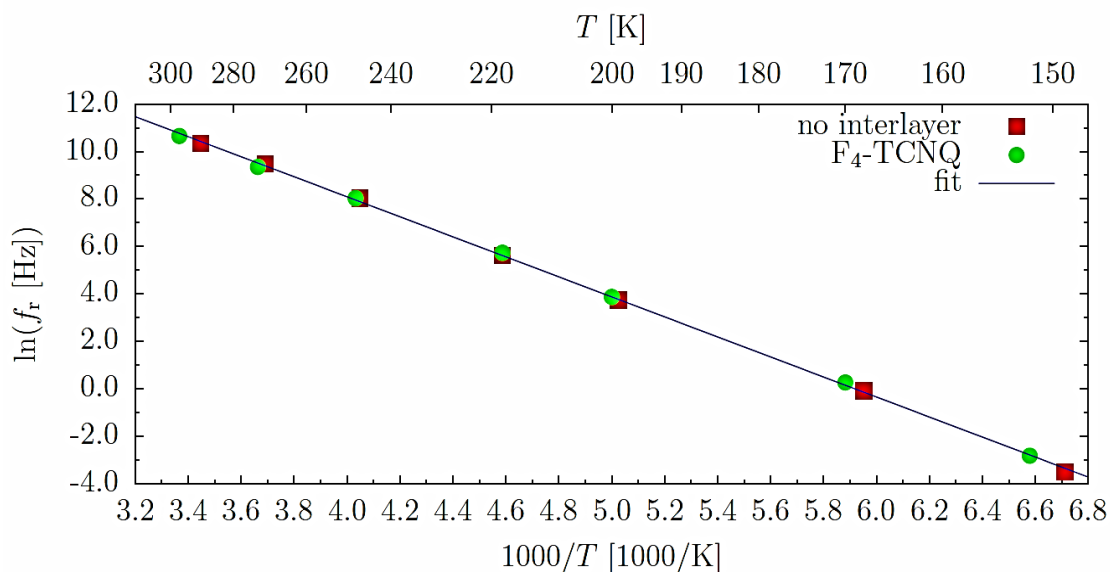


Рис.4.21. Зв'язок між частотою релаксації f_r та температурою T : червоні квадрати – дані з пристрою без НІЛ; зелені кола: дані з пристрою з F_4 -TCNQ.

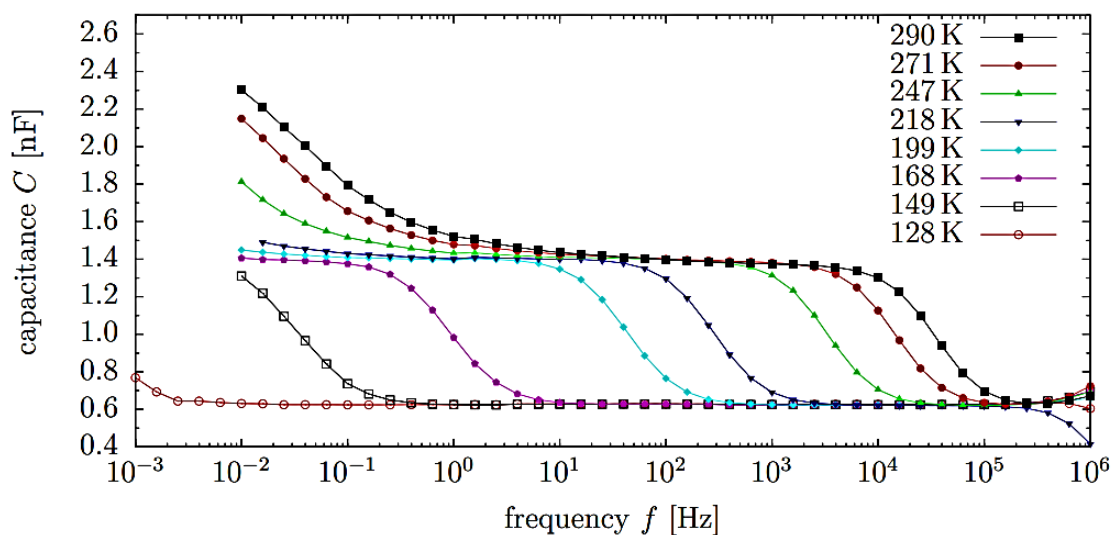


Рис. 4.22 Ємнісно-частотні характеристики пристрою, $V_{DC} = 2$

Відомо, що яскравість світлодіода залежить від середньої величини прямого струму [244]. На рис.4.23 наведено графік залежності світлового потоку кремнієвого світлодіода від прямого струму.

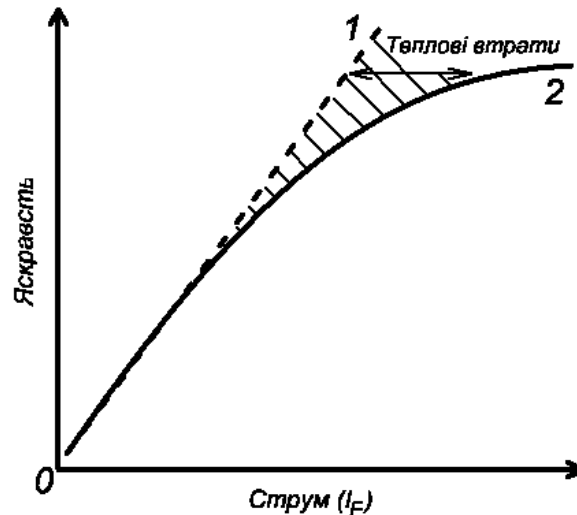


Рис.4.23. Залежність світлового потоку від струму через світлодіод: 1 (пунктирна) – ідеальна, 2 (суцільна) – типова

В області використовуваних значень прямих струмів (I_F) графік є виключно лінійним. Нелінійність виникає зі збільшенням I_F . Після виходу струму за межі лінійної ділянки ефективність світлодіода зменшується, оскільки поза лінійною областю значна частина потужності, підведена до світлодіода, розсіюється у вигляді тепла. Це перевантажує драйвер світлодіода й ускладнює тепловий розрахунок конструкції.

На відміну від кремнієвого світлодіода, залежність світлового потоку від струму через органічний світлодіод має дещо інший характер і показана на рис.2.24. Ця характеристика є нелінійною, і зі зростанням струму світлодіоду швидкість збільшення яскравості зростає.

Максимальне значення яскравості свічення OLED обмежується фізичними особливостями його роботи і після перевищення певного граничного значення струму подальшого зростання яскравості практично не відбувається. Окрім того, максимальне значення густини струму обмежене максимальною потужністю розсіювання, після її перевищення прилад буде перегріватися, що призводить до прискорення деградації, а в разі подальшого збільшення густини струму – до виходу з ладу.

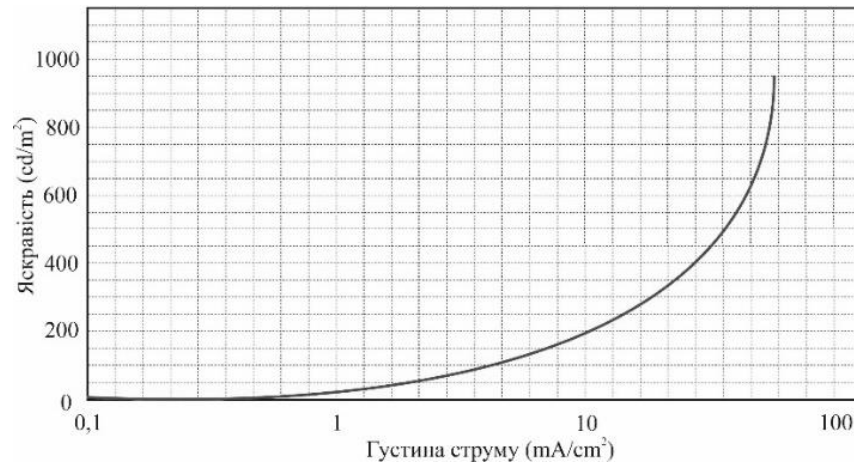


Рис.4.24 Залежність світлового потоку від густини струму через органічний світлодіод.

Отже, для OLED теж є важливим утримувати значення струму на заданому рівні так, щоб не перевищувати максимально-допустимого значення.

Існують два поширені способи управління яскравістю (керування) світлодіодів у схемах драйверів [244]: широтно-імпульсна модуляція (ШІМ) і аналогове регулювання. Обидва способи зводяться до підтримання певного рівня середнього струму через світлодіод або ланцюжок світлодіодів.

Аналогове керування потужністю – це покрокове управління прямим струмом світлодіода, тобто підтримування струму світлодіода на постійному рівні. Аналогове керування здійснюється або регулюванням резистора давача струму, або зміною рівня постійної напруги.

Як видно із залежності струму світлодіода від напруги (рис.4.25), в робочих режимах струм експоненціально залежить від напруги, тому незначні зміни напруги приводять до великих змін струму. Оскільки світловий вихід пропорційний експоненті струму, то і яскравість світлодіода виявляється нестабільною. Крім того, якщо струм перевищить допустиму межу, то перегрів світлодіоду може привести до його прискореного старіння.

Недоліком аналогового керування також є те, що колірна температура випромінюваного світла може залежати від прямого струму світлодіода. В тих

випадках, коли зміна кольору світіння неприпустима, керування світлодіодом за допомогою регулювання прямого струму застосовуватися не може.

Яскравість світлодіодів часто неоптимальна через те, що резистор не відповідає прямій напрузі реального світлодіода [245]: струм світлодіода вищий ніж потрібно, відповідно яскравість вища, однак при цьому зростає температура переходу і світлодіод починає перегріватися та деградує або виходить з ладу.

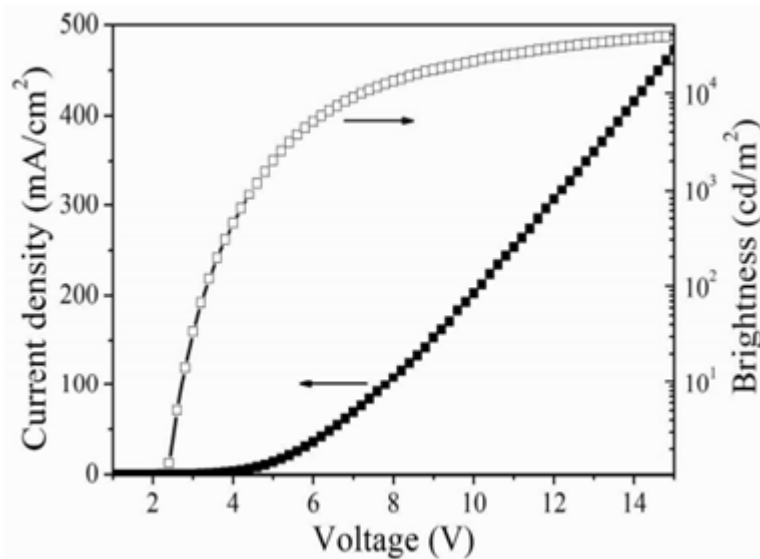


Рис.4.25 Усереднена залежність густини струму органічного світлодіода та яскравості від напруги на світлодіоді.

Зміна яскравості шляхом зміни струму або внаслідок його неправильного встановлення призводить до того, що додатково змінюється і колір свічення світлодіодів (колірна температура). Колірна температура конкретного світлодіода описується діапазоном значень і зміщується зі зміною прямого струму, температури переходу, а також внаслідок старіння приладу. З цього випливає, що в пристроях, де необхідне регулювання яскравості, потрібно проводити її не шляхом зміни струму, а за допомогою ШІМ, де струм завжди залишається постійним.

Керування за допомогою ШІМ полягає в управлінні моментами вмикання та вимикання струму через світлодіод, повторюваними з доволі високою

частотою, яка, з урахуванням фізіології людського ока, має бути вищою ніж 200 Гц, інакше може проявлятися ефект мерехтіння [246]. За даними європейського стандарту IEEE PAR1789 [247] рекомендована частота ШІМ світлодіодних освітлювальних приладів повинна бути вищою ніж 1250 Гц, тому що на такій частоті мерехтіння світло не впливає на зір і самопочуття людини.

В ШІМ шпаруватість імпульсів регулює яскравість свічення, причому лінійно:

$$D = \tau/T ,$$

де D – шпаруватість, τ – тривалість імпульсу, T – період слідування імпульсів.

Відповідно середній струм визначається:

$$I_{avg} = I_{peak} \cdot D ,$$

де I_{avg} – середній струм, I_{peak} – піковий струм.

Середній струм через світлодіод є пропорційним коефіцієнту заповнення імпульсів і виражається формулою:

$$I_{DIM-OLED} = D_{DIM} \cdot I_{OLED} ,$$

де $I_{DIM-OLED}$ – середній струм через світлодіод, D_{DIM} – коефіцієнт заповнення імпульсів ШІМ, I_{OLED} – номінальний струм світлодіода.

ШІМ дає набагато менший розкид зміни кольору, а для одного кристала колір практично повністю стабільний [248]. Піковий струм вибирається на підставі вимог технічної документації на світлодіод (шпаруватість, тривалість імпульсу, частота та піковий струм).

Регулювання яскравості світіння світлодіодів за допомогою ШІМ у разі лінійного збільшення коефіцієнта заповнення суб'єктивно сприймається так, що яскравість світлодіода спочатку росте швидко, а потім майже не змінюється, аж до максимального значення. Це явище пов'язане з тим, що інтенсивність зорового відчуття має нелінійну залежність від інтенсивності випромінювання джерела. Це твердження справедливе не тільки для зорового сприйняття, але й для ряду інших відчуттів (слух, нюх тощо).

На основі експериментів Е. Вебера Г. Фехнер сформулював психофізіологічний закон (закон Вебера - Фехнера), згідно з яким інтенсивність відчуття пропорційна логарифму інтенсивності подразника [246,247]:

$$S_{VF} = k \cdot \ln(R),$$

де S – інтенсивність відчуття, R – інтенсивність подразника, k – константа, яка залежить від одиниць виміру.

Графічну залежність відносної інтенсивності випромінювання від довжини хвилі зорового відчуття людини наведено на рис.4.26.

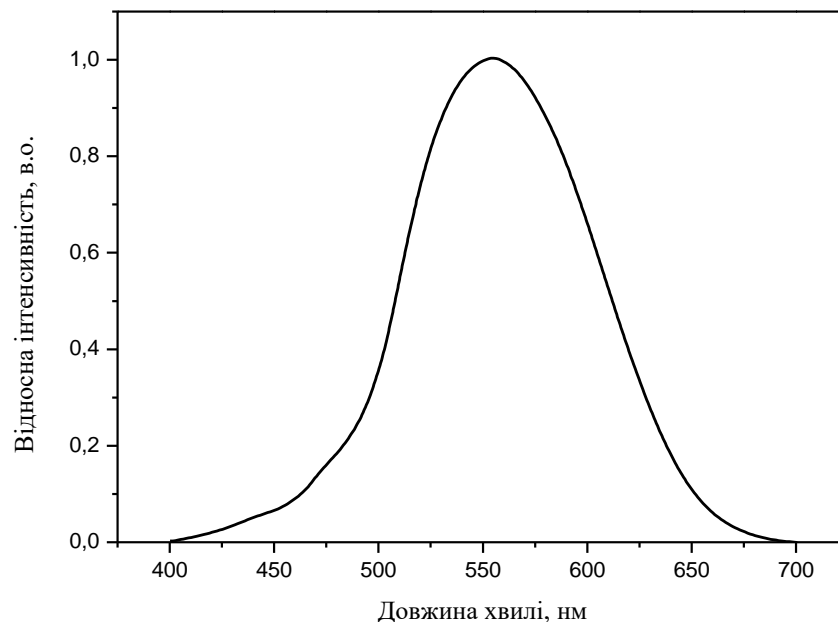


Рис.4.26. Спектральна характеристика інтенсивності зорового відчуття .

С. Стівенс модифікував закон Вебера - Фехнера, вважаючи, що залежність має характер загальної степеневі функції з різними показниками степені для кожного виду відчуттів рис.5 (закон Стівенса [249]):

$$S_s = k \cdot R^n,$$

де n – показник степені, який залежить від виду відчуттів.

Для зорового відчуття яскравості степеневий показник має значення $n = 0,33$ (за умови адаптованого до темряви спостерігача та розміру подразника 5 градусів).

На вищенаведених функцій замість інтенсивності подразника (R) підставлено значення коефіцієнта заповнення ШІМ сигналу (від 0 до 255 для 8-бітового модулятора). Константу k підібрано так, щоб за максимального світлового потоку (коефіцієнт заповнення ШІМ дорівнює 255) значення інтенсивності відчуття (S) дорівнювало 100 (для зручності).

У разі лінійного збільшення коефіцієнта заповнення, а відповідно і світлового потоку від світлодіода, інтенсивність відчуття спочатку росте швидко, а потім темп росту сповільнюється. Тому оком сприймається таке нерівномірне збільшення яскравості світлодіода.

Щоб отримати лінійне збільшення яскравості, необхідно виконати зворотну процедуру, вичислити значення змінної R (коефіцієнт заповнення ШІМ) для лінійного збільшення змінної S (інтенсивність відчуття).

Отже регулювати яскравість світіння світлодіодів, що живляться від імпульсних перетворювачів, можна різними способами. Кожний із двох основних методів (аналоговий і ШІМ) має свої переваги та недоліки. Завдяки використанню додаткової логіки ШІМ регулювання значно зменшує варіації кольору світлодіода зі зміною яскравості. Схемотехніка аналогового керування простіша, однак вона непридатна там, де вимагається підтримання постійної колірної температури. Тому під час розробки схем тестування OLED вибрано ШІМ регулювання.

Якщо необхідно отримати найкращу однорідність світіння, в якості рішення можна узяти два різні варіанти. Простим є використання світлодіодів на струмах, близьких до групових (на яких відбувається сортування на заводі). Проте, якщо потрібно буде змінювати яскравість світлодіодів або неможливо використовувати струм, близький до групового, альтернативним рішенням буде використання ШІМ. У цьому разі прямий струм I_F залишається постійною величиною (близькою до значення групового), а змінюється тільки шпаруватість (відношення тривалості імпульсу до частоти сигналу). Рекомендується частота вмикання-вимикання світлодіода понад 1 кГц, коли людське око не сприймає

окремих світлових імпульсів. Око інтегрує імпульси світла та розпізнає їх як зміну яскравості за різної шпаруватості.

В усіх випадках рекомендується використання інтегрального чи дискретного стабілізатора струму та не рекомендується використання баластних резисторів для встановлення робочого струму.

Розроблена схема може використовуватися в системах типу "Розумний будинок", до складу якої входить підсистема освітлення, призначена для керування освітленням у приміщенні з метою комфорту та економії електроенергії [250].

Запропонований прилад розроблено як самостійний, надалі він може бути розвинутий для інтегрування в систему "Розумний будинок". Його особливістю є підтримування постійної освітленості в приміщенні залежно від часу доби (зовнішнього освітлення). Сенсор зовнішнього освітлення повинен розміщуватися на вулиці, бажаний рівень освітленості в приміщенні виставляється змінним резистором приладу R2. Регулювання напруги живлення OLED додатково сприяє економії електроенергії, особливо на великих площах.

Структурну схему пристрою керування освітленням наведено на рис.4.27.

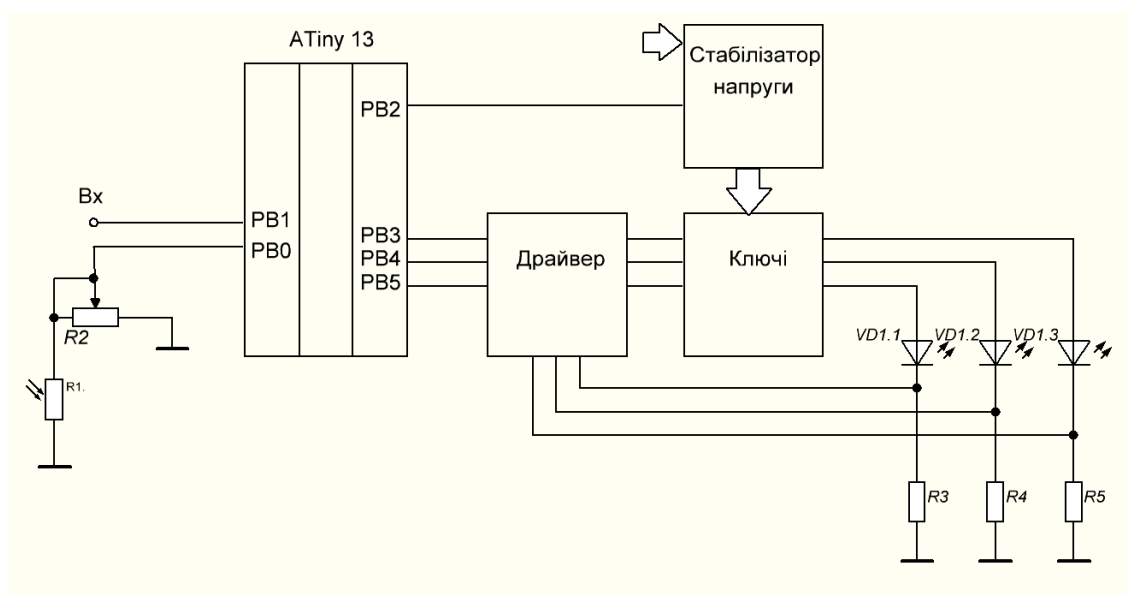


Рис.4.27 Структурна схема

пристрою керування світлодіодним освітленням на основі OLED.

Задля зменшення впливу пульсацій світла на зір, які спостерігаються в разі малої тривалості імпульсів ШІМ регулювання яскравості здійснюється частково ШІМ (від 50 до 100 % тривалості імпульсу), а частково регулюванням напруги живлення світлодіодів.

В основі схеми використано мікроконтролер АТТiny13А [251]. До його функцій входить вимірювання напруги з виходу резистивного дільника (вхід мікроконтролера РВ0), здійснення ШІМ керування стабілізаторами струму світлодіодів (виходи РВ3, РВ4, РВ5) та ШІМ керування стабілізатором напруги живлення світлодіодів (вихід РВ2). Передбачена можливість інтегрування пристрою в "однопровідну" мережу передавання даних типу 1-Wire (РВ1).

Стабілізатор струму зібрано за класичною схемою на операційному підсилювачі LM324 [252]. Операційний підсилювач увімкнений за схемою неінвертуючого підсилювача з від'ємним зворотним зв'язком за напругою та з емітерним повторювачем на біполярному транзисторі для підсилення вихідного струму. Давач струму реалізовано на основі резистора ввімкнутого у коло емітера ключового транзистора. Співвідношення резисторів у колі зворотного зв'язку задає його коефіцієнт підсилення, який визначає, у скільки разів вихідна напруга буде вище ніж вхідна (опорна на неінвертуючому вході операційного підсилювача). Оскільки коефіцієнт підсилення неінвертуючого підсилювача завжди більший від одиниці, величина опорної напруги вибрана меншою ніж необхідна мінімальна вихідна напруга. Опорна напруга подається на неінвертуючий вхід. Опорне джерело напруги зібране на спеціалізованій мікросхемі TL431С [253].

Коли на лінії порту мікроконтролера високий логічний рівень, ця напруга подається через діод на інвертуючий вхід операційного підсилювача, вона більша від опорної, стабілізатор струму вимкнений. Якщо на лінії порту мікроконтролера низький логічний рівень, напруга на інвертуючому вході операційного підсилювача нижча від опорної, а стабілізатор струму вмикається. Операційний підсилювач починає вирівнювати напругу на інвертуючому вході відповідно до опорної напруги та здійснює стабілізацію струму (тобто,

забезпечується стабільна напруга на резисторі в колі емітера, а відповідно стабільний струм через світлодіод, рівний відношенню опорної напруги до опору цього резистора).

Яскравість свічення OLED панелі визначається напругою на виході резистивного дільника опторезистора та резистора під'єданого до входу мікроконтролера PB0. Початковий рівень освітлення після вмикання лампи визначається параметрами отриманими через однопровідний протокол (вхід мікроконтролера PB1).

У роботі розроблено електричну принципову схему керування органічними світлодіодами, які пропонується застосовувати для освітлення приміщень. Передбачено три канали з регулюванням яскравості свічення OLED. Це дає змогу керувати триколірними панелями, освітленням трьох зон у приміщенні, а також здійснювати трьохетапне керування увімкненням світла, забезпечуючи в такий спосіб дуже плавну зміну яскравості освітлення за рахунок почергового засвічування в кожному з трьох каналів.

Висновки до розділу 4

Розвинуто метод дослідження бар'єрних та транспортних шарів OLED заснований на аналізі спектрів імпедансу використання якого дозволяє проводити оцінку значень ємності та опору діодних шарів та обчислення характерних властивих параметрів, які відповідають за перенос заряду в шарах дірок та електронів, щільність заряду та мобільність носія заряду.

Встановлено, що для імпедансних досліджень діркової провідності нелегованого матеріалу достатньо використовувати звичайні еквівалентні RC схеми з врахуванням незалежності діелектричної характеристики від частоти. Для провідних легованих органічних матеріалів необхідно враховувати різницю між областю об'ємного заряду і областю виснаження поблизу електрода та дисперсію, а також використовувати еквівалентну схему, яка відображає комплексну діелектричну характеристику, як додатковий імпедансний елемент.

Розроблено портативний пристрій та програмне забезпечення для вимірювання параметрів як точкових так і площинних джерел світла з різною яскравістю свічення і з різною шириною спектру випромінювання видимого діапазону з напругою живлення 5-15В. Такий пристрій забезпечує проведення технологічного контролю WOLED в процесі виробництва світильників на їх основі.

РОЗДІЛ 5. МОДЕЛЮВАННЯ МІКРОЕЛЕКТРОННИХ СИСТЕМ КЕРУВАННЯ ОРГАНІЧНИМИ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИМИ СТРУКТУРАМИ

5.1. Особливості моделювання OLED структур

У своєму неперервному розвитку галузь твердотільної електроніки та один з її основних науково-технічних напрямків – мікросхемотехніка – постійно висуває нові, все жорсткіші вимоги до створюваних виробів. Споживачеві потрібна швидкодіюча, надійна та водночас малогабаритна й енергоощадна продукція. Ці суперечливі вимоги ускладнюються тим, що мікроелектронні покоління дуже швидко старіють – час морального старіння інколи становить лише один рік. Тому особлива увага приділяється постійному скороченню часу виходу на ринок нових виробів. На розробку, проектування, верифікацію та випуск у серію нових інтегральних схем та надвеликих інтегральних схем прагнуть відводити якомога більш стислі терміни, однак до якості самих схем та їхньої надійності при цьому висуваються підвищені вимоги.

Визначальними вимогами до мікросхемотехніки пристроїв сучасної твердотільної електроніки є їхня відповідність концепції «систем на кристалі» (Programmable System on Chip, PSoC) [260], на основі якої реалізується широкий ряд апаратно-програмних рішень динамічно реконфігурованих схемних вузлів та функціонально завершених систем керування. Такі схемні вузли забезпечують функціонування при низьких напругах живлення, мінімальне енергоспоживання, універсальність, стабільність функціонування в разі зміни зовнішніх факторів, rail-to-rail режими роботи тощо.[261-269] Крім того, в світлі сучасних тенденцій розвитку інформаційних систем, нове покоління електронних пристроїв має відповідати концепціям Лабораторії на чіпі (Lab-on-Chip) [261] та Інтернету Речей (IoT, Internet of Things) [262].

Відповідно до цих вимог у дисертаційній роботі вирішується науково-прикладна задача моделювання контролерів керування OLED структурами[270,271]. Новизною поставленої задачі є інтегрування в таких

контролерах кількох функцій, а саме:

- керованого живлення OLED структур із підвищенням напруги за принципом імпульсних boost драйверів;
- дослідження дрейфу характеристик OLED структур безпосередньо під час їх експлуатації (у таких рішеннях використовується термін – «in-situ», що буквально означає «всередині» організму чи системи);
- мультирежимне вимірювання ВАХ OLED структур із використанням перехідних процесів формування напруги в підвищувальних схемах драйверів (у таких рішеннях використовується термін - «boost», що буквально означає «швидке збільшення»);
- вимірювання колірної температури випромінювання OLED структур безпосередньо в ході їх експлуатації, причому таке вимірювання не повинне супроводжуватися значним ускладненням контролера;
- керування режимами роботи OLED структур методом безконтактного ємнісного сигнального перетворення.

Структура контролера OLED структур наведена на рис. 5.1, де Energy Supplier - джерело первинного живлення, зокрема низьковольтний електрохімічний елемент, акумулятор чи суперконденсатор, Transducer - мікроелектронний мультифункціональний контролер керування та OLED структура. Важливою та визначальною з погляду вирішуваних у дисертаційній роботі задач є відмінність діапазонів напруг у такій структурі.

Джерело первинного живлення може бути довільним, ним може бути, наприклад, низьковольтний хімічний елемент чи акумулятор (від 1 В до 3 В), шина живлення USB порту (5 В), вторинний блок живлення (9 В). Напруги живлення контролера керування повинні відповідати вимогам стандартизованих джерел 3,3 В чи 5,0 В. Живлення OLED структури вимагає напруг понад 10 В, а з погляду вимірювання ВАХ має забезпечувати зміну напруги від нуля до 20 В. Як буде показано далі, висока ефективність вирішення поставленої задачі забезпечується імпульсними підвищувальними схемами драйверів, вихідна напруга яких керується методом широтно-імпульсної модуляції та підвищується

періодичною комутацією індуктивного кола живлення.

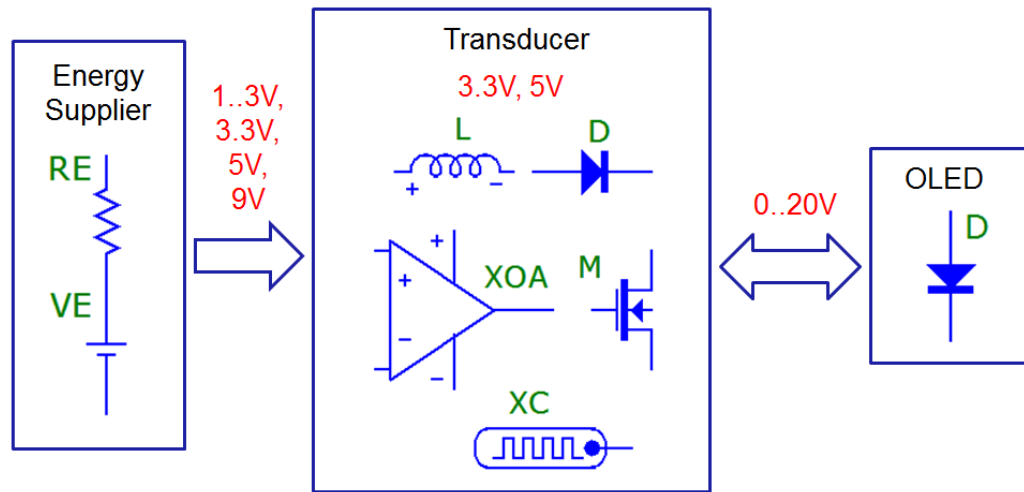


Рис. 5.1. Структура контролера OLED структур

Для вирішення цієї задачі необхідно дослідити закономірності перехідних процесів у контролерах керування OLED структур, сформулювати критерії оптимізації їхніх параметрів, провести адаптацію методу широтно-імпульсної модуляції живлення OLED структур із використанням зворотного зв'язку. Такий зворотний зв'язок реалізується на основі сигналів струму живлення, інтенсивності чи колірності випромінювання. Поставлена задача передбачає використання методів модельного дослідження мікроелектронних контролерів OLED структур, що поєднує SPICE макромоделі[272,273] OLED структур, драйверів підвищення напруги живлення на основі широтно-імпульсної модуляції та сигнальних перетворювачів in-situ для дослідження характеристик цих структур. Використовуючи ці макромоделі, досліджують характерні закономірності процесів поетапного накопичення енергії та підвищення напруги на OLED структурі.

5.2. SPICE модель OLED структури

На першому етапі модельних досліджень схем керування OLED

структурами та сигнальних перетворювачів, із використанням яких проводять дослідження параметрів цих структур, необхідно розробити їхню SPICE модель. Розроблювана в рамках виконання дисертаційної роботи модель базується на одній із традиційних SPICE схем заміщень [274] (еквівалентних схем) діодних структур, зокрема, Level 1 - Standard SPICE чи Level 2 - PSpice. Якщо потрібно забезпечити вищу точність представлення специфіки структури OLED, модель доповнюється іншими компонентами, які, зокрема, забезпечують більшу гнучкість під час формування ВАХ структури OLED та її температурної характеристики. Наведена на рис.5.2 схема заміщення SPICE моделі крім діода D містить послідовний RS та паралельний RL опори, а також дві залежні від режиму зміщення та струму ємності – CJ та CD (тут і далі відповідно до синтаксису SPICE параметри моделей записуються без індексів). Послідовний опір RS описує опір електродів і шарів пасивної структури OLED, а паралельний RL – паразитне просочування струму крізь структуру омичного (лінійного) характеру. Компонент CJ описує бар'єрну, а CD – дифузійну ємності діодної структури. Перша з них CJ визначає динамічну характеристику при зворотному зміщенні діода та залежить від напруги на діоді, а друга CD – перехідний процес при прямому зміщенні та визначається обумовленим струмом діода ефектом накопичення в структурі неосновних носіїв заряду.

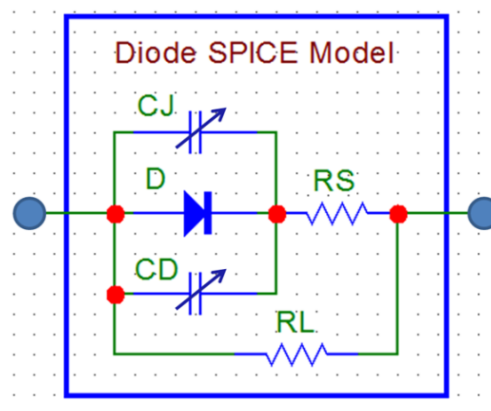


Рис. 5.2. Схема заміщення SPICE моделі структури OLED

Під час специфікації SPICE моделей діодних структур використовують набір параметрів, які описують їхні ВАХ [281,282], динамічні характеристики та

температурні залежності цих характеристик. Основними серед параметрів моделі діодних структур є: IS (Saturation current) – струм насичення; N (Emission coefficient) – коефіцієнт емісії; ISR (Recombination current) – струм рекомбінації; IKF (High-injection "knee" current) – струм переходу до високого рівня інжекції; BV (Reverse breakdown "knee" voltage) – зворотна напруга пробою; RS (Series resistance) – послідовний омичний опір структури; RL (Junction Leakage Resistance) – паралельний омичний опір просочування; TT (Transit time) – час прольоту носіїв; CJO (Zero-bias junction capacitance) – ємність при нульовому зміщенні; VJ (Junction potential) – бар'єрний потенціал; M (Junction grading) – градієнт бар'єрного потенціалу; EG (Energy gap eV) – ширина забороненої зони; XTI (Temperature exponent for IS) – експоненціальний коефіцієнт струму насичення; KF (Flicker noise coefficient) – лінійний коефіцієнт фліккер-шуму; AF (Flicker noise exponent) – експоненціальний коефіцієнт фліккер-шуму; TIKF (IKF linear temperature coefficient) – лінійний температурний коефіцієнт IKF; TBV1 (BV linear temperature coefficient) – лінійний температурний коефіцієнт BV; TBV2 (BV quadratic temperature coefficient) – квадратичний температурний коефіцієнт BV; TRS1 (RS linear temperature coefficient) - лінійний температурний коефіцієнт RS; TRS2 (RS quadratic temperature coefficient) - квадратичний температурний коефіцієнт RS; T_MEASURED (Measured temperature Celsius), T_ABS (Absolute temperature), T_REL_GLOBAL (Relative to current temperature), T_REL_LOCAL (Relative to AKO model temperature) – температури в градусах Цельсія, мова про які піде далі.

ВАХ діодної структури, що описує залежність струму I_D від напруги V_D , в SPICE моделі визначається як [276]:

$$I_D = I_S \left[\exp \left(\frac{V_D}{N \cdot \varphi_T} \right) \right],$$

$$\varphi_T = \frac{k \cdot T}{q},$$

де k – стала Больцмана, q – заряд електрона, T – термодинамічна температура.

Вищезгадані бар'єрна та дифузійна електричні ємності діода визначаються рівняннями:

$$C_J = \frac{C_{0J}}{\left(1 - \frac{V_D}{V_J}\right)^M};$$

$$C_D = \frac{I_D \cdot TT}{\varphi_T}.$$

Приклади отриманих ВАХ моделі OLED структури при зміні певних параметрів наведено на рис. 5.3 (RL = 1E3, 3E3, 1E4, 3E4, 1E5; RS = 30) та рис. 5.4 (RL = 1E3, 3E3, 1E4, 3E4, 1E5; RS = 100). Позначення V(D) відповідає значенням напруги на діоді, а ABS(I(DOLE)) – абсолютним значенням струму, де DOLE – назва моделі OLED структури (відповідно до синтаксису SPICE назва моделі діода повинна починатися з літери D, що зумовило зворотне написання – DOLE). Позначення VS відповідає напругам переходу з бар'єрного до переважно омичного механізму проходження струму.

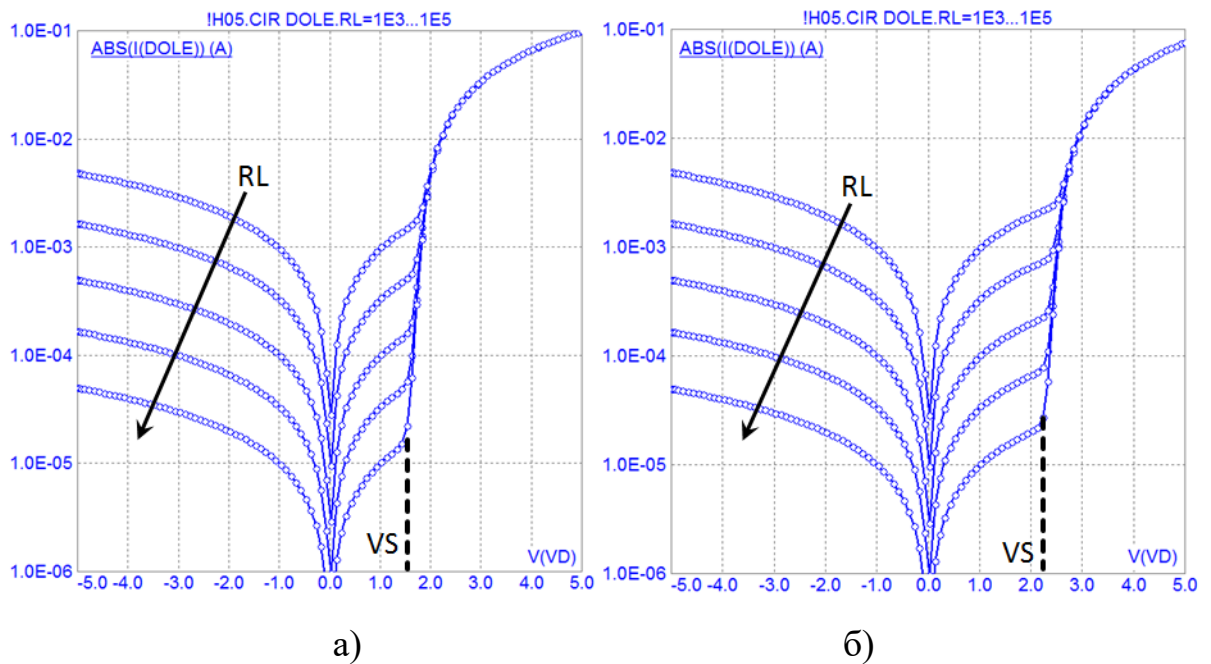


Рис. 5.3. ВАХ моделі OLED структури при IS=1E-18 (а) та IS=1E-24 (б)
[RL = 1E3, 3E3, 1E4, 3E4, 1E5 @ RS = 30]

Видно, що отримані ВАХ загалом добре представляють специфіку реальних OLED структур та можуть доволі ефективно адаптуватися під дані експериментальних даних конкретних зразків.

Як уже відзначалося, в разі потреби модель доповнюють резистивними компонентами[277], що уможлиблює точніше представлення температурних залежностей опору шарів пасивної структури OLED. Для цього використовується розширена модель резистора, до якої входять такі параметри: R (Resistance multiplier) – мультиплікатор опору; CP (Parallel capacitance) – паралельна ємність; LS (Series inductance) – послідовна індуктивність; TC1 (Linear temperature coefficient) - лінійний температурний коефіцієнт; TC2 (Quadratic temperature coefficient) – квадратичний коефіцієнт; TCE (Exponential temperature coefficient) – експоненціальний коефіцієнт; NM (Noise multiplier) – мультиплікатор шуму; T_MEASURED (Measured temperature, Celsius) – вимірювальна температура в °C; T_ABS (Absolute temperature, Celsius) – абсолютна температура в °C.

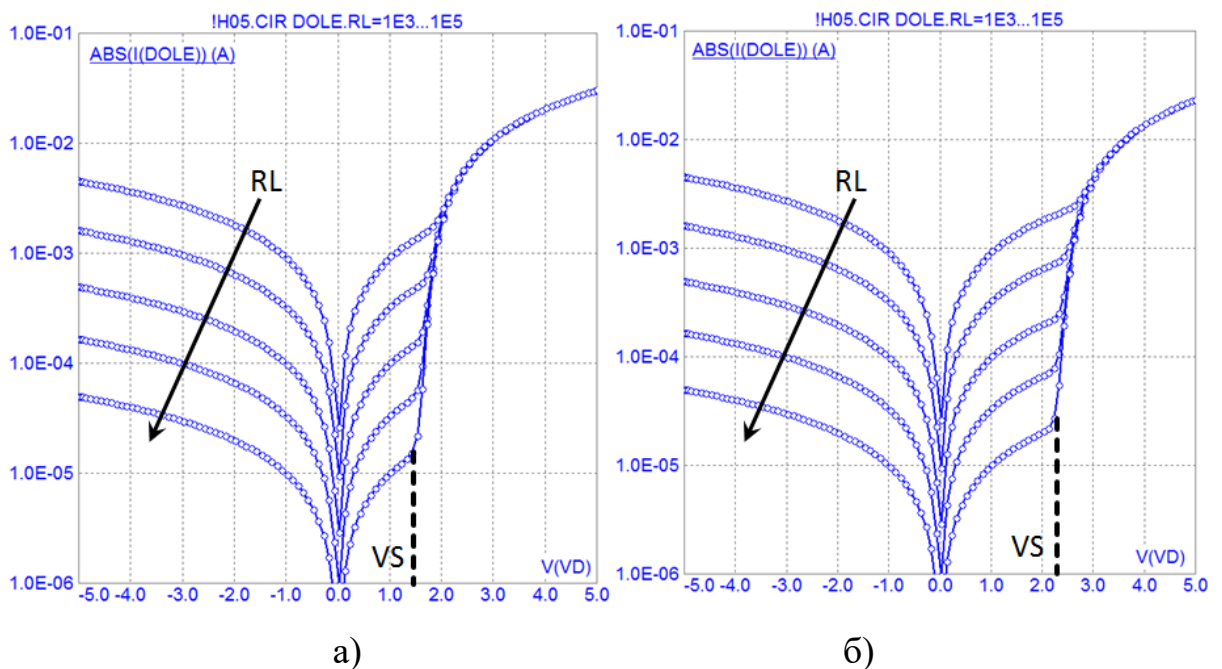


Рис. 5.4. ВАХ моделі OLED структури при $I_S=1E-18$ (а) та $I_S=1E-24$ (б)
 $[RL = 1E3, 3E3, 1E4, 3E4, 1E5 @ RS = 100]$

Відповідно до SPICE синтаксису температура позначається TEMP. Крім того важливо зазначити, що всі значення температур, зокрема T_ABS (абсолютна температура), є не абсолютною термодинамічною температурою, а

температурою за шкалою Цельсія для всієї схеми загалом. Функція опору резистора від температури визначається квадратичними та експоненціальними залежностями:

$$R(TEMP) = R(T_{NOM}) \cdot K_{TQ} \cdot K_{TE};$$

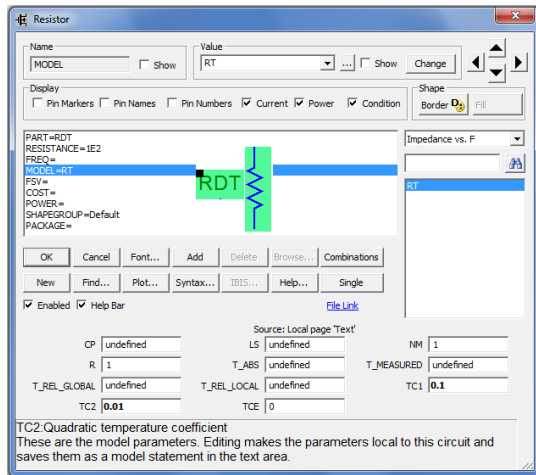
$$K_{TQ} = 1 + TC1 \cdot (T - T_{NOM}) + TC2 \cdot (T - T_{NOM})^2;$$

$$K_{TE} = 1.01^{TCE(T - T_{NOM})}.$$

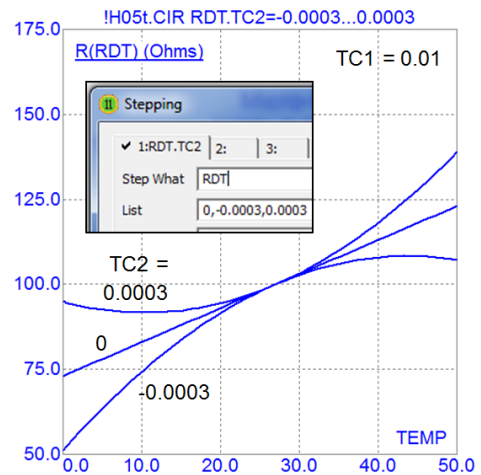
Величина T_{NOM} – це номінальне значення температури, яке в SPICE моделях відповідає 27°C , тобто, приблизно 300 K абсолютної термодинамічної температури. Під час специфікації моделі певного компонента передбачена можливість змінювати температуру цього компонента щодо температури його базової моделі[278]. Використовують поняття клону моделі АКО (an acronym for A Kind Of) з відповідними значеннями температур: T_REL_GLOBAL (Relative to current temperature, Celsius) – відносна температура в $^{\circ}\text{C}$ та T_REL_LOCAL (Relative to АКО model temperature, Celsius) – відносна температура клонованої моделі в $^{\circ}\text{C}$. У такому варіанті специфікації фактична температура компонента (Device operating temperature) визначається одним із трьох значень: T_ABS , $T_REL_LOCAL + T_ABS$ (of АКО parent), $T_REL_GLOBAL + TEMP$ (global temperature, $^{\circ}\text{C}$).

Вікно специфікації SPICE моделі резистора та приклад температурних залежностей опору $R(RDT)$ для певного набору температурних коефіцієнтів наведено на рис. 5.5, а приклади температурних залежностей абсолютних значень струму $ABS(I(DOLE))$ діода від температури – на рис. 5.6, а.

Для більшої наочності температурну залежність можна зобразити у вигляді похідної (крутизни) за температурою, що позначається $DD(A)$, де A – досліджувана величина. Це демонструється на рис. 5.6, б, де $DD(ABS(I(DOLE)))$ – крутизна функції струму $ABS(I(DOLE))$.

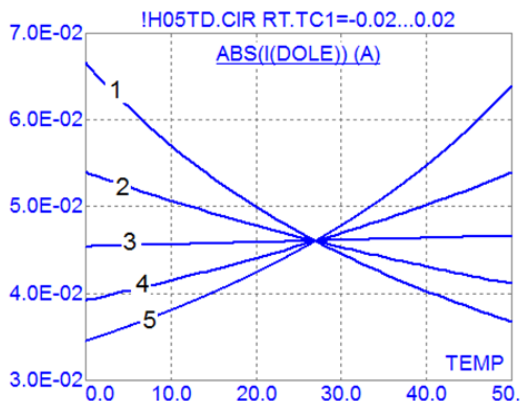


а)

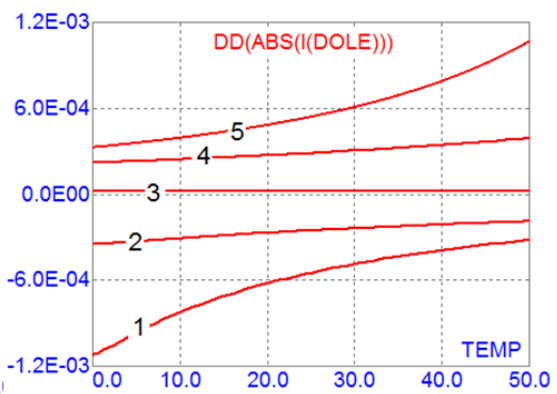


б)

Рис. 5.5. Вікно специфікації SPICE моделі резистора (а) та приклад температурних залежностей опору $R(RDT)$ для: $TC1 = 0,001$; $TC2 = -0,0003, 0, 0,0003$ (б)



а)



б)

Рис. 5.6. Приклади температурних залежностей абсолютних значень струму $ABS(I(DOLE))$ (а) та їхня крутизна $DD(ABS(I(DOLE)))$ (б) для: $TC1 = -0,02$ (1), $-0,01$ (2), 0 (3), $0,01$ (4), $0,02$ (5)

Завершальним етапом специфікації (верифікації) SPICE моделі OLED структури є встановлення значень бар'єрної CJ та дифузійної CD ємності[279], часу прольоту носіїв TT (Transit time) та ряду інших динамічних параметрів моделі. Приклади модельних досліджень динамічних характеристик OLED структури для трьох значень $TT = 5E-7, 1E-6, 2E-6$ (сек) показано на рис. 5.7 та рис. 5.8.

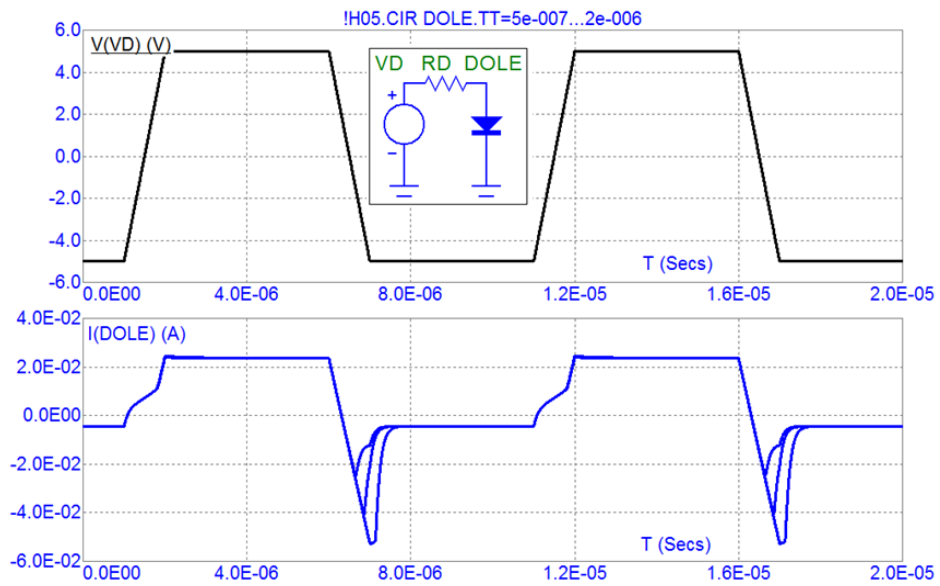


Рис. 5.7. Приклад дослідження перехідних процесів для $CJ0 = 1E-9F$

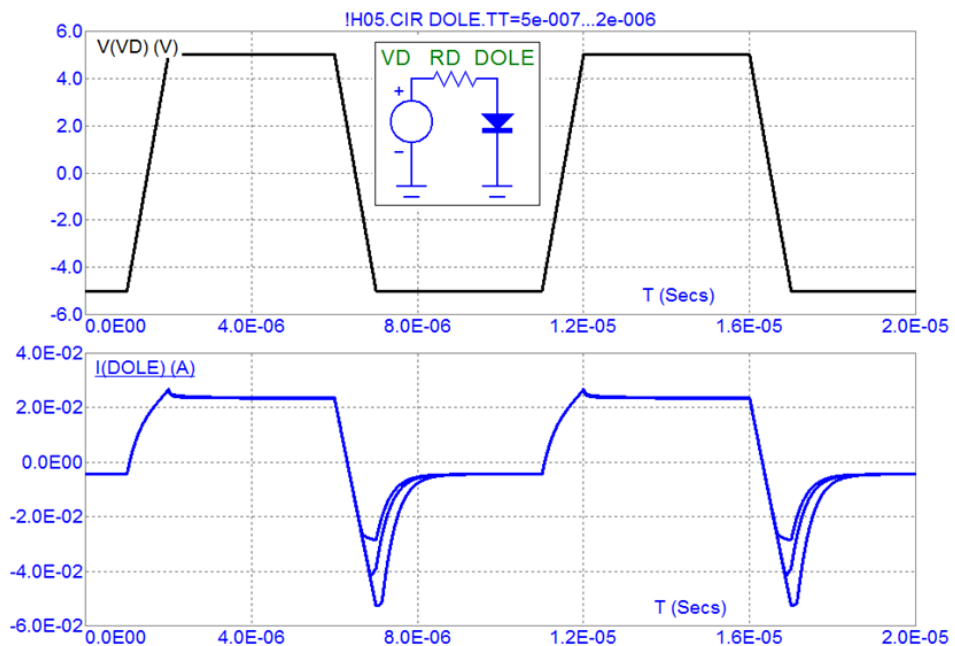


Рис. 5.8. Приклад дослідження перехідних процесів для $CJ0 = 3E-9F$

5.3. SPICE макромодель схеми керування

На другому етапі модельних досліджень синтезують SPICE модель керування режимами роботи схем цих перетворювачів. Відповідно до сучасних

вимог енергоефективності керування OLED (як і неорганічними LED) світловипромінювальними структурами здійснюють широтно-імпульсною модуляцією струму живлення. Для підвищення ефективності модельного дослідження таких схем керування в дисертаційній роботі пропонується нова макромодель керування та відповідна методика дослідження схем із динамічною зміною (модуляцією) ширини імпульсів.

Традиційні в SPICE модельних дослідженнях[280] підходи модуляції на основі зміни часових параметрів імпульсів (їхньої тривалості чи щільності) не дозволяють проводити ефективні модельні дослідження, коли глибина модуляції задається рівнями керуючих сигналів. Такими керуючими сигналами може бути напруга зворотного зв'язку драйвера світловипромінювальної структури, інтенсивність її випромінювання, що вимірюється фоточутливим сенсором, чи напруга, що використовується аргументом вимірювальної характеристики OLED. Для реалізації досліджень із широтно-імпульсною модуляцією проводять синтез схем макромоделей модуляторів. Однак схеми таких модуляторів є доволі складними та неефективними з погляду гнучкості модельних досліджень.

Отже, в цій роботі вирішується задача синтезу макромоделі керування широтно-імпульсним модулятором, яка поєднує переваги простоти реалізації та здатності до адаптації відповідно до алгоритму керування та параметричного аналізу дослідженої схеми перетворювача.

Макромодель (рис. 5.9) містить аналоговий ключ SPW з передавальною характеристикою, розрахованою аналітичним способом без прив'язки до фізичних механізмів перемикання, зокрема перемикання польових транзисторів. Керування таким аналоговим ключем здійснюється функціонально керованим джерелом EP, вихідна напруга якого визначається набором інших постійних та імпульсних джерел VX1, VX2, VX3 (здебільшого використовують від двох до чотирьох таких джерел).

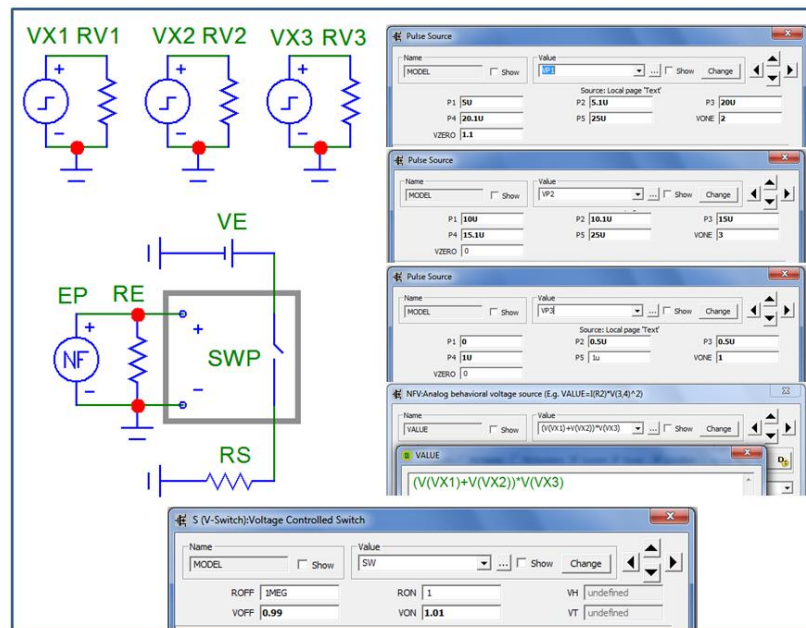


Рис. 5.9. Макромодель широтно-імпульсного керування

Проведений нами аналіз параметрів SPICE компонентів показав доцільність використання керованого аналогового ключа типу S (Voltage-controlled switch, V-Switch), функціональна характеристика якого відповідно до синтаксису SPICE описується математичними виразами та кодом логіки перемикування:

```

If VON > VOFF
  If VC >= VON
    RS = RON
  If VC <= VOFF
    RS = ROFF
  If VOFF < VC < VON
    RS = exp(LM+3*LR*(VC-VM)/(2*VD)-2*LR*(VC-VM)^3/VD^3)

```

```

If VON < VOFF
  If VC <= VON
    RS = RON
  If VC >= VOFF
    RS = ROFF
  If VOFF > VC > VON
    RS = exp(LM-3*LR*(VC-VM)/(2*VD)+2*LR*(VC-VM)^3/VD^3)

```

VC = Voltage across the control nodes
 LM = Log-mean of resistor values = $\ln((RON \cdot ROFF)^{.5})$
 LR = Log-ratio of resistor values = $\ln(ROFF/RON)$
 VM = Mean of control voltages = $(VON + VOFF)/2$
 VD = Difference of control voltages = $VON - VOFF$
 k = Boltzmann's constant
 T = Analysis temperature
 RS = Switch output resistance

де: if ... then – логічна умова типу «якщо ... то», & - логічна операція «І»; R_{ON} (On resistance) – опір в увімкненому стані; R_{OFF} (Off resistance) – опір у вимкненому

стані; V_C (Voltage across the control node) – напруга вхідного кола керування ключем; V_{ON} (Control voltage for on state) – напруга ввімкненого стану; V_{OFF} (Control voltage for off state) – напруга вимкненого стану.

Напруга керування V_C ключем задається функціонально керованим джерелом EP, що містить кілька складових, зокрема кілька адитивних та одну мультиплікативну складові модуляції [281]. Адитивні складові можуть представлятися прямокутними (трапецеїдальними) імпульсами певної амплітуди та тривалості, а мультиплікативна складова – трикутними імпульсами, частота яких у кінцевому підсумку представляє частоту широтно-імпульсної модуляції.

Зокрема, специфікація функціонально керованого джерела EP визначається виразом:

$$EP \# \# \text{VALUE} = \{(V(VX1)+V(VX2))*V(VX3)\},$$

де # - номер вузла схеми; VALUE – значення функції, що формується джерелами VX1, VX2, VX3; $V(VX1)$, $V(VX2)$, $V(VX3)$ – напруги цих джерел.

Специфікація компонентів для розглянутого далі прикладу макромоделі широтно-імпульсного модулятора має такий вигляд (з урахуванням синтаксису SPICE дані слідують зі знаком пробілу та без інших розділових знаків):

VX1 # # DC 1.1 PULSE (1.1 2 5e-006 1e-007 1e-007 1.49e-005 2.5e-005)

VX2 # # DC 0 PULSE (0 3 1e-005 1e-007 1e-007 4.9e-006 2.5e-005)

VX3 # # DC 0 PULSE (0 1 0 5e-007 5e-007 0 1e-006)

.MODEL SW VSWITCH (ROFF=1E9 RON=1 VOFF=0.99 VON=1.01)

де DC V – постійна (DC – Direct Current) складова напруги V; PULSE(Vzero,Vone, P1, P2, P3, P4, P5) – параметри імпульсу; Vzero (Zero level) – напруга нульового рівня; Vone (One level) – напруга одиничного рівня; P1 (Time delay to leading edge) – тривалість нульового рівня до початку наростання; P2 (Time delay to one level) – тривалість до одиничного рівня; P3 (Time delay to trailing edge) – тривалість до спадання; P4 (Time delay to zero) – тривалість до нульового рівня; P5 (Repetition period) – період слідування імпульсів; .MODEL SW VSWITCH – специфікація моделі (.MODEL – опис моделі починається з символу крапка) ключа VSWITCH.

У наведеному прикладі використовується два рівні адитивної складової, представленої трапецеїдальними імпульсами $V(VX1)$, $V(VX2)$, та одним рівнем мультиплікативної складової, представленої трикутними імпульсами $V(VX3)$. Епюри сигналів цих джерел наведено на рис. 5.10, а результат синтезу керованої широтно-імпульсної модуляції, що формується ключем типу $S(V\text{-Swich})$ – на рис. 5.11.

Імпульсні сигнали $V(VX1)$, $V(VX2)$ використовуються для керування амплітудою вхідного сигналу ШІМ перетворювача відповідно до заданої комбінаційної схеми. Відповідні комбінації цих сигналів, які представлені на рис.5.10, визначають амплітудну характеристику сигналу управління. Наявність програмно керованих генераторів використаного програмного забезпечення дозволяє моделювати довільні залежності та комбінації різних типів сигналів, як за формою так і за амплітудою.

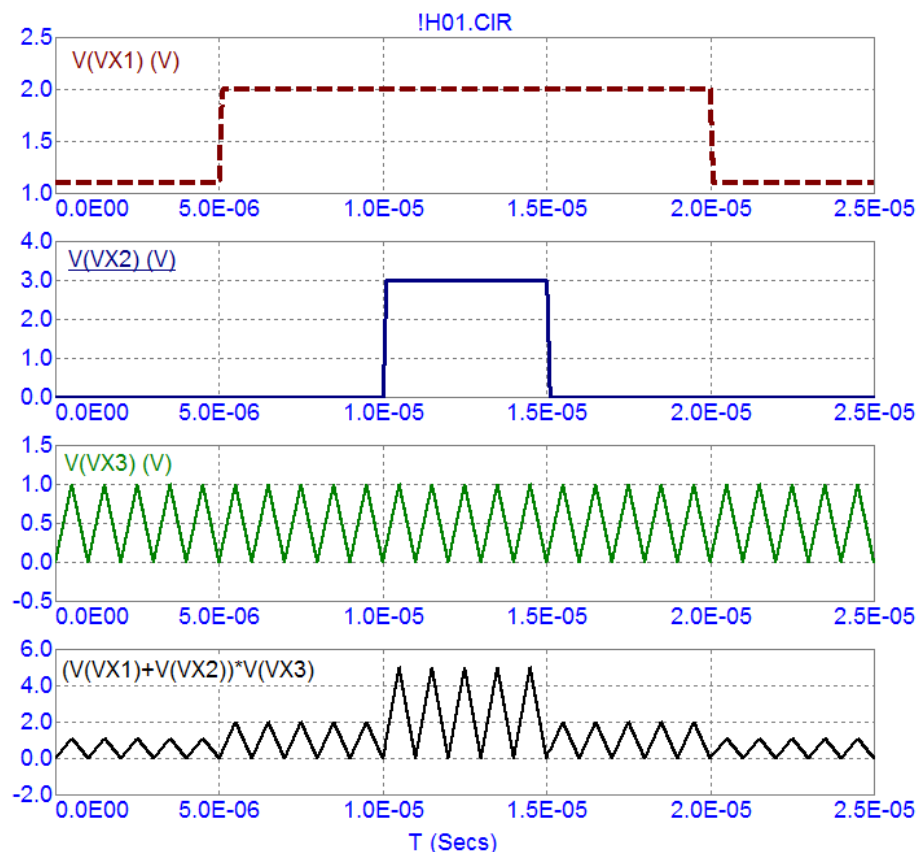


Рис. 5.10. Епюри джерел VX1, VX2, VX3, EP

Цей приклад демонструє дискретне перемикання коефіцієнта модуляції, що існує під час мікропроцесорного керування модулятором

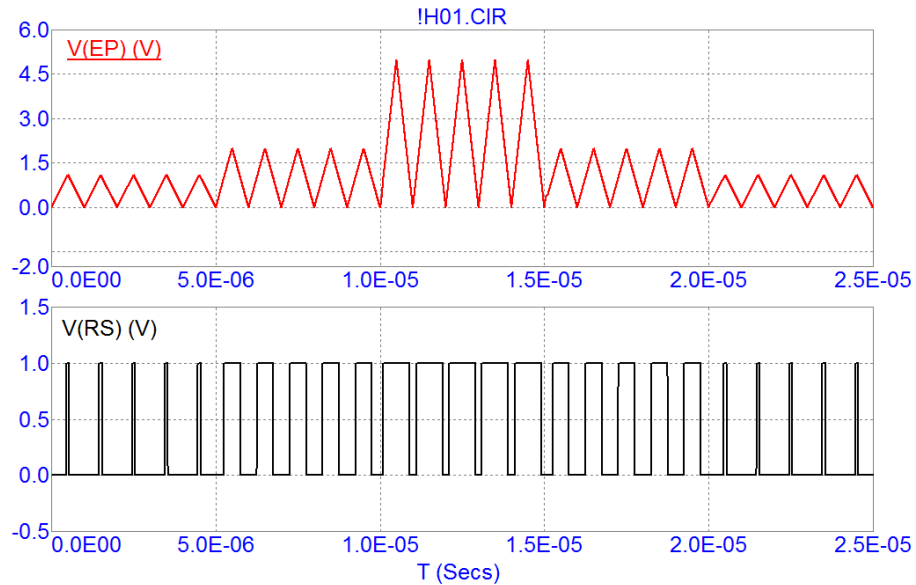


Рис. 5.11. Епюри джерела $V(EP)$ та вихідної напруги $V(RS)$ керованого широтно-імпульсного модулятора (приклад 1)

Для порівняння, інший приклад із плавною зміною коефіцієнта модуляції, який спостерігається в аналогових системах керування, показано на рис. 5.12.

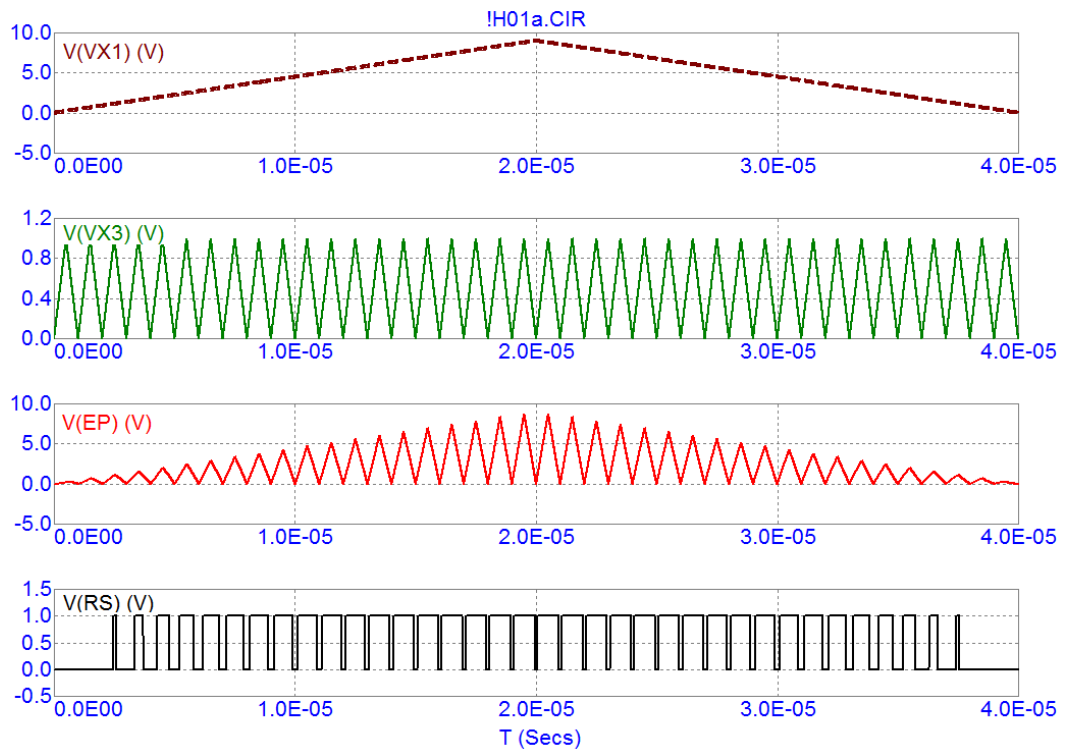


Рис. 5.12. Епюри джерел $V(VX1)$, $V(VX2)$, $V(EP)$ та вихідної напруги $V(RS)$ керованого широтно-імпульсного модулятора (приклад 2)

В ході оптимізації функціонування SPICE моделі керування широтно-імпульсними перетворювачами, що містять схеми двотактного (протифазного) перемикавання, важливим етапом верифікації моделі є перевірка схеми перемикавання на проходження паразитних комутуючих імпульсів. Приклад схеми двотактного перемикавання наведено на рис. 5.13, а результат формування протифазних імпульсів напруги на резисторах навантаження RS1, RS2 – на рис. 5.14.

Для проведення вказаної перевірки схему перемикавання доповнюють «тимчасовим» резистором RS0 (рис. 5.15), за імпульсами падіння напруги на якому перевіряють синфазність процесу перемикавання (рис. 5.16). Імпульси на цьому резисторі свідчать про одночасне проходження струму через обидва ключі S1, S2, що може негативно вплинути на очікувані параметри перетворювача.

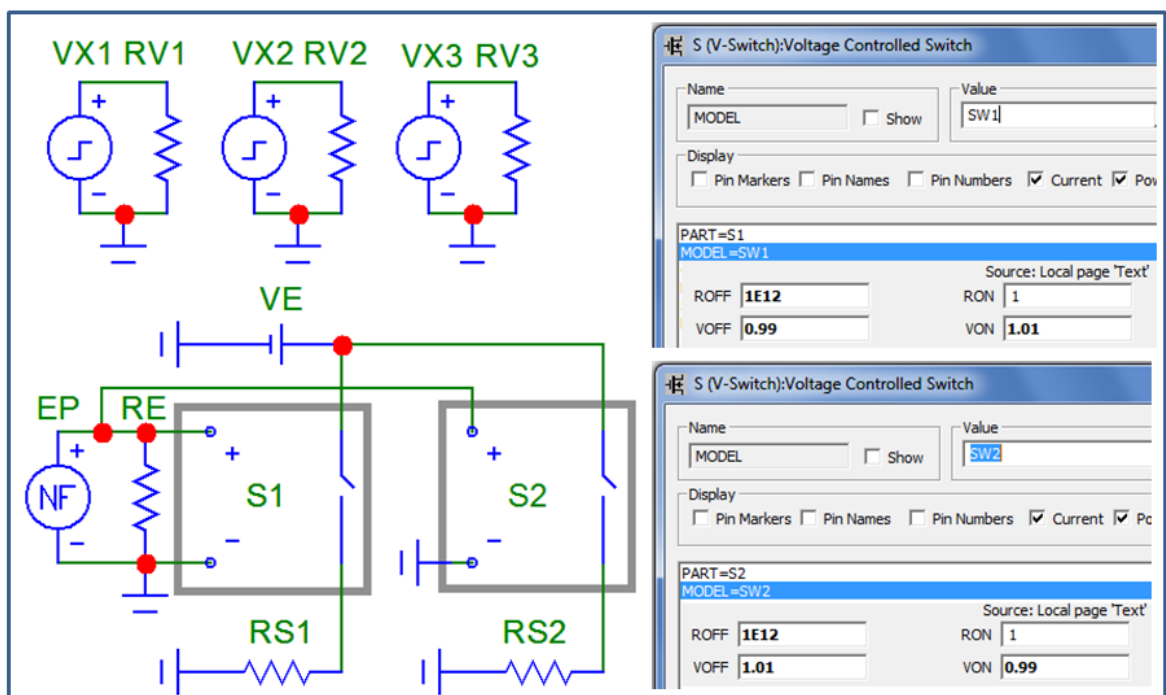


Рис. 5.13. Макромодель широтно-імпульсного керування з протифазним перемиканням

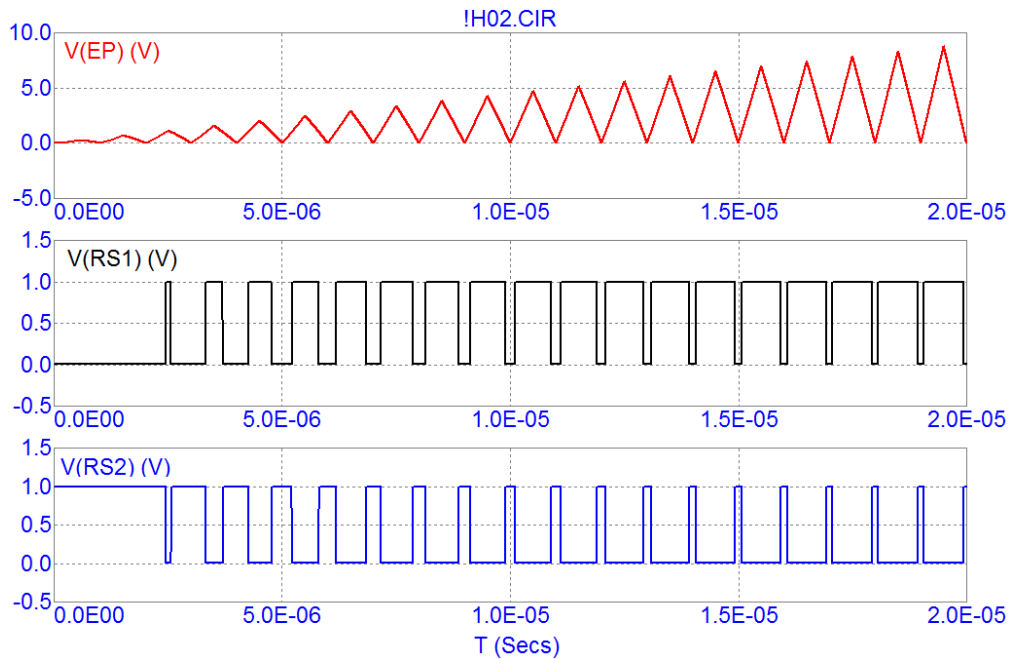


Рис. 5.14. Епюри джерела $V(EP)$ та вихідних протифазних напруг $V(RS1)$, $V(RS2)$

Вищенаведений приклад демонструє граничний рівень, на якому здебільшого спостерігаються короточасні «голки» перехідних процесів. Їхню мінімізацію здійснюють введенням певних затримок, які утримують розімкнений стан другого ключа до завершення перехідного процесу першого ключа і навпаки.

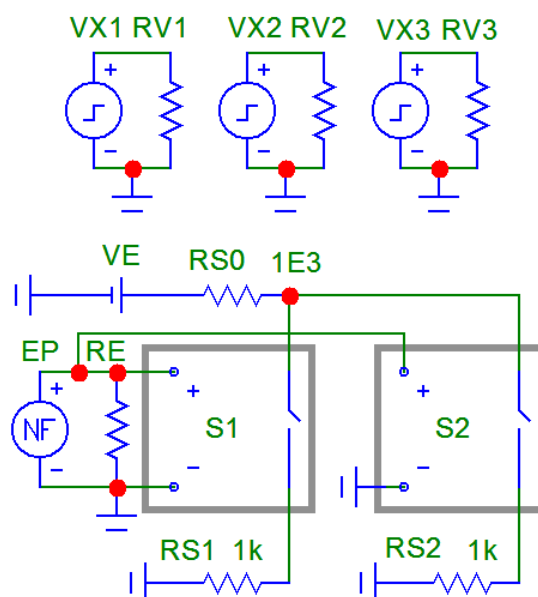


Рис. 5.15. Макромодель широтно-імпульсного керування з перевіркою синфазності перемикання

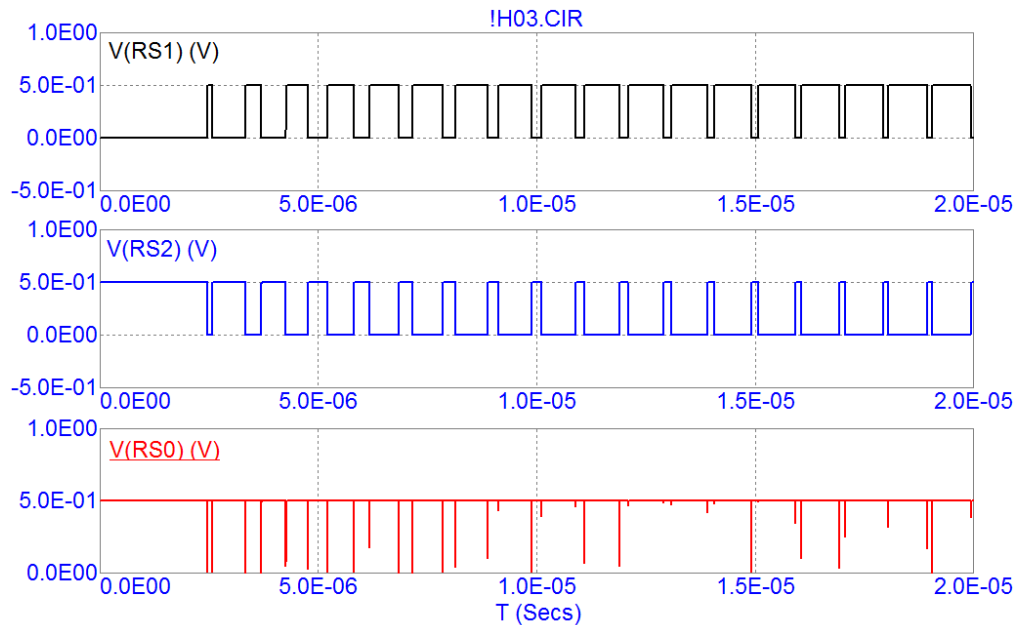


Рис. 5.16. Результат перевірки синфазності перемикання за імпульсами напруги

Зазначимо, однак, що модельні дослідження схем із перемиканням струму індуктивних компонентів, мова про які піде далі, зумовлюють певні проблеми втрати збіжності ітераційного процесу SPICE моделі. Причиною такої втрати збіжності є різкий розрив кола індуктивності, а відтак некерований ріст напруги в цьому колі. Приклад схеми комутації індуктивності $L1$ та проблему некерованого росту напруги на ній наведено на рис. 5.17. Видно, що напруга $V(VL)$ на індуктивності $L1 = 1e-2$ під час її комутації в колі з резистором $RL = 10$ сягає рівня $4E4$. Амплітуда таких імпульсів визначається добротністю індуктивності та параметрами ключа $S1$.

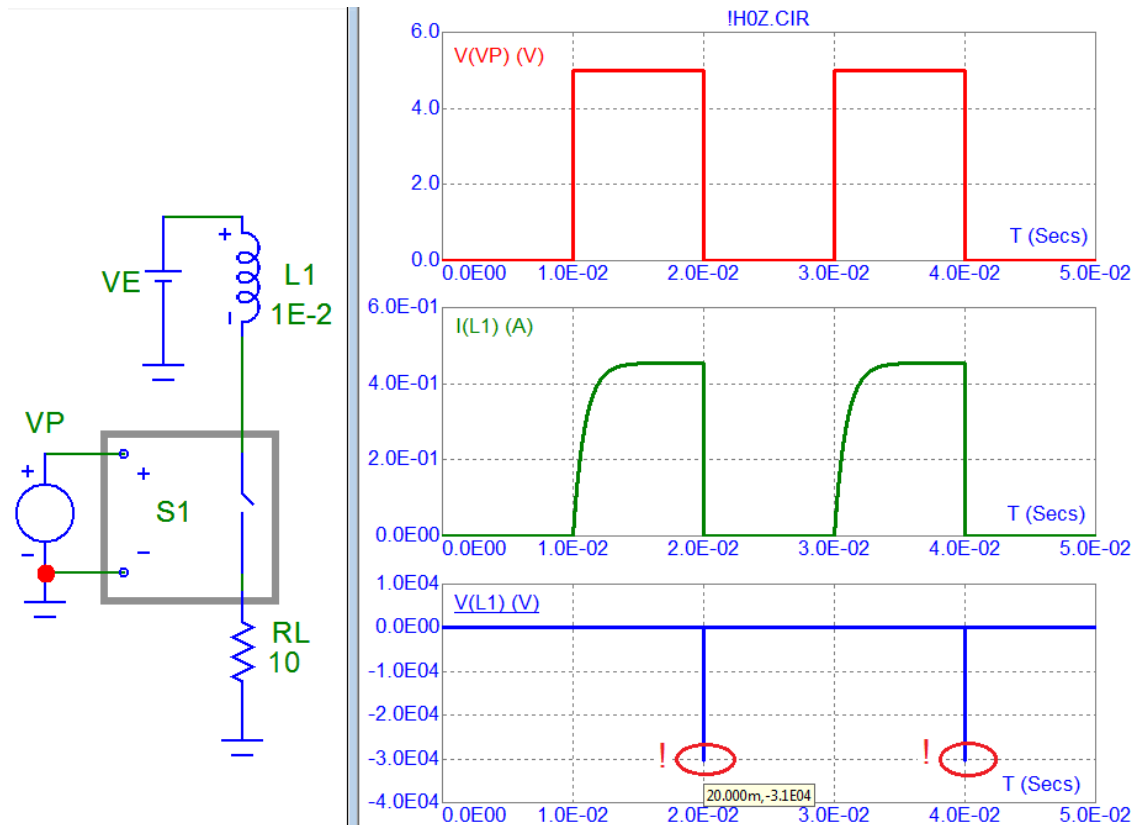


Рис. 5.17. Схема комутації індуктивних компонентів та проблема генерування імпульсів некерованого росту напруги (позначено символом «5»)

Отже, модельні дослідження контролерів імпульсних схем керування з індуктивними компонентами зумовлюють проблему коректної адаптації SPICE моделі перетворювача під конкретні умови проведення дослідження. Вирішення такої проблеми належить до задач state-of-art. Наведені далі результати SPICE досліджень отримані з урахуванням вищезгаданої проблематики.

5.4. Дослідження підвищувальних драйверів живлення OLED

На третьому етапі модельних досліджень виявляють закономірності, які забезпечують можливість оптимізації режимів роботи[282-287] та характеристик компонентів драйверів живлення OLED. Як уже зазначалося, беручи до уваги необхідність формування напруг живлення OLED понад 5 В,

йдеться про енергоєфективні імпульсні драйвери підвищувального типу (Boost type) на основі методу перемикання індуктивності.

Можливі два варіанти реалізації таких імпульсних драйверів. Перший з них (рис. 5.18) використовує один ключ S1 та діод D1, що забезпечує однонаправлений струм навантаження. У другому варіанті (рис. 5.19) замість діода D1 використано другий ключ S2, що разом із першим S1 реалізує двотактне (протифазне) перемикання.

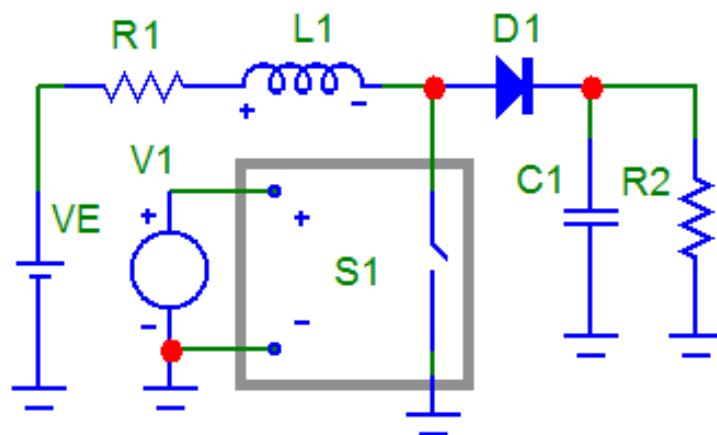


Рис. 5.18. Схема підвищувального драйвера з одним ключем

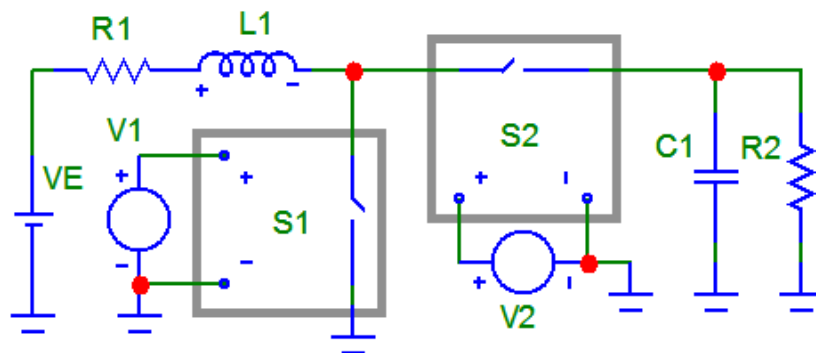


Рис. 5.19. Схема підвищувального драйвера з двома ключами

Вхідне коло живлення представлено джерелом VE та резистором R1, опір якого дорівнює сумі вихідного опору джерела VE та індуктивності L1. Коло навантаження, підвищена напруга якого використовується для живлення OLED, представлено конденсатором C1 і резистором R2. Ємність C1 забезпечує накопичення заряду у вихідному колі, що, разом з імпульсами струму індуктивності L1, є передумовою ефекту підвищення вихідної напруги. У схемі

з двома ключами драйвера керування цими ключами здійснюється протифазними імпульсами джерел V1 та V2. У першому такті індуктивність L1 замикається ключем S1 на землю, забезпечуючи в цій індуктивності накопичення реактивної складової енергії. У другому такті вказана складова енергії через діод чи ключ S2 перемикається у вихідне коло, забезпечуючи заряд конденсатора C1.

Під час модельних досліджень спочатку проводять параметричну оптимізацію[288-290], в ході якої визначають оптимальне значення індуктивності L1 для вибраної частоти перемикання. Таке дослідження, результат якого показано на рис. 5.21, проводять без накопичення заряду, тобто для $C1=0$. Розглянуто варіант, коли $V1 = 5$ В, частота перемикання $f = 50$ Гц (тривалість імпульсів та паузи між ними по 10 мс), $R1 = 10$ Ом, $R2 = 100$ Ом та набір значень $L1 = 0(1)$, $1E-2$ Гн (2), $1E-1$ Гн (3).

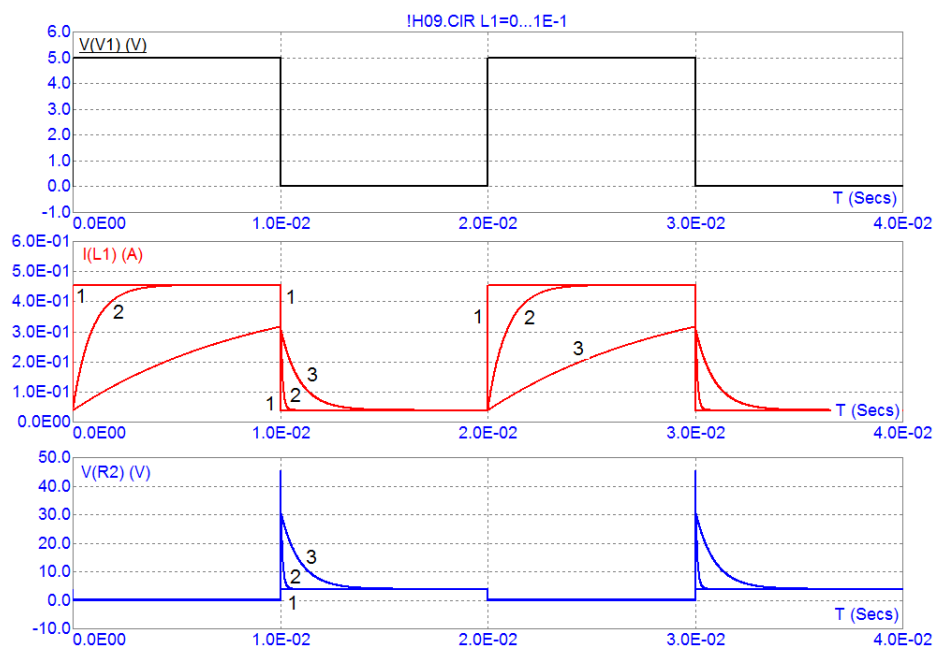


Рис. 5.20. Епюри імпульсів для $C1 = 0$, $L = 0$ (1), $1E-2$ Гн (2), $1E-1$ Гн (3)

Якщо значення індуктивності гранично малі ($L1 = 0$), струм $I(L1)$ миттєво відтворює імпульси напруги з відсутністю накопичення реактивної енергії. Якщо $L1 = 1E-2$ Гн (2), в ході перехідного процесу накопичення енергії відбувається орієнтовно за 4 мс, а далі в колі неоптимально витрачається активна складова енергії. Отже, необхідно збільшити значення індуктивності чи зменшити

тривалість імпульсів. Натомість, якщо $L1 = 1E-1$ Гн (3), за час тривалості імпульсів перехідний процес не завершується, а переходу до розсіювання активної складової енергії не відбувається. Цим прикладом демонструється основний (оптимальний) режим функціонування схем перетворювачів напруги підвищувального типу.

Процес передавання енергії у другому такті з розімкненим ключем S1 представлено напругами на резисторі навантаження – $V(R2)$. Постійна складова цієї напруги, яка спостерігається після завершення перехідного процесу передавання реактивної енергії від індуктивності до конденсатора (в цьому варіанті $\sim 4,5$ В), визначається перерозподілом напруги джерела живлення V1 в колі V1-R1-L1-S1-R2. Водночас імпульси напруги під час перехідних процесів становлять приблизно $V(R2) = 12$ В для $L1 = 1E-2$ Гн (2) та $V(R2) = 18$ В для $L1 = 1E-1$ Гн (3).

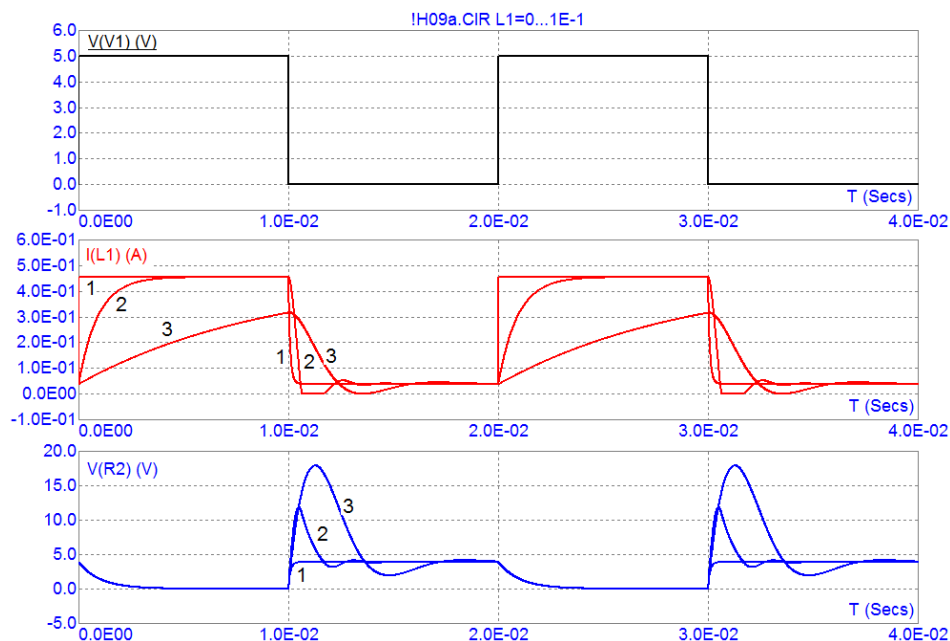


Рис. 5.21. Епюри імпульсів для $C1 = 1E-5$ Ф, $L1 = 0$ (1), $1E-2$ Гн (2), $1E-1$ Гн (3)

Далі досліджують процес підвищення вихідної напруги в ході багатоактного накопичення енергії на конденсаторі C1 зі зміною частоти перемикування та параметрів компонентів схеми джерела живлення. Приклади таких досліджень

для $f = 1$ кГц, $R1 = 10$ Ом показано на:

- рис. 5.22 – $R2 = 100$ Ом, $C1 = 1E-5$ Ф, $L1 = 0$ (1), $1E-2$ Гн (2), $1E-1$ Гн (3);
- рис. 5.23 – $R2 = 100$ Ом, $L1 = 1E-1$ Гн, $C1 = 0$ (1), $1E-6$ Ф (2), $1E-5$ Ф (3);
- рис. 5.24 – $R2 = 1E6$ Ом, $L1 = 1E-1$ Гн, $C1 = 1E-6$ Ф (1), $1E-5$ Ф (2), $1E4$ Ф(3).

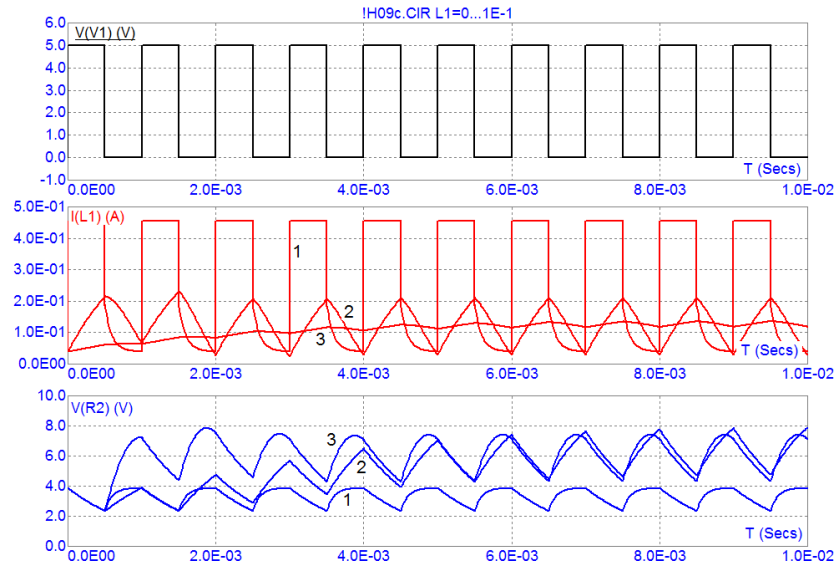


Рис. 5.22. Епюри імпульсів для $f = 1$ кГц, $R1 = 10$ Ом, $R2 = 100$ Ом, $C1 = 1E-5$ Ф, $L1 = 0$ (1), $1E-2$ Гн (2), $1E-1$ Гн (3)

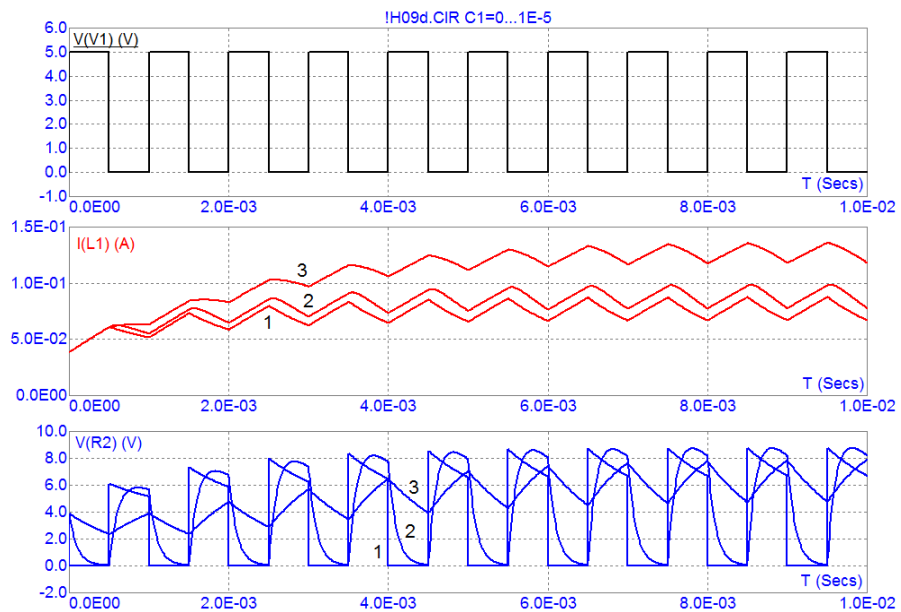


Рис. 5.23. Епюри імпульсів для $f = 1$ кГц, $R1 = 10$ Ом, $R2 = 100$ Ом, $L1 = 1E-1$ Гн, $C1 = 0$ (1), $1E-6$ Ф (2), $1E-5$ Ф (3)

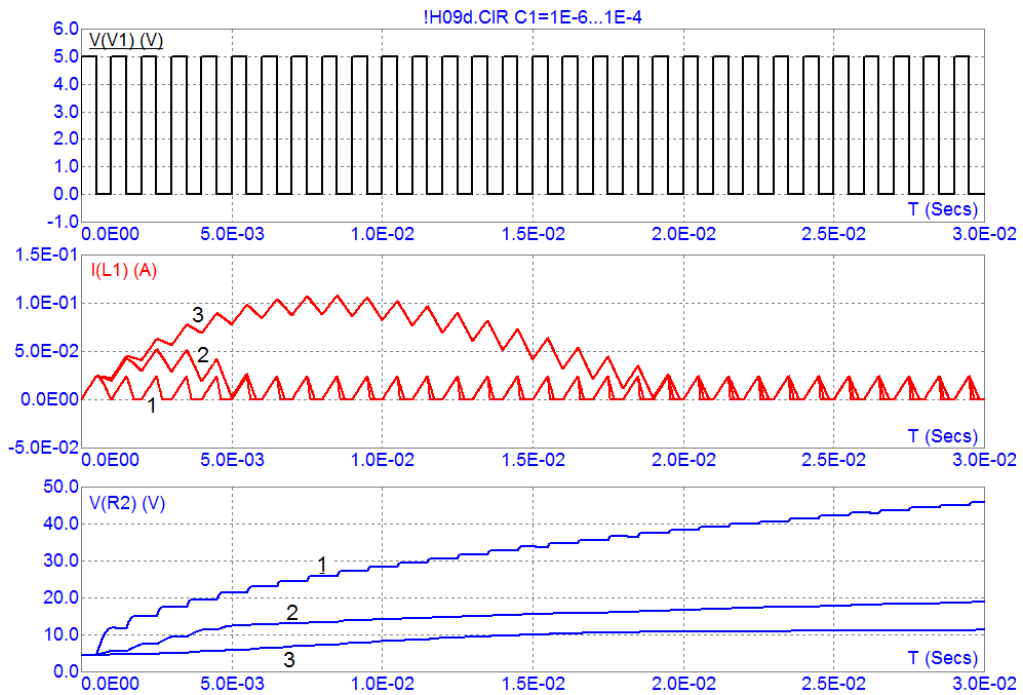


Рис. 5.24. Епюри імпульсів для $f = 1$ кГц, $R1 = 10$ Ом, $R2 = 1E6$ Ом, $L1 = 1E-1$ Гн, $C1 = 1E-6$ Ф (1), $1E-5$ Ф (2), $1E-4$ Ф (3)

На підставі вищенаведених результатів можна виявити такі характерні закономірності:

- спостерігається процес поетапного накопичення енергії та підвищення напруги на конденсаторі $C1$ кола навантаження підвищувальних схем драйверів живлення OLED;
- збільшення ємності конденсатора $C1$ зумовлює зменшення швидкості наростання вихідної напруги зі зменшенням її пульсації;
- зменшення ємності конденсатора $C1$ зумовлює підвищення швидкості наростання вихідної напруги зі збільшенням її пульсації;
- існує оптимальне значення ємності конденсатора $C1$, яке визначається компромісом вищезгаданих ефектів та опору навантаження.

Завершальний етап дослідження підвищувальних схем драйвера живлення OLED передбачає встановлення закономірностей формування вихідної напруги цих схем із використанням розглянутої в підрозділі 5.3 макромоделі керування широтно-імпульсним модулятором. Цей етап показано на рис. 5.26.

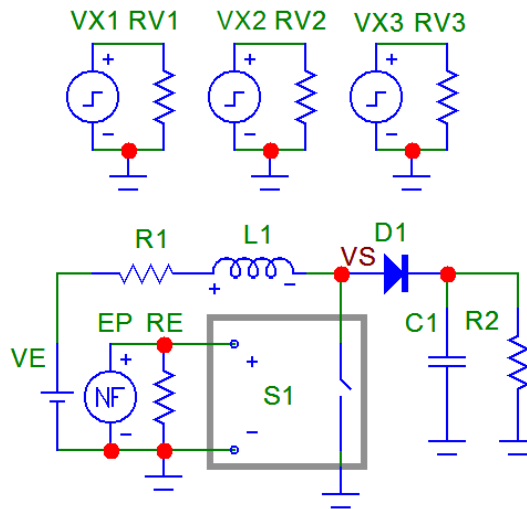


Рис. 5.25. Схема підвищувального драйвера з використанням макромоделі керування широтно-імпульсним модулятором

Результати дослідження процесів формування вихідної напруги $V(R2)$ зі зміною параметрів керуючих імпульсів для набору значень $L1 = 1E-4$ Гн (1), $1E-3$ Гн (2), $1E-2$ Гн (3) наведено на рис. 5.25 та рис. 5.26.

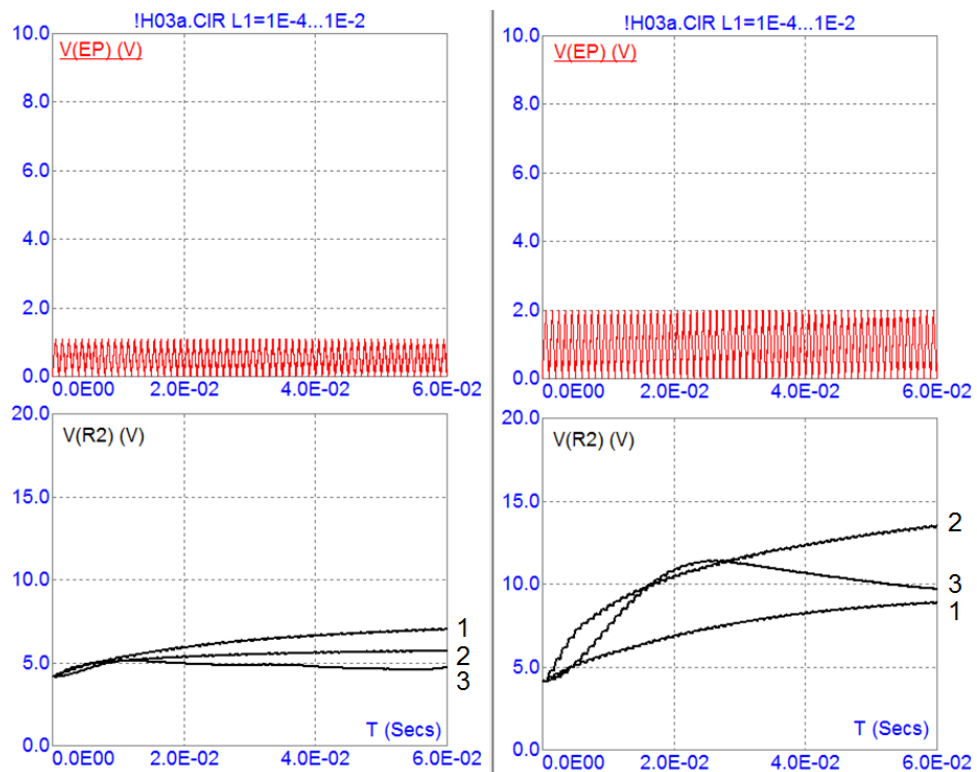


Рис. 5.26. Процес формування вихідної напруги $V(R2)$ зі зміною керуючих імпульсів (варіанти 1 та 2)

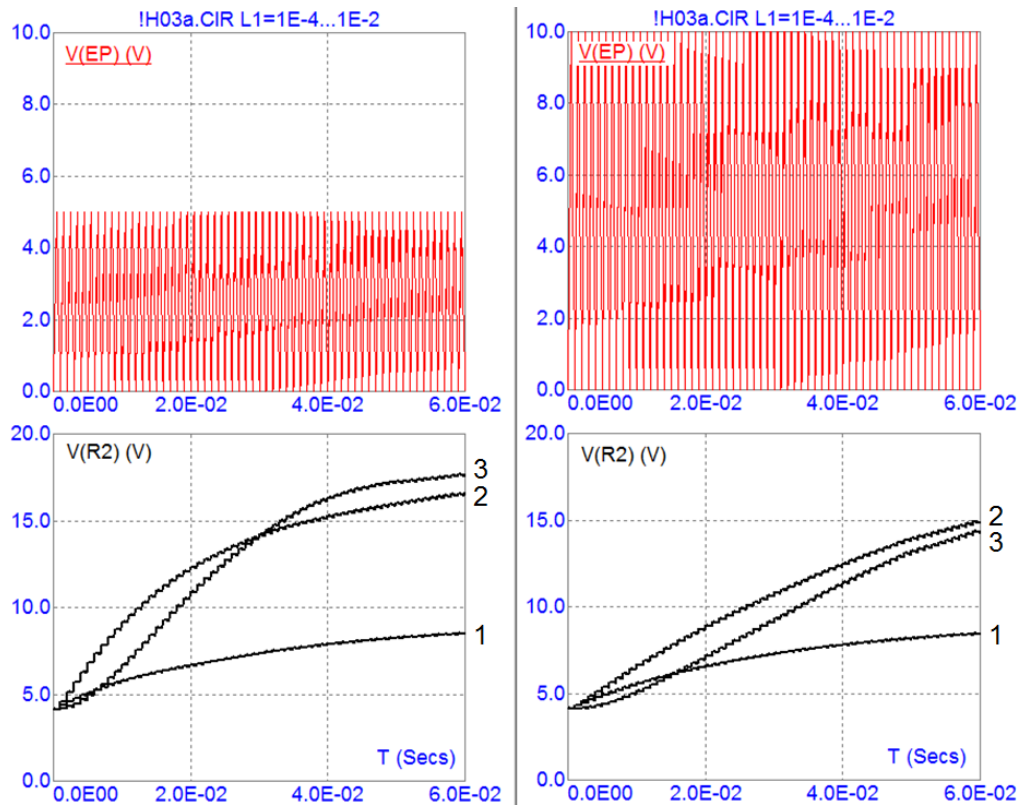


Рис. 5.25. Процес формування вихідної напруги $V(R2)$ зі зміною керуючих імпульсів (варіанти 3 та 4)

Отримані в ході проведення такого етапу закономірності уможливають оптимізацію режимів роботи підвищувальних схем драйверів живлення OLED з погляду швидкості наростання, перехідних процесів такого наростання та амплітуди пульсацій вихідної напруги.

Висновки до розділу 5

Розроблено методикку проведення модельних досліджень структурних елементів драйверів WOLED з допомогою програмного симулятора SPICE.

На першому етапі модельних досліджень, відповідно до цієї методики, розроблено SPICE модель схеми керування OLED структурами та моделі сигнальних перетворювачів, із використанням яких проведено дослідження параметрів цих структур.

На другому етапі модельних досліджень синтезовано SPICE модель керування режимами роботи схем цих перетворювачів. Для підвищення

ефективності модельного дослідження таких схем керування в дисертаційній роботі запропонована нова макромодель керування та відповідна методика дослідження схем із динамічною зміною (модуляцією) ширини імпульсів.

На третьому етапі модельних досліджень виявлено закономірності, які забезпечують можливість оптимізації режимів роботи та характеристик компонентів драйверів живлення OLED, зокрема, енергоефективних імпульсних драйверів підвищувального типу (Boost type) для формування напруг живлення OLED понад 5 В.

Розроблено метод модельного дослідження та параметричного аналізу мікроелектронних контролерів OLED структур, що поєднує SPICE макромоделі OLED структур, драйверів підвищення напруги живлення на основі широтно-імпульсної модуляції та сигнальних перетворювачів *in-situ* дослідження характеристик цих структур. Використовуючи розроблені макромоделі, встановлені характерні закономірності процесів поетапного накопичення енергії та підвищення напруги на OLED структурі, які визначаються параметрами компонентів та режимами роботи контролера живлення.

РОЗДІЛ 6. МІКРОЕЛЕКТРОННІ СИСТЕМИ КЕРУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИХ СТРУКТУР

6.1. Дослідження схем керування вимірювальних перетворювачів ОСВС

У результаті проведених у цій дисертаційній роботі досліджень була встановлена можливість та представлені рішення щодо поєднання двох процесів, а саме, підвищення напруги в схемі драйвера та одночасного дослідження характеристик OLED у ході наростання та спадання імпульсів цієї напруги. Ця можливість є визначальною в розробці нового покоління інтелектуальних контролерів OLED [291], які, порівняно з відомими рішеннями, характеризуються зменшеним енергоспоживанням та підвищеною швидкістю періодичного чи неперервного вимірювання ВАХ OLED структур. На основі такого вимірювання проводиться прогнозування дрейфу характеристик OLED структур[292] під час їх експлуатації, а отже, забезпечується можливість оперативної корекції їхніх режимів живлення.

Вимірювання ВАХ OLED структур проводиться на перехідних процесах формування напруги в підвищувальних схемах драйверів. Для забезпечення вимог щодо таких вимірювань, параметри імпульсів перехідних процесів повинні відповідати певним критеріям. Амплітуда імпульсів має бути достатньою для сканування ВАХ OLED структур у всьому діапазоні їх можливого функціонування, а форма та час наростання – оптимальними з погляду подальшого виявлення закономірностей цих ВАХ, зокрема, щодо їхнього дрейфу під час модуляції температури чи деградації параметрів OLED структури. Мова йде про забезпечення компромісних вимог – в ряді задач сканування та вимірювання ВАХ повинні бути достатньо швидкими для запобігання нагріву, але прийнятними для високоточного аналого-цифрового перетворення. В інших задачах параметри імпульсів повинні забезпечувати можливість дослідження теплових параметрів - теплового опору та його

залежності від тривалості нагріву. Предметом таких досліджень може бути деградація параметрів OLED[293], коли формуються масиви даних багаторазових вимірювань.

Узагальнюючи можливі рішення таких процесів, розглянемо форми імпульсів, у фазах наростання чи спадання яких проводять вимірювання ВАХ OLED структур (рис.6.1). Вимірювання може проводитися під час наростання (UP) чи спадання (Down) імпульсів, а за необхідності, як під час наростання, так і під час спадання (Up & Down) імпульсів.

Імпульси з лінійним наростанням чи спаданням (А) забезпечують рівномірний розподіл даних по всій ВАХ, однак їхнє формування пов'язане з додатковими структурно-схемними затратами. Натомість імпульси з експоненціальним (В), логарифмічним (С) наростанням та спаданням, чи їхніми комбінаціями (D) більш характерні для елементарних кіл генерування, зокрема на ланках RC чи LC компонентів. Форма таких імпульсів, зокрема залежність напруги від часу $U(t)$, описується аналітичними виразами:

$$U(t) = E \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) ,$$

$$U(t) = U_0 e^{-\frac{t}{\tau}} ,$$

де E – напруга живлення, U_0 – початковий рівень напруги, τ - стала часу.

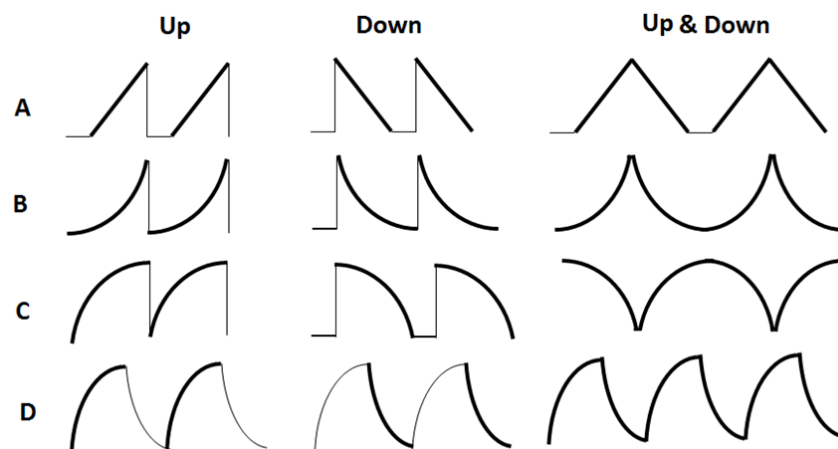


Рис. 6.1. Форми імпульсів у ході вимірювання ВАХ (часові інтервали вимірювання показані потовщеними лініями)

Складніші форми імпульсів формуються на ланках RCLC компонентів, які можуть реалізовуватися в підвищувальних схемах драйверів живлення OLED. Зокрема, на рис. 6.2 та рис. 6.2 наведено результати прикладів модельних досліджень схем, що містять коло заряду конденсатора C1 (VE, R1, C1) та індуктивність L1, яка ключем S1 комутується на резистор навантаження R2. У цих прикладах: R1 = 100 Ом, R2 = 10 Ом, C1= 1E-5 Ф (1), 1E-4 Ф (2), 1E-3 Ф (3).

У такій схемі формування імпульсів поєднуються два процеси – неперервний заряд C1 через R1 і періодичний розряд C1 через L1, R2. Перший із цих процесів є повільним та визначається сталою часу $\tau_1 = R_1 C_1$, зокрема енергетичними характеристиками джерела живлення схеми. Натомість другий процес є швидким і визначається сталою часу $\tau_2 = R_2 L_1$ і частотою імпульсів перемикавання ключа S1. Отримані епюри сигналів демонструють характерні перехідні процеси передавання реактивної енергії, які за певних умов переходять у загасаючі коливання. Видно, що картина цих процесів відрізняється від імпульсу до імпульсу, що свідчить про незавершеність передавання енергії за період імпульсів перемикавання. Цей ефект повинен враховуватися під час оптимізації режимів функціонування як драйвера живлення, так і сигнального перетворювача вимірювання ВАХ OLED структур.

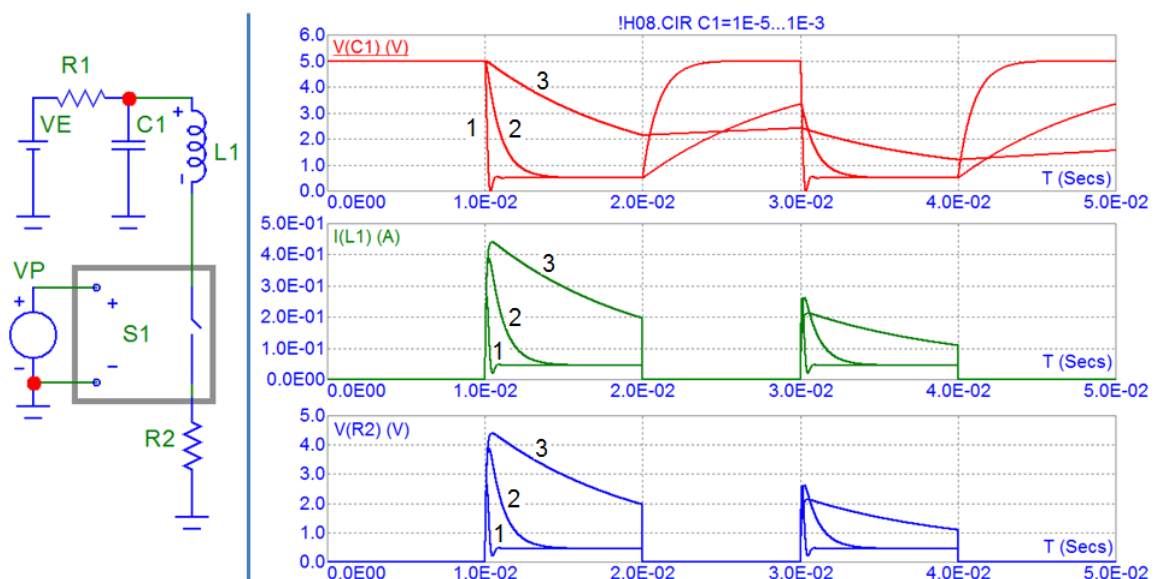


Рис. 6.2. Схема комутації RCLC ланки та епюри сигналів, $L1 = 0.001$ Гн

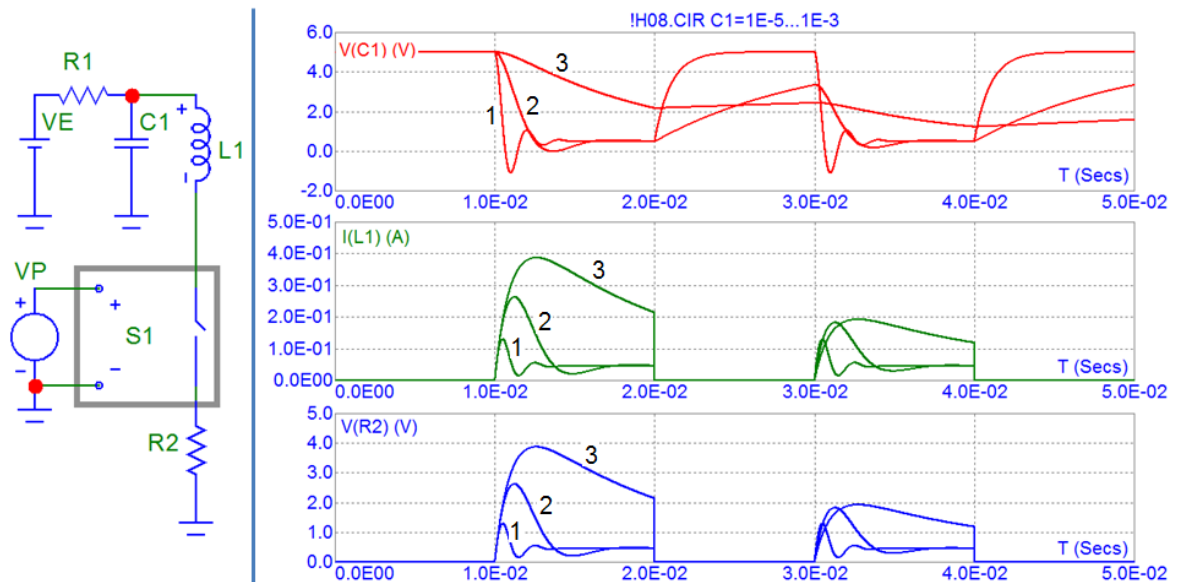


Рис. 6.2. Схема комутації RCLC ланки та епюри сигналів, $L_1 = 0.01$ Гн

Відповідно до вирішуваної задачі поєднання функцій підвищення напруг драйвером живлення та вимірювання ВАХ OLED структур сигнальним перетворювачем розглянемо закономірності формування вихідної напруги з використанням представленої в підрозділі 5.3 макромоделі керування широтно-імпульсним модулятором. Основною відмінністю схеми, що забезпечує таке поєднання, є можливість підвищення напруги на OLED структурі без використання діода D_1 чи ключа S_2 у вищерозглянутих схемах підвищувальних драйверів. Реалізація такої схеми функціонально інтегрованого драйвера представлена на рис. 6.3, а приклади її дослідження – на рис. 6.4 ($f = 10$ кГц, $L_1 = 3E-3$ Гн, $C_1 = 1E-8$ Ф) та рис. 5.31 ($f = 10$ кГц, $L_1 = 3E-3$ Гн, $C_1 = 1E-5$ Ф).

Видно, що виконуються умови функціонування:

- по-перше, напруга живлення OLED структури $V(DOLE)$ перевищує вхідну напругу живлення схеми драйвера в кілька раз - від 2 до 5 разів залежно від струму $I(DOLE)$, режиму роботи та параметрів компонентів;
- по-друге, форми отримуваних імпульсів відповідають вимогам процедури вимірювання ВАХ, зокрема формуються ділянки плавного (квазілінійного) наростання та спадання.

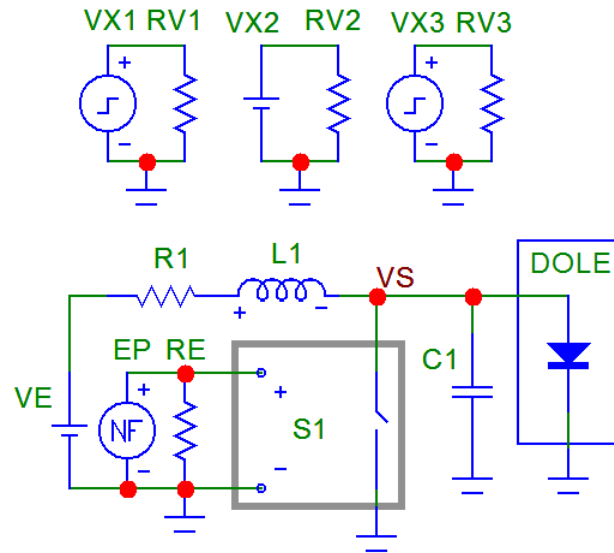


Рис. 6.3. Схема функціонально інтегрованого драйвера

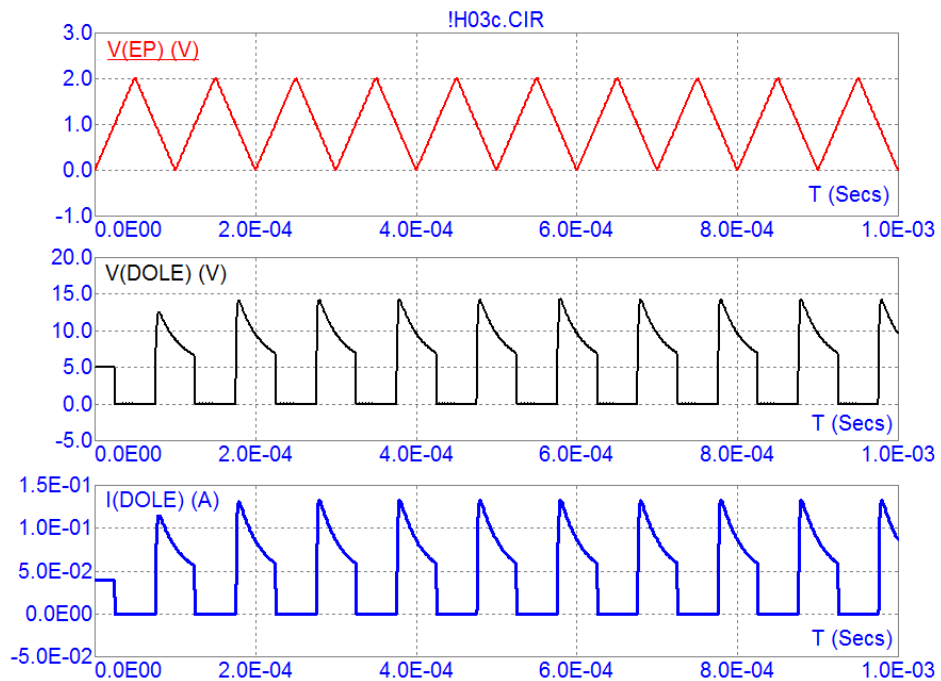


Рис. 6.4. Епюри імпульсів для $f = 10$ кГц, $L1 = 3E-3$ Гн, $C1 = 1E-8$ Ф

Отже, результати проведених досліджень показують можливість формування підвищувальних драйверів живлення OLED структур із формою імпульсів, яка дає змогу проведення циклічного сканування ВАХ цих структур.

У деяких задачах параметричного аналізу OLED структур, особливо, коли

Йдеться про високу точність вимірювання їхніх випромінювальних і теплових характеристик, форма імпульсів струму живлення OLED структур повинна строго керуватися. Під час вирішення таких задач перевагу надають лінійному наростанню чи спаданню фронтів, що забезпечує рівномірний розподіл точок по всій ВАХ та високу гнучкість (адаптивність) процесу дослідження.

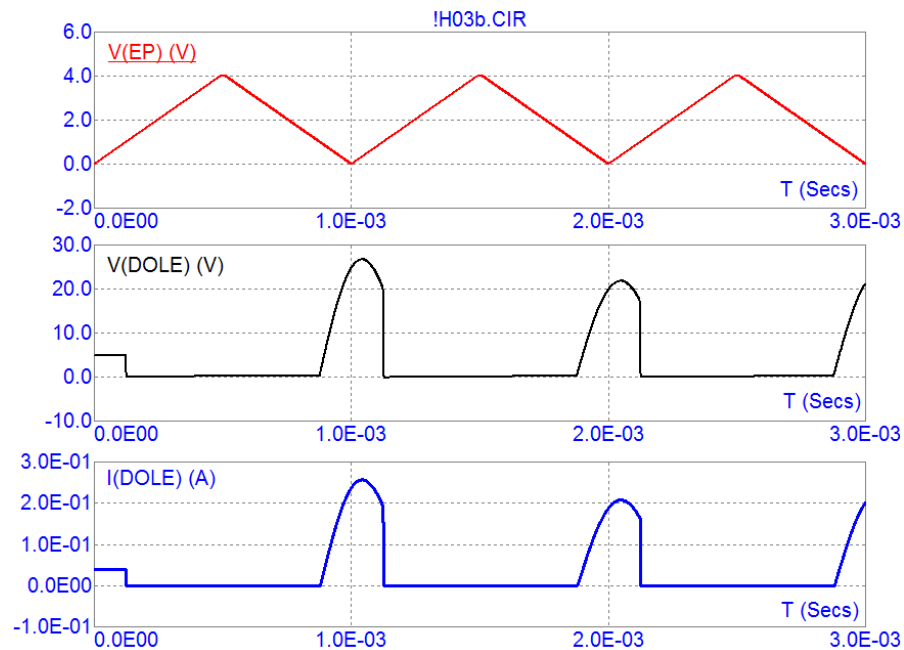


Рис. 6.5. Епюри імпульсів для $f = 10$ кГц, $L_1 = 3E-3$ Гн, $C_1 = 1E-5$ Ф

Реалізація таких досліджень передбачає використання зворотного зв'язку за струмом живлення OLED. Базова схема зі зворотним зв'язком за струмом (рис. 6.6, а) містить: задавальне джерело імпульсів V_P , операційний підсилювач X_1 , транзистор Q_1 керування вихідним колом, струмовимірювальний резистор R_I , джерело живлення V_D вихідного кола та навантаження R_L , у якості якого використовується досліджувана OLED структура.

Функціонування схеми зі зворотним зв'язком за струмом базується на стабілізації струму вихідного кола з виконанням умови $I_{OUT}(t) = V_{IN}(t) / R_I$, де $V_{IN}(t)$ – форма імпульсу напруги, що задається вхідним джерелом V_P . Виконання цієї умови забезпечує коло зворотного зв'язку на операційному підсилювачі X_1 . Результати дослідження такої схеми для двох значень опору навантаження R_L

$= 10 \text{ Ом}$ та $R_L = 100 \text{ Ом}$ наведено на рис. 5.33, де: $V(VP)$ – імпульси напруги V_P , $V(RI)$ – напруга на резисторі R_I , $VC(Q1)$ – напруга на колекторі транзистора Q_1 , $I(RL)$ – струм навантаження R_L . Видно, що під час оптимізації роботи такої схеми важливо врахувати обмежений діапазон сформованих на навантаженні імпульсів напруги (рис. 6.7, б). Причиною такого обмеження є вихід за межі допустимого рівня напруги на колекторі транзистора $VC(Q1)$. Ця напруга не може бути меншою за суму $V(RI) + V_{CE_{\text{MIN}}}(Q1)$, де $V_{CE_{\text{MIN}}}(Q1)$ – мінімально допустима напруга між колектором та емітером транзистора Q_1 у лінійному режимі роботи (приблизно $0,3 \text{ В}$).

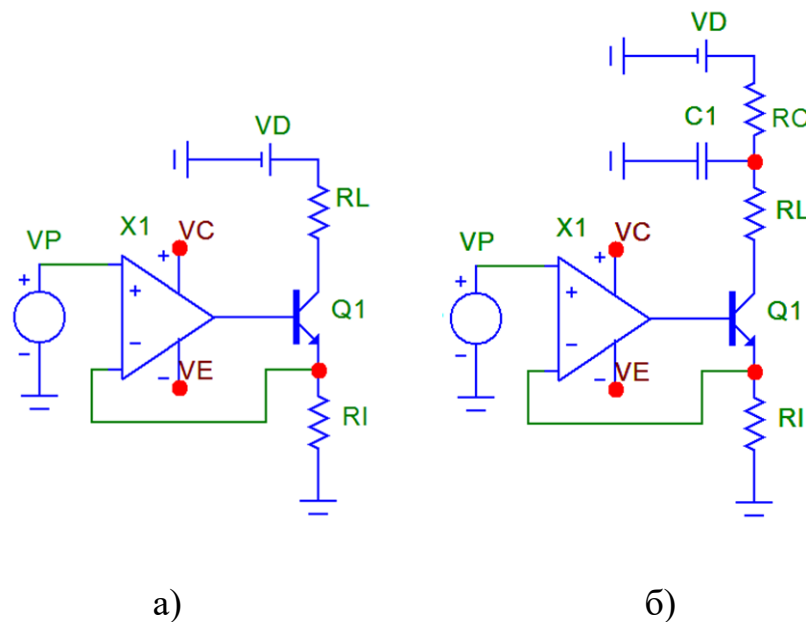
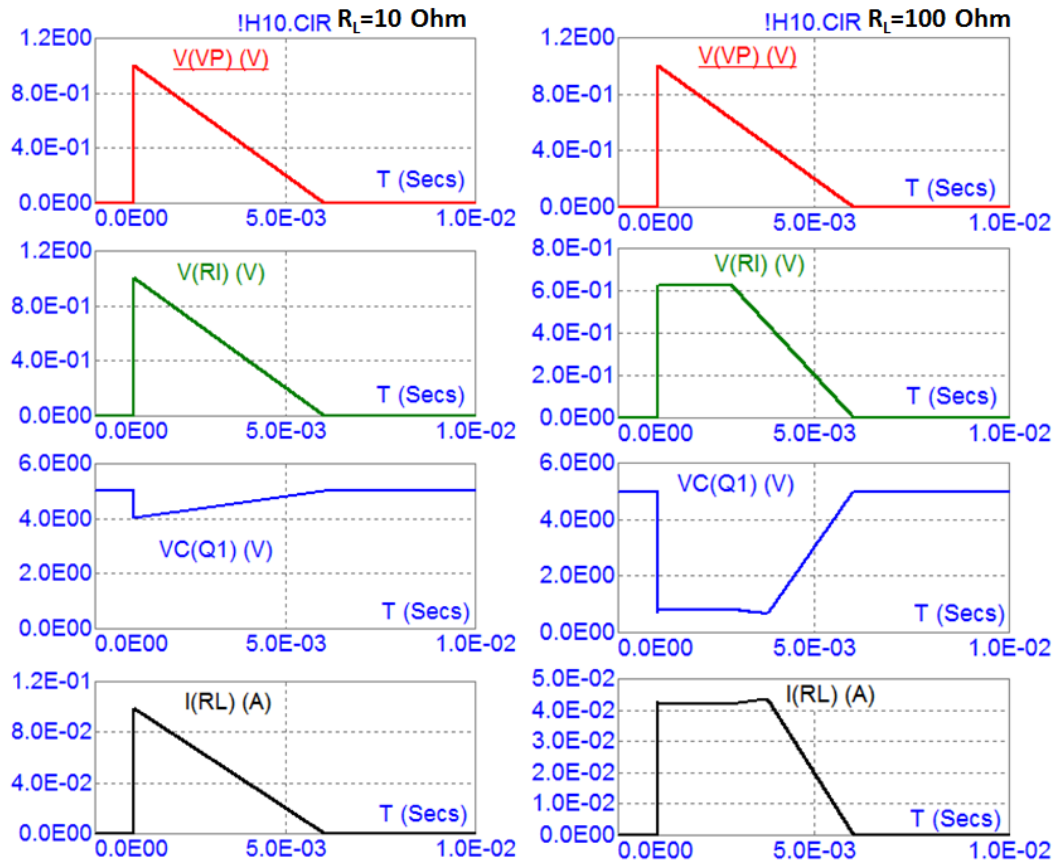


Рис. 6.6. Схеми керування зі зворотним зв'язком за струмом

Досліджуючи схеми підвищувальних драйверів живлення OLED, необхідно враховувати, що джерело живлення вихідного кола формується періодичним перемиканням струму індуктивності, а отже, характеризується обмеженими енергетичними характеристиками. Тому таке джерело доцільно представити ланкою V_D, R_C, C_1 (рис. 6.6, б). Ця ланка слугує схемою заміщення кола з обмеженим зарядом, що накопичується на конденсаторі C_1 , та сталою часу $\tau = R_C \cdot C_1$, впродовж якого йде накопичення цього заряду. Проблемою стає зменшення діапазону сформованих на навантаженні імпульсів напруги.



а)

б)

Рис. 6.7. Епюри імпульсів, якщо $R_L = 10 \text{ Ом}$ (а) та $R_L = 100 \text{ Ом}$ (б)

Ця проблема висвітлена на прикладах результатів аналізу імпульсів у двох варіантах формування перехідного процесу – з лінійним наростанням (Up) імпульсів (рис. 6.8) та лінійним спаданням (Down) імпульсів (рис. 6.9). Дослідження проводилося для двох значень опору R_C : $R_C = 10 \text{ Ом}$ (1), що відповідає високим енергетичним характеристикам джерела живлення, та $R_C = 100 \text{ Ом}$ (2), що відповідає низьким енергетичним характеристикам. Видно, що для $R_C = 100 \text{ Ом}$ на третьому імпульсі в схемі керування з лінійним наростанням (Up) відбулося обмеження його форми (рис. 5.34). Таке обмеження не проявляється в схемі з лінійним спаданням (Down) (рис. 5.35).

Отже, проведення аналізу перехідних процесів дає змогу виявити закономірності обмеження імпульсів та провести вибір режимів роботи схеми керування на основі отриманих результатів. Наведеними прикладами показано, що для таких параметрів компонентів схеми керування струмом OLED в умовах

експерименту варіант зі спадаючими імпульсами (Down) має перевагу порівняно з варіантом із наростаючими імпульсами (Up). Ця закономірність пояснюється «виснаженням» джерела живлення, тобто більшим розрядом конденсатора C_1 в ході наростання імпульсу.

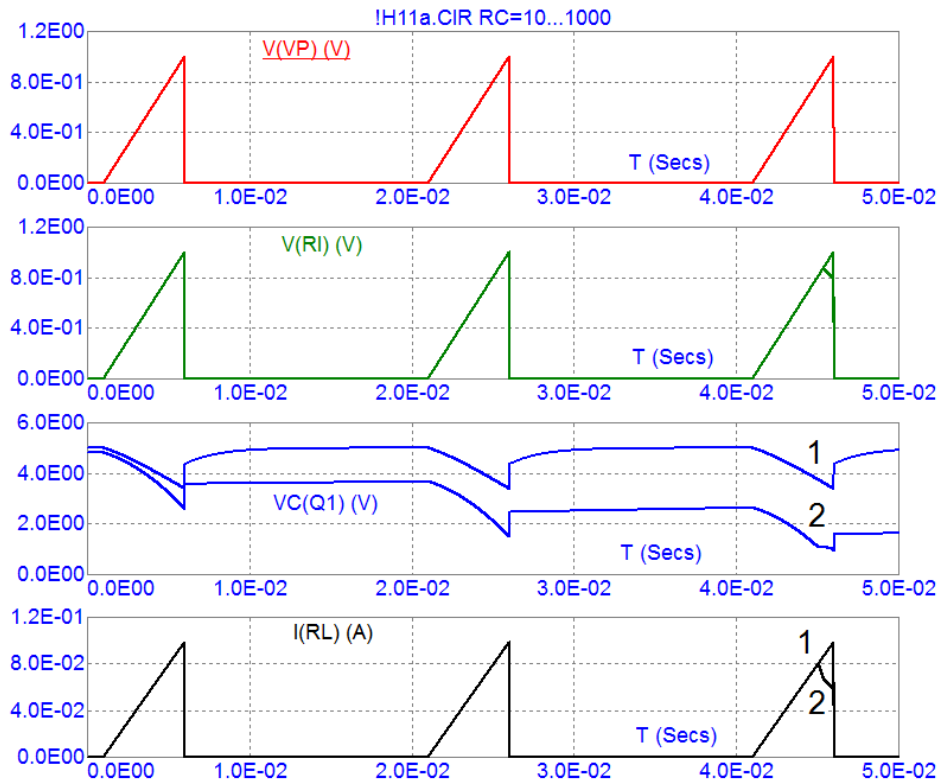


Рис. 6.8. Епюри лінійно наростаючих імпульсів (Up) схеми керування

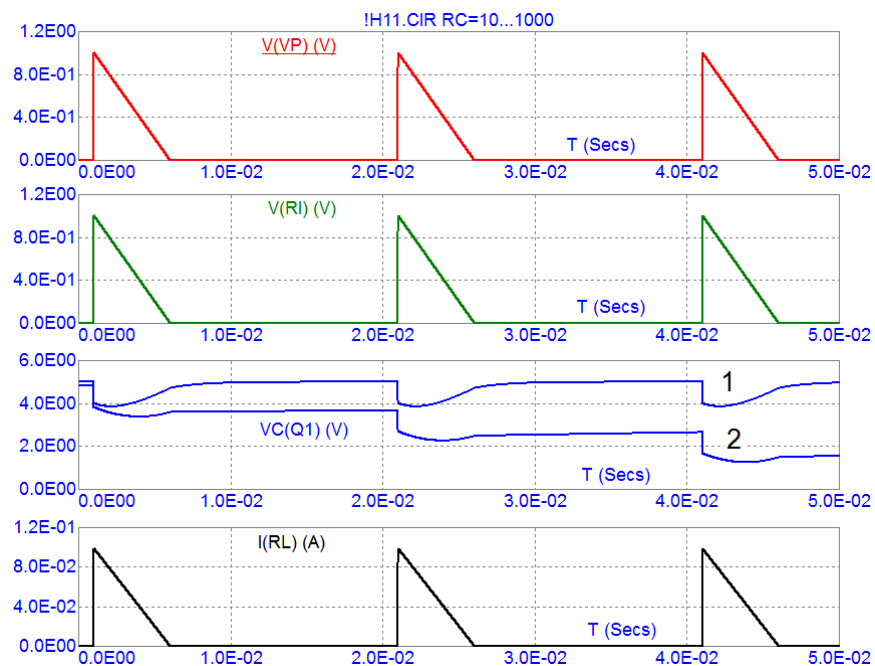


Рис. 6.9. Епюри лінійно спадаючих імпульсів (Down) схеми керування

На завершення розглянемо результати модельних досліджень процесу вимірювання ВАХ OLED структури, на прикладі яких демонструються вищезгадані методики, SPICE моделі та схеми підвищувального драйвера. Схема керування процесом вимірювання ВАХ OLED структури з підвищувальним драйвером (Boost Driver) живлення наведена на рис. 6.10. Досліджувана OLED структура представлена SPICE моделлю DOLE. Вимірювання проводяться як для наростання, так і для спадання (Up & Down) імпульсів, що дає можливість спостерігати закономірності такого дослідження (рис. 6.10, рис. 6.11).

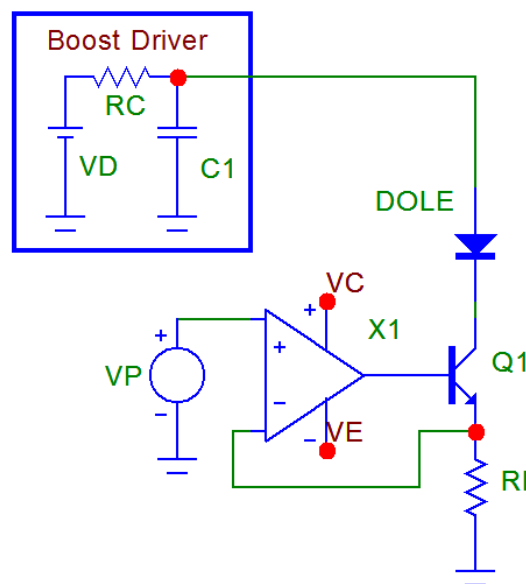


Рис. 6.10. Схема керування процесом вимірювання ВАХ із підвищувальним драйвером живлення OLED

Пульсації вихідної напруги підвищувального драйвера, параметри якого описуються макромоделлю Boost Driver, представлені напругою на конденсаторі V(C1). Досліджувана ВАХ OLED структури представлена функцією f струму I(DOLE) від напруги V(DOLE). На першому прикладі (рис. 6.11) показано варіант некоректного дослідження, причиною якого є обмеження форми імпульсів струму I(DOLE) та накладання на них пульсуючої напруги живлення V(C1). Внаслідок цього отримана ВАХ під час наростання та спадання імпульсу розщеплюється на ділянки (1) і (2), що свідчить про некоректність процесу вимірювання.

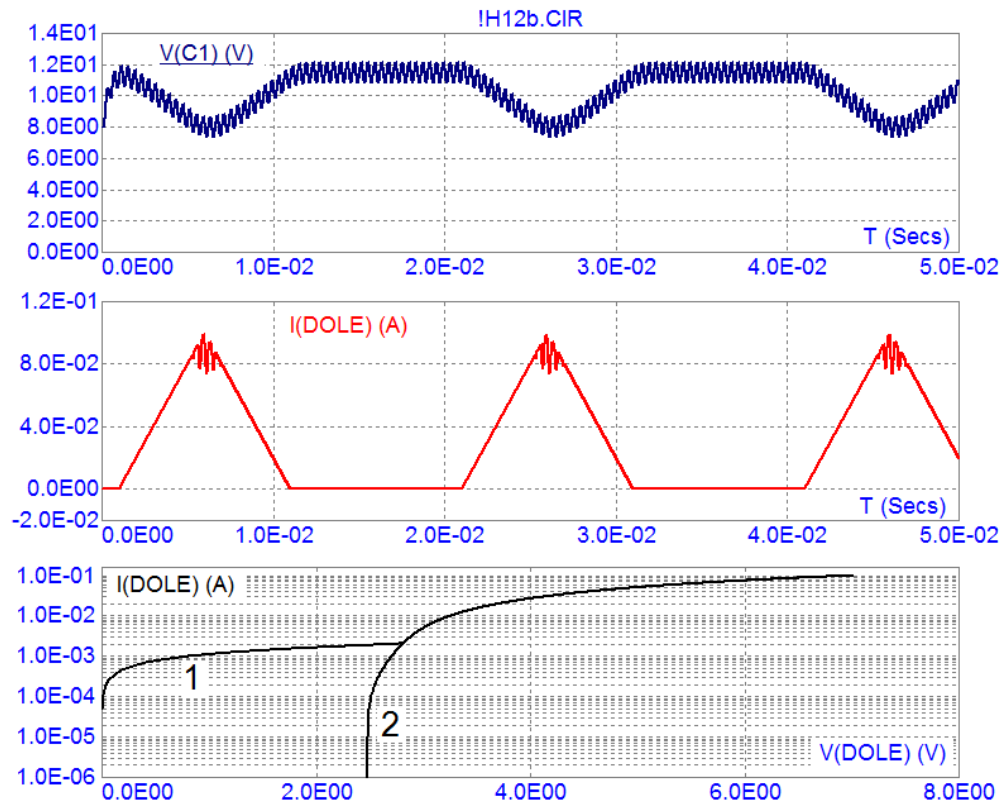


Рис. 6.11. Епюри імпульсів та результат вимірювання ВАХ OLED структури $I(\text{DOLE}) = f(V(\text{DOLE}))$ (варіант 1)

Натомість другий приклад (рис. 6.13) позбавлений цієї проблеми, а досліджувана ВАХ $I(\text{DOLE}) = f(V(\text{DOLE}))$ відповідає дійсності. Це свідчить про коректність результату вимірювання, а отже, про коректність розроблених методик дослідження, моделей і схем керування вимірювальних перетворювачів OLED.

6.2. Модельні дослідження схем сенсорного керування OLED

У цьому підрозділі дисертаційної роботи викладено результати розроблення сигнального перетворювача безконтактного сенсорного керування OLED[294]. Таке керування здійснюється ємнісним методом вимірювального перетворення з використанням електродів OLED структури в якості обкладинки конденсатора ємнісного сенсора/ Ємнісне керування здійснюється наближенням руки (пальця чи іншого струмопровідного об'єкта) до OLED структури, внаслідок чого

змінюється її електрична ємність відносно навколишнього середовища.

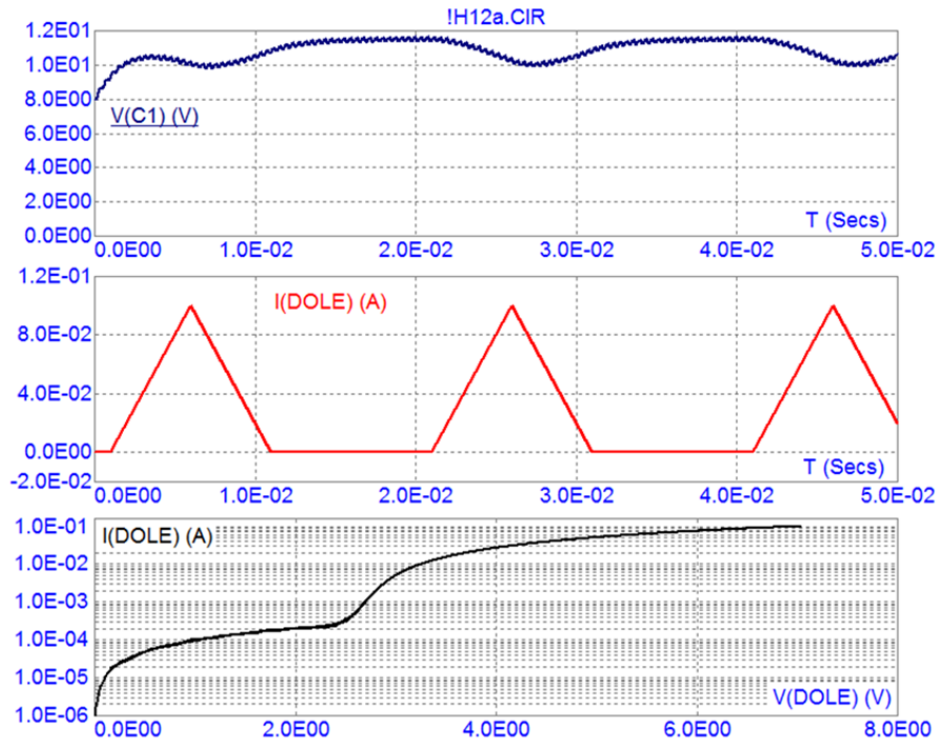


Рис. 6.12. Епюри імпульсів та результат вимірювання ВАХ OLED структури $I(\text{DOLE}) = f(V(\text{DOLE}))$ (варіант 2)

Можна реалізувати кілька алгоритмів керування інтенсивністю свічення OLED, інформативними сигналами яких є амплітуда модуляції ємності OLED структури та тривалість чи послідовність циклів модуляції. Для прикладу, під час ввімкнення OLED інформативним сигналом може бути імпульс ємнісного сенсора з одноразовим наближенням руки до його структури, а під час вимкнення – послідовність двох таких короточасних імпульсів (жест – помахати рукою чи пальцем). При цьому, інтенсивністю світіння можна керувати за допомогою модуляції ємності, формуючи імпульси сенсора більшої чи меншої амплітуди (наближення на меншу чи більшу відстань до OLED структури).

Розглянемо основні підходи до реалізації сигнальних перетворювачів сучасних ємнісних сенсорів. Розрізняють два основні методи вимірювального

перетворення.

Перший з них призначений для сенсорів типу SCM (Self Capacitance Measure)[295], в яких інформативним сигналом є ємність C_X між активним електродом сенсора та об'єктом взаємодії, який утворює пасивний електрод. Ним може бути, наприклад, палець людини, її долоня, чи будь-який сторонній об'єкт зі значною власною ємністю. Очевидно, що під час вимірювального перетворення зміна потенціалу чи вимірювання струму через пасивний електрод є неможливими. З погляду вимірювання сигналу електрична взаємодія відбувається лише з активним електродом, а потенціал пасивного електрода вважається квазісталім або нульовим.

Другий метод призначений для сенсорів типу MCM (Mutual Capacitance Measure)[296], в яких інформативним сигналом вимірювального перетворення є взаємна ємність між двома активними електродами - передавальним (T_x – Transmit electrode) та приймальним (R_x – Receive electrode). У таких сенсорах на передавальному електроді формується імпульс напруги, який зумовлює індукування заряду вимірювального конденсатора C_X , а накопичений заряд надходить у вимірювальне коло через приймальний електрод.

У сучасних ємнісних сенсорах із мікропроцесорним керуванням обидва методи перетворення реалізують за допомогою двостадійного перемикання вимірювального конденсатора C_X . Розглянемо основні принципи побудови схем, які реалізують вищезгадані методи вимірювання, та приклад результатів їхнього модельного аналізу.

Зазвичай у сенсорах типу SCM у першій фазі відбувається зарядження вимірювального конденсатора C_X , а в другій – передавання цього заряду до вимірювального кола. В обох фазах використовується лише активний електрод. Елементарне сигнальне коло такого вимірювання наведено на рис. 5.39, а. У першій фазі (Ph_1) вимірювальний конденсатор C_X первинного перетворювача заряджається від джерела напруги V_S , а в другій фазі (Ph_2) отриманий вимірювальним конденсатором заряд $Q_X = C_X V_S$ передається до інтегруючого конденсатора C_{INT} . Напруга на цьому конденсаторі є інформативним сигналом

перетворювача $V_{OUT} = V_{CINT}$. Зарядження конденсатора C_X здійснюється ключем S_1 , а передавання накопиченого заряду в коло інтегруючого конденсатора C_{INT} – ключем S_2 .

Елементарне сигнальне коло, яке реалізує принцип вимірювального перетворення сенсорів типу МСМ, показано на рис. 5.39, б. Цикл вимірювального перетворення містить фазу зарядження кола послідовно з'єднаних вимірювального C_X та інтегруючого конденсаторів C_{INT} та фазу розрядження вимірювального конденсатора, під час якої заряд інтегруючого конденсатора залишається незмінним. У фазі зарядження передавальний електрод конденсатора C_X комутується (ключ S_1) до плюсової напруги джерела живлення V_S , а приймальний електрод – до інтегруючого конденсатора C_{INT} (ключ S_3). Натомість у фазі розрядження передавальний і приймальний електроди конденсатора C_X комутуються до мінусової (нульової) напруги (ключі S_2, S_3), а конденсатор C_{INT} залишається розімкненим.

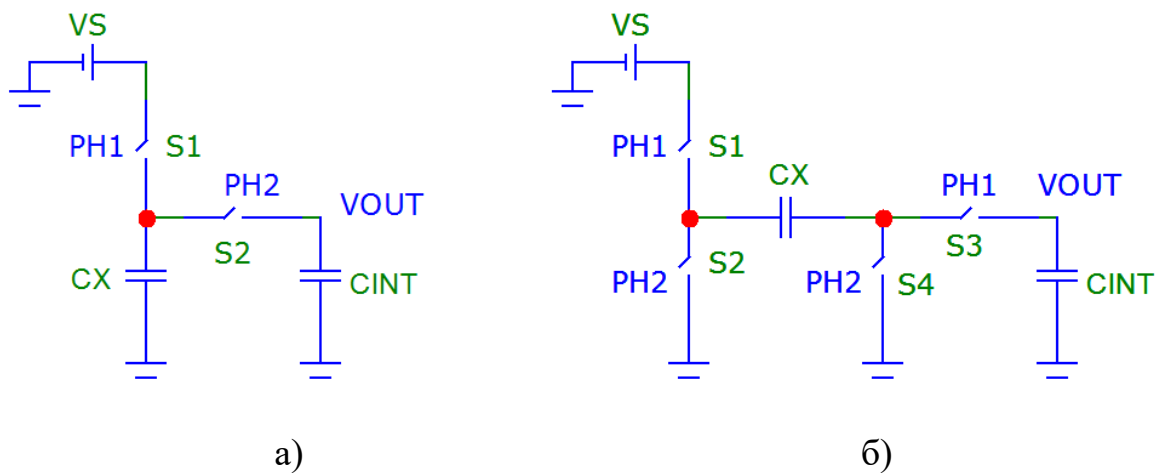


Рис. 6.13. Сигнальні кола вимірювання ємності типу SCM (а) та МСМ (б)

У переважній більшості схем ємнісних сенсорів керування, зокрема для безконтактного вмикання та вимикання освітлювальних пристроїв, використовується сигнальне коло типу SCM. Схема такого перетворювача (рис. 5.14) крім ключів S_1, S_2 та джерел керуючих сигналів V_{S1}, V_{S2} , що керують цими ключами, містить операційний підсилювач X_{OA} , коло від'ємного зворотного зв'язку якого (C_{INT}, R_Z) формує інтегратор заряду вимірюваної ємності C_X . На відміну від елементарного кола таке ввімкнення конденсатора

C_{INT} забезпечує високу лінійність функції перетворення. Паралельно до C_{INT} ввімкнено шунтуючий резистор R_Z , який стабілізує коло зворотного зв'язку за постійним струмом.

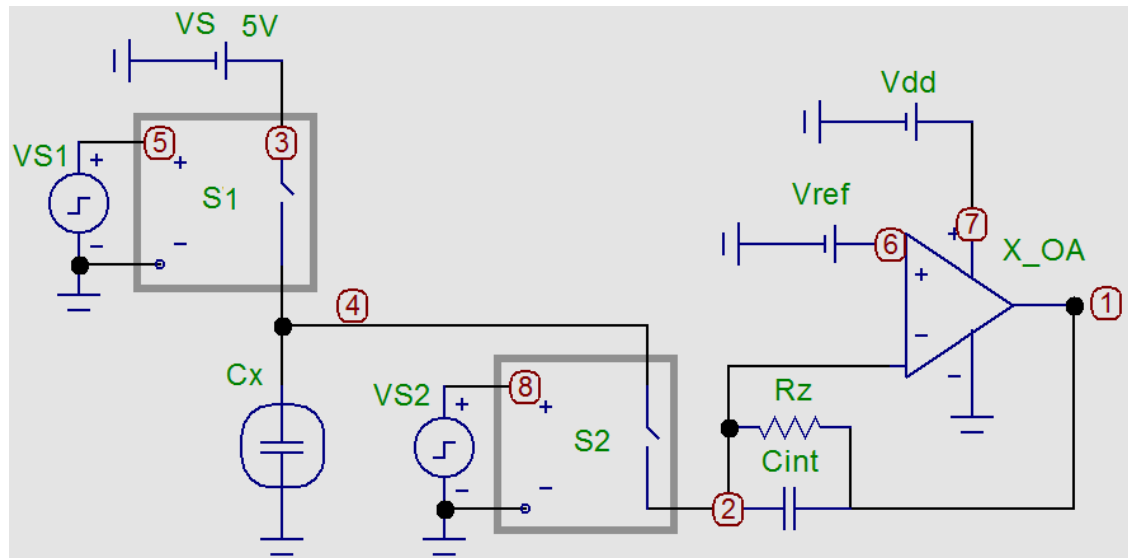


Рис. 6.14. Схема вимірювального перетворювача типу MCM

У першій фазі Ph_1 вимірювального перетворення: $VS_1 = HIGH$, $VS_2 = LOW$, де LOW і HIGH – логічні рівні. На логічному рівні LOW ключі розімкнені (OFF), а High - замкнені (ON). Натомість у другій фазі Ph_2 : $VS_1 = LOW$, $VS_2 = HIGH$.

Результат модельного дослідження схеми вимірювального перетворювача наведено на рис. 6.16, де: $V(VS1)$, $V(VS2)$ - сигнали керування, $V(4)$ - напруга на електроді ємнісного сенсора, $V(1)$ - вихідна напруга вимірювального перетворювача, якщо $C_x = 0$ pF (1), 1 pF (2), 2 pF (3), 3 pF (4).

Формування вихідної напруги, яка формується відповідно до схеми, відбувається в інверсному виді та проводиться за кілька циклів перемикання (типово від 10 до 100) залежно від необхідної швидкодії та точності вимірювального перетворення. При цьому, чим більша швидкодія, тим нижча точність і навпаки. На епюрах показано 10 циклів вимірювального перетворення. Видно, що в кожному циклі спостерігається наростання модуля амплітудних значень напруги, утримання напруги на сталому рівні та перехідні процеси. Ці

паразитні переходи, зумовлені перехідними процесами перемикання ключів, є предметом оптимізації режимів перемикання ключів і фільтрування.

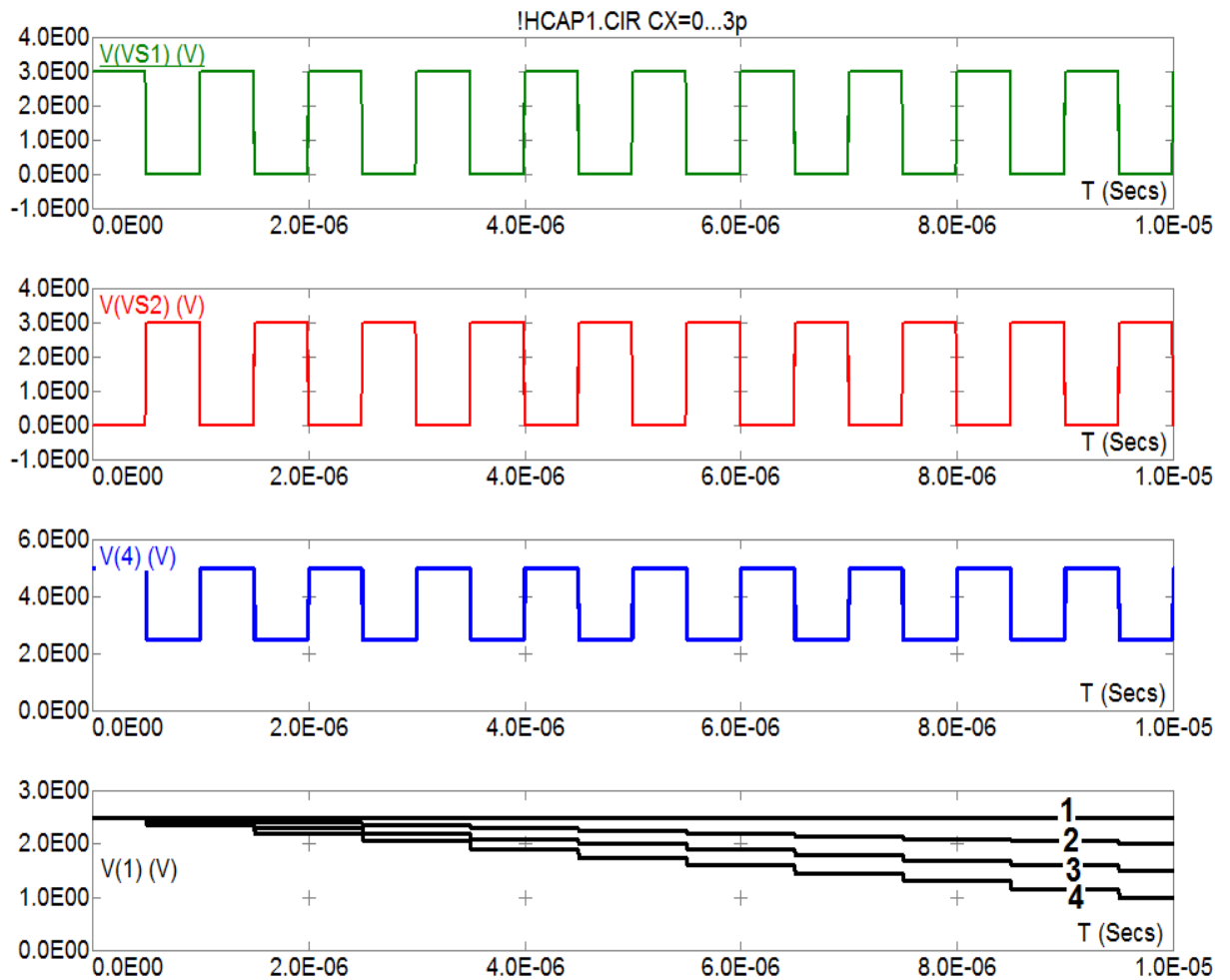


Рис. 6.15. Сигнали керування $V(VS1)$, $V(VS1)$, напруга на електроді ємнісного сенсора $V(4)$ та вихідна напруга $V(1)$ вимірювального перетворювача для C_X [pF]= 0 (1), 1 (2), 2(3), 3 (4)

Отримані в ході таких модельних досліджень закономірності формування сигналів ємнісного керування, в доповнення до вищерозглянутих підвищувальних драйверів живлення та схем керування, стали основою схемних рішень інтелектуального контролера живлення та керування джерела освітлення на основі OLED структур з in-situ дослідженням дрейфу їхніх характеристик.

6.3. Аналізатор колірної температури випромінювання OLED структури

Використання сучасних мікроелектронних засобів аналізу колірної температури дає змогу розширити функціональні можливості та забезпечити стабілізацію спектральних характеристик OLED структури. Внаслідок тривалої експлуатації світловипромінювальних структур відбувається деградація окремих елементів під впливом зовнішніх факторів, зокрема температури, що призводить до порушення встановлених режимів роботи та зміни спектральних характеристик або інтенсивності випромінювання.

Основною проблемою фотовольтаїчних сенсорів є значний паразитний вплив стороннього (неінформативного) оптичного випромінювання та електромагнітних завад. Так, інтенсивність випромінювання сторонніх джерел світла (сонця, ламп освітлення тощо) в сотні, а то і тисячі, раз перевищує корисну складову зміни оптичного сигналу від активного середовища, спектральна характеристика якого несе інформацію про досліджувану хімічну чи біохімічну речовину. Типове вирішення вказаної проблеми шляхом затемнення сторонніх джерел світла протирічить вимозі до відкритості активного середовища, яке передбачає ефективну взаємодію цього середовища з оточенням. Малоефективним є вирішення проблеми на оптичних фільтрах. По-перше, ефективність спектральної селекції оптичних фільтрів не є високою, а по-друге, використання таких фільтрів обмежує інформативність корисного сигналу. Паразитний вплив електромагнітних завад в першу чергу обумовлений випромінюванням силової електромережі частотою 50 Гц. Інтенсивність такого випромінювання типово є значною, а екранування оптоелектронної пари сенсорного пристрою протирічить тій же вимозі до її відкритості.

Особливо паразитний вплив стороннього оптичного випромінювання та електромагнітних завад проявляється в оптоелектронних сенсорних пристроях на фотодіодних перетворювачах. Інформативним сигналом таких

перетворювачів є фотострум, тобто останні реалізують вимірювальну схему з виходом по струму.

Відмінність сигнальних перетворювачів з виходом по струму та напрузі розглянемо на прикладі смугових фільтрів. Для цього синтезуємо SPICE моделі [296] елементарних сигнальних кіл частотної селекції на пасивних смугових фільтрах (рис. 6.16, зліва), де C_1, R_1 та C_2, R_2 – фільтри верхніх частот, а C_3, R_4 та C_4, R_5 – фільтри нижніх частот. Модель сигналу первинного перетворювача потенціометричного типу представлено джерелом напруги V_1 . Для реалізації моделі первинного перетворювача зі струмовим виходом використано функціональний компонент керованого джерела струму G_1 (I of V dependent source), вихідне коло якого шунтується резистором R_G . Цей резистор (в наведеному прикладі – $R_G = 1E5$ Ом) в моделі перетворювача зі струмовим виходом представляє його вихідний опір (для ідеального струмового перетворювача ($R_G \rightarrow \infty$)).

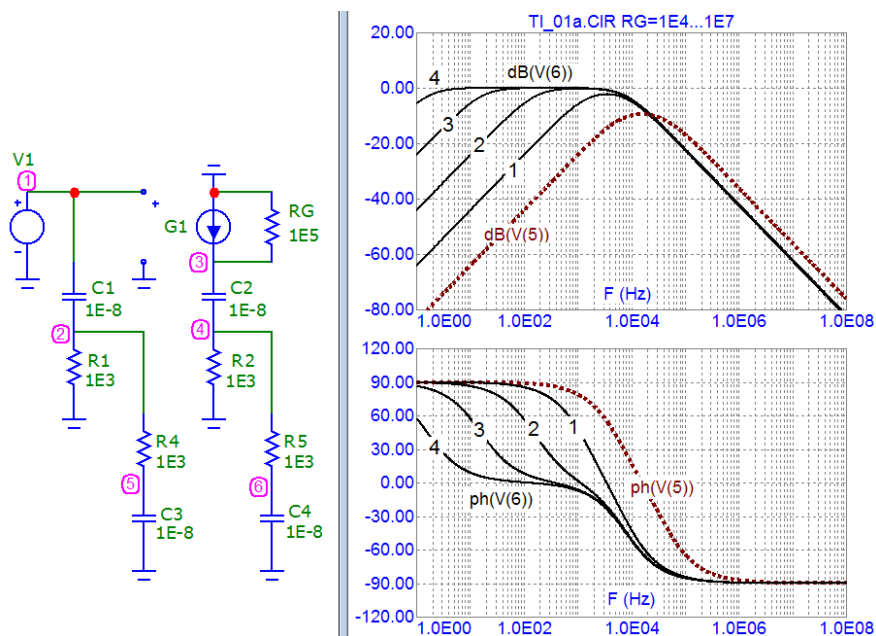


Рис. 6.16. Порівняння АЧХ (зверху) та ФЧХ (знизу) схем частотно-селективних перетворювачів (зліва) з потенціометричним ($V(5)$) та струмовим ($V(6)$) виходом при: $R_G = 1E4$ (1), $1E5$ (2), $1E6$ (3), $1E7$ (4)

З метою порівняння процесу фільтрування сигналів обох типів перетворювачів в нормалізованому виді та з врахуванням вхідного імпедансу фільтрів (зокрема, враховуючи опори їх резисторів $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = 1\text{E}3\text{ Ом}$) коефіцієнт перетворення напруга – струм перетворювача G_1 становить $K_G = 1\text{E}-3\text{ A/V}$. Вихідний сигнал смугового фільтра перетворювача потенціометричного типу представлено напругою $V(5)$, а перетворювача зі струмовим виходом – напругою $V(6)$.

Результати порівняльних модельних досліджень амплітудно-частотних (АЧХ) та фазочастотних (ФЧХ) характеристик цих фільтрів представлено (рис. 1, справа) коефіцієнтами передачі $\text{dB}(V(5))$, $\text{dB}(V(6))$ в дБ та фазовими затримками $\text{ph}(V(5))$, $\text{ph}(V(6))$ в градусах. Дослідження проводилися для набору значень вхідного опору перетворювача зі струмовим виходом $R_G = 1\text{E}4$ (1), $1\text{E}5$ (2), $1\text{E}6$ (3), $1\text{E}7$ (4)). Отримані результати демонструють закономірності ефекту фільтрування сигналу перетворювачів зі струмовим виходом, зокрема їх відмінність від перетворювачів потенціометричного типу та залежність смуги частот пропускання від вхідного опору R_G . Можна бачити, що при збільшенні R_G смуга частот пропускання зростає, а відтак, ефективність смугового фільтру зменшується.

Вирішення цієї проблеми базується на використанні у сигнальному колі вимірювальних перетворювачів зі струмовим виходом спеціалізованих фільтрів на гіраторах – функціональних схемних вузлах перетворення реактивного імпедансу, що синтезують реактивне навантаження індуктивного типу з використанням лише ємнісних компонентів. Сучасним представником спеціалізованих сигнальних перетворювачів оптичних сенсорів на основі гіраторів є інтегральна схема E909.07 (Transimpedance amplifier with high sensitivity, ELMOS Semiconductor AG) [298].

Однак, використання таких спеціалізованих інтегральних схем в мікроелектронних сенсорах, зокрема в концепції IoT, призводить до збільшення їх габаритів та енергоспоживання і є небажаним. Таким чином, вирішення задачі подальшого розвитку фотовольтаїчних мікроелектронних сенсорів передбачає

розроблення вбудованих систем сигнального перетворення з одночіповим інтегруванням всіх компонентів їх фронт-енду

Для мінімізації таких впливів доцільним є використання систем контролю колірної температури, які використовують зворотний зв'язок для керуванням робочими параметрами під час функціонування OLED структур. Узагальнена структурна схема такої системи зображена на рис. 6.41а. Основними елементами є драйвер OLED, фотоелектронний перетворювач із колом зворотного зв'язку, блок аналізу та управління, енергонезалежна пам'ять, світловипромінювальна структура. Під час експлуатації OLED відбувається контроль його колірних характеристик за допомогою фотоперетворювача. У разі зміни рівня чи спектра випромінювання на встановлені величини відбувається корегування роботи драйвера шляхом зміни коефіцієнта модуляції ШІМ перетворювача. Межі діапазону керування визначаються максимально допустимими параметрами функціонування OLED структури. У разі їх перевищення блок управління зупиняє роботу драйвера та може формувати інформаційні повідомлення у вбудованій пам'яті про динаміку зміни цих параметрів. Аналіз такої інформації дає змогу визначати тривалість роботи структури та здійснювати необхідні корегування експлуатаційних параметрів.

Здійснено практичну реалізацію системи на основі гібридного оптоелектронного конвертера TCS3400 (AMS) [299]. Внутрішню структуру конвертера наведено на рис. 6.17 а, зовнішній вигляд на – рис.6.17 б. У структурі передбачено використання чотирьох основних каналів – R, G, B та IR. Для підвищення чутливості по кожному каналу використовується додатковий канал CLEAR, який відображає узагальнений рівень інтенсивності випромінювання в усьому робочому діапазоні. Аналіз сигналу по кожному окремому каналу відбувається з урахуванням значення CLEAR, а кінцевий результат представляється як його різниця з виміряним значенням. На рис.6.18 зображено спектральні характеристики конвертера TCS3400 для кожного каналу вимірювання.

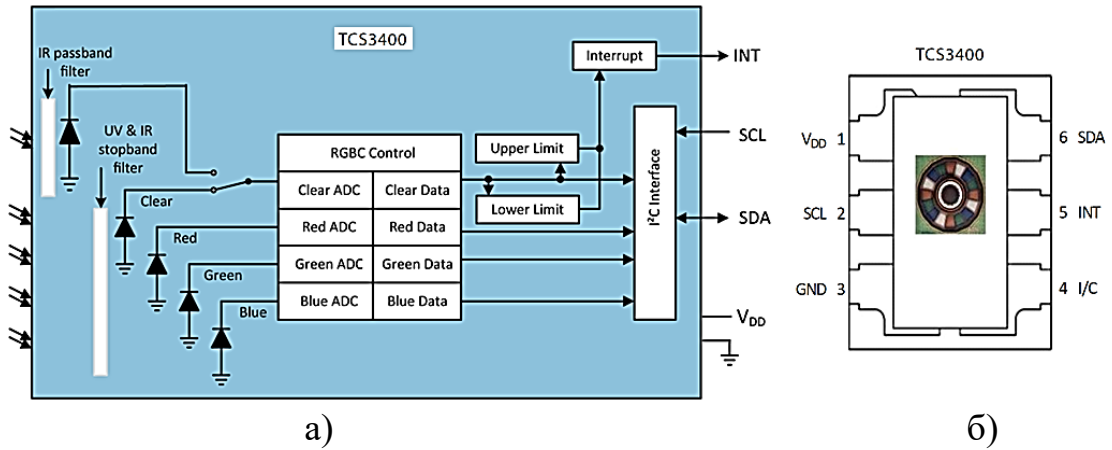


Рис. 6.17. Внутрішня структура конвертера (а) та його вигляд (б)

Результати вимірювання колірної температури формуються в цифровій формі та передаються за допомогою послідовного інтерфейсу I2C. На рис. 6.20 б) показано внутрішню адресацію конвертера для зчитування вихідних даних.

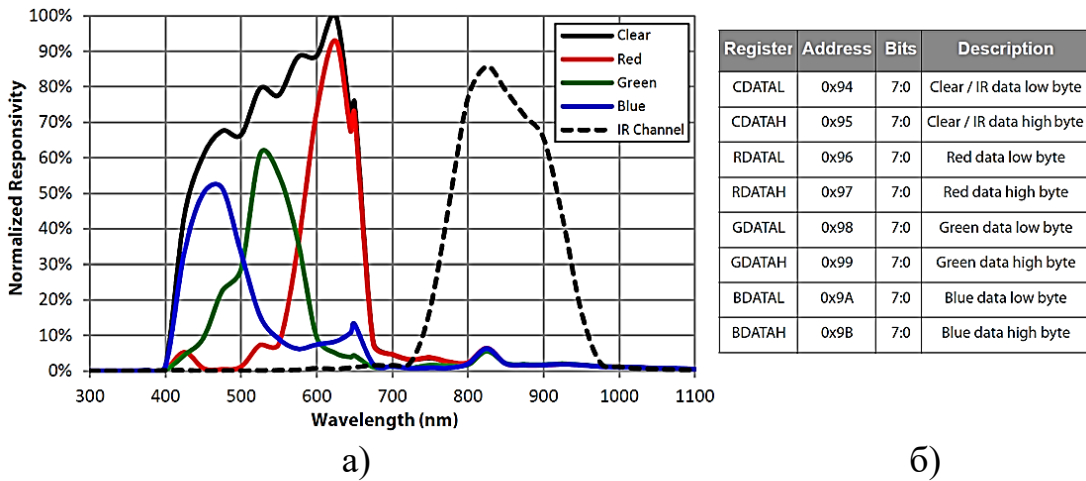


Рис. 6.18. Спектральні характеристики конвертера TCS3400 – а та регістри керування – б

Наявність вбудованого контролера послідовного інтерфейсу дає змогу використовувати зазначений конвертер із доступними мікроконтролерними комплектами, зокрема з ARDUINO. На рис.6.19 зображено розроблену систему для вимірювання спектральних характеристик OLED із використанням платформи ARDUINO NANO. У цій системі вона виконує функції контролера обміну інформації та управління режимами роботи.

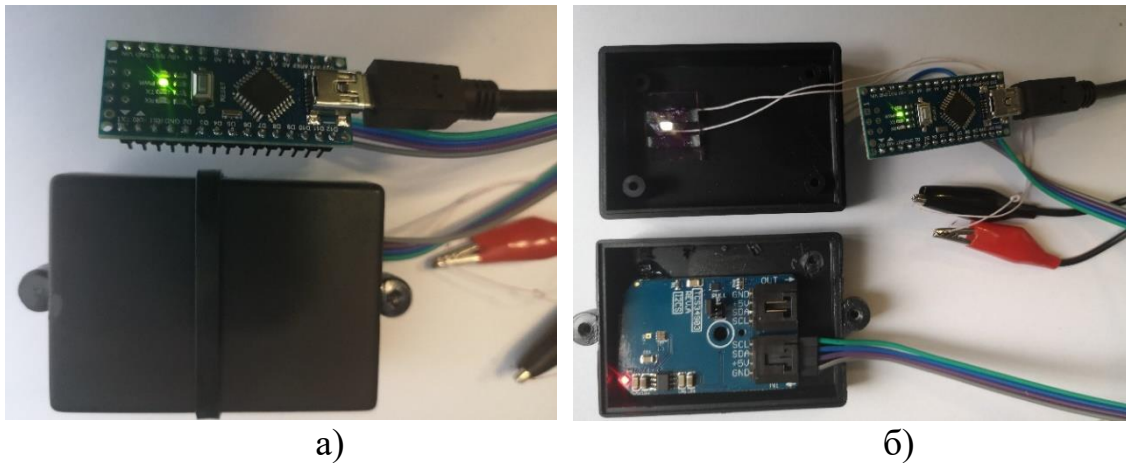


Рис. 6.19. Зовнішній вигляд (а) та внутрішня будова(б) вимірювальної системи

Основні функції реалізуються за допомогою вбудованого регістра, призначення окремих бітів якого наведено на рис. 6.20

| Field | Bits | Description |
|----------|------|--|
| Reserved | 7 | Reserved. Write as 0. |
| SAI | 6 | Sleep After Interrupt. When asserted, the device will power down at the end of a RGBC cycle if an interrupt is generated. |
| Reserved | 5 | Reserved. Write as 0. |
| AIEN | 4 | ALS Interrupt Enable. When asserted permits ALS interrupts to be generated, subject to the persist filter. |
| WEN | 3 | Wait Enable. This bit activates the wait feature. Writing a 1 activates the wait timer. Writing a 0 disables the wait timer. |
| Reserved | 2 | Reserved. Write as 0. |
| AEN | 1 | ADC Enable. This bit activates the four-channel (RGBC) ADC. Writing a 1 enables the ADC. Writing a 0 disables the ADC. |
| PON | 0 | Power ON. This bit activates the internal oscillator to permit the timers and ADC channels to operate. Writing a 1 activates the oscillator. Writing a 0 disables the oscillator and puts the part into a low power sleep mode. During reads and writes over the I ² C interface, this bit is temporarily overridden and the oscillator is enabled, independent of the state of PON. |

GAIN - Control Register (CONTROL 0x8F); AGAIN [1:0]: 00 - 1X; 01 -4X; 10 -16X; 11 -64X.

Рис. 6.20. Формат регістрів керування конвертера

Для відображення результатів експериментальних досліджень розроблено прикладне програмне забезпечення. Зовнішній вигляд інтерфейсу користувача показано на рис. 6.21 Розроблене програмне забезпечення уможливорює контроль колірної температури випромінювання в динамічному режимі з можливістю встановлення часу опитування.

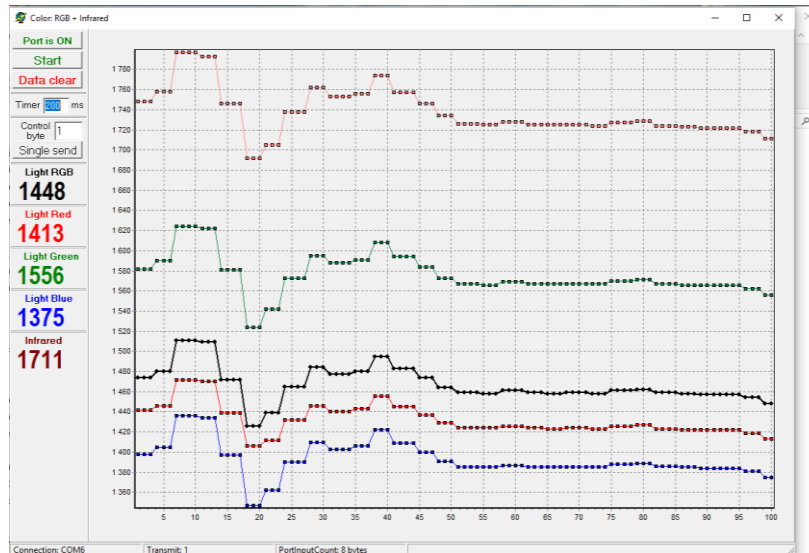


Рис. 6.21. Вікно програмного забезпечення та приклад вимірювання

Представлений інтерфейс користувача відображає спектральні залежності по кожному каналу, на основі яких формується графічне зображення. Передбачено можливість масштабування даних для проведення детального аналізу результатів вимірювання. На рис.6.22 наведено спектральну характеристику OLED структури в імпульсному режимі живлення.

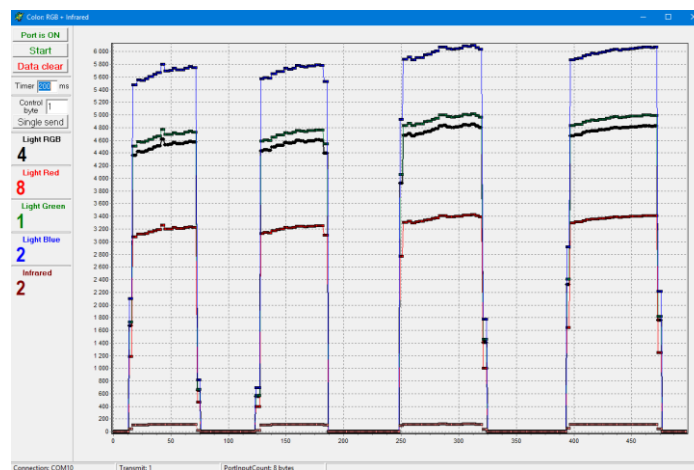


Рис.6.22 Зміна інтенсивності світлового потоку в імпульсному режимі живлення

Показано процес стабілізації випромінювання після імпульсного перемикавання. Часова складова цього перехідного процесу є важливою з погляду використання конвертера в колах зворотного зв'язку систем живлення. Урахування перехідних процесів є обов'язковим для уникнення недостовірних даних через неправильний аналіз цих процесів. На рис.6.23 наведено масштабовану характеристику у разі зміни напруги живлення від 0 до 12 В. Ця залежність відображає величину кожної складової окремого каналу в загальному оптичному потоці.

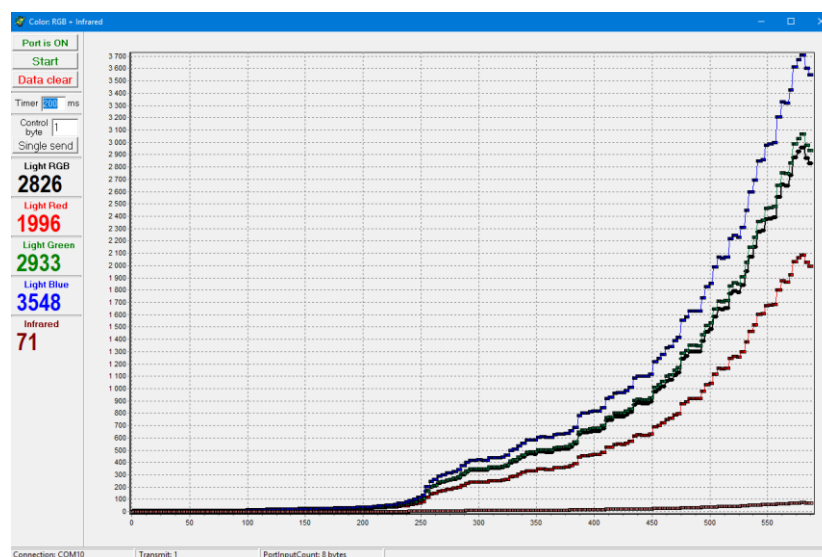


Рис. 6.23.Спектральна характеристика структури під час її ввімкнення

На рис.6.24 показано зміну колірної температури планарної структури, викликаної неоднорідністю матеріалів під час її виготовлення.

Використання програмного масштабування дає змогу оцінити тривалість перехідних процесів під час увімкнення структури та отримати відповідні спектральні залежності. У ході розроблення драйверів необхідно враховувати тривалість і неоднорідність спектральної характеристики, викликані перехідними процесами.

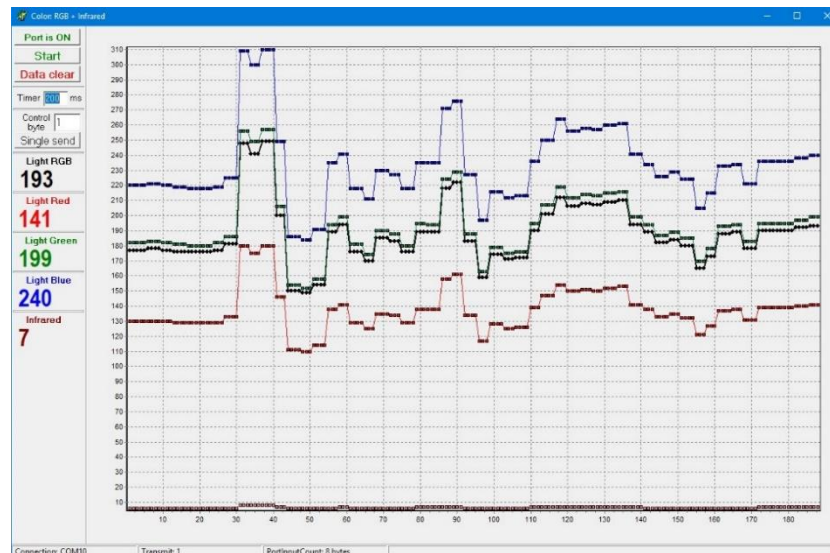


Рис.6.24 Нерівномірність свічення планарної структури

На рис.6.25 представлено зміну спектральної характеристики, викликану перехідними процесами в момент ввімкнення напруги.

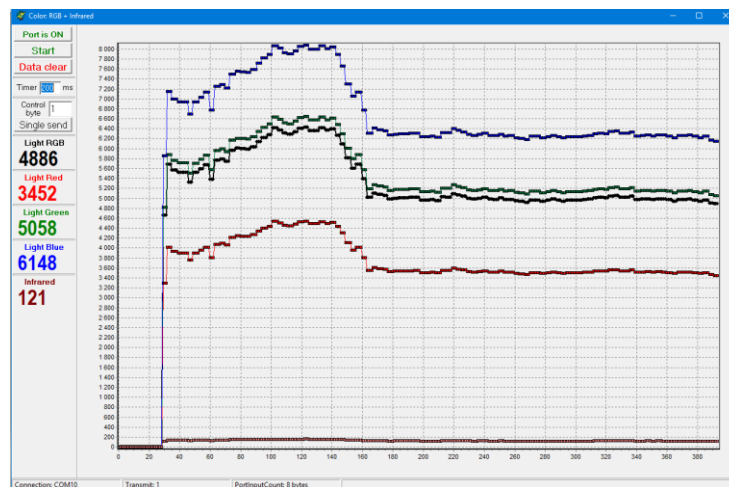


Рис. 6.25 Перехідний процес під час увімкнення

6.4. Реалізація інтелектуального контролера OLED структур

З урахуванням вищезгаданих результатів модельних досліджень та вимог до реалізації пристроїв сучасної твердотільної електроніки в цій дисертаційній

роботі було розроблено інтелектуальний контролер живлення та керування джерела освітлення на основі OLED структур з in-situ дослідженням дрейфу їхніх характеристик.

Інтелектуальний контролер забезпечує:

- одно- чи двостадійне підвищення напруги живлення;
- програмне керування режимом живленням OLED структур;
- мультирежимне вимірювання ВАХ OLED структур;
- вимірювання колірної температури випромінювання OLED структур;
- керування режимом роботи та вимірювання OLED структур через універсальну шину USB інтерфейсу;
- керування режимами роботи OLED структур безконтактним ємнісним сенсором.

Контролер реалізовано на базі програмованих систем на кристалі, а саме, на PSoC сімейства 5LP Family Cypress Semiconductor Corporation (рис. 6.26) [260].



Рис. 6.26. Фотографія контролера OLED на PSoC

Основою проектування систем на кристалі є багаторазове використання IP блоків (IP Core, Intellectual Property Core – блоків інтелектуальної власності). За визначенням International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) використання IP блоків стало одним із ключових факторів у скороченні так званого "розриву в продуктивності проектування", тобто розриву між ускладненням сучасної технології напівпровідникового виробництва та підвищенням продуктивності розробників СнК за рахунок поліпшення засобів

проектування.

Апаратно-програмна реалізація інтелектуального контролера OLED структур здійснена в інтегрованому середовищі розробки PSoC Creator 4.2.

До структури PSoC входять: керуючий мікропроцесор, вузли цифрових та аналогових систем, матриці енергозалежної та енергонезалежної пам'яті, системні ресурси, IP блоки інтерфейсів і сигнальних перетворювачів сенсорних пристроїв, а також вузли програмування та керування енергоживанням. Основою цифрових вузлів та IP блоків є матриця універсальних і спеціалізованих блоків, зокрема для реалізації інтерфейсів, таймерів, широтно-імпульсних модуляторів тощо. Аналоговими вузлами PSoC є блоки на перемикальних конденсаторах та блоки з неперервним сигнальним перетворенням, зокрема операційні підсилювачі, компаратори, джерела опорної напруги на принципі забороненої зони, аналогові мультиплексори тощо. Вузли з'єднуються програмно конфігурованою мережею сигнальних ліній.

Структурну схему розробленого контролера живлення та керування джерела освітлення на основі OLED структур з in-situ дослідженням дрейфу їхніх характеристик наведено на рис. 6.27, а специфікацію його виводів – на рис. 6.28.

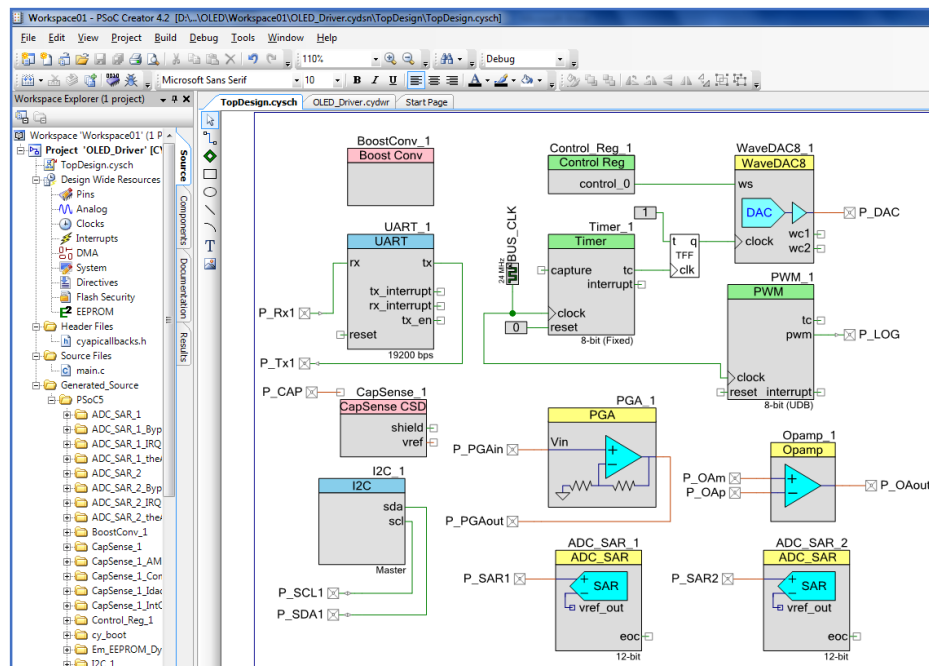


Рис. 6.27. Схема універсального контролера OLED у середовищі PSoC Creator 4.2

Для реалізації вищезгаданих функціональних можливостей у структурі розробленого інтелектуального контролера OLED структур використано такі вбудовані в PSoC 5LP апаратно-програмні компоненти та IP блоки (в переліку наведено лише основні компоненти):

- Boost Conv (Boost Converter) – вузол формування напруги живлення PSoC на основі підвищувального конвертера (рис. 6.30, а);

- UART (Universal Asynchronous Receiver Transmitter) – вузол зв'язку

-

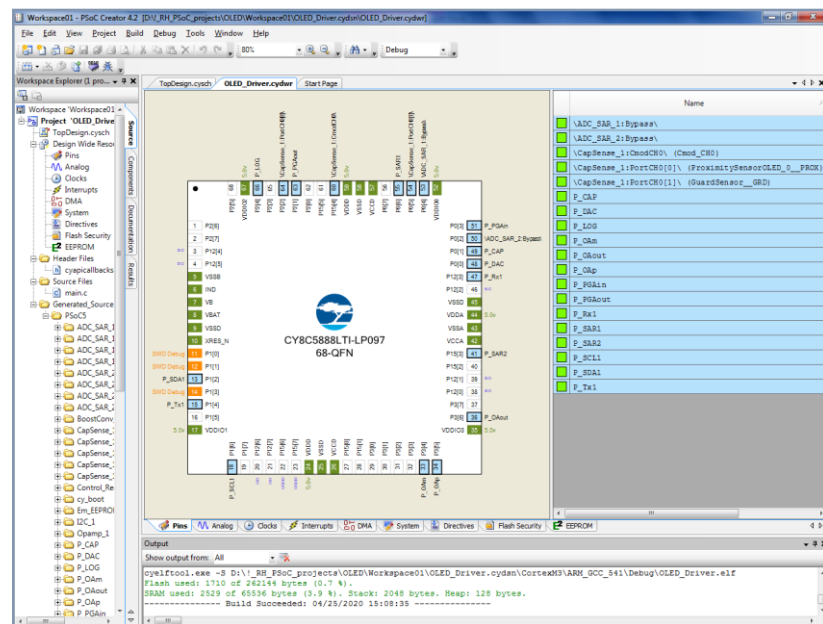


Рис. 6.28. Специфікація виводів контролера в середовищі PSoC Creator 4.2

- на основі UART інтерфейсу (рис. 6.29, б);

- CapSense (Capacitive Sensing) – вузол сигнального перетворення ємнісного сенсора (рис. 6.30, а);

- I2C (I2C Bus Interface) – вузол зв'язку на основі I2C інтерфейсу (рис. 6.30, б);

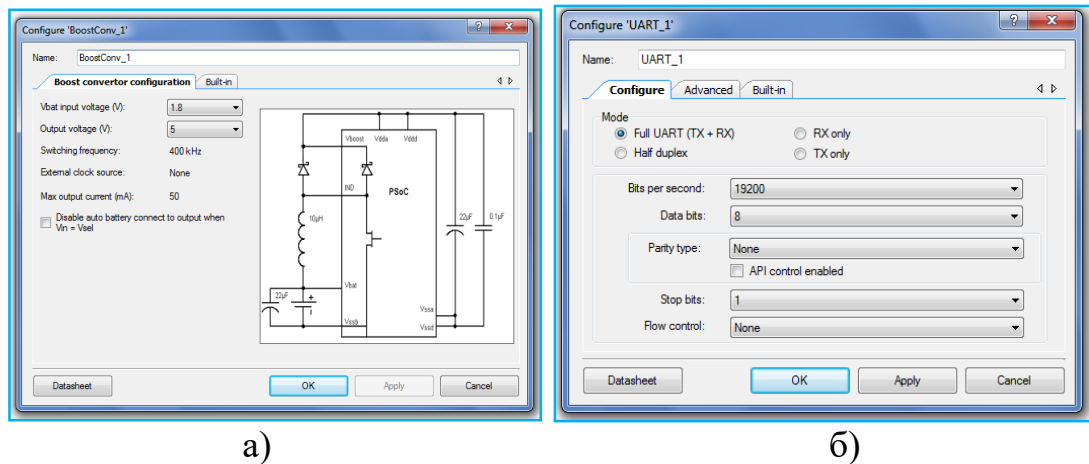


Рис. 6.29. Вікна конфігурування Boost Conv (а) та UART (б)

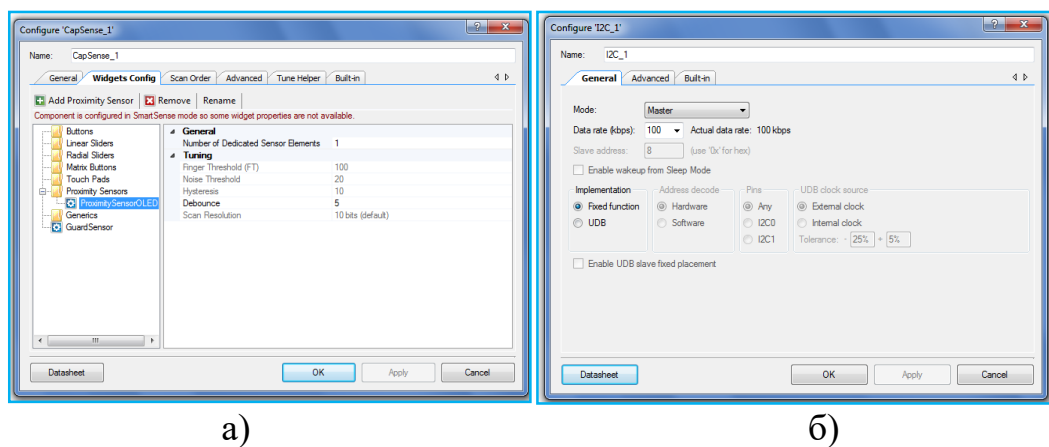


Рис. 6.30. Вікна конфігурування CapSense (а) та I2C (б)

- Timer – керований таймер (рис. 6.31, а);
- WaveDAC (Wave Digit-Analog Converter) – вузол формувача форми імпульсів (рис. 6.31, б);

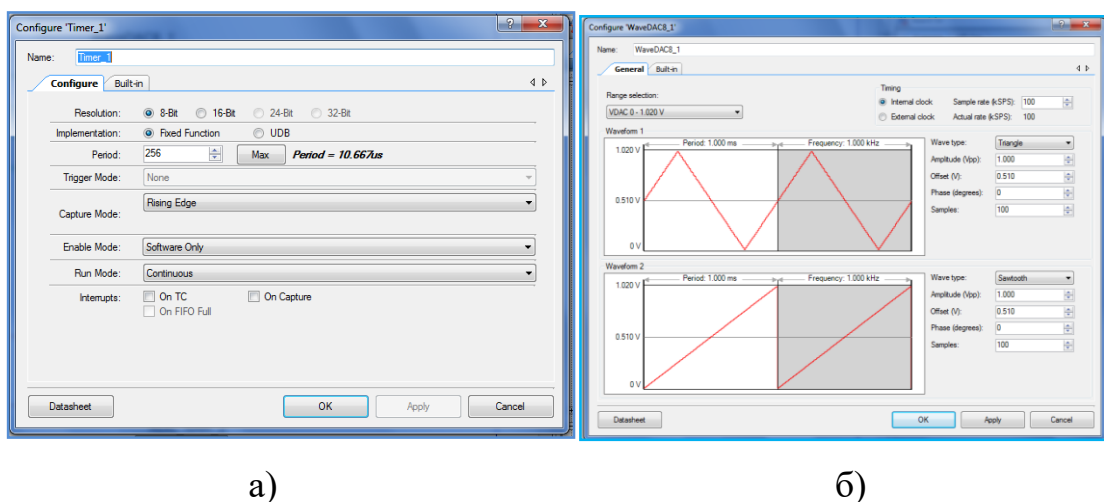
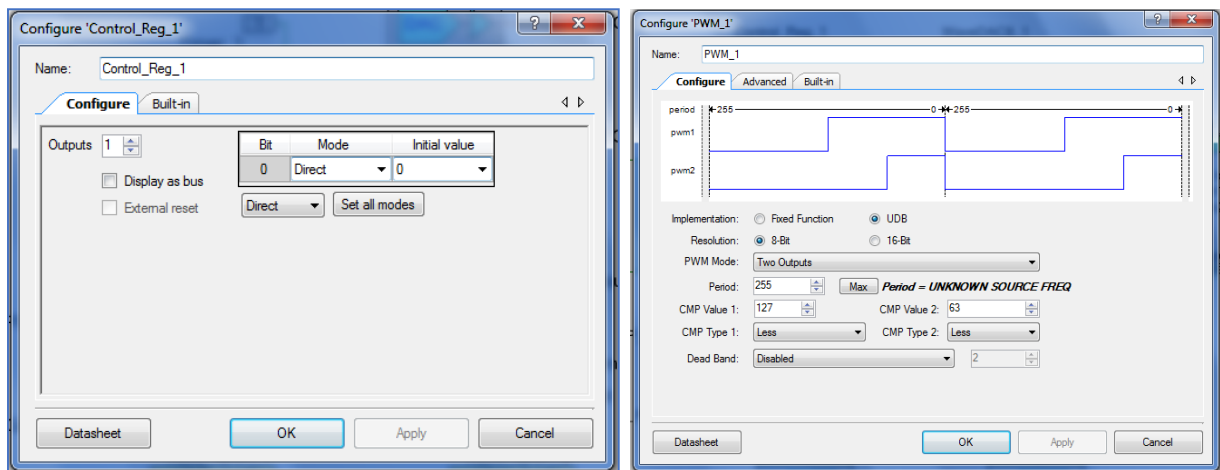


Рис. 6.31. Вікна конфігурування Timer (а) та WaveDAC (б)

- Control_Reg (Control Register) – реєстр керування (рис. 6.32, а);
- PWM (Pulse Width Modulator) – вузол широтно-імпульсного модулятора (рис. 6.32 б);
- Орamp (Operational Amplifier) – операційний підсилювач із програмованим енергоживленням та PGA (Programmable Gain Amplifier) – підсилювач із програмованим коефіцієнтом підсилення (рис. 6.33, а);
- ADC_SAR (Successive Approximation Register ADC) – вузли двох АЦП типу SAR (рис. 6.33, б).



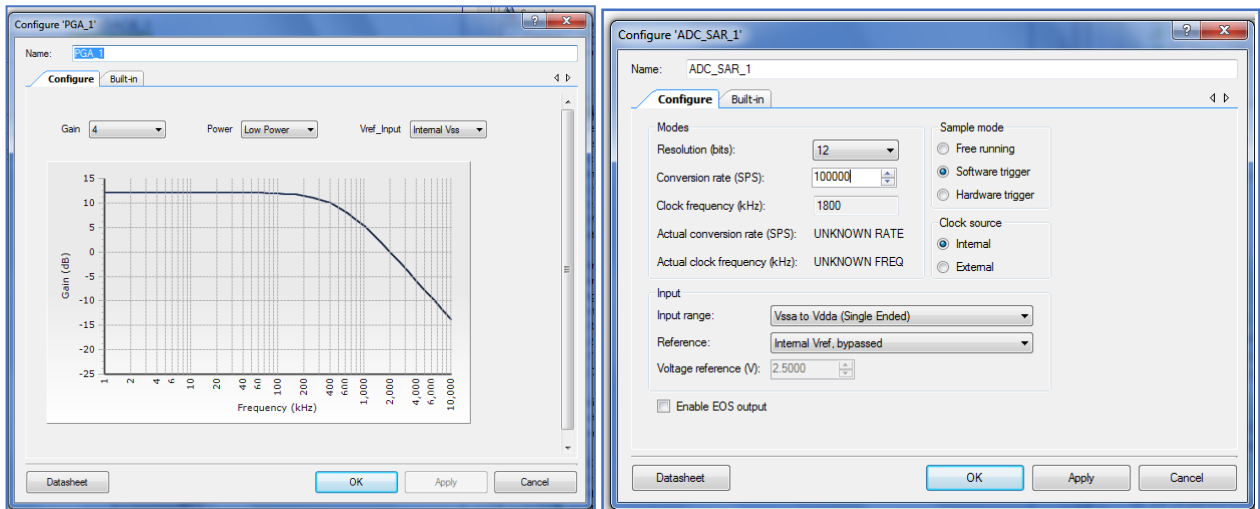
а)

б)

Рис. 6.32. Вікна конфігурування Control_Reg (а) та PWM (б)

Розглянемо призначення, особливості функціонування та конфігурування основних компонентів PSoC, що визначають параметри сигнального тракту розробленого контролера.

Синтезуючий генератор WaveDAC8 реалізовано на основі буферованого 8-бітного цифро-аналогового перетворювача.



а)

б)

Рис. 6.33. Вікна конфігурування PGA (а) та ADC_SAR (б)

Форма синтезованої хвилі задається миттєвими значеннями напруги, які зберігаються в енергонезалежній пам'яті мікроконтролера. Основними параметрами, які задаються під час конфігурування генератора, є: діапазон зміни сигналу (Range), тип синхронізації (Internal or External clock), кількість виборок за секунду (Sample rate, kSPS), тип хвилі (Wave type), амплітуда (Amplitude), зміщення (Offset), фаза (Phase) та кількість виборок за один період синтезованого сигналу (Samples). Використання синтезуючого генератора WaveDAC8 дає змогу сформувати форму імпульсів струму живлення OLED структур, зокрема з лінійним наростанням чи спаданням струму в ході вимірювання ВАХ цих структур.

Підсилювач із програмованим коефіцієнтом підсилення PGA реалізовано на основі універсального блоку SC/CT, який може функціонувати як у режимі динамічного перемикавання зворотних зв'язків на матриці конденсаторів (Switched Capacitor), так і в режимі постійних зворотних зв'язків (Continuous Time). Програмований коефіцієнт підсилення визначається набором дискретних значень: 1 (0 dB), 2, 4, 8, 16, 24, 32, 48 та 50 (34 dB). Крім того, передбачена можливість вибору рівня струму живлення: високий (High Power), середній (Middle Power) та низький (Low Power). У свою чергу ці рівні струму живлення підсилювача визначають ширину смуги його робочих частот та швидкість

наростання вихідного сигналу. Амплітудно-частотна характеристика підсилювача для вибраного рівня струму живлення візуалізується у вікні конфігурування. Використання підсилювача з програмованим коефіцієнтом підсилення PGA забезпечує можливість розширення діапазону та підвищення точності вимірювання VAX OLED структур.

Конфігурування цифро-аналогового перетворювача VDAC8, передбачає вибір діапазону (Range) вихідних напруг: від 0 до 1,024 В із роздільною здатністю 4 мВ/біт та від 0 до 4,080 В із роздільною здатністю 16 мВ/біт. Можливі два режими роботи – енергоекономний з низькою (Slow Speed) та високою (High Speed) швидкістю перетворення. Двійковий код керування подається через цифрову шину DAC Bus чи безпосереднього з модуля центрального процесора CPU (Central Processing Unit) Data Bus. Висока ефективність керування забезпечується режимом прямого доступу до пам'яті DMA (Direct Memory Access). Забезпечуються режими (Strobe Mode) синхронізації від зовнішніх (External) джерел чи внутрішнього регістра (Register Write). Конфігурування ADC SAR передбачає вибір:

- роздільної здатності (Selectable resolutions) – 8, 10 чи 12 біт;
- розмаху вхідної напруги (Input range) – 7 діапазонів;
- швидкості аналого-цифрового перетворення – до 10^6 SPS (Sample Per Second – кількості перетворень за секунду);
- режиму вимірювання (Sample modes) – неперервний (Free running), програмно керований (Software trigger), апаратно керований (Hardware trigger).

Для вимірювання VAX OLED структур використовують роздільну здатність 12 біт та швидкість при швидкості, яка оптимізується у відповідності до швидкості наростання (спадання) імпульсів живлення, зокрема 10^4 SPS.

Для реалізації безконтактного ємнісного керування режимом роботи OLED структури використано апаратно-програмний компонент CapSense CSD. Конфігурування цього компоненту передбачає вибір типу ємнісних сенсорів, їхнє найменування та налаштування. Передбачено 7 типів сенсорів: Buttons

(Клавіші), Linear Slider (Лінійний слайдер), Radial Slider (Круговий слайдер), Matrix Buttons (Матриця клавіш), Touch Pads (Панель дотику), Proximity Sensors (Сенсор наближення) та Generics (Загальний тип). Програмованими параметрами сигнальних перетворювачів ємнісних сенсорів є: Finger Threshold – поріг детектування; Noise Threshold – поріг шуму в межах; Hysteresis – гістерезис; Debounce – амплітуда коливань перехідних процесів; Scan Resolution – роздільна здатність вимірювального перетворювача. Підвищення точності вимірювання здійснюється за допомогою комплексу апаратно-програмних рішень, зокрема усереднення сигналу, відслідковування нестабільності паразитного зміщення (off-set), формування гістерезисної функції перемикачів тощо. Істотною перевагою компонента CapSense CSD є можливість налагодження розроблюваного ємнісного сенсора з урахуванням нестабільності сигналу та паразитного впливу сторонніх об'єктів.

Вузол формування напруги живлення PSoC на основі підвищувального конвертера (Boost Converter) дає змогу реалізувати першу стадію двостадійного способу підвищення напруги живлення. У такому двостадійному способі на першій стадії конвертер Boost Converter піднімає напругу живлення, зокрема від гальванічного електрохімічного елемента чи акумулятора 1,5 В (залежно від типу елемента – 1,2 В..1,7 В) до 5 В для живлення схеми PSoC. На другій стадії використовується програмно керований вузол широтно-імпульсного модулятора PWM, API команди якого, зокрема PWM_WriteControlRegister(X) та PWM_WritePeriod(X), дають змогу модулювати ширину імпульсів перемикачів індуктивності і в такий спосіб встановлювати імпульси напруги живлення OLED структур у діапазоні від 0 В до максимально допустимої напруги OLED структур (здебільшого 10-20 В).

Вузол UART інтерфейсу забезпечує зв'язок контролера з комп'ютером чи пристроями безпроводного зв'язку, а вузол I2C інтерфейсу - зв'язок контролера з вищезгаданою гібридною інтегральною схемою конвертера колірної температури випромінювання (Color Light-to-Digital Converter) TCS3400.

На основі розробленого універсального контролера можна реалізувати

різноманітні алгоритми живлення та вимірювання ВАХ OLED структур, зокрема:

- формування підвищеної напруги живлення;
- керування інтенсивністю випромінювання;
- вимірювання ВАХ на перехідних процесах імпульсів живлення;
- вимірювання ВАХ із від'ємним зворотнім зв'язком за струмом;
- вимірювання колірної температури випромінювання;
- безконтактне ємнісне керування режимами живлення тощо.

Приклад використання PSoC у схемі розробленого контролера, що реалізує ці алгоритми, показано на рис. 6.34, а приклад результату вимірювання ВАХ OLED структури – на рис. 6.35.

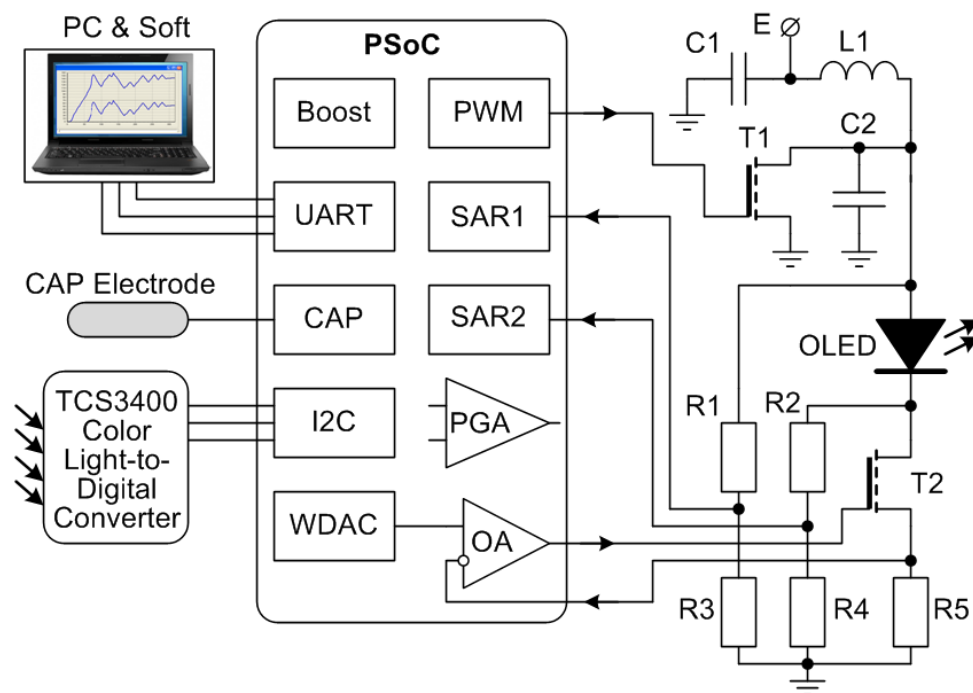


Рис. 6.34. Приклад використання PSoC у схемі контролера OLED структури

Керування режимом живлення забезпечується транзистором T1, а керування струмом OLED структури під час вимірювання її ВАХ – транзистором T2. Резистори R1, R2, R3, R4 формують подільники, вихідні напруги яких нормалізуються до діапазону перетворення SAR1, SAR2. Ці подільники є

принципово важливими, адже напруги на OLED перевищують напругу живлення PSoC. Тому без подільників значення вимірювальних напруг на OLED не лише виходять за межі діапазону перетворення АЦП, але й можуть призвести до виходу з ладу всієї схеми сигнального перетворення.

Існують інші варіанти застосування вузлів контролера, зокрема з використанням підсилювача з програмованим коефіцієнтом PGA, що дає змогу розширити діапазони вимірюваних напруг та програмно керувати цими діапазонами. Простий варіант застосування передбачає відсутність від'ємного зворотного зв'язку за струмом, а отже, відсутність у схемі транзистора T2 та резистора R5.

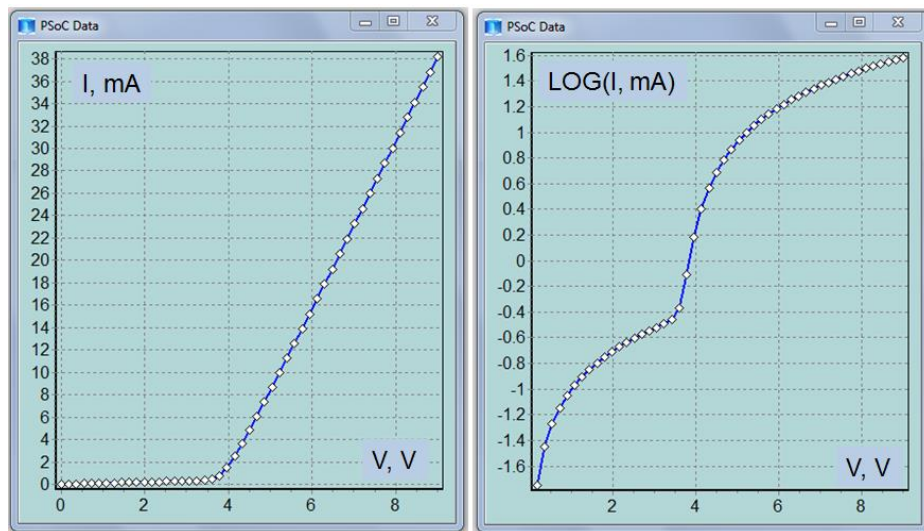


Рис. 6.35. Приклад результату вимірювання OLED структури

Складніший варіант застосування передбачає алгоритм керування, в якому значення струму OLED структури визначається колом зворотного зв'язку на основі інформації про рівень світлового випромінювання чи параметри колірної температури. У цьому варіанті сигнал зворотного зв'язку формується конвертером колірної температури випромінювання TCS3400.

Висновки до розділу 6

Згідно з вимогами до реалізації пристроїв сучасної твердотільної

електроніки розроблено мікроелектронний контролер керування OLED структур із поєднанням функцій двостадійного підвищення напруги живлення (1,5 В – 5,0 В – 20 В) та in-situ дослідженням дрейфу характеристик. Вимірювання ВАХ OLED структур проводиться на перехідних процесах формування напруги в підвищувальних схемах драйверів. Досліджено закономірності перехідних процесів у контролерах керування OLED структур та сформульовано критерії оптимізації їхніх параметрів. Проведено адаптацію методу широтно-імпульсної модуляції живлення OLED структур із використанням кіл зворотного зв'язку, що формують сигнали струму живлення, інтенсивності чи колірності випромінювання.

Розроблено метод модельного дослідження та параметричного аналізу мікроелектронних контролерів OLED структур, який поєднує SPICE макромоделі OLED структур, драйверів підвищення напруги живлення на основі широтно-імпульсної модуляції та сигнальних перетворювачів in-situ для дослідження характеристик цих структур. Використовуючи розроблені макромоделі, встановлено характерні закономірності процесів поетапного накопичення енергії та підвищення напруги на OLED структурі, які визначаються параметрами компонентів та режимами роботи контролера живлення.

Розроблений контролер забезпечує поєднання таких функцій: одно- чи двостадійне підвищення напруги живлення; програмне керування режимом живлення OLED структур; мультирежимне вимірювання ВАХ OLED структур; вимірювання колірної температури випромінювання OLED структур; керування режимом роботи та вимірювання OLED структур через універсальну шину USB інтерфейсу; керування режимами роботи OLED структур безконтактним ємнісним сенсором. Контролер реалізовано на програмованій системі на кристалі PSoC 5LP Cypress Semiconductor.

ВИСНОВКИ

1. В перше спостерігалось явище TADF в синтезованих сполуках донорно-акцепторного типу на основі карбазолу та ароматичного амідру (CzPhPI та CzPhNI). Дане явище підтверджено високим значенням квантового виходу фотолюмінесценції (до 20%), кінетикою затухання фотолюмінесценції (мікро секундний діапазон) та майже нульовим експериментальним значенням енергетичної щільності ΔE_{S-T} між першим збудженим синглетним і першим триплетним станом виявлених в тонких плівках з отриманих сполук.

2. Запропонований новий концептуальний підхід формування WOLED структури (ITO / mMTDATA / P4 / TSPO1 / TCTA / P4 / TPBi / Ca: Al), що містить два ексиплекси (синього та помаранчевого кольору випромінювання) з надтонкою плівкою TSPO1, як такою, що розділяє ексиплекси та виконує функцію модуляторного шару при перенесення дірок і електронів між ними. Отриманий таким чином WOLED характеризуються координатами колірності (0,29, 0,37), що є близькими до координат натурального білого кольору випромінювання (0,33, 0,33), напругою включення 4,8 В, максимальною яскравістю 18474 кд м⁻² і зовнішньою квантовою ефективністю 10,6%.

3. Запропонований новий спосіб формування ефективних WOLED з мінімальною кількістю функціональних шарів на основі світло випромінюючої структури ITO/CuI/THCA/FIrpic/TCz1/Ca/Al яка є комбінацією фосфоресцентного синього випромінювача метало органічного іридієвого комплексу (FIrpic) та ексиплексу, що утворений на границі розділу зіркоподібної сполуки (THCA) та FIrpic. Сформована електролюмінесцентна структура демонструє високу струмову ефективність на рівні 15 кд / А, яскравість 38 000 кд м⁻² та зовнішній квантовий вихід електролюмінесценції 5%.

4. Розроблено структуру WOLED структуру в якій відбувається змішування синього флуоресцентного світла, що випромінює плівка на основі mMTDATA з помаранчевим ексиплексним TADF випромінюванням плівкової суміші DPNC/Bphen. У світловипромінювальній структурі передбачена нанотонка

плівка TCTA як екситон-регулювальний шар, що регулює енергетичну щільність між дірково-транспортним шаром і світловипромінювальним ексиплексним шаром. DPNC являла собою донорну, а Vphen акцепторну складові міжмолекулярного ексиплексу. Зовнішня квантова ефективність WOLED структура становила $\sim 5,3\%$, та була стабільною в широкому діапазоні значень густини струму. Максимальні значення струмової ефективності та яскравість досягались за напруги 15 В і відповідно становили 5 кд /А. та 10 000 кд/м². Координати хроматичності (x, y) пристрою відповідали (0,31, 0,34).

5. Запропоновано спосіб формування нелегованих багатошарових «теплих білих» органічних світлодіодів. із використанням послідовного нанесення, методом термовакuumного осадження, плівки фосфоресцентних комплексу іридію на основі 1,2,3-триазолу та органічної плівки THCA. Координати колірності даного гетеро структурного пристрою CIE становить (0,41, 0,41), що відповідає випромінюванню «теплого білого» та о кольору.

6. Порівняльний аналіз електролюмінісцентних властивостей серії сформованих світло випромінюючих гетеро структур в конфігурації “гість-господар” де гостьовою компонентою є CzPhPI (емітер) , а в якості господаря були використанні органічні напівпровідники mCP, TCTA та oCzmOXD показав, що найбільш ефективною OLED є структура з матрицею на основі mCP яка характеризувалась напругою включення 4,9 В, яскравістю (при 10 В) 8300 кд/м², енергетичною ефективністю 4,0 лм /Вт та зовнішню квантову ефективність 2,4% відповідно. Такий результат в основному зумовлений ефективністю TADF в наслідок незначної енергетичною щільності $\Delta E_{ST} = 0,03$ eV конфігурації CzPhPI в mCP.

7. Встановлено, що донорно-акцепторно-донорні (DAD) синтезовані молекулярні сполуки на основі сульфонових замісників в якості акцептора та донорних сполук які містить 4,4'-дитолілсульфон і 9,9-диметил-9H-ксантенові фрагменти феноксатиіну характеризуються високою енергією випромінювання відповідно 3.75 eV та 3.85eV та високими значеннями енергетичного положення триплетів 2.83eV та 3eV відповідно. Низьке енергетичне положення НОМО (-

6.40 eV) та глибоке LUMO (-2.65eV та -2.55eV) в (DAD) створюють передумови для використання даних сполук як донорної компоненти ексиплекса.

8. На основі методу імпедансної спектроскопії встановлено кінетичні параметри розроблених матеріалів і параметри еквівалентних схем світловипромінювальної органічної гетероструктури в низькочастотному та високочастотному діапазонах, які використані для модельних досліджень.

9. Встановлено, що частотно-ємнісний аналіз імпедансних характеристик уможливорює контроль за інжекцією зарядів у світловипромінювальний органічний шар, особливо в режимах напруги ввімкнення. Встановлено існування негативного заряду на інтерфейсі TPD/Alq 3-інтерфейс, зміна величини якого дає можливість визначити ступінь деградації WOLED.

10. Розроблено метод модельного дослідження та параметричного аналізу OLED структур, що поєднує SPICE макромоделі OLED структур, драйверів підвищення напруги живлення на основі широтно-імпульсної модуляції та сигнальних перетворювачів in-situ дослідження характеристик цих структур.

11. У ході модельних досліджень визначено часові параметри перехідних процесів у вихідному сигналі підвищувального драйвера OLED, на основі яких реалізовано метод динамічного вимірювання ВАХ структури.

12. За результатами моделювання розроблено та реалізовано нові підходи до побудови інтелектуальних мікроелектронних контролерів керування OLED структурами, новизною яких є in-situ дослідження дрейфу їхніх характеристик у перехідних процесах двостадійного підвищення напруги живлення (1,5 В – 5,0 В – 20 В) з використанням методу широтно-імпульсної модуляції та зворотного зв'язку, який формують сигнали струму живлення, інтенсивності чи колірності випромінювання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Vincett P. S, Barlow W. A., Hann R. A. and Roberts G. G. Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films. *Thin Solid Films*, 1982, 94, 171–183.
2. Tang C. W. and VanSlyke S. A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51, 913–915.
3. Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. R., Marks R. N., Mackay K., Friend R. H., Burn P. L. and Holmes A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 1990, 347, 539–541.
4. Kido J., Hongawa K., Okuyama K. and Nagai K.. White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly(N-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 64, 815–817.
5. Kido J., Kimura M. and Nagai K.. Multilayer White Light-Emitting Organic Electroluminescent Device. *Science*, 1995, 267, 1332–1334.
6. Reineke S., Lindner F., Schwartz G., Seidler N., Walzer K., Lussem B. and Leo K.. White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency. *Nature*, 2009, 459, 234–238.
7. Pieh S. H., Kim M. S., Sung C. J., Seo J. D., Choi H. S., Han C. W. and Tak Y. H.. Cool white light-emitting three stack OLED structures for AMOLED display applications. *SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.*, 2009, 903–906.
8. Han C. W., Tak Y. H. and Ahn B. C.. High efficient OLED displays prepared with the air-gapped bridges on quantum dot patterns for optical recycling. *J. Soc. Inf. Disp.*, 2011, 19, 190–195.
9. D'Andrade B. W., Thompson M. E. and Forrest S. R.. Controlling Exciton Diffusion in Multilayer White Phosphorescent Organic Light Emitting Devices. *Adv. Mater.*, 2002, 14, 147–151.
10. D'Andrade B. W., Holmes R. J. and Forrest S. R. Efficient Organic Electrophosphorescent White-Light-Emitting Device with a Triple Doped Emissive Layer. *Adv. Mater.*, 2004, 16, 624–628.

11. Schwartz G., Pfeiffer M., Reineke S., Walzer K. and Leo K.. Harvesting Triplet Excitons from Fluorescent Blue Emitters in White Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.*, 2007, 19, 3672–3676.

12. ENERGY STAR Requirements for SSL Luminaires, Version 1.1, ENERGY STAR requirements for integral LED lamps, U.S. Department of Energy, 2007.

13. Baldo M. A., O'Brien D., You F. Y., Shoustikov A., Sibley S., Thompson M. E. and Forrest S. R.. Energy transfer and device performance in phosphorescent dye doped polymer light emitting diodes. *Nature*, 1998, 395, 151–154.

14. Adachi C., Baldo M. A., Forrest S. R. and Thompson M. E.. High-efficiency organic electrophosphorescent devices with tris(2-phenylpyridine)iridium doped into electron-transporting materials. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77, 904–906.

15. Adachi C., Baldo M. A., Thompson M. E. and Forrest S. R.. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *J. Appl. Phys.*, 2001, 90, 5048–5051.

16. Tsai Y. C. and Jou J. H.. Long-lifetime, high-efficiency white organic light-emitting diodes with mixed host composing double emission layers. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89, 3.

17. Uoyama H., Goushi K., Shizu K., Nomura H. and Adachi C. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, 492, 234–238.

18. Yu X. M., Kwok H. S., Wong W. Y. and Zhou G. J.. The first principle study on the spectra of FPt monomer and its excimer. *Chem. Mater.*, 2006, 18, 5097–5103.

19. Lei G. T., Wang L. D. and Qiu Y. Multilayer organic electrophosphorescent white light-emitting diodes without exciton-blocking layer. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88, 3.

20. Kim S. H., Jang J. and Lee J. Y.. Relationship between host energy levels and device performances of phosphorescent organic light-emitting diodes with triplet mixed host emitting structure. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91, 3.

21. Su S. J., Gonmori E., Sasabe H. and Kido J.. Highly Efficient Organic Blue- and White-Light-Emitting Devices Having a Carrier- and Exciton-Confining Structure for Reduced Efficiency Roll-Off. *Adv. Mater.*, 2008, 20, 4189–4194.
22. Wang Q., Ding J. Q., Ma D. G., Cheng Y. X., Wang L. X., Jing X. B and Wang F. S.. Luminescent Characteristic of Organic Compound-Containing Inorganic Crystal at Room Temperature *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 84–95.
23. Chang C. H., Lin Y. H., Chen C. C., Chang C. K., Wu C. C., Chen L. S., Wu W. W. and Chi Y.. Enhancing color gamut of white OLED displays by using microcavity green pixels. *Org. Electron.*, 2009, 10, 1235–1240.
24. Wang R. J., Liu D., Ren H. C., Zhang T, Yin H. M., Liu and G. Y Li J. Y. Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Using Embedded Carbon and Nitrogen Sources. *Adv. Mater.*, 2011, 23, 2823–2827.
25. Han C. M., Xie G. H., Xu H., Zhang Z. S., Xie L. H., Zhao Y., Liu S. Y. and W. Huang W. Defect-Rich MoS₂ Ultrathin Nanosheets with Additional Active Edge Sites for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Adv. Mater.*, 2011, 23, 2491–2496.
26. Seo C. W. and Lee J. Y. High efficiency in two color and three color phosphorescent white organic light-emitting diodes using a 2,7-substituted 9-phenylcarbazole derivative as the host material. *Org. Electron.*, 2011, 12, 1459–1464.
27. Yin Y. M., Piao X. C., Li Y., Wang Y., Liu J., Xu K. and Xie W. F. First principles calculations of the interface properties of a-Al₂O₃/MoS₂ and effects of biaxial strain *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101, 4.
28. Lai S. L., Tong W. Y., Kui S. C. F., Chan M. Y., Kwok C. C. and Che C. M. Extreme Optical Properties Tuned Through Phase Substitution in a Structurally Optimized Biological Photonic Polycrystalline *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23, 5168–5176.
29. Yin Y. M., Yu J., Cao H. T., Zhang L. T., Sun H. Z. and Xie W. F. Efficient and low-voltage phosphorescent organic light-emitting devices based on blue iridium complex host. *Sci. Rep.*, 2014, 4, 7.
30. Wang Q., I. Oswald W. H., Perez M. R., Jia H. P., Shahub A. A., Qiao Q. Q, Gnade B. E. and Omary M. A. Red phosphorescent organic light-emitting diodes based

on a novel host material with thermally activated delayed fluorescent properties. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24, 4746–4752.

31. Wang Q., Oswald I. W. H., Yang X. L., Zhou G. J., Jia H. P., Qiao Q. Q.. Synthesis of Host Material Containing Indolocarbazole Group Featuring Bipolar and Thermally Activated Delayed Fluorescence and Its Application. Hoshikawa-Halbert J. and Gnade B. E, *Adv. Electron. Mater.*, 2015, 1, 7.

32. Lai C. C., Huang M. J., Chou H. H., Liao C. Y., Rajamalli P. and Cheng C. H.. m-Indolocarbazole Derivative as a Universal Host Material for RGB and White Phosphorescent OLEDs. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25, 5548–5556.

33. Sun Y. and Forrest S. R. High-efficiency white organic light emitting devices with three separate phosphorescent emission layers. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91, 3.

34. Eom S. H., Zheng Y., Wrzesniewski E., Lee J., Chopra N., So F. and J. G. Xue J. G. High efficiency blue phosphorescent organic light-emitting device. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94, 3.

35. Sasabe H., Takamatsu J., Motoyama T. Watanabe S., Wagenblast G., Langer N., Molt O., Fuchs E., Lennartz C. and Kido J.. High-efficiency blue and white organic light-emitting devices incorporating a blue iridium carbene complex. *Adv. Mater.*, 2010, 22, 5003–5007.

36. Schwartz G., Reineke S., Walzer K. and Leo K.. Reduced efficiency roll-off in high-efficiency hybrid white organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92,

37. Kido J., Nagai K. and Okamoto Y. Bright organic electroluminescent devices with double-layer cathode. *IEEE Trans. Electron Devices*, 1993, 40, 1342–1344.

38. Yang Y. and Heeger A. Polyaniline as a transparent electrode for polymer light-emitting diodes: Lower operating voltage and higher efficiency. *J. Appl. Phys. Lett.*, 1994, 64, 1245–1247.

39. Haskal E. I., Curioni A., Seidler P. F. and Andreoni W.. Organic electronics: introduction. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71, 1151–1153.

40. Kido J. and Matsumoto T. Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73, 2866–2868.

41. Ganzorig C. and M. Fujihira M. A possible mechanism for enhanced electrofluorescence emission through triplet–triplet annihilation in organic electroluminescent devices. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, 1999, 38, 1348–1350.

42. Schmitz C. Schmidt H. W. and Thelakkat M. Lithium–Quinolate Complexes as Emitter and Interface Materials in Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.*, 2000, 12, 3012–3019.

43. Endo J., Matsumoto T. and J. Kido J. A survey of the year 2002 commercial optical biosensor literature. *J. Appl. Phys., Part 2*, 2002, 41, 800–803.

44. Liang F. S., Chen J. S., Wang L. X., Ma D. G., Jing X. B. and Wang F. S. A hydroxyphenyloxadiazole lithium complex as a highly efficient blue emitter and interface material in organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, 2922–2926.

45. Xie K., Qiao J., Duan L., Li Y., Zhang D., Dong G., Wang L. and Qiu Y. Enhanced efficiency and stability in organic light-emitting diodes by employing a p-i-n-p structure. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93, 3.

46. Pu Y. J., Miyamoto M., Nakayama, Oyama T., Masaaki Y. and Kido J. Solution-processable electron injection materials for organic light-emitting devices. *Org. Electron.*, 2009, 10, 228–232.

47. Yang Y. and Heeger A. J. Polyaniline as a transparent electrode for polymer light-emitting diodes: Lower operating voltage and higher efficiency. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 64, 1245–1247.

48. VanSlyke S. A., Chen C. H. and C. W. Tang C. W. Organic electroluminescent devices with improved stability. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69, 2160–2162.

49. Kim J. S., Granstrom, Friend R. H, Johansson N., Salaneck W. R., Daik R., Feast W. J and Cacialli F. Indium–tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance. *J. Appl. Phys.*, 1998, 84, 6859–6870.

50. So S. K., Choi W. K., Cheng C. H., Leung L. M. and Kwong C. F.. Surface preparation and characterization of indium tin oxide substrates for organic electroluminescent devices. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 1999, 68, 447–450.

51. Hamada Y., Matsusue N., Kanno H., Fujii H., Tsujioka T. and Takahashi H.. ybrid organic light-emitting device with inorganic mobility-tunable hole transport layer of silicon-rich silicon oxide. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, 2001, 40, 753–755.

52. Qiu Y. ,Gao Y. D., Wang L. D. and Zhang D. Q. Efficient light emitting diodes with Teflon buffer layer. *Synth. Met.*, 2002, 130, 235–237.

53. Патент на корисну модель МПК G12В 3/00. Герметичне перекриття вакуумних об'ємів : пат. 91488 Україна. Патентовласник: Національний університет «Львівська політехніка». Авт.: Готра З.Ю., Іванюк Х.Б., Черпак В.В., Стахіра П.Й., Гельжинський І.І. № u 2014 00034 ; заявл. : 08.01.2014 ; опубл. 10.07.2014, Бюл. № 13. 2 с. .

54. Luo M. R. The quality of light sources. *Color. Technol.*, 2011, 127, 75–87

55. CIE TECHNICAL REPORT, COLORIMETRY, 15:2004, 3rd edn, ISBN 3 901 906 33 9.

56. Yu J. N., Lin H., Wang F. F., Lin Y., Zhang J. H., Zhang H., Wang Z. X. and Wei B.. Carbon quantum dots/Cu₂O composites with protruding nanostructures and their highly efficient (near) infrared photocatalytic behaviour. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 22097–22101.

57. Tanaka S. and Hosakawa C., US Pat., 6107734, 2000.

58. Jones G. W. Howard and W. E., US Pat., 6337492 B1, 2002.

59. Junji Kido T. H., US Pat., 2003/0189401 A1, 2003.

60. Guo F. W. and Ma D. G. White organic light-emitting diodes based on tandem structures. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87, 3.

61. Fung M. K., Li Y. Q. and Liao L. S. Tandem Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.*, 2016, 28, 10381–10408.

62. Chang C. C., Chen J. F., Hwang S. W and Chen C. H. Highly power efficient organic light-emitting diodes with a pp-doping layer. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87, 3.

63. Ho M. H., Chen T. M., Yeh P. C., Hwang S. W. and Chen C. H.. Mechanism of Cs_2CO_3 as an n-type dopant in organic electron-transport film. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91, 3.
64. Matsusue N., Suzuki Y. and Naito H. Tunnel magnetoresistance of 604% at 300K by suppression of Ta diffusion in $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}/\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$ pseudospin-valves annealed at high temperature. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 2005, 44, 3691–3694.
65. Zhao Y. B., Chen J. S and Ma D. G. Ultrathin nondoped emissive layers for efficient and simple monochrome and white organic light-emitting diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5, 965–971.
66. Yin Y., Yu J., Cao H., Zhang L., Sun H. and Xie W.. Efficient non-doped phosphorescent orange, blue and white organic light-emitting devices. *Sci. Rep.*, 2014, 4, 6754.
67. Zhang W, Wen X. M., Yu J., Liu W. B., Xie W. F. and L. T. Zhang L. T.. Evolution of white organic light-emitting devices: from academic research to lighting and display applications. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, 2014, 26, 1691–1694.
68. Tung Y.-J., Ngo T., Hack M., Brown J., Koide N., Nagara Y., Kato Y. and Ito H.. Three-peak standard white organic light-emitting devices for solid-state lighting. *SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.*, 2004, 35, 48–51.
69. Kido J., Matsumoto T., Nakada T., Endo J., K. Mori, Kawamura N. and Yokoi A.. High Efficiency Organic EL Devices having Charge Generation Layers. *SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.*, 2003, 34, 964–965.
70. Matsumoto T., Nakada T., Endo J., Mori K., Kawamura N., Yokoi A. and Kido J.. Mitigation of Roll-off Property in OLED by Accumulated Electron Reduction at Emission/Electron-Transport Layer Heterojunction Interface. *SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.*, 2003, 34, 979–981.
71. Tyan Y.-S., Rao Y., Ren X., Kesel R, Cushman T. R., Begley W. J. and Bhandari N.. Highly efficient fluorescent-phosphorescent triplet-harvesting hybrid organic light-emitting diodes. *SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.*, 2009, 40, 895–898.

72. Tyan Y.-S., Rao Y., Wang J.-S., Kesel R., Cushman T. R and Begley W. J.. Efficient Tandem Hybrid White OLEDs for Solid State Lighting Applications. SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., 2008, 39, 933–936.

73. Komoda T., Tsuji H., Yamae K., Varutt K., Matsuhisa Y. and Ide N.. Phosphorescent white organic light-emitting diodes with stable white color depending on luminance. SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., 2011, 42, 1056–1059.

74. Loebel P., Goldmann C., Elsbergen V., Grabowski S., Boerner H. and Bertram D.. Electrical Engineering - Displays. SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., 2011, 42, 979–982.

75. Lee M. W., Song O.-K., Koo M., Lee Y. H., Chung H. K and Kim S. S.. Transparent ZnO Thin Film Transistor Array for the Application of Transparent AM-OLED Display. SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., 2010, 41, 1800–1803.

76. Ma R., Levermore P. A., Pang H., Mandlik P., Rajan K., Silvernail J., Hack M. and Brown J. J.. Phosphorescent organic light-emitting diodes for high-efficacy long-lifetime solid-state lighting. SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., 2011, 42, 983–986.

77. Tyan Y.-S., Farruggia G. and Cushman T. R.. Elimination of Plasmon Losses and Enhanced Light Extraction of Top-Emitting Organic Light-Emitting Devices Using a Reflective Subelectrode Grid. SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., 2007, 38, 845–848.

78. TanX, Volyniuk D, T Matulaitis T, J Keruckas J, K Ivaniuk K, I Helzhynskyy I, Stakhira P, J, V. Grazulevicius J, V. High triplet energy materials for efficient exciplex-based and full-TADF-based white OLEDs. Dyes and Pigments 2020, 177, 108259

79. Helzhynskyy I. Through-space charge transfer in luminophore based on phenyl-linked carbazole- and phthalimide moieties utilized in cyan-emitting OLEDs/ Yan Danyliv, Dmytro Volyniuk, Oleksandr Bezikonnyi, Iryna Hladka, Khrystyna Ivaniuk, Igor Helzhynskyy, Pavlo Stakhira, Ausra Tomkeviciene, Levan Skhirtladze, Juozas V Grazulevicius // Dyes and Pigments. - United Kingdom, 2020. - Vol. 172. - P.

80. The Preparation of An Efficient White Organic light-emitting Diode (WOLED) / Ivaniuk Kh., Kutsiy S., Helzhynskyy I., Kuchniy G., Stakhira P., Hotra Z. // Physical

And Technological Problems Of Transmission, Processing and Storage of Information in focommunication Systems 8th International Scientific Practical Conference Chernivtsi 2019 теза конференції.

81. Furue, R., Matsuo, K., Ashikari, Y., Ooka, H., Amanokura, N., & Yasuda, T. (2018). Highly Efficient Red-Orange Delayed Fluorescence Emitters Based on Strong π -Accepting Dibenzophenazine and Dibenzoquinoxaline Cores: toward a Rational Pure-Red OLED Design. *Advanced Optical Materials*, 6(5), 1701147. doi:10.1002/adom.201701147

82. Nakajima, Y., Nakata, M., Takei, T., Fukagawa, H., Motomura, G., Tsuji, H., Yamamoto, T. (2014). Development of 8-in. oxide-TFT-driven flexible AMOLED display using high-performance red phosphorescent OLED. *Journal of the Society for Information Display*, 22(3), 137–143. doi:10.1002/jsid.227

83. Tomkeviciene A., Grazulevicius J.V., Volyniuk D., Jankauskas V., Sini G. Structure–properties relationship of carbazole and fluorene hybrid trimers: experimental and theoretical approaches. *Phys.Chem.Chem.Phys.* – 2014. – vol. 16. – P. 13932–13942.

84. Органічна електроніка : навчальний посібник / Г.В. Барішніков, Д.Ю. Волинюк, І.І. Гельжинський та ін. ; за ред. З.Ю. Готри. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2014. 292 с.

85. Барішніков Г. В. Елементи та пристрої органічної електроніки: колективна монографія / Г. В. Барішніков, І. І. Гельжинський, З. Ю. Готра, Х. Б. Іванюк, Б. П. Мінаєв, П. Й. Стахіра. – Львів: "Простір - М", 2020. – 224 с.

86. Барішніков Г. В. Органічні світловипромінювальні структури: колективна монографія / Г. В. Барішніков, І. І. Гельжинський, З. Ю. Готра, Х. Б. Іванюк, Б. П. Мінаєв, П. Й. Стахіра. – Львів: Видавництво "Львівської політехніки", 2020. – 236 с.

87. Zhang L, Li X-L, Luo D, Xiao P, Xiao W, Song Y, et al. Strategies to Achieve High-Performance White Organic Light-Emitting Diodes. *Materials (Basel)* 2017;10:1378.

88. Misra A, Kumar P, Kamalasanan MN, Chandra S. White organic LEDs and their recent advancements. *Semicond Sci Technol* 2006;21:R35. doi:10.1088/0268-1242/21/7/R01.
89. Xiao P, Huang J, Yu Y, Yuan J, Luo D, Liu B, et al. Recent Advances of Exciplex-Based White Organic Light-Emitting Diodes. *Appl Sci* 2018;8:1449. doi:10.3390/app8091449.
90. Liu Y, Li C, Ren Z, Yan S, Bryce MR. All-organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Nat Rev Mater* 2018;3:18020. doi:10.1038/natrevmats.2018.20.
91. Im Y, Kim M, Cho YJ, Seo J-AA, Yook KS, Lee JY. Molecular Design Strategy of Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. *Chem Mater* 2017;29:1946–63. doi:10.1021/acs.chemmater.6b05324.
92. Uoyama H, Goushi K, Shizu K, Nomura H, Adachi C. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature* 2012;492:234. doi:10.1038/nature11687.
93. Goushi K, Yoshida K, Sato K, Adachi C. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion. *Nat Photonics* 2012;6:253.
94. Volyniuk D, Sutaite J, Tomkeviciene A, Kostiv N, Buika G, Grazulevicius J V. Organic light-emitting diodes exploiting aggregation-induced exciton and exciplex emissions. *J Lumin* 2017;192:534–40.
95. Liu XK, Chen Z, Qing J, Zhang WJ, Wu B, Tam HL, et al. Remanagement of Singlet and Triplet Excitons in Single[°]C Emissive[°]C Layer Hybrid White Organic Light[°]C Emitting Devices Using Thermally Activated Delayed Fluorescent Blue Exciplex. *Adv Mater* 2015;27:7079–85. doi:10.1002/adma.201502897.
96. Seino Y, Inomata S, Sasabe H, Pu Y, Kido J. High[°]C Performance Green OLEDs Using Thermally Activated Delayed Fluorescence with a Power Efficiency of over 100 lm W⁻¹. *Adv Mater* 2016;28:2638–43.

97. Kukhta N., Simokaitiene J., Volyniuk D., Ostrauskaite J., Grazulevicius J.V., Juska G., V. Jankauskas V. Effect of linking topology on the properties of star-shaped derivatives of triazine and fluorene. *Synthetic Metals*. – 2014. – vol. 195. – P. 266–275.
98. Juska G., Genevicius K., Viliunas M., Arlauskas K., Stuchlökov H., Fejfar A., Kocka J. New method of drift mobility evaluation in lc-Si:H, basic idea and comparison with time-of-flight. *Journal of Non-Crystalline Solids* 266-269 (2000) 331-335.
99. Yao L, Pan Y, Tang X, Bai Q, Shen F, Li F, et al. Tailoring Excited-State Properties and Electroluminescence Performance of Donor-Acceptor Molecules through Tuning the Energy Level of the Charge-Transfer State. *J Phys Chem C* 2015;119:17800–8. doi:10.1021/acs.jpcc.5b03996.
100. Bian M, Zhao Z, Li Y, Li Q, Chen Z, Zhang D, et al. A combinational molecular design to achieve highly efficient deep-blue electrofluorescence. *J Mater Chem C* 2018;6:745–53. doi:10.1039/c7tc04685e.
101. Chen D, Liu K, Gan L, Liu M, Gao K, Xie G, et al. 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. *Adv Mater* 2016;28:6758–65.
102. Chapran M, Lytvyn R, Begel C, Wiosna-Salyga G, Ulanski J, Vasylieva M. High-triplet-level phthalimide based acceptors for exciplexes with multicolor emission. *Dye Pigment* 2019;162:872–82.
103. Helzhynskyy I. High-efficiency WOLED based on double exciplex emission / Ivaniuk K., Dupliak I. Y., Helzhynskyy I., Stakhira P. Y., Xiaofen T., Volyniuk D., Grazulevicius J. // *Molecular engineering and computational modelling for nano- and biotechnology: from nanoelectronic to biopolymers : book of abstract international scientific conference, dedicated to the 75th anniversary of Professor Boris Minaev, September 25–26, 2018, Cherkasy, Ukraine. – 2018. – P. 52–53.*
104. Helzhynskyy I. High-efficiency WOLED based on double emission layers / Ivaniuk K., Turyk P., Dupliak I. Y., Helzhynskyy I., Stakhira P., Tan X., Volyniuk D., Grazulevicius J. // *Electronic processes in organic and inorganic materials : 11th*

International conference, May 21–25, 2018, Ivano-Frankivsk, Ukraine : abstracts. – 2018. – P. 208.

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

106. Helzhynskyy I. A New Interface Engineering Method is Demonstrated for The Preparation of An Efficient White Organic light-emitting Diode (WOLED) / Ivaniuk Kh., Kutsiy S., Helzhynskyy I., Kuchniy G., Stakhira P., Hotra Z. // Physical And Technological Problems Of Transmission, Processing and Storage of Information in Infocommunication Systems 8th International Scientific Practical Conference Chernivtsi 2019 теза конференції.

107. Helzhynskyy I. Exploiting Exciplex Based Emitters in Structure of White Light Emitting Diodes / Dmytro Volyniuk, Malek Mahmoudi, Galyna Sych, Matas Guzauskas, Xiaofeng Tan, Stepan Kutsiy, Khrystyna Ivaniuk, Igor Helzhynskyy, Pavlo Stakhira, Juozas V. Grazulevicius // baltic polymer symposium 2020 теза конференції (Zoom)

108. Helzhynskyy I. Blue and yellow light electroluminescence in a multilayer WOLED using Ir complexes / Ivaniuk Khrystyna, Kutsiy Stepan, Helzhynskyy Igor, Tan X., Stakhira Pavlo, Grazulevicius Juozas. // Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2020) abstract book International research and particle conference, 26–29 August 2020, Lviv, Ukraine. – 2020. – С. 105.

109. Zassowski P., Ledwon P., Kurowska A., Herman A., Lapkowski M., Cherpak V., Hotra Z., Ivaniuk K., Stakhira P., Sych G, Volyniuk D., Grazulevicius J. V.1, 3, 5-Triazine and carbazole derivatives for OLED applications. Dye Pigment 2018;149:804–811

110. Karpicz R, Puzinas S, Krotkus S, Kazlauskas K, Jursenas S, Grazulevicius JV, et al. Impact of intramolecular twisting and exciton migration on emission

efficiency of multifunctional fluorene-benzothiadiazole-carbazole compounds. *J Chem Phys* 2011;134(20):204508 <https://doi.org/10.1063/1.3594047>.

111. Keruckiene R, Volyniuk D, Ostrauskaite J, Peciulyte L, Grazulevicius JV, Kostjuk SV, Lazauskas A. Derivatives of 2-phenylindole and carbazole as host materials for phosphorescent organic light emitting diodes. *Dyes Pigments* 2017;137:58–68 <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.09.038>.

112. Mello JC, Wittmann HF, Friend RH. *Adv Mater* 1997;9:230

113. Liu X, Chen Z, Zheng C, Liu C, Lee C, Li F, et al. Prediction and Design of Efficient Exciplex Emitters for High^oCEfficiency, Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light Emitting Diodes. *Adv Mater* 2015;27:2378–83.

114. Etherington MK, Gibson J, Higginbotham HF, Penfold TJ, Monkman AP.

115. Revealing the spin–vibronic coupling mechanism of thermally activated delayed fluorescence. *Nat Commun* 2016;7:13680. 115 Guzauskas M, Volyniuk DY, Tomkeviciene A, Pidluzhna A, Lazauskas A, Grazulevicius JV. Dual nature of exciplexes: exciplex-forming properties of carbazole and fluorene hybrid trimers. *J Mater Chem C* 2019;7(1):25–32 <https://doi.org/10.1039/c8tc04708a>.

116. Baldo M.A.; Forrest S.R.; Thompson, M.E. in *Organic Electroluminescence*; Kafafi, Z., Ed.; Taylor & Francis, New York, 2005; Chapter 6, pp 268–272.

117. Zhang Q, Tsang D, Kuwabara H, Hatae Y, Li B, Takahashi T, et al. Nearly 100% internal quantum efficiency in undoped electroluminescent devices employing pure organic emitters. *Adv Mater* 2015; 27(12) :2096100 <https://doi.org/10.1002/adma.201405474>.

118. Komatsu R, Sasabe H, Seino Y, Nakao K, Kido J. Light-blue thermally activated delayed fluorescent emitters realizing a high external quantum efficiency of 25% and unprecedented low drive voltages in OLEDs. *J Mater Chem C* 2016;4(12):2274–8 <https://dx.doi.org/10.1039/c5tc04057d>.

119. Kalinowski J. Excimers and exciplexes in organic electroluminescence. *Mater Sci* 2009;27.

120. Ng TW, Lo MF, Fung MK, Zhang WJ, Lee CS. Charge-transfer complexes and their role in exciplex emission and near-infrared photovoltaics. *Adv Mater* 2014;26:5569–74. doi:10.1002/adma.201400563.
121. Sarma M, Wong K-T. Exciplex: An intermolecular charge-transfer approach for TADF. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018;10:19279–304. doi:10.1021/acsami.7b18318.
122. Guzauskas M, Volyniuk D, Tomkeviciene A, Pidluzhna A, Lazauskas A, Grazulevicius JV. Dual nature of exciplexes: exciplex-forming properties of carbazole and fluorene hybrid trimers. *J Mater Chem C* 2019;7:25–32.
123. Moon C-K, Huh J-S, Kim J-M, Kim J-J. Electronic structure and emission process of excited charge transfer states in solids. *Chem Mater* 2018;30:5648–54.
124. Hladka I, Lytvyn R, Volyniuk D, Gudeika D, Grazulevicius JV. W-shaped bipolar derivatives of carbazole and oxadiazole with high triplet energies for electroluminescent devices. *Dyes Pigments* 2018;149:812–21
125. Etherington MK, Gibson J, Higginbotham HF, Penfold TJ, Monkman AP. Revealing the spin–vibronic coupling mechanism of thermally activated delayed fluorescence. *Nat Commun* 2016;7 13680.
126. Skuodis E, Bezvikonnyi O, Tomkeviciene A, Volyniuk D, Mimaite V, Lazauskas A. Aggregation, thermal annealing, and hosting effects on performances of an acridan-based TADF emitter. *Org Electron* 2018;63:29–40 .
127. Stakhira P, Cherpak V, Volyniuk D, Ivastchyshyn F, Hotra Z, Tataryn V, et al. Characteristics of organic light emitting diodes with copper iodide as injection layer. *Thin Solid Films* 2010;518:7016–8.
128. Organic light-emitting diodes: Bright design. Groves C. *Nat Mater*. 2013 Jul;12(7):597-8 doi: 10.1038/nmat3688.
129. Kim M. S., Lim J. T., Jeong C. H., Lee J. H. and Yeom G. Y., *Thin Solid Films*, 2006, 515, 891–895.
130. Beyer B, Ulbricht C, Escudero D, Friebe C, Winter A, Gonzalez L, et al. Phenyl-1H-1,2,3 triazoles as new cyclometalating ligands for iridium(III) complexes. *Organometallics* 2009;28:5478e88

131. Xia ZY, Xiao X, Su JH, Chang CS, Chen CH, Li DL, et al. Low driving voltage and efficient orange-red phosphorescent organic light-emitting devices based on a benzotriazole iridium complex. *Synth Met* 2009;159:1782e5.

132. Tomkute-Luksiene D, Malinauskas T, Stanisauskaite A, Getautis V, Kazlauskas K, Vitta P. Efficient phosphorescent bis-cyclometallated iridium complex based on triazole-quinoline ligand. *J PhotochPhotobio A* 2008;198:106e10.

133. Schaefer T, Murer P, Baudin G, Kocher M, Maibe F, Allenbach S, et al. Electroluminescent metal complexes with benzotriazoles. *PCT IntAppl* 2008.WO 2008101842A1.

134. Malinauskas T, Daskeviciene M, Kazlauskas K, Su HC, Grazulevicius JV, Jursenas S. Multifunctional red phosphorescent bis-cyclometallated iridium complexes based on 2-phenyl-1,2,3-benzotriazole ligand and carbazolyl moieties. *Tetrahedron* 2011;67:1852e61.

135. Helzhynskyy I. Spectrum broadening of oleds base on the starburst carbazole derivative sand hole-blocking layer/ Z. Hotra, M. Chapran, P. Stakhira, V. Cherpak, I. Helzhynskyy, D. Volyniuk, A. Michaleviciute, A. Tomkeviciene // 16th International Conference on Thin Films, 13-16 October, Dubrovnik, Croatia. - 2014. - p.24.

136. Helzhynskyy I. Efficient white OLED based on the orange and blue exciplex emission / Helzhynskyy I., Chapran M., Cherpak V., Stakhira P., Barylo G., Hotra Z. // Proceeding sof the NANOBIOPHYSICS:fundamental and applied aspects (NBP-2015) 1-4 October Kyiv – Ukraine . – 2015. - P.94.

137. Helzhynskyy I. Dimethoxy di phenylamino)-9-(1-naphthyl) carbazole as bipolar emitter for electroluminescent devices / T. Deksnys., J. Simokaitiene, J. Keruckas, D.Volyniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, K. Ivaniuk, I. Helzhynsky., G.V. Baryshnikov, B.F. Minaev, J.V. Grazulevicius // Proceesing of the BALTIC POLYMER SYMPOSIUM, 2016 Klaipeda, Lithuania, September 21-24. - 2016. – P.94.

138. Гельжинський І. І. Високоєфективний червоний OLED для дисплейних технологій нового покоління Іванюк Х. Б., Куцїй С. А., Вірт В. В., Гельжинський

I. I., Стахіра П. Й., Готра З. Ю. // Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах : матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції, 8–10 листопада 2018 р., Чернівці, Україна. – 2018. – С. 22.

139. Uoyama H, Goushi K., Shizu K., Nomura H., Adachi C., Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence, *Nature* 492 (2012) 234-238.

140. Ivaniuk H., Stakhira P., Helzhynskyy I., Kutsiy S., Hotra Z., Deksnys T, Volyniuk D., Grazulevicius J., Gorbolic V., Helzhynskyy I. Contribution of fluorescence and exciplex emission in to efficient white OLED . *Advanced trends in radio electronics, telecommunication and computer engineering : proceedings of 15th International conference TCSET-2020, February 25–29, 2020, Lviv, Slavske, Ukraine. 2020. P. 821–824.*

141. Helzhynskyy I. Modern state of white organic light-emitting diodes / Z. Hotra, M. Chapran, I. Helzhynskyy, J. Potencki // 38th International Conference of IMAPS-CMPT Poland, 21st and 24th September 2014, Czarna, Poland. – 2014. - p.34.

142. Helzhynskyy I. Characteristics of blue carbazole based organic light-emitting diodes with electron injection layer / Z. Hotra, H. Ivanyuk, I. Helzhynskyy, D. Volyniuka, V. Cherpak, P. Stakhira, A. Michaleviciute, J. Simokaitiene, A. Tomkeviciene, J. V. Grazulevicius, G. Bład // *Proceeding of the XII th International Conference TCSET'2014. – February 25–March 1. Lviv-Slavske, Ukraine, 2014. – PP. 261-263*

143. Deksnys T., Simokaitiene J., Keruckas J., Volyniuk D., Bezikonnyi O., Cherpak V., Stakhira P., Ivaniuk Kh., Helzhynskyy I., Baryshnikov G., Minaev B, Grazulevicius, J. V .Synthesis and characterisation of a carbazole-based bipolar exciplex-forming compound for efficient and color-tunable OLEDs. *New Journal of Chemistry*. 41.pp. (2017)559-568.

144. Michaleviciute, A.; Gurskyte, E.; Volyniuk, D. Yu.; Cherpak, V. V.; Sini, G.; Stakhira, P. Grazulevicius, J. V. Star-Shaped Carbazole Derivatives for Bilayer White Organic Light-Emitting Diodes Combining Emission from Both Excitons and Exciplexes. *J. Phys. Chem. C*. 116. (2012). 20769–20778.

145. Cherpak V., Stakhira P., Minaev B., Baryshnikov G., Stromylo E., Helzhynskyy I., Chapran M., Volyniuk D., Hotra., Z., Dabulienė A., Tomkeviciene A., Voznyak L., Grazulevicius J. V.. Mixing of phosphorescent and exciplex emission in efficient organic electroluminescent devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 7.(2015). 1219–1225.

146. Helzhynskyy I. Electro-optic properties of double type emission of organic electroluminescence device / Helzhynskyy I., Kutsiy S., Albota S. // *Ukrainian journal of physical optics*. – 2021. - №1.

147. Helzhynskyy I. Electromer nature of long-wavelength component of emission in oled based on 2,7-di[di(4-methylphenyl)amino]-9-ethylcarbazole/ Z. Hotra, M. Chapran, P. Stakhira, V. Cherpak, I. Helzhynskyy, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, A. Michaleviciute, A. Tomkeviciene, M. Hladun // *Abstract of XXIII International Materials Research Congress, Cancún Quintana Roo, México. August 17-21. – 2014. - p.87.*

148. Helzhynskyy I. Exciplex emitting white organic light-emitting diodes based on the star-shaped carbazole derivatives and metal complexes/ P. Stakhira, V. Cherpak, H. Ivanyuk, (M. Chapran**), (D. Volyniuk), A. Michaleviciute, I. Helzhynskyy, J. V. Grazulevicius // *Abstract of 13th International Conference Electrical and Related Properties of Organic Solids, Świeradów Zdrój, Poland July 06-10. - 2014. - p.38.*

149. Song Y.-H.; Yeh S.-J.; Chen C.-T.; Chi Y.; Liu C.-S.; Yu J.-K.; Hu Y.-H.; Chou P.-T.; Peng S.-M.; Lee, G.-H. Bright and Efficient, Non-Doped, Phosphorescent Organic Red-Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.* 14. (2004). 11221–1226.

150. Chen H-W, Lee J-H, Lin B-Y, Chen S, Wu S-T. Liquid crystal display and organic light-emitting diode display: present status and future perspectives. *Light Sci Appl*. 7.(2018). 17168.

151. Xiao P, Huang J, Yu Y, Yuan J, Luo D, Liu B. Recent Advances of Exciplex-Based White Organic Light-Emitting Diodes. *Appl Sci*. 8.(2018). 1449. doi:10.3390/app8091449.

152. Hung W-Y, Fang G-C, Lin S-W, Cheng S-H, Wong K-T, Kuo T-Y, et al. The First Tandem, All-exciplex-based WOLED. *Sci Rep* 2015;4:5161. doi:10.1038/srep05161.
153. Volyniuk D, Sutaite J, Tomkeviciene A, Kostiv N, Buika G, Grazulevicius J V. Organic light-emitting diodes exploiting aggregation-induced exciton and exciplex emissions. *J Lumin* 2017;192:534–40.
154. Liu XK, Chen Z, Qing J, Zhang WJ, Wu B, Tam HL, et al. Remanagement of Singlet and Triplet Excitons in Single[°]CEmissive[°]CLayer Hybrid White Organic Light[°]CEmitting Devices Using Thermally Activated Delayed Fluorescent Blue Exciplex. *Adv Mater* 2015;27:7079–85. doi:10.1002/adma.201502897.
155. Im Y, Kim M, Cho YJ, Seo J-AA, Yook KS, Lee JY. Molecular DesignStrategy of Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. *Chem Mater* 29.(2017).1946–63. doi:10.1021/acs.chemmater.6b05324.
156. Wong MY, Zysman-Colman E. Purely Organic Thermally Activated DelayedFluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Adv Mater* 2017;29:1605444. doi:10.1002/adma.201605444.
157. Y. Cui, L. Zhou, Y. Jiang, X. Cui, W. Liu, Q. Zhu and H. Zhang, *J. Mater.* High-performance thermally activated delayed fluorescence organic light-emitting diodes with a wide gap phosphorescent complex as a sensitizer/*Chem. C*, 2020, 8, 5984 DOI: 10.1039/D0TC00446D
158. Xiao P, Dong T, Xie J, Luo D, Yuan J, Liu B. Emergence of white organiclight-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescence. *ApplSci* 2018;8:299.
159. Higuchi T, Nakanotani H, Adachi C. High[°]Cefficiency white organic light[°]C emitting diodes based on a blue thermally activated delayed fluorescent emitter combined with green and red fluorescent emitters. *Adv Mater* 2015;27:2019–
160. Kamtekar KT, Monkman AP, Bryce MR. Recent advances in white organic light[°]Cemitting materials and devices (WOLEDs). *Adv Mater* 2010;22:572–82.

161. Goushi K, Adachi C. Efficient organic light-emitting diodes throughup-conversion from triplet to singlet excited states of exciplexes. *Appl Phys Lett* 2012;101:23306. doi:10.1063/1.4737006.
162. Li W, Pan Y, Yao L, Liu H, Zhang S, Wang C, et al. A Hybridized Local and Charge-Transfer Excited State for Highly Efficient Fluorescent OLEDs: Molecular Design, Spectral Character, and Full Exciton Utilization. *Adv OptMater* 2014;2:892–901. doi:10.1002/adom.201400154.
163. Liu XK, Chen Z, Qing J, Zhang WJ, Wu B, Tam HL, et al. Remanagement of Singlet and Triplet Excitons in SinglEmissiveLayer Hybrid White OrganicLight°CEmitting Devices Using Thermally Activated Delayed Fluorescent BlueExciplex. *Adv Mater* 2015;27:7079–85. doi:10.1002/adma.201502897.
164. Hung W-Y, Fang G-C, Lin S-W, Cheng S-H, Wong K-T, Kuo T-Y, et al. TheFirst Tandem, All-exciplex-based WOLED. *Sci Rep* 2015;4:5161.doi:10.1038/srep05161.
165. Jong-Kwan B., Cho N.-S., Hong J.-I. 2012. New Host Material for High-Performance Blue Phosphorescent Organic Electroluminescent Devices. *Advanced Materials*, 24. (2012). 2911-2915.
166. Jeong N. E., Ho K. J, Bong-Ok K., Sung Min K., Gill P. N.,. Sik K. Y., Kwan K. Y, Yunkyoungh H. 2004. A Synthesis and Luminescence Study of Ir(ppz)3 for Organic Light-Emitting Devices. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 77.(2004). 751-755.
167. Патент на корисну модель МПК Н01L 27/28. Спосіб виготовлення органічного світлодіода : пат. 104276 Україна. Патентовласник: Національний університет «Львівська політехніка». Авт.: Стахіра П.Й., Черпак В.В., Готра З.Ю., Іванюк Х.Б., Чапран М.М., Гельжинський І.І. № u201505804 ; заявл. 12.06.2015 ; опубл. 25.01.2016, Бюл. № 2. 2 с.
168. Zhang Q., Wang B., Tan J., Mu G., Yi W., Lv X., Zhuang S., Liu W.andWangL..Optimized electron-transport material based on m-terphenyl-diphenylphosphine oxide with the harmonious compatibility of high ET and electron mobility for highly efficient OLEDs. *J. Mater. Chem. C*, 5.(2017). 8516-8526.

169. Jou, J.-H.; Wu, R.-Z.; Jou, Y.-C.; Peng, S.-H.; Chen, Y.-L.; Chen, C.-T.; Shen, S.-M.; Joers, P.; Hsieh, C.-Y. Artificial Dusk-Light Based on Organic Light Emitting Diodes. *ACS Photonics* . 1.(2014). 27–31.

170. Jou, J.-H.; Tang, M.-C.; Chen, P.-C.; Wang, Y.-S.; Shen, S.-M.; Chen, B.-R.; Lin, C.-H.; Wang, W.-B.; Chen, S.-H.; Chen, C.-T. Organic Light-Emitting Diode-Based Plausibly Physiologically-Friendly Low Color-Temperature Night Light. *Org. Electron.* 13.(2012) 1349–1355.

171. Lowry, M. S.; Bernhard, S. Synthetically Tailored Excited States: Phosphorescent, Cyclometalated iridium(III) Complexes and their Applications. *Chem. Eur. J.* 12.(2006).7970–7977.

172. Efficient “warm-white” OLEDs based on the phosphorescent bis-cyclometalated iridium(III) complex . Cherpak V., Stakhira P., Minaev B., Baryshnikov G., Stromylo E, Helzhynskyy I, Chapran M., Volyniuk D., Tomkutė-Lukšienė D., T. Malinauskas T., V. Getautis V., Tomkeviciene A., Simokaitiene J., Grazulevicius J. V.. *Journal of Physical Chemistry C.* 118. (2014). 11271–11278.

173. Volyniuk, D.; Cherpak, V.; Stakhira, P.; Minaev, B.; Baryshnikov, G.; Chapran, M.; Tomkeviciene, A.; Keruckas, J.; Grazulevicius, J. Highly Efficient Blue OLEDs Based on Intermolecular Triplet-Singlet Energy Transfer. *J. Phys. Chem. C.* 117. 2013.22538–22544.

174. Cherpak, V. V.; Stakhira, P. Y.; Volyniuk, D. Yu.; Simokaitiene, J.; Tomkeviciene, A.; Grazulevicius, J. V.; Bucinskas, A.; Yashchuk, V.M.; Kukhta, A. V.; Kukhta, I. N. 3,6-Di(9-Carbazolyl)-9-(2-Ethylhexyl)Carbazole Based Single-Layer Blue Organic Light Emitting Diodes. *Synth. Met.* 161.(2011). 1343–1346.

175. І.І. Григорчак, Г.В. Понеділок. Імпедансна спектроскопія: навч. посібник. – Львів. Видавництво Львівської політехніки, – 2011. – 352 с.

176. M. Flatscher, M. Neumayer, T. Bretterklieber, B. Schweighofer. Measurement of complex dielectric material properties of ice using electrical impedance spectroscopy // *SENSORS*, 2016 IEEE. – P. 1-3. – DOI: 10.1109/ICSENS.2016.7808533. – ISBN: 978-1-4799-8287-5

177. Z.Hotra, R.Holyaka. Structural and circuit design for enhancement of thermal flow sensors effectiveness // *Advanced Numerical Modeling*. IIPhDW. Zielona Gora. Poland. – 2011. – P. 129-130.

178. Roman Holyaka, Natalya Kostiv. Energy-efficient signal converter of thermocouple, temperature sensors. *Informatyka, Automatyka, Pomiary*. –№ 4. – 2011. – P. 26-28.

179. Thanh Trung Do, Michael Jordan, Hauke Langkowski, Detlef Schulz. Novel grid impedance measurement setups in electrical power systems // *IEEE International Workshop on Applied Measurements for Power Systems (AMPS) 2016*. – P. 1–6. – DOI: 10.1109/AMPS.2016.7602808. – ISBN: 978-1-5090-2373-8

180. Takeshi Yoshimatsu, Norio Tsuda, Jun Yamada. Signal processing for distance measurement using laser voltage fluctuation due to self-coupling effect // *Sensing Technology (ICST), 2016 10th International Conference*. – 2016. P. 1-4. – DOI: 10.1109/ICSensT.2016.7796306. – ISBN: 978-1-5090-0796-7

181. H. Klauk, *Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 2006.

182. Special Issue “Organic Electronics”, *ChemPhysChem*, 2015, 16, 1097.

183. C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, 2001, 90, 5048.

184. O. Ostroverkova, *Chem. Rev.*, 2016, 116, 13279.

185. P. Data, A. Swist, M. Lapkowski, J. Soloduchko, K. Darowicki and A. P. Monkman, *Electrochim. Acta*, 2015, 184, 86.

186. T.-E. Han, W. Song and T.-W. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 3117.

187. F. So and D. Kondakov, *Adv. Mater.*, 2010, 22, 3762. T. M. Figueira-Duarte and K. Mullen, *Chem. Rev.*, 2011, 111, 7260.

188. T. M. Figueira-Duarte and K. Mullen, *Chem. Rev.*, 2011, 111, 7260

189. D. Y. Kondakov, *J. Appl. Phys.*, 2007, 102, 114504.

190. V. Jankus, P. Data, D. Graves, C. McGuinness, J. Santos, M. R. Bryce, F. B. Dias and A. P. Monkman, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24, 6178.

191. P. Data, R. Motyka, M. Lapkowski, J. Suwinski, S. Jursenas, G. Kreiza, A. Miasojedovas and A. P. Monkman, *Electrochim. Acta*, 2015, 182, 524.
192. D. Pereira, P. Santos, J. Ward, P. Data, M. Okazaki, Y. Takeda, S. Minakata, M. Bryce and A. Monkman, *Sci. Rep.*, 2017, 7, 6234.
193. C. H. Cheung, K. C. Kwok, S. C. Tse and S. K. So, *J. Appl. Phys.*, 2008, 103, 093705.
194. C. Y. H. Chan, K. K. Tsung, W. H. Choi and S. K. So, *Org. Electron.*, 2013, 14, 1351.
195. C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu and D. Zhu, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 2208.
196. Y. Luo, Y. Duan, P. Chen and Y. Zhao, *Opt. Quantum Electron.*, 2015, 47, 375.
197. S. W. Liu, J. H. Lee, Ch. Ch. Lee, Ch. Ti Chen and J. K. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91, 142106.
198. K. K. Tsung and S. K. So, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92, 103315.
199. K. K. Tsung and S. K. So, *J. Appl. Phys.*, 2009, 106, 083710.
200. T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi and H. Naito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2008, 47, 8965.
201. F. B. Dias, J. Santos, D. Graves, P. Data, R. Nobuyasu, M. A. Fox, T. Palmeira, M. Berberan-Santos, M. R. Bryce and A. P. Monkman, *Adv. Sci.*, 2016, 3, 1600080.
202. W. Bru¨tting, S. Berleb and A. G. Mu¨ckel, *Org. Electron.*, 2001, 2, 1.
203. S. Nowy, W. Ren, A. Elschner, W. Lo¨venich and W. Bru¨tting, *J. Appl. Phys.*, 2010, 107, 054501.
204. S. Berleb, W. Bru¨tting and G. Paasch, *Org. Electron.*, 2000, 1, 41.
205. S. Nowy, Doctoral Degree Thesis, Augsburg, 2010.
206. G. Ragoisha and Y. Aniskevich, False Capacitance of supercapacitors, <https://arxiv.org/abs/1604.08154>, accessed: May, 2017.
207. G. A. Ragoisha and A. S. Bondarenko, EIS spectrum analyser, <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser>, accessed: May, 2016.
208. C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913.

209. J.R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, A. Stocking, *Science* 273 (1996) 884.
210. M.A. Baldo, D.F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Nature* 395 (1998) 151.
211. Y. Sun, N.C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Nature* 440 (2006) 908.
212. S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, K. Leo, *Nature* 459 (2009) 234.
213. J. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, S. Liu, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 139.
214. C.L. Lin, T.Y. Cho, C.H. Chang, C.C. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 081114.
215. T.Y. Cho, C.L. Lin, C.C. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 111106.
216. C.I. Wu, C.T. Lin, Y.H. Chen, M.H. Chen, Y.J. Lu, C.C. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 152104.
217. T. Matsushima, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 253506.
218. M.H. Ho, S.F. Hsu, J.W. Ma, S.W. Hwang, P.C. Yeh, C.H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 113518.
219. K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1233.
220. M. Meier, S. Karg, W. Riess, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 1961.
221. S. Berleb, W. Brütting, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 286601.
222. J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, A. Pitarch, H.J. Bolink, *Chem. Phys. Lett.* 422 (2006) 184. [
223. N.D. Nguyen, M. Schmeits, H.P. Loeb, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 075307.
224. J.R. MacDonald, *Impedance Spectroscopy – Emphasizing Solid Materials and Systems*, Wiley, New York, 1987.
225. C. Jonda, A.B.R. Mayer, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2429.
226. [19] L.S.C. Pingree, B.J. Scott, M.T. Russell, T.J. Marks, M.C. Hersam, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 073509.

227. Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, K. Imai, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 807.
228. J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 729.
229. J. Drechsel, M. Pfeiffer, X. Zhou, A. Nollau, K. Leo, *Synth. Met.* 127 (2002) 201.
230. H. Göhr, J. Schaller, C.-A. Schiller, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1961.
231. A.K. Jonscher, *Phys. Status Solidi A* 32 (1975) 664.
232. Гельжинський І. Мікропотужний сигнальний перетворювача для пристроїв фотовольтаїки / Гельжинський І. І., Голяка Р. Л., Готра З. Ю., Вірт В. В., Івах М. С // Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах : матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції, 8–10 листопада 2018 р., Чернівці, Україна. – 2018. – С. 208.
233. Park Y.-S., Kim K.-H., Kim J.-J., Efficient triplet harvesting by fluorescent molecules through exciplexes for high efficiency organic light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 2013, 102, 153306.
234. Kamtekar, K. T.; Monkman, A P.; Bryce, M. R Recent Advances in White Organic Light-Emitting Materials and Devices (WOLEDs). *Adv. Mater.* 2010, 22, 572–582.
235. Гельжинський І., Куцій С., Верига А., Лукова-Чуйко Н Схема приладу керування OLED для освітлення приміщення. / Телекомунікаційні та інформаційні технології. -2021, № 1 (70). с. 16-26.
236. З. Ю. Готра, В. В. Черпак, П. Й. Стахіра, Х. Б. Іванюк, Г. І. Барило, І. І. Гельжинський Розробка схемотехнічного рішення для автоматичного регулювання яскравості свічення органічних світлодіодів / Східно-Європейський журнал передових технологій. - 2013. - № 6/12 (66). - с. 99–102..
237. Гельжинський І.І., Верига А.Д., Куцій С.А. Схема тестування OLED-матриці білого кольору випромінювання/ Вісник вінницького політехнічного інституту. –Вінниця : ВПІ. – 2020. - №6. – с.115-120.

238. Гельжинський І.І., Куцій С.А., Верига А.Д., Іванюк Х.Б. Портативний пристрій для визначення динамічних та статичних світловипромінюючих характеристик WOLED.//Technology auditand production reserves. – 2021. - №1/1(57). – с. 30-33.

239. Гельжинський І.І. Розробка схемотехнічного рішення для автоматичного регулювання яскравості свічення органічних світло діодів/ Іванюк Х.Б. , Готра З.Ю., Стахіра П.Й., Черпак В.В., Барило Г.І., Гельжинський І.І. // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції “Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки, Чернівці, 24-26 жовтня, 2013. – Чернівці. – 2013. – С. 173.

240. LinCMOS programmable low-power operational amplifier.– . [Електронний ресурс] – https://www.ti.com/lit/ds/symlink/tlc271.pdf?ts=1613384669139&ref_url=https%253A%252F%252Fwww.google.com%252F.

241. Arduino Software (IDE).– <https://www.arduino.cc/en/guide/environment>.

242. Visual Studio Community.– . [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://visualstudio.microsoft.com/ru/vs/community/>

243. Ihor Helzhynskyy Universal hard ware and software system of signal converting for integrated sensor devices implementation / Hryhorii Barylo; Oksana Boyko; Ihor Helzhynskyy; Roman Holyaka; Tetyana Marusenkova // Scientific Journal of TNTU. — Tern.: TNTU, 2020. — Vol 100. — No 4. — P. 106–117

244. Rich Rosen National Semiconductor. Dimming Techniques for Switched-Mode LED Drivers/ .– . [Електронний ресурс] – Режим доступу: <://www.radiolocman.com/review/article.html?di=124982>

245. Приенение светодиодов – проблемы и их решения.– . [Електронний ресурс] –доступу: https://radiodetali.com/media/wysiwyg/articles/led_adn_dr.pdf

246. A. Wilkins, J. Veitch and B. Lehman, "LED lighting flicker and potential health concerns: IEEE standard PAR1789 update," 2010 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition, Atlanta, GA, 2010, pp. 171-178, doi: 10.1109/ECCE.2010.5618050.

247. Регулировка яркости светодиода.– . [Электронный ресурс] –доступу: <https://radiolaba.ru/polezno-znat/regulirovka-yarkosti-svetodioda.html>

248. «Sensory communication». N.Y., J. Wiley and Sons, Inc. W.A. Rosenblith (ed.), 1961, pp. 1—33.

249. Розумне освітлення – найперший і основний ключ до розуміння ідеї автоматизації. Світло – це наочно і ефектно.– . [Электронный ресурс] –Режим доступу: <http://www.inteldim.lviv.ua/svitlo.html>

250. 8-bit Microcontroller with 1K Bytes In-System Programmable Flash ATtiny13.– . [Электронный ресурс] – Режим доступу: <https://ww1.microchip.com/downloads/en/devicedoc/doc2535.pdf>

251. П.Хоровиц, У.Хилл Искусство схемотехники.– В двух томах с дополнением, изд. 5-е., перевод с англ.– М.: "Мир", 1997.– 704с.

252. LMx24-N, LM2902-N Low-Power, Quad-Operational Amplifiers.– Режим доступу: <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/lm324-n.pdf>

253. TL431 / TL432 Precision Programmable Reference.– Режим доступу: <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/tl431.pdf>.

254. LM317 3-Terminal Adjustable Regulator.– Режим доступу: <http://www.ti.com/lit/ds/slvs044x/slvs044x.pdf>

255. Меняем выходное напряжение источника питания ШИМ сигналом. Схема.– Режим доступу: <http://fornk.ru/1537-menyaem-vuxodnoe-napryazhenie-istochnika-pitaniya-shim-signalom/>

256. LM340, LM340A and LM7805 Family Wide VIN 1.5-A Fixed Voltage Regulators.– Режим доступу: <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/lm340.pdf>

257. R. Jaeger, T. Blalock. Microelectronic circuit design. McGraw-Hill Education. New York. – 2016. – 1355 P.

258. C. Christopher Stemple, Hyuck-Jin Kwon, Jeong-Yeol Yoon. Rapid and Sensitive Detection of Malaria Antigen in Human Blood With Lab-on-Chip // IEEE Sensors Journal. – 2012. Vol. 12 , Issue: 9. – PP. 2735 – 2736.

259. Bassi, M. Bauer, M. Fiedler, Th. Kramp, R. van Kranenburg, S. Lange, S. Meissner. Enabling Things to Talk: Designing IoT solutions with the IoT Architectural Reference Model. – Springer. – 2013. – 325 P.

260. PSoC 5LP. CY8C52LP Family Datasheet: Programmable System-on-Chip. <http://www.cypress.com/documentation/datasheets/psoc-5lp-cy8c52lp-family-datasheet-programmable-system-chip-psoc>.

261. Antoon Bronselaer, Daan Van Britsom, Guy De Tré. Propagation of Data Fusion // IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering Year: 2015 , Volume: 27 , Issue: 5 Pages: 1330 – 1342.

262. Jens Fisseler, Imre Fehér. Data fusion with probabilistic conditional logic // Logic Journal of the IGPL Year: 2010 , Volume: 18 , Issue: 4 Pages: 488 – 507.

263. Kaibo Liu, Shuai Huang. Integration of Data Fusion Methodology and Degradation Modeling Process to Improve Prognostics // IEEE Transactions on Automation Science and Engineering Year: 2016 , Volume: 13 , Issue: 1 Pages: 344 – 354.

264. Furqan Alam, Rashid Mehmood, Iyad Katib, Nasser N. Albogami, Aiiad Albeshri. Data Fusion and IoT for Smart Ubiquitous Environments: A Survey // IEEE Access Year: 2017, Volume: 5 Pages: 9533 – 9554.

265. Jiandong Zhao, Yuan Gao, Yunchao Qu, Haodong Yin, Yiming Liu, Huijun Sun. Travel Time Prediction: Based on Gated Recurrent Unit Method and Data Fusion // IEEE Access Year: 2018 , Volume: 6 Pages: 70463 – 70472.

266. Tülay Adali, Yuri Levin-Schwartz ,Vince D. Calhoun. Multimodal Data Fusion Using Source Separation: Application to Medical Imaging // Proceedings of the IEEE Year: 2015 , Volume: 103 , Issue: 9 Pages: 1494 – 1506.

267. Siamac Fazli, Sven Dähne ,Wojciech Samek, Felix Bießmann, Klaus-Robert Müller. Learning From More Than One Data Source: Data Fusion Techniques for Sensorimotor Rhythm-Based Brain Computer Interfaces // Proceedings of the IEEE Year: 2015 , Volume: 103 , Issue: 6 Pages: 891 – 906.

268. Zuozhu Liu, Wenyu Zhang, Shaowei Lin, Tony Q.S. Quek. Heterogeneous Sensor Data Fusion By Deep Multimodal Encoding // IEEE Journal of Selected Topics in Signal Processing Year: 2017 , Volume: 11 , Issue: 3 Pages: 479 – 491.

269. Shesheng Gao, Yongmin Zhong, Wei Li. Random Weighting Method for Multisensor Data Fusion // IEEE Sensors Journal Year: 2011 , Volume: 11 , Issue: 9 Pages: 1955 – 1961.

270. Alessandro Bassi, Martin Bauer, Martin Fiedler, Thorsten Kramp, Rob van Kranenburg, Sebastian Lange, Stefan Meissner. Enabling Things to Talk: Designing IoT solutions with the IoT Architectural Reference Model // Springer. – 2013. 352 p. – ISBN: 978-3-642-40403-0

271. Ovidiu Vermesan, Peter Friess. Internet of Things: Converging Technologies for Smart Environments and Integrated Ecosystems // River Publishers Series in Communications. – 2013. – 364 p. – ISBN-13: 978-8792982735

272. Richard Jaeger, Travis Blalock. Microelectronic Circuit Design 4th Edition // McGraw-Hill Education; 4 edition. New York. March 1, 2010. – 1355 p. – ISBN 978-0-07-338045-2

273. MICRO-CAP. Electronic Circuit Analysis Program. Spectrum Software. – 2014. – 8 p. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://www.spectrum-soft.com>.

274. Xin Zhang, Xinbo Ruan, Qing-Chang Zhong. Improving the Stability of Cascaded DC/DC Converter Systems via Shaping the Input Impedance of the Load Converter With a Parallel or Series Virtual Impedance // IEEE Transactions on Industrial Electronics. – Vol.: 62, Issue: 12, Dec. 2015. – P. 7499-7512. – DOI: 10.1109/TIE.2015.2459040. – ISSN: 0278-0046

275. Барило Г.І. Методика підвищення точності вимірювального перетворення в імпедансній спектроскопії з врахуванням негармонічності сигналів / Г.І. Барило, В.В. Вірт, Ф.Ф. Везир, Р.Л. Голяка, З.Ю. Готра, Г.Л. Кучмій // Матеріали сімнадцятої міжнародної науково-технічної конференції. Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах / Міжнародний науково-технічний журнал. - Хмельницький, 2017. – №2 (58). – С. 73-75. – ISSN: 2219-9365

276. Методика підвищення точності вимірювальних перетворювачів імпедансу з врахуванням негармонічності сигналів / Г.І. Барило, Р.Л. Голяка, І.Н. Прудис, С.Є. Фабіровський // Вісник НТУУ «КПІ». Серія Радіотехніка. Радіоапаратобудування. – 2017. – № 70 – С.30-36

277. Барило Г.І. Параметрична оптимізація активних фільтрів другого порядку / Г.І. Барило, В.В. Вірт, Р.Л. Голяка, З.Ю. Готра, І.П. Кремер // Международная научная конференция MicroCAD: Інформаційні та управляючі системи - НТУ "ХПИ", 2016.

278. Барило Г.І. Методика модельних досліджень параметрів вимірювальних перетворювачів імпедансу / Г.І. Барило, В.В. Вірт, Р.Л. Голяка, З.Ю. Готра // 2016 IEEE Міжнародна конференція з інформаційно-телекомунікаційних технологій та радіоелектроніки (UkrMiCo'2016/UkrMiCo'2016) / Збірник матеріалів науково-технічної конференції. – К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського. – 2016. – С. 278-280.

279. Мікросхемотехніка. Підручник за редакцією З.Ю.Готри / Гельжинський І.І, Голяка Р.Л., Готра З.Ю, Марусенкова Т.А. – Львів: Ліга-Прес. – 2015. – 492 с.

280. Z. Yigit, E. Basar. Low-complexity detection of quadrature spatial modulation // Electronics Letters 2016. Vol.: 52, Issue: 20. – 2016. – P. 1729-1731. – DOI: 10.1049/el.2016.1583. – ISSN: 0013-5194

281. Helzhynskyy I. Modeling of organic light emitting structures / G.I. Barylo, R.L. Holyaka, I.I. Helzhynskyy, Z.Yu. Hotra, M.S. Ivakh, R.L. Politanskyi. // Фізика і хімія твердого тіла = Physics and Chemistry of SolidState. -, 2020. - Т. 21, № 3. - P. 519–524.

282. E. Rotholz. Transmission-Line Transformers // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. Vol.: 29, Issue: 4, Apr 1981. – P. 327-331. – DOI: 10.1109/TMTT.1981.1130352. – ISSN: 0018-9480

283. M.H. Bakr, J.W. Bandler, K. Madsen, J.E. Rayas-Sanchez, J. Sondergaard. Space-mapping optimization of microwave circuits exploiting surrogate models //

IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. – Vol.: 48, Issue: 12, Dec 2000. – P. 2297-2306. – DOI: 10.1109/22.898978. – ISSN: 0018-9480

284. N. Boutin. Active compensation of op-amp inverting amplifier using NIC // Electronics Letters. Vol.: 17, Issue: 25, December 10 1981. – P. 978-979. – DOI: 10.1049/el:19810682. – ISSN: 0013-5194

285. T. Inoue, F. Ueno. Switched-capacitor immittance convertors using a single operational amplifier // Electronics Letters. – Vol.: 16, Issue: 20, September 25 1980. – P. 770-771. – DOI: 10.1049/el:19800546. – ISSN: 0013-5194

286. J.M. Guerrero, Luis Garcia de Vicuna, J. Matas, M. Castilla, J. Miret. Output impedance design of parallel-connected UPS inverters with wireless load-sharing control // IEEE Transactions on Industrial Electronics. – Vol.: 52, Issue: 4, Aug. 2005. – P. 1126-1135. – DOI: 10.1109/TIE.2005.851634. – ISSN: 0278-0046

287. A.W. Biggs. Slow wave transmission line transformers // IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility. Vol: 34, Issue: 3, Aug 1992. – P. 242-251. – DOI: 10.1109/15.155836. – ISSN: 0018-9375

288. Hadia El Hennaway, Klaus Schünemann. Impedance transformation in fin lines // IEE Proceedings H - Microwaves, Optics and Antennas. – Vol.: 129, Issue: 6, December 1982. – P. 342-348. – DOI: 10.1049/ip-h-1:19820069. – ISSN: 0143-7097

289. I.M. Filanovsky, K.A. Stromsmoe. Current-voltage conveyor // Electronics Letters. – Vol.: 17, Issue: 3, February 5 1981. – P. 129-130. – DOI: 10.1049/el:19810092. – ISSN: 0013-5194

290. L.T. Bruton. A transistor realization of the generalized impedance converter // Radio and Electronic Engineer. – Vol.: 42, Issue: 3, March 1972. – P. 133-136. – DOI: 10.1049/ree.1972.0023. – ISSN: 0033-7722

Daniele Braga , Nicholas C. Erickson , Michael J. Renn , Russell J. Holmes and C. Daniel Frisbie High-Transconductance Organic Thin-Film Electrochemical/ Adv. Funct. Mater. 2012, 22, pp.1623–1631

291. Helzhynskyy I. Hard ware and soft ware means for electronic component sand sensors research / G. Barylo, O. Boyko, I. Gelzynskyy, R. Holyaka, Z. Hotra, T.

Marusenкова, M. Khilchuk, M. Michalska. // Informatyka, Automatyka, Pomiarы w Gospodarce i Ochronie Środowiska. – Poland, 2020. - Т. 10, № 1. - p. 66–71,

292. Yoshiyuki OKUDA and Masami TSUCHIDA Gyeong Won Lee, Heejin Kim, Jongwoo Park, Jong-In Shim, and Dong-Soo Shin Investigation of Luminance Degradation in Organic/ IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 30, No. 13, July 1, 2018, pp. 1183-1185

293. І.І. Гельжинський Сигнальний перетворювач для мікроелектронних сенсорних пристроїв / І.І. Гельжинський, Г.І. Барило, Р.Л. Голяка, Т.А. Марусенкова // Вісник Хмельницького національного університету, №6, 2020 (291) с.156-159.

294. Г. І. Барило, І. І. Гельжинський, Р. І. Грицик, Х. Б. Іванюк, Н. І. Кус. Моделювання керуючих пристроїв для сенсорних безпроводних мереж ZigBee / Восточно-Европейский журнал передовых технологий = Східно-Європейський журнал передових технологій. - 2012. - № 6/12 (60) - с. 53–56.

295. Helzhynskyy I. Detector-emitt system based on integrated organic vertical light emitting device and near-infrared organic photovoltaic cell / G. Barylo, V. Cherpak, G. Pakhomov, Z. Notra, I. Helzhynskyy, M. Hladun, G. Wiosna-salyga, B. Luszczynska, P. Stakhira. // Molecular Crystals and Liquid Crystals. - 2016. - Vol. 639, iss. 1.

296. І.Гельжинський, Р. Голяка, Г. Барило, О. Бойко, Т. Марусенкова, Ю. Кривенчук, Апаратно-програмна вбудована система частотної селекції сигналу на основі гіратора // Вимірювальна техніка та метрологія – НУЛП - 2021. - Випуск 82(1): с.37-42.

297. Led Driver IC . [Електронний ресурс] – Режим доступу: [//www.elmos.com/produkte/power-management-ics/led-driver-ic.html](http://www.elmos.com/produkte/power-management-ics/led-driver-ic.html)

298. TCS3400 Color Sensor. . [Електронний ресурс] – Режим доступу: https://ams.com/documents/20143/36005/TCS3400_DS000411_5-00.pdf/5e66e18f-b76c-3245-47a7-1813b423c846