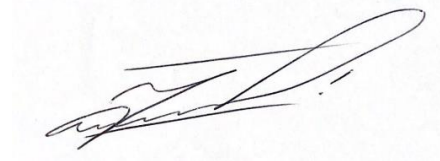


**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”**

Гельжинський Ігор Ігорович

УДК 621.382.592



**РОЗРОБЛЕННЯ ОРГАНІЧНИХ НАНОРОЗМІРНИХ
СВІТЛОВИПРОМІНЮЮЧИХ СТРУКТУР БІЛОГО КОЛЬОРУ**

05.27.01 - Твердотільна електроніка

АВТОРЕФЕРАТ

Дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Львів -2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі електронних приладів Національного університету “Львівська політехніка” Міністерства освіти та науки України

Науковий консультант:

доктор технічних наук, професор
Готра Зенон Юрійович,
Національний університет “Львівська політехніка”
завідувач кафедри електронних приладів

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Когут Ігор Тимофійович,
завідувач кафедри комп’ютерної інженерії та електроніки Прикарпатського Національного університету ім. Василя Стефаника

доктор технічних наук, професор
Осадчук Олександр Володимирович,
завідувач кафедри радіоелектроніки Вінницького Національного технічного університету

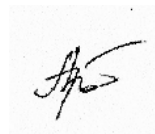
доктор фізико-математичних, професор
Євтух Анатолій Антонович,
завідувач лабораторією технологій інтегральних схем інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова

Захист дисертації відбудеться “ 14 ” вересня 2021 року о 14³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.26.002.08 при Національному технічному університеті України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського” за адресою: 03056, м.Київ, проспект Перемоги, 37, навчальний корпус №12, аудиторія 412.

З дисертацією можна ознайомитися у науково-технічній бібліотеці Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського” за адресою: 03056, м.Київ, проспект Перемоги, 37.

Автореферат розісланий “_12_” серпня 2021 року.

**Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, к.т.н., доцент**



В.Г.Артюхов

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 флуоресценції (TADF) в органічних донорно-акцепторних ексиплексних комплексах. Основна відмінність довготривалого флуоресцентного 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 роботами, планами і 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 і задачі досліджень. полягає в розробці високоефективних багатощарових 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'єкт дослідження – органічні нанорозмірні світловипромінювальні структур білого кольору (WOLED).

Предмет досліджень – 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 термовакуумного осадження); сучасні методи дослідження структури та морфології (рентгеноструктурний аналіз, атомносілова мікроскопія); часопротітний метод (TOF), вольтамперометрія, термогравіметрія та диференціальна скануюча калориметрія; імпедансна спектроскопія; SPICE моделювання та структурно-параметричний аналіз.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. На основі досліджень нових амбіполярних матеріалів із внутрішньомолекулярними станами перенесення заряду та міжмолекулярних ексиплексів встановлено, що в сформованій повноколірній органічній гетероструктурі ITO/CuI/mMTDATA/Ir(ppz)3/m-MTDATA/P6/Ir(ppz)3/mCP:FIrpicTPBi/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 (4nm) у структурі WOLED виконує функцію блокувального шару для електронів.

2. Вперше встановлено, що новосинтезована донорно-акцепторна емітерна сполука на основі CzPhPI характеризується малим значенням енергетичної щільності 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

електролюмінесцентного 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 (TCTA) і 4"- трис [феніл (m-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 635нм, що уможливорює формування високоефективного 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 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.

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 одержаних результатів. За результатами досліджень 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;

– високоефективну двокомпонентну структуру WOLED, що складається з синьої фосфоресцентної компоненти системи господар (mCP) гість (Flrigis) 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;

– високоефективну OLED структуру зеленувато-синього кольору електролюмінесценції на основі гетероструктури ITO/MoO₃/NPB/ TCTA /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 $\Delta E_{ST}=0,03$ eV молекулярної дисперсії CzPhPI в mCP;

– високоефективну WOLED структуру на основі ITO/MTDATA/P6/TSP01/TCTA/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 eV 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 змщення 12 В:

– 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} ;

- WOLED структуру на основі ITO/CuI/THCA/Flrpic/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 електролюмінесценції 15 кд/А . Максимальна яскравість органічної гетероструктури становила $38\,000 \text{ кд/м}^2$ за напруги зміщення 15 В, водночас зовнішня квантова ефективність дорівнювала 5%;
- WOLED структуру на основі синього флуоресцентного (m-MTDATA) та жовтого ексиплексного (DPNC/Bphen) випромінювання. У гетероструктурі передбачено використання надтонкої екситон-регулювальної плівки TSTA, яка регулює енергетичну щільність 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 $10\,000 \text{ кд/м}^2$ досягається за напруги зміщення 15 В;
- 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;
- 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” та в процесі виконання науково-дослідних робіт.

Особистий внесок здобувача. У дисертаційній роботі узагальнені результати теоретичних та експериментальних досліджень, виконаних автором самостійно і у співавторстві, де йому належить вибір і обґрунтування напрямків досліджень, постановка задач, розробка методів вимірювання фізичних величин світловипромінюючих структур. За участю автора були розроблені та експериментально досліджені методи побудови WOLED [78,79, 108,140,145,172.], а також 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.]. 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 [237,243]. 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,].

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідались та обговорювались на: 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 ThinFilms (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).

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 об'єм дисертації. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновку та списку літератури. Вона містить 293 сторінок тексту, 154 рисунків, 11 таблиць та 298 використаних джерела літератури

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі подано загальну характеристику роботи, в якій виділено актуальність, мету та задачі досліджень, наукову новизну практичне значення отриманих результатів, наведено відомості про апробацію результатів дисертації та публікації.

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 наведено результати комплексних досліджень термічних, електрохімічних, кінетичних, фотолюмінесцентних і електролюмінесцентних властивостей новосинтезованих амбіполярних матеріалів CzPhPI та CzPhNI, що сформовані на основі карбазолу як донорного фрагменту й ароматичних амінів як акцепторної складової, а також світловипромінювальних органічних матеріалів на основі молекул P1-P6 донорно-акцепторного-донорного (D-A-D) типу для яких дияфенілсульфон (DPS) або дитолілсульфон (DTS) є акцепторним фрагментом молекули, феногіазин (PXZ), феноксатіін (PXT) або ксантен (XA) -донорний фрагмент молекули. Дослідження проводились з метою з'ясування їхньої адаптації в технологію формування OLED. Термогравіметричний аналіз сполук CzPhPI та CzPhNI, що були виділені у вигляді кристала, 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 в цьому температурному інтервалі та відсутність хімічних перетворень. 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 термограми CzPhPI та CzPhNI зображено на рис.1. 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.

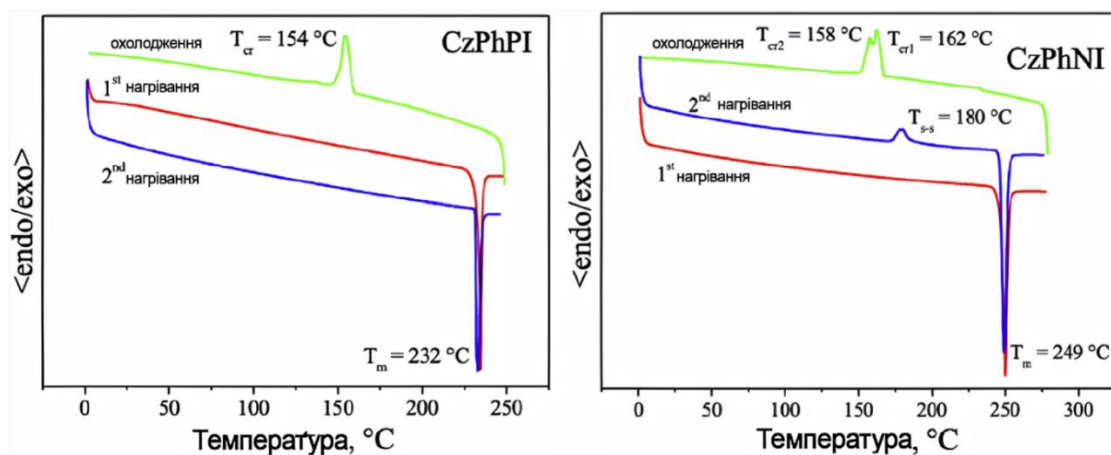


Рис.1. Диференційні сканувальні термограми CzPhPI та CzPhNI.

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 1.

Таблиця 1

Температурні характеристики CzPhPI та CzPhN

Сполука	$T_{\text{п}}$, °C	$T_{\text{к}}$, °C	$T_{\text{Т-Т}}$, °C	$T_{\text{В}}$, °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 (рис.2.), що сполуки P4, P5, P6 з більшою молекулярною вагою та більшим кутом між донорними 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.)

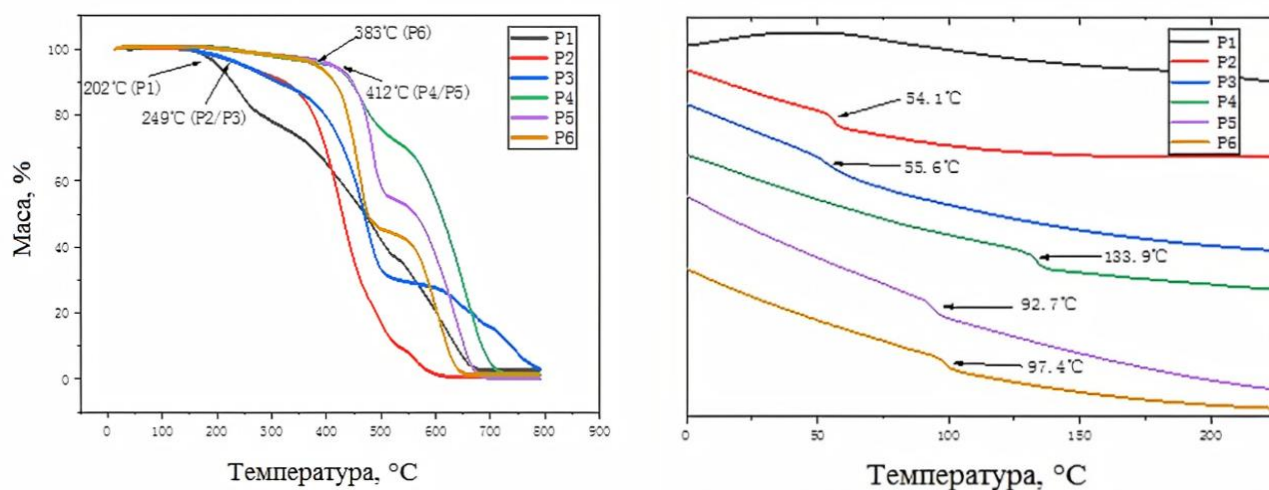


Рис.2. Диференціальні сканувальні термограми P1-P6.

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

Методом фотоелектронної спектроскопії, що ґрунтується на генерації фотоелектронів у результаті взаємодії фотонів зі зразком, оцінено потенціал іонізації I_{PPE} плівок P1-P6. Як видно з рис.3. для серії P1-P6, іонізаційні потенціали (I_{PPE}), значення яких приблизно рівні значенням НОМО, становлять від 5,5 еВ до понад 6,3 еВ, (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 шарів у технології OLED. Спектри фотоелектронної emisії твердих плівок CzPhPI і CzPhNI наведено на рис.4 б. Значення I_{PPE} для CzPhPI та CzPhNI відповідно становили 6,03 еВ та 6,09 еВ

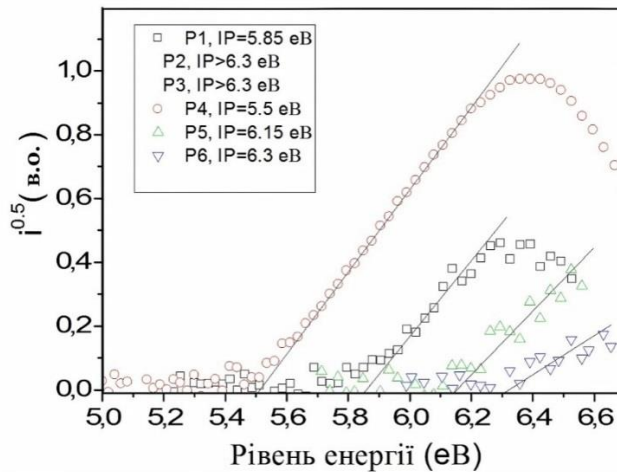


Рис. 3. Спектри фотоелектронної emisії термовакuumно сформованих плівок P1-P6. Криві залежності циклічних ВАХ CzPhPI і CzPhNI показано на рис.4 а.

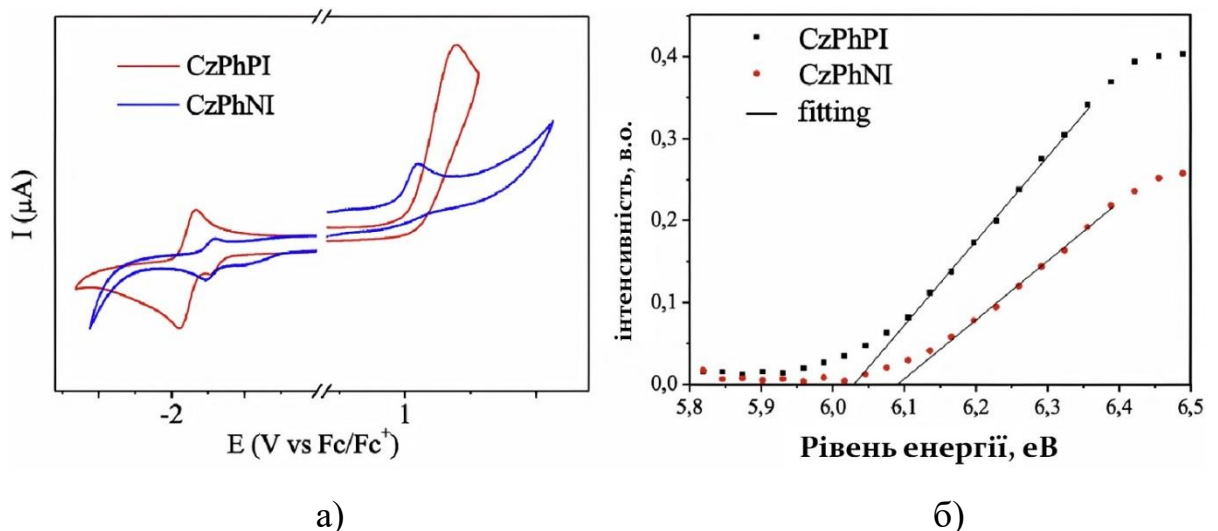


Рис.4. Циклічні вольт-амперограми розчинів (а) та спектри фотоелектронної emisії (б) твердих плівок CzPhPI та CzPhNI.

Незворотні процеси окислення спостерігалися при 0,99 еВ для CzPhPI та при 0,94 еВ для CzPhNI. Незворотність процесів окислення можна пояснити відсутністю замісника в активних третьому та шостому положеннях карбазольних складових. Вольт-амперограми CzPhPI та CzPhNI виявили зворотне зниження при -1,77 еВ та -1,57 еВ відповідно (табл.2). Значення потенціалу іонізації для сполук CzPhPI та CzPhNI становлять -5,74 еВ та -5,79 еВ відповідно. Значення E_A , відповідали 3,03 еВ та 3,23 еВ для CzPhPI і CzPhNI відповідно. Ширина оптичної забороненої зони оцінювалась як 2,76 еВ для CzPhPI та 2,51 еВ для CzPhNI (табл.2).

Таблиця 2.

Електрохімічні характеристики CzPhPI та CzPhNI.

Сполуки	E_{ox} , еВ	E_{red} , еВ	I_p , еВ	E_A , еВ	E_g , еВ	I_{PPE} , еВ	E_{APE} , еВ
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 еВ відповідно. Оптична ширина забороненої зони для CzPhPI і CzPhNI становить відповідно 2,95 і 2,67 еВ. 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.

В роботі вивчені електролюмінесцентні властивості CzPhPI як емітера в OLED структурі. Цей матеріал було використано також у конфігурації “гість – господар” як гостьова компонента, а в якості матеріалу-господаря були використані органічні напівпровідники mCP, TCTA і oCzmOXD:

ITO/MoO₃/NPB/TCTA/mCP/світловипром. шар/TSP01/TPBi/LiF / Al.

Світловипромінювальними шарами слугували: CzPhPI, CzPhPI (10%): mCP, CzPhPI (10%): TCTA або CzPhPI (10%): oCzmOXD у пристроях А, В, С або D відповідно (рис.5, а). Як видно з рис.5b, спостерігається доволі сильний вплив різних господарів на електролюмінесценцію та на спектри структур А-D. Нелегована структура (А) характеризувалась емісією зеленого кольору з максимумом електролюмінесценції в околі 529 нм і хроматичними координатами International edel'Eclairage (CIE 1931) (x, y) (0,3, 0,51) (табл.3).

Через низьку полярність mCP та oCzmOXD ($\epsilon=2,84$ для mCP) як компоненти господаря в структурах В і D спостерігається зеленувато-синій колір електролюмінесценції. Структура С, що містить компоненту господаря порівняно високої полярності TCTA ($\epsilon=5,61$ для TCTA), випромінює жовте світло. Стабільні спектри електролюмінесценції реєструвались для різних напруг. Леговані структури В-D 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.5, а).

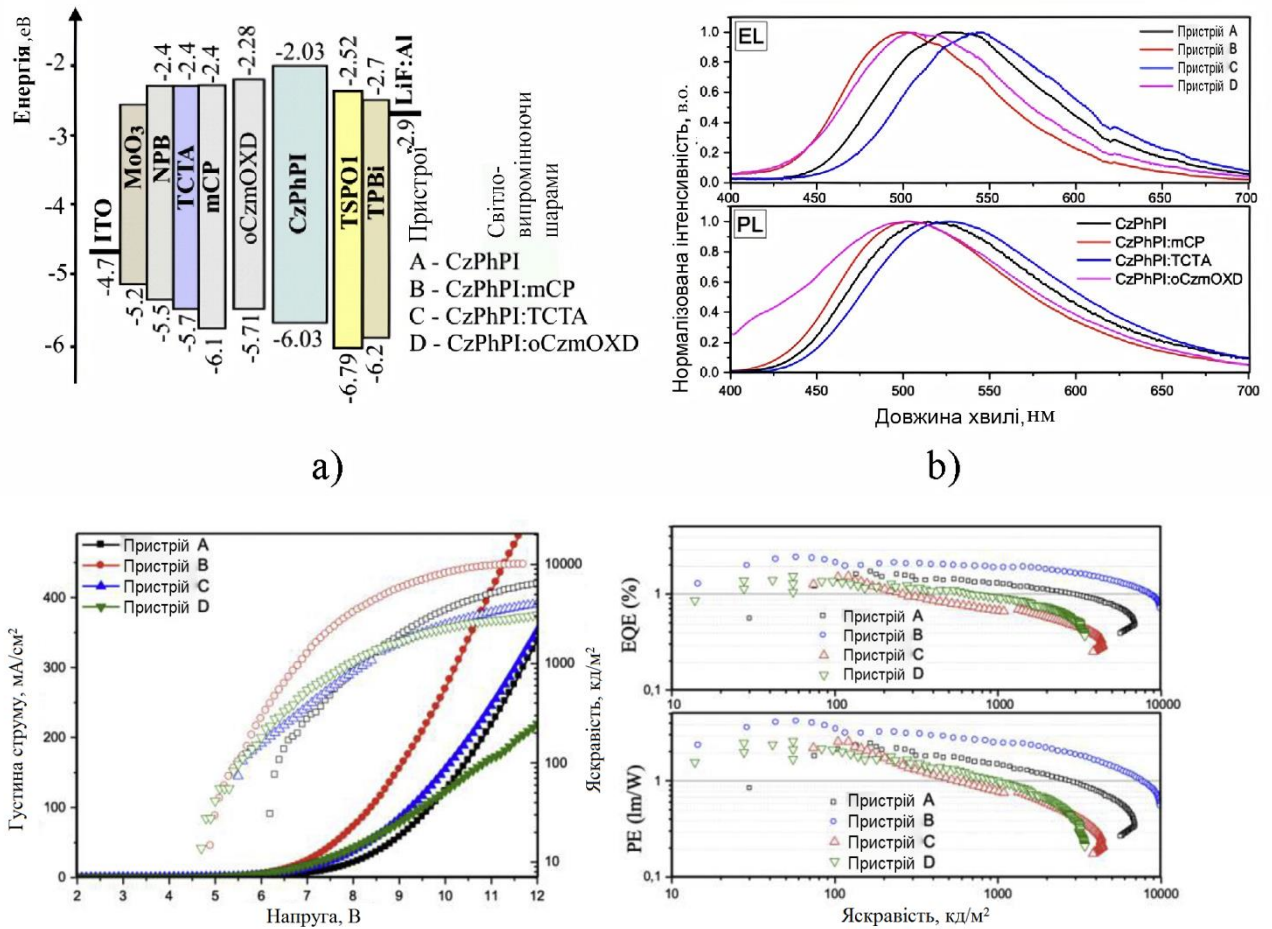


Рис.5. Рівноважна енергетична зонна діаграма(а), спектр електролюмінесценції та фотолюмінесценції приладів і світловипромінювальних шарів відповідно (b), графіки густини струму та яскравості залежно від напруги (c), EQE та енергоефективності залежно від яскравості (d).

Таблиця 3.

Параметри світловипромінювальних структур

Стр.	Госп.	λ_{EL} , нм.	CIE (x, y)	L, кк/м ²	V _{кк} , В	CE _{max} , кд/А	PE _{max} , лм/Вт	EQE _{max} , %
A	-	529	(0.3, 0.51)	3400	6.1	4.8	2.2	1.7
B	mCP	500	(0.23, 0.41)	8300	4.9	6.6	4.0	2.4
C	TCTA	504	(0.35, 0.53)	2400	4.7	4.5	2.6	1.5
D	oCzmOX	544	(0.25, 0.46)	2300	5.0	3.8	2.4	1.5

Найкращі параметри OLED спостерігались для світловипромінювальної структури B, яка демонструвала яскравість (для 10 В) 8300 кд/м², струмову ефективність 6,6 кд/А, енергоефективність 4,0 лм/Вт за зовнішню квантову ефективності 2,4% (рис.5c, d), що в основному пов'язане з малими значеннями енергетичної щілини $\Delta E_{ST} = 0,03$ eV. Ефективність термічно активованої уповільненої флюоресценції в таких випромінювачах можна покращити, використовуючи органічну гостьову компоненту відповідної полярності. Отже,

mCP є найбільш вдалим матеріалом господаря для CzPhPI серед тестованих OLED структур.

Додатково охарактеризовано емісію ексиплексів P6:TCTA та P6:m-MTDATA, що формувались у гетероструктурах А і В:

Структура А – ITO / CuI / TCTA / P6 / TPBi / Ca:Al;

Структура В – ITO/CuI/m-MTDATA/P6/TPBi/Ca:Al.

Тонкий шар йодиду міді (CuI) в тестованих OLED структурах, виконував функцію інжектора дірок. TCTA або m-MTDATA використовувались як донорні складові що утворюють ексиплекси, відповідно P6 слугував акцептором для ексиплексу. Плівку 2,2", 2'- (1,3,5-бензинетрил) -тріс (1-феніл-1-Н-бензімідазол) (TPBi) використовували як електрон-транспортний шар. Металічний катод було сформовано з послідовно осаджених металічних плівок Ca:Al, катодний матеріал з низькою роботою виходу електрона забезпечував хорошу інжекцію електронів у шар TPBi.

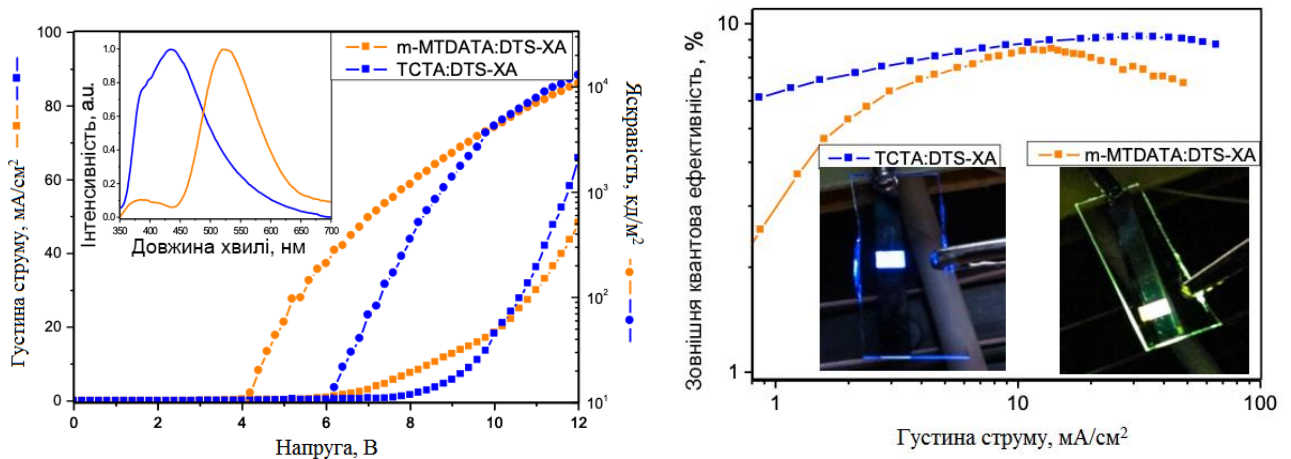


Рис.6. Вольт- амперна , вольт-яскравісна характеристика (а) та експериментальні залежності зовнішньої квантової ефективності від густини струму (б) гетероструктур А і В. Спектри електролюмінесценції були отримані при 8 В.

Спектри електролюмінесценції пристроїв А і В показано на рис.6, 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 P6:TCTA та P6:m-MTDATA .

В електролюмінісцентних структурах А і В (рис.6, вставка) високоенергетичну область з максимумом ~ 385 нм можна пояснити частковою локалізацією інжекттованих 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.

Третій розділ дисертації присвячено ряду конструктивно-технологічних підходів для розробки вискоефективних органічних світлодіодів білого кольору випромінювання як елементів новітніх систем освітлення зокрема: розроблення ефективних WOLED на основі синього флуоресцентного та жовтого ексиплексного

випромінювання. Даний тип WOLED структури формували поетапним теромовакуумним осадженням органічних напівпровідникових функціональних шарів та металічних електродів на скляній підкладці з ITO покриттям. WOLED представляє собою органічну гетероструктуру: ITO/CuI/MTDATA/TCTA/DPNC/Bphen/TPBi/Ca:Al

В даній структурі шар mMTDATA виконує подвійну функцію: синього випромінюючого та дірково транспортного шару, TCTA є екситон-регулюючою нанорозмірною плівкою, що регулює енергетичну щілину між дірково транспортним шаром, та світловипромінюючим ексіплексним шаром. Суміш DPNC/Bphen являє собою відповідно донорною (DPNC) та акцепторною (Bphen) складовими ексіплексу. TPBi використовується як електронно-транспортний шар, що постачає електрони, від катод Ca: Al до емісійних шарів. У дослідній структурі рис.7 був використаний попередньо вивчений TADF ексіплекс DPNC/Bphen як один з компонентів WOLED. Для інжекції електронів з рівня LUMO Bphen на рівень LUMO в DPNC електронам необхідно подолати енергетичний бар'єр висотою 1 еВ (рис.7.) Відповідно бар'єр для дірок, що інжектують з HOMO рівня DPNC на HOMO рівень Bphen становить 1,14 еВ. В зв'язку з наявністю таких високих енергетичних бар'єрів у разі прямого зміщення гетероструктури електрони та дірки накопичуються на інтерфейсі DPNC/Bphen і як наслідок реалізовується перехресна взаємодія електронів з LUMO Bphen та дірок з HOMO в DPNC. Формування ексіплексу 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%) та високим значенням квантової ефективності електролюмінесценції (9,31%) для плівки на основі суміші DPNC: Bphen .

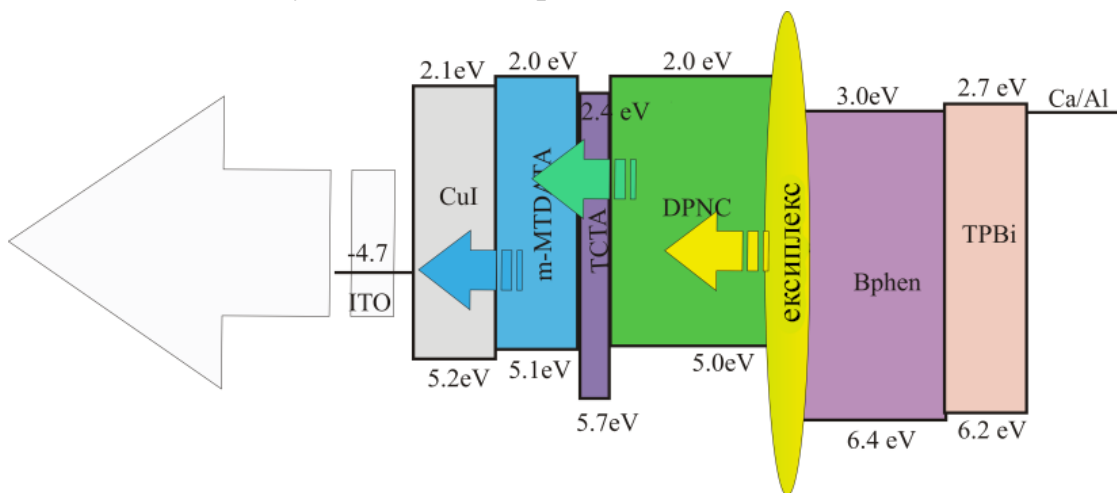


Рис. 7 Енергетична діаграма світловипромінювальної гетероструктури ITO/CuI/MTDATA/TCTA/DPNC/Bphen/TPBi/Ca:Al

При прикладанні 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 енергоефективність структури

демонструють стабільні значення в широкому діапазоні значень густини струму. Максимальне значення струмової ефективності 5 кд /А та максимальну яскравість 10 000 кд /м² досягається при напрузі 15 В.

Високоєфективна WOLED на основі поєднання міжмолекулярного ексиплексу та фосфоресцентного емітера формувались шляхом поетапного осадження синьої та помаранчевої компоненти. В якості синьої компоненти в білому спектрі випромінювання WOLED був використаний іридієвий металоорганічний фосфоресцентний комплекс FIrpic. Світловипромінюючий шар фосфоресцентної складової складається з двох компонентів: матриці дикарбазоліл-3,5-бензолу (mCP) та гостьової компоненти FIrpic. Матриця на основі mCP був використаний в якості матеріалу-господаря, оскільки він має більшу енергію триплету, ніж Біс [2-(4,6-дифторфеніл) піридинат-С2, N] (піколінат) іридію (III) (FIrpic). В якості низькоенергетичної випромінюючої компоненти був використаний міжмолекулярний ексиплекс 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 еВ), 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 нами методиці .

Спектр розробленої гетеро структури ITO/CuI/mMTDATA/ Ir(ppz)3/ m-MTDATA /P6 / Ir(ppz)3/mCP:FIrpic(10%)TPBi/ Ca:Al. рис.8 , характеризуються двома смугами інтенсивного випромінювання.

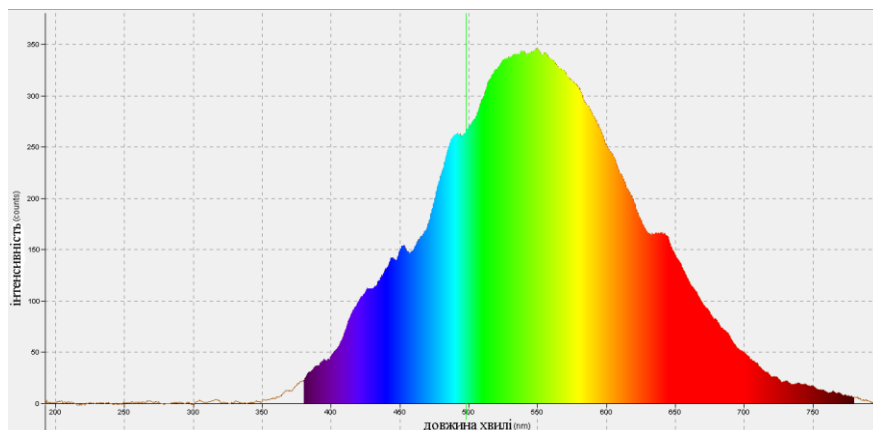


Рис.8 Нормований спектр електролюмінесценції WOLED структури ITO/CuI/mMTDATA/Ir(ppz)3/m-MTDATA/P6 / Ir(ppz)3 /mCP:FIrpic/TPBi/ Ca:Al.

Перша низькоенергетична ділянка інтенсивного широкосмугового випромінювання в діапазоні 520–650 нм зумовлена випромінюванням ексиплексу (m-MTDATA/P6), що добре співпадають з максимумами на спектрах фотолюмінесценції та електролюмінесценції термовакuumно сформованих ексиплексів Р6: ТСТА та Р6: m-MTDATA. Друга високоенергетична ділянка з максимумом випромінювання приблизно 470 нм зумовлена електролюмінесценцією FIrpic. 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.

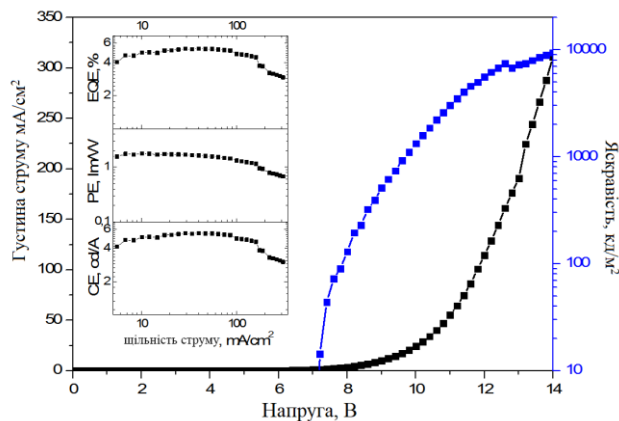


Рис. 9. Графіки залежності яскравості від напруги, струмової ефективності, енергоефективності та зовнішньої квантової ефективності від густини струму WOLED структури (вставка).

Як можна зауважити з рис.9 напруга включення органічної гетероструктури становить $V_{\text{вкл}}=5,2$ В. Координати колірності CIE(x,y) для розробленої WOLED структури становлять (0.38, 0.4), що відповідають координатам колірності білого кольору, крім того, при збільшенні густини струму до 150 mA/cm^2 спектр електролюмінесценції не змінюється, що свідчить про хорошу стабільність WOLED.

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. Зауважимо, що в спектрі сонячного світла в сутінках домінує червоний колір, а інтенсивність синього випромінювання є незначною. Значна кількість медичних досліджень вказує що при такому освітленні (менша синя емісія) відбувається зменшення пригнічування секреції мелатоніну що допомагає людям розслабитися і добре спати вночі. До іншої найважливішої функцій 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, що проявляють сутінковий відтінок з кольоровою температурою яка коливається від 1500 до 3000 K є важливою задачею. Загальна тенденція проектування Warm- WOLED полягає в тому, що вони формуються за принципом передачі енергії "господар - гість". Однак технологічна проблема створення рівномірного розподілу молекул випромінюючого матеріалу у матричному шарі (господаря) все ще обмежує використання такого підходу. Альтернативний спосіб виготовлення Warm-OLED заснований на використанні ексиплексних міжмолекулярних складових яким притаманний TADF ефект. В роботі були розроблений ряд вискоєфективних Warm- WOLED, електролюмінесценція яких була близькою до спектрального випромінювання свічки. Виготовлені Warm- WOLED

демонстрували високі емісійні характеристики навіть для стандартного тестування на 1000 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'-(9H, 9'H-[3,3'-бікарбазол]-9,9'-дііл) біс (3-(трифторметил) бензонітрилу (pCNBCzoCF₃) з помаранчевим випромінювачем на основі міжмолекулярного ексиплексу pCNBCzoCF₃ - m-MTDATA. Також запропонована концепція зміни кольору (від помаранчевого до «теплого білого» світла) OLED на основі ексиплексу, контролюючи товщину випромінювального шару за допомогою послідовного термовакуумного осадження синього випромінюючого шару THCA (постійної товщини) та фосфоресцентного помаранчевого-випромінюючого компоненту IC2 (змінної товщини). П'ять типів електролюмінесцентних пристроїв були сформовані методом термовакуумного нанесення. Плівка THCA мала подвійне призначення як дірково – транспортний шар, а також як флуоресцентний випромінювач синього кольору. Шар органічної плівки IC2 слугував помаранчевим фосфоресцентним світло випромінюючий матеріалом. Такий підхід відкриває нові можливості для виготовлення багатошарових пристроїв з контролем товщини функціональних шарів. Спектри електролюмінесценції структур ITO / CuI / THCA / IC2 / TCzI / Ca / Al, показані на рис 10, 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.

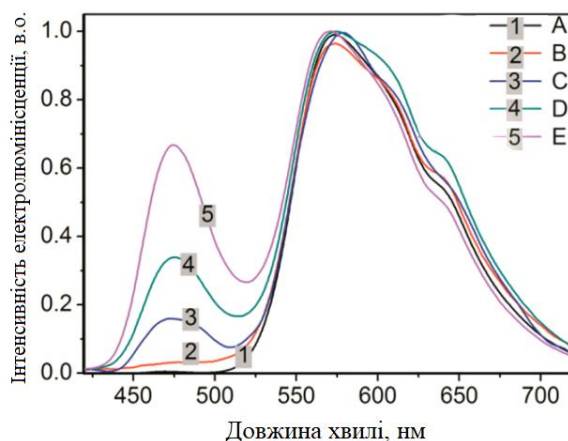


Рис.10 Електролюмінесцентні спектри WOLED структур.

Перша смуга короткохвильового випромінювання з максимумом при 470 нм характерна для чистого екситонного випромінювання THCA типу флуоресценції, що підтверджується вимірюваннями часу загасання люмінесценції яке відповідає наносекундному діапазоні. Наступні дві довгохвильові смуги випромінювання, спостерігаються при 570 і 605 нм. Природа смуги з максимумом 570 нм, очевидно, зумовлена триплетним збудженим станом комплексу IC2. Найнижче енергетичне

плече (640 нм) в спектрі електролюмінесценції структур зсунуте в довгохвильову область порівняно з спектрами фотолюмінесценції вакуумно-осаджених плівок THSA, IC2 і TCzI. 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), що вказує на фосфоресцентний характер ексиплесу. Яскравісні характеристики та струмова ефективність помаранчевого OLED (пристрій А) значно перевищують параметри теплих Warm-OLED (пристрій Е) (табл.4), що можна пояснити збільшенням ймовірності триплет-синглетного переходу.

Таблиця.4

Характеристики розроблених світло випромінюючих структур.

$V_{\text{вкл}}$, В	L (15В), кд/м ²	CE, кд/А	PE, лм/вт	EQE, %	CIE 1931 UCS (x,y)	CIE 1976 UCS (u, v)	T,K
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

Для отримання білої електролюмінесценції був також застосований підхід що полягав у змішуванні випромінювачів синього та помаранчевого кольорів. На основі 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 еВ, що унеможливило витік енергії з випромінювачів. Він також характеризується глибоким рівнем енергії НОМО (-6,79 еВ) та мілким LUMO (-2,52 еВ). У структурі WOLED прошарок TSPO1 виконує функцію дірково – транспортної плівки, а також електронно блокуючого шару.

WOLED структура ITO/mMTDATA /P4/TSPO1/TCSTA/P4/TPBi/Ca:Al формувалася поетапним термовакuumним нанесенням. Спектр електролюмінесценції отриманого високоєфективного OLED є близьким до білого кольору випромінювання і є результатом суперпозиції електролюмінесценції синього та жовто-зеленого ексиплексних випромінювачів (рис.11, вставка). Координати хроматичності CIE1931(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 $10,6\%$. Отриманий результат добре демонструє потенціал таких сполук.

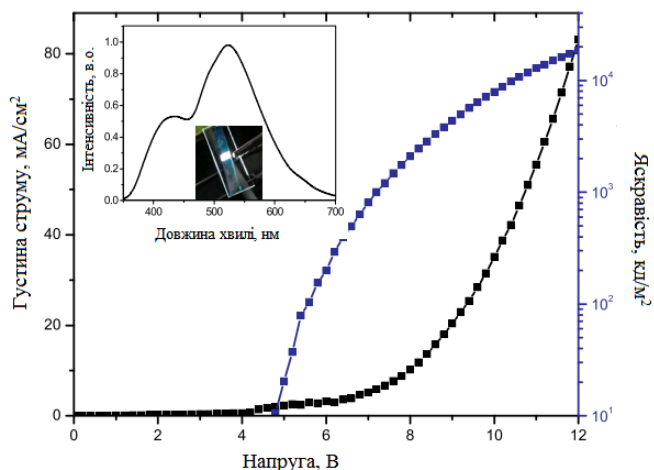


Рис.11. Вольт-амперні та яскравісні характеристики (а) та залежність зовнішньої квантової ефективності від густини струму (б) структури. Вставка: спектр електролюмінесценції при 8 В.

Наскільки відомо, найвище значення величини EQE для синього OLED на основі ексиплексу - $13,0\%$, і найвище значення величини EQE для білого OLED на основі всіх ексиплексів становить $11,6\%$. Враховуючи стратегію щодо збільшення енергетичних положень триплетних станів, можна передбачити, що подібні структури, ймовірно, сприятимуть подальшому вдосконаленню характеристик синіх OLED та WOLED.

Четвертий розділ присвячено проблемі дослідження характеристик WOLED методом імпедансної спектроскопії, суть якої полягає у активації досліджуваної структури синусоїдальним сигналом малої потужності і визначенні реакції на цей сигнал. Експериментальні дані отримані методом імпедансної спектроскопії описуються з допомогою аналогових моделей, які описують провідність органічних шарів та кінетику переносу заряду між органічними молекулами. Цей процес визначає довговічність пристрою, оскільки більшість процесів деградації приписуються незворотним окислювально-відновним перетворенням із залученням органічних компонентів. Кількісним параметром, який традиційно використовується для відображення провідності, є рухливість носія заряду μ ($\text{см}^{-2}\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Для визначення рухливості носія заряду в органічних плівках використовуються дві сучасні методики: тонкоплівковий транзистор (TFT) і час прольоту (TOF) методи. Ці методи можна застосовувати до спеціально підготовленої органічної плівки, властивості якої за об'ємною провідністю можуть відрізнитися. Так в процесі дослідження OLED структур на основі новосинтезованих матеріалів отримано залежності струму та потужності випромінювання для чотирьох досліджуваних зразків (рис.12).

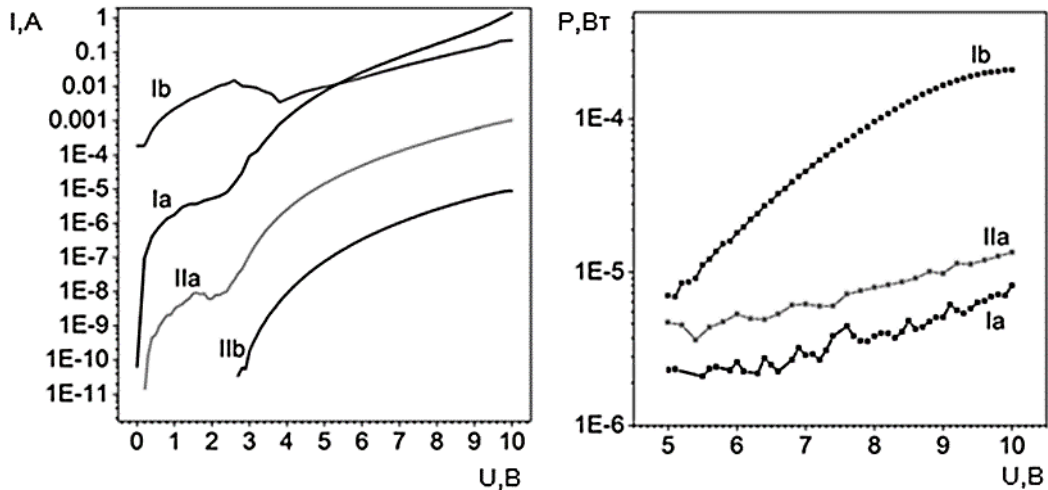


Рис.12. Залежність від напруги логарифмічних графіків струму (а) та потужності випромінювання (б)

Нами встановлено, що струм та потужність випромінювання мають характерні залежності для кожного окремого зразка. Наприклад, пристрій Ia , який не є провідним за струмом або випромінюванням, має найвищу зовнішню квантову ефективність (EQE) близько 3,6% при 5,5 В, тоді як Ia і Ib лише 1,2% та 0,9%, відповідно. Отриманий набір спектрів імпедансу OLED під час сканування в діапазоні прикладених напруг представлений на рис. 13. Діаграма Бодє (рис. 13) є більш корисною, ніж складна плоска ділянка (рис. 13 б), щоб представити всі спектри разом. Обидва графіки виражають типове зменшення імпедансу при збільшенні напруги. Фазовий зсув є значним у широкому діапазоні частот, лише при низькій напрузі, коли пристрій поводить себе як конденсатор з діелектричним матеріалом між металевими пластинами. Із зростанням прикладеної напруги, фазовий зсув падає, але залишається помітним у високочастотному діапазоні.

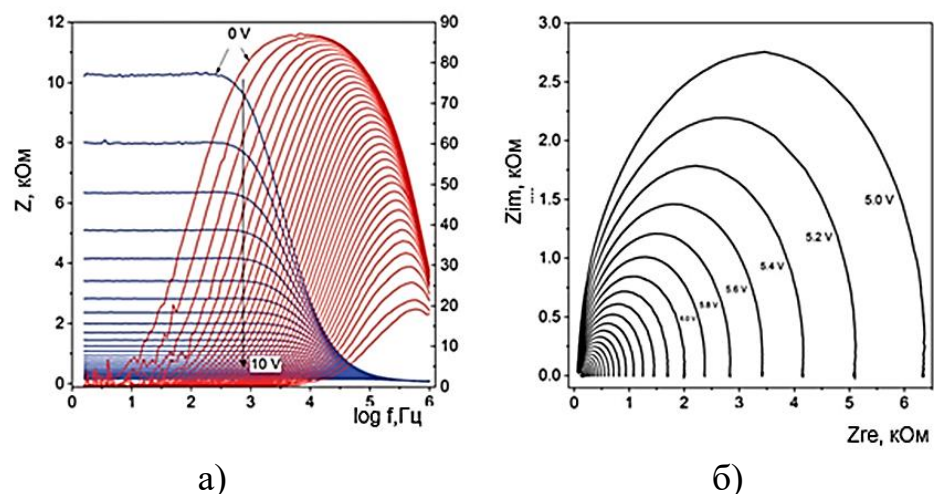


Рис.13. Форма спектрів імпедансу пристрою OLED при різних прикладених напругах: графік Бодє (а), графік складної площини (б)

Відповідну частотну характеристику змінного струму можна описати еквівалентною електричною схемою, показаною на рис. 14 а.

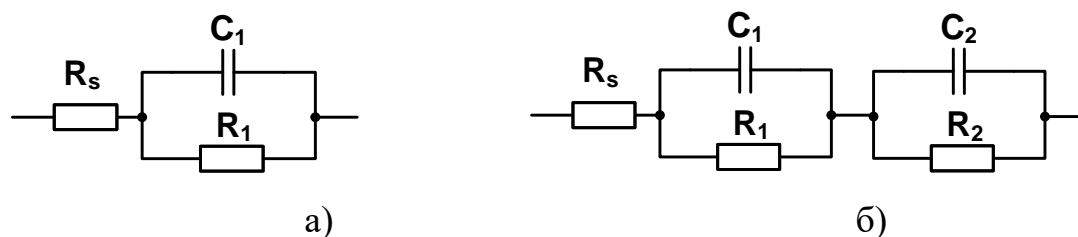


Рис.14. Еквівалентні електричні схеми OLED-пристрою при діапазоні низької напруги (0–1 В) – а) та високої напруги (5–10 В) – б).

При низькій напрузі органічний шар не приймає і не проводить заряди та поводить як діелектричний матеріал. Тим не менше, імпеданс все ще можна виміряти, навіть якщо значення опору дуже велике (більше $1 \cdot 10^6$ Ом).

Схеми характеризують об'єкт у різних станах: діелектричний при низькій напрузі та провідний при високій напрузі.

Таблиця 5

Параметри елементів еквівалентної схеми (рис.14 (а))

Напруга зміщення, В	R_s , Ом	C_1 , Ф	R_1 , 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

У випадку легування провідникового шару виникають 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.4.13б). В даній схемі R_1 і C_1 представляють опір і ємність провідної об'ємної області, а R_2 і C_2 представляють опір і ємність області виснаження.

Таблиця 6

Параметри елементів еквівалентної схеми (рис.14 (б))

Напруга зміщення, В	R_s , Ом	C_1 , Ф	R_1 , Ом	C_2 , Ф	R_2 , 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

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 ново синтезованих матеріалів для дослідження температурного впливу. Залежність щільності струму від напруги в заданому температурному діапазоні показані на рис. 15

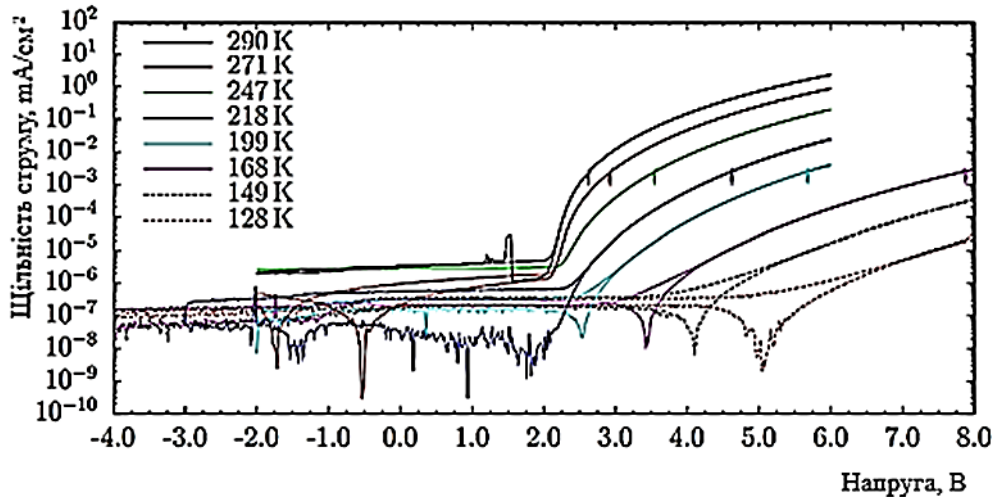


Рис.15 Залежність щільності струму від температури

Наведені температурні залежності використані для побудови схеми керування яскравістю WOLED та в процесі реалізації пристрою керування освітленням для системи.

В п'ятому розділі вирішується науково-прикладна задача SPICE моделювання контролерів керування OLED структурами з інтегрованими функціями: підвищення напруги за принципом імпульсних boost драйверів, in-situ дослідження дрейфу характеристик, мультирежимного вимірювання ВАХ, вимірювання колірної температури, ємнісне керування режимами роботи.

Розроблено структурну схему контролера яку наведено на рис. 5.1 а) де: Energy Supplier джерело первинного живлення, зокрема низьковольтний електрохімічний елемент, акумулятор чи суперконденсатор, Transducer мікроелектронний мультифункціональний контролер керування та OLED структура. Для дослідження параметрів сигнальних перетворювачів, із використанням яких проводять дослідження параметрів цих структур, розроблено SPICE модель, яка базується на традиційній SPICE схемі заміщення (еквівалентних схем) (рис.16 б) діодних структур, зокрема, Level 1 Standard SPICE та Level 2. PSpice

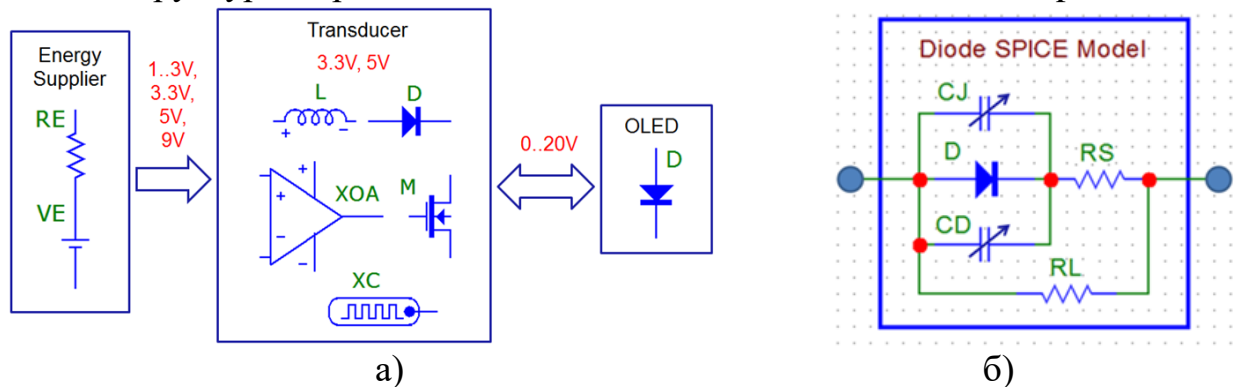


Рис. 16. Структура контролера (а) та SPICE модель OLED (б)

Отримані ВАХ з допомогою розробленої моделі представлено на рис.17.

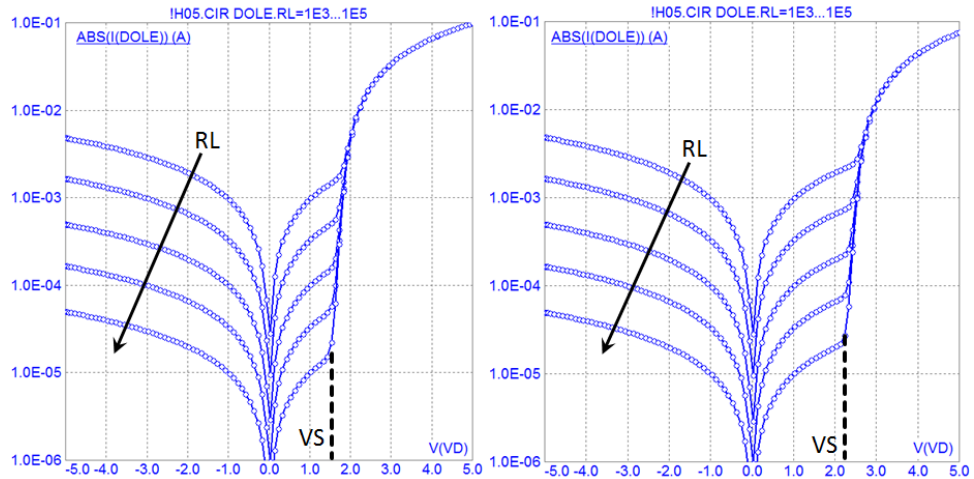


Рис. 17. ВАХ моделі OLED структури при $IS=1E-18$ (а) та $IS=1E-24$ (б)
 $[RL = 1E3, 3E3, 1E4, 3E4, 1E5 @ RS = 30]$

Для підвищення ефективності модельного дослідження мікроелектронних контролерів запропоновано нову макромодель керування та відповідну методика дослідження схем із динамічною зміною (модуляцією) ширини імпульсів (рис.18).

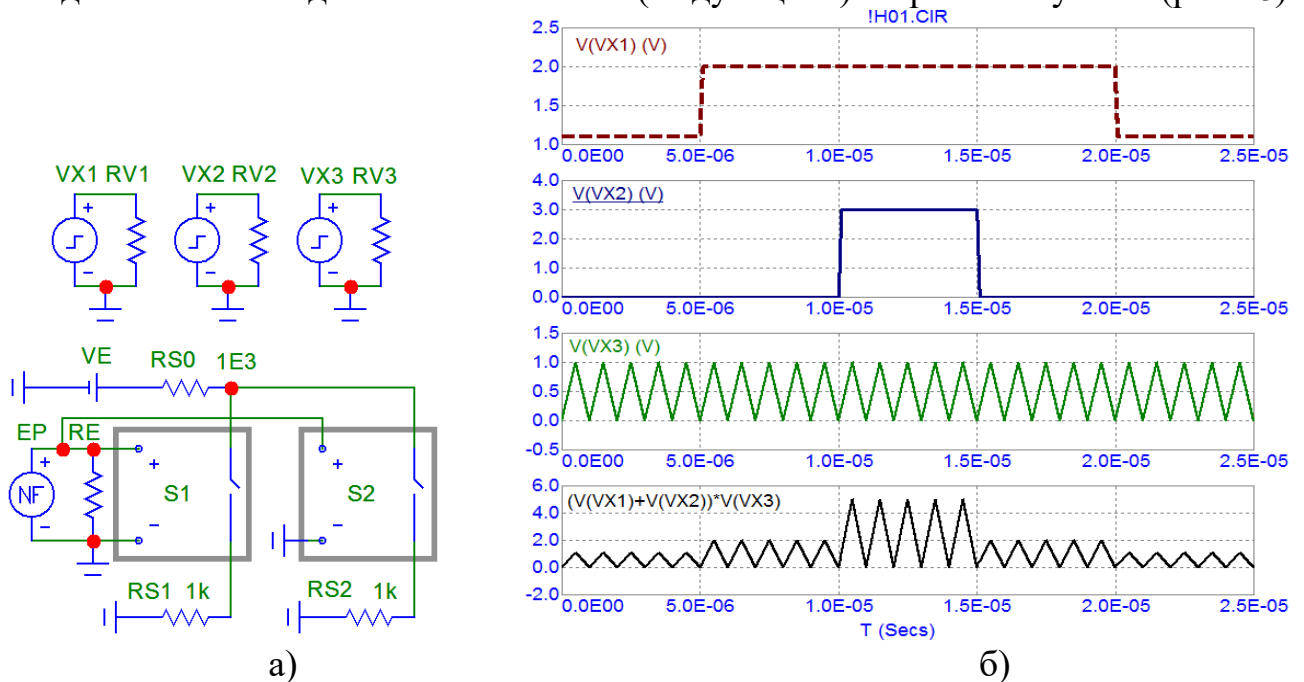


Рис. 18. Макромодель широтно-імпульсного керування (а) та діаграми вихідних сигналів VX1, VX2, VX3, EP (б)

Проведено структурно-параметричну оптимізацію режимів роботи та характеристик компонентів драйверів живлення OLED. Для формування напруг живлення OLED понад 5 В, використано енергоефективні імпульсні драйвери підвищувального типу (Boost type) на основі методу перемикання індуктивності. Розроблено дві моделі підвищувальних драйверів – з одним (рис.18 а) та двома ключами управління (рис. 19 б). Під час модельних досліджень спочатку проводять параметричну оптимізацію в ході якої визначають оптимальне значення

індуктивності $L1$ для вибраної частоти перемикання. Результати такого дослідження представлено на рис. 19, коли $V1 = 5$ В, (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).

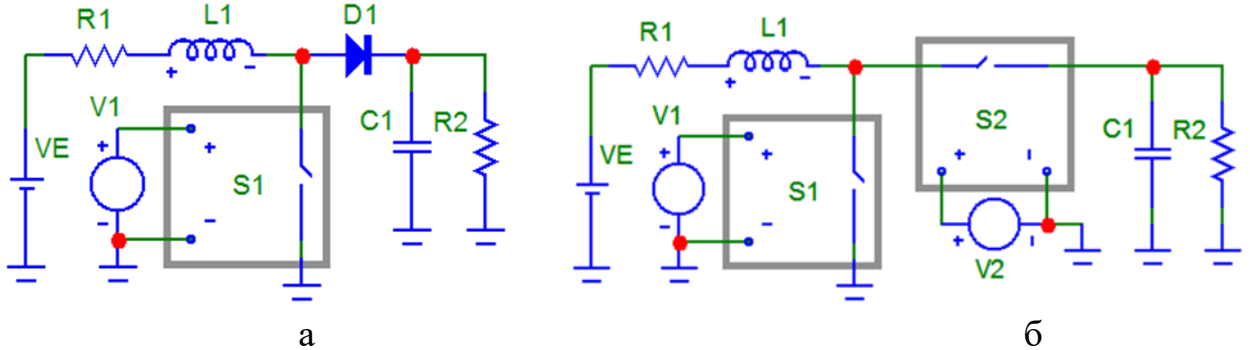


Рис. 18. Схема підвищувального драйвера з одним (а) та двома ключами (б)

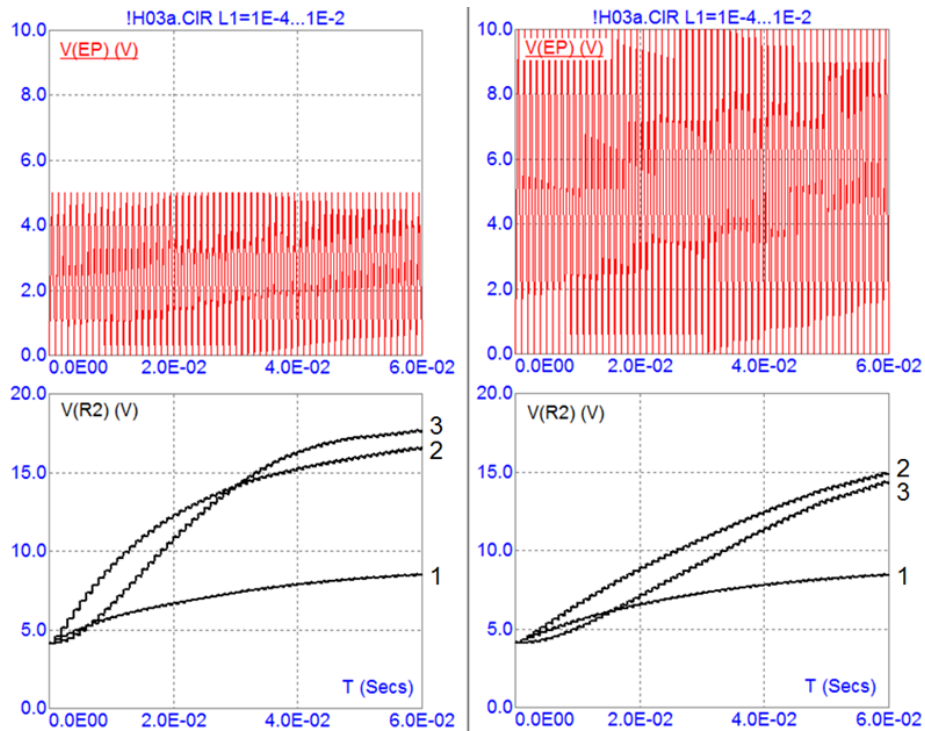


Рис. 19. Залежності вихідної напруги від значень індуктивності $L1$

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.

В шостому розділі наведено результати моделювання та практичної реалізації систем керування OLED структурами з розширеними функціональними можливостями. Реалізовано 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 які, порівняно з відомими рішеннями, характеризуються зменшеним енергоспоживанням та підвищеною швидкістю періодичного чи неперервного вимірювання ВАХ OLED структур.

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 перемикання ключа S_1 . Отримані епюри сигналів (рис. 20) 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 перемикання. Цей ефект повинен враховуватися під час оптимізації режимів функціонування як драйвера живлення, так і сигнального перетворювача вимірювання ВАХ OLED структур.

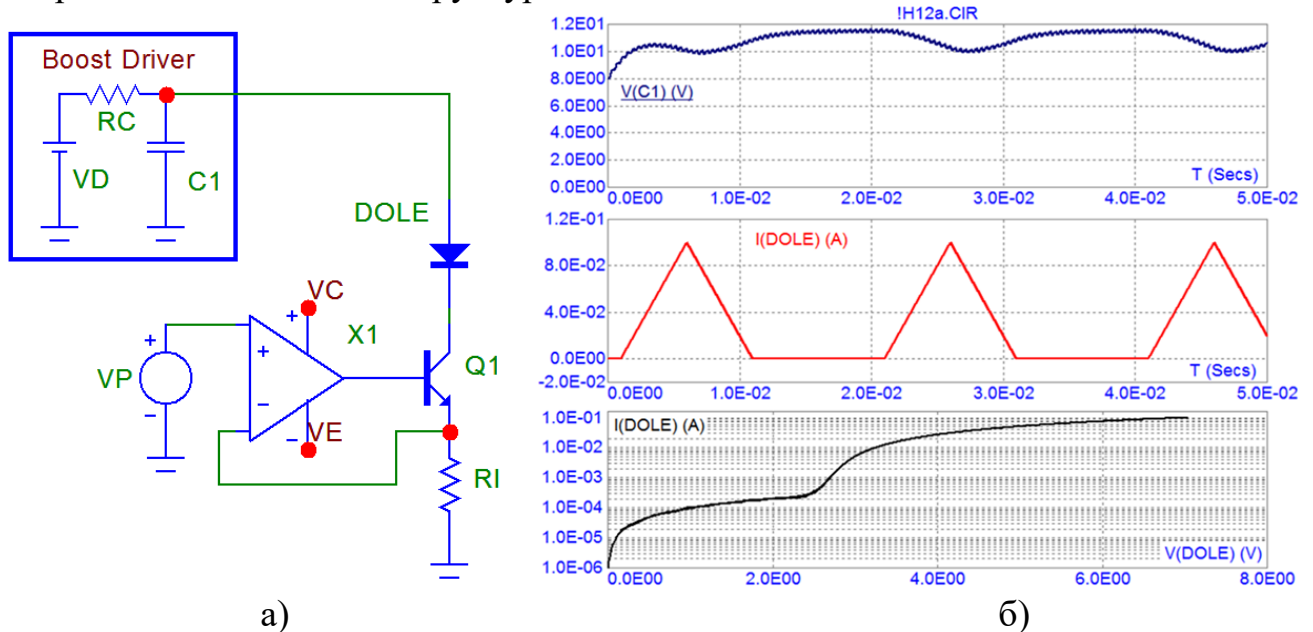


Рис. 20. Схема керування процесом вимірювання ВАХ із підвищувальним драйвером живлення OLED, та результат вимірювання ВАХ OLED структури $I(\text{DOLE}) = f(V(\text{DOLE}))$

Проведено моделювання сигнального перетворювача безконтактного сенсорного керування OLED (рис.21), яке використовує ємнісний метод вимірювального перетворення з використанням електродів OLED структури в якості обкладинки конденсатора. Ємнісне керування здійснюється наближенням руки (пальця чи іншого струмопровідного об'єкта) до OLED структури, внаслідок чого змінюється її електрична ємність відносно навколишнього середовища. 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.

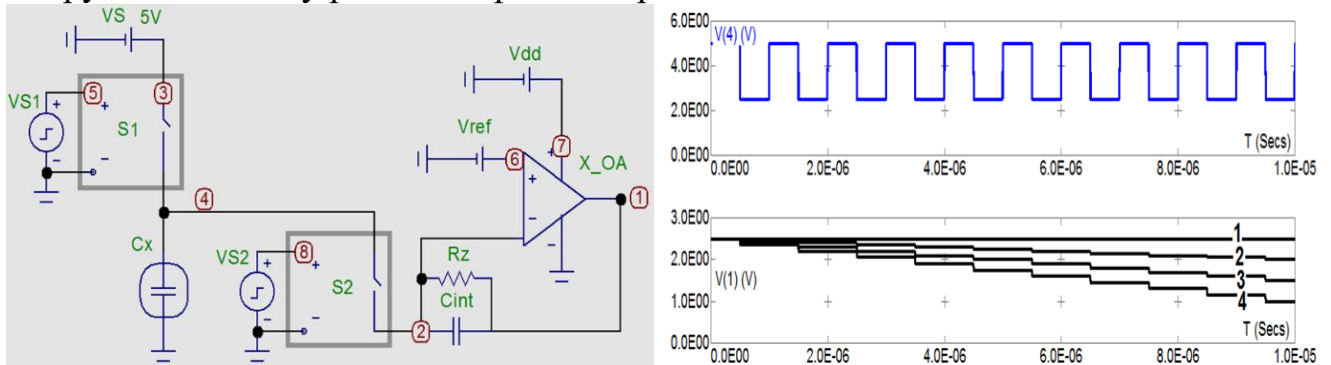


Рис. 21. Схема вимірювального перетворювача (а) та напруга на електроді ємнісного сенсора V(4) та вихідна напруга V(1) вимірювального перетворювача для $CX [pF]= 0 (1), 1 (2), 2(3), 3 (4)$

На основі результатів модельних досліджень та вимог до реалізації пристроїв сучасної твердотільної електроніки дисертаційній роботі розроблено інтелектуальний контролер живлення та керування джерела освітлення на основі OLED структур з in-situ дослідженням дрейфу їхніх характеристик. Контролер реалізовано на базі програмованої системи на кристалі, а саме, на PSoC сімейства 5LP Family Cypress Semiconductor Corporation. Для вимірювання BAX OLED структур використано вбудований 12 бітний АЦП налаштованого у відповідності до швидкості наростання (спадання) імпульсів живлення, зокрема 104 SPS. Для реалізації безконтактного ємнісного керування режимом роботи OLED структури використано апаратно-програмний компонент CapSense CSD. Вузол формування напруги живлення PSoC на основі підвищувального конвертера (Boost Converter) дає змогу реалізувати першу стадію двостадійного способу підвищення напруги живлення.

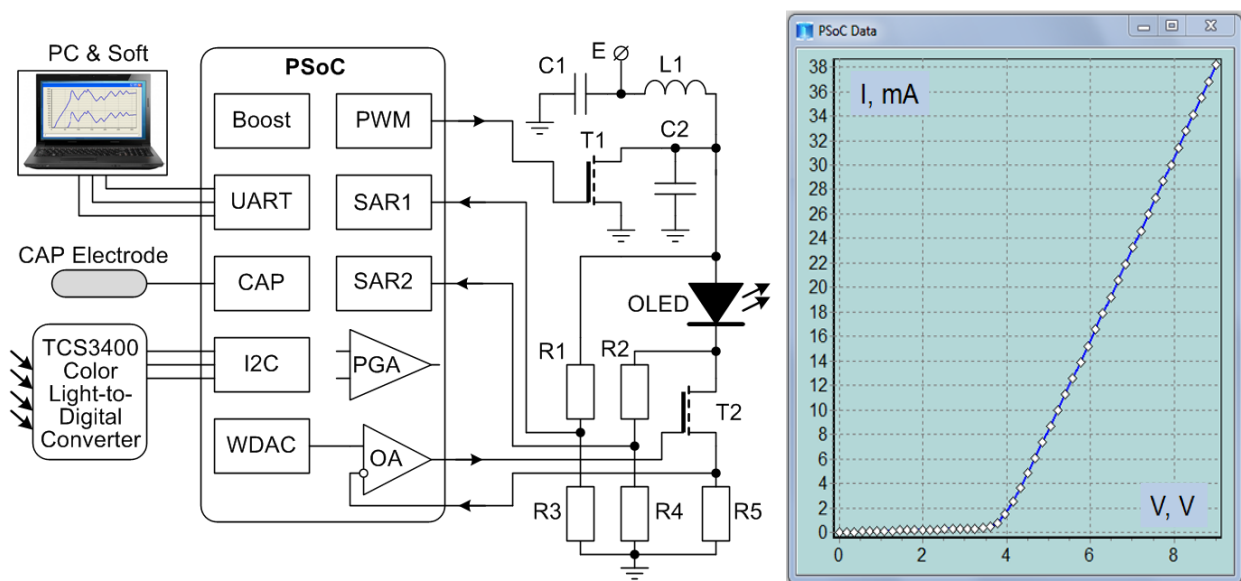


Рис. 22. Структурна схема драйвера на PSoC та отримана BAX OLED

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.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. В перше спостерігалось явище TADF в синтезованих сполуках донорно-акцепторного типу на основі карбазолу та ароматичного аміду (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 щілини 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 характеризується 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/FIrpc/TCz1/Ca/Al яка є комбінацією фосфоресцентного синього випромінювача метало органічного іридієвого комплексу (FIrpc) та ексиплексу, що утворений на границі розділу зіркоподібної сполуки (THCA) та FIrpc. 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 структури в якій відбувається змішування синього флуоресцентного світла, що випромінює плівка на основі mMTDATA з помаранчевим ексиплексним TADF випромінюванням плівкової суміші DPNC/Vphen. У світловипромінювальній структурі передбачена нанотонка плівка TCTA як екситон-регулювальний шар, що регулює енергетичну щілину між дірково-транспортним шаром і світловипромінювальним ексиплексним шаром. DPNC являла собою донорну, а Vphen акцепторну складові міжмолекулярного ексиплексу. Зовнішня квантова ефективність WOLED структура становила ~ 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 термовакуумного 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 щілини $\Delta EST = 0,03$ 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-ксантенів 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 HOMO (-6.40 eV) та глибоке LUMO (-2.65eV та -2.55eV) в (DAD) створюють передумови для використання даних сполук як донорної компоненти експлекса.

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.

ОСНОВНІ РОБОТИ, ОПУБЛІКОВАНІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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.

2. 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 (розроблено способу керування режимами роботиWOLED методом безконтактного емісійного сигнального перетворення)

3. 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

4. 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)

5. 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.).

6. Гельжинський І.І. Схема приладу керування OLED для освітлення приміщення. / Куцій С., Верига А., Лукова-Чуйко Н // Телекомунікаційні та інформаційні технології.-2021,№ 1 (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)

7. 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.)

8. 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. // 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)

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

10. 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 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.)

11. Helzhynskyy I. Contribution of fluorescence and exciplex emission to efficient white OLED / H.Ivaniuk, P.Stakhira, I.Helzhynskyy, S.Kutsiy, Z.Hotra, T.Deksnys, D.Volyniyk, J.Grazulevicius, V.Gorbolic. // Advanced trends in radio electronics, telecommunication and computer engineering : proceedings of 15th International conference TCSET-2020, February 25–29, 2020, Lviv, Slavske, Ukraine. 2020. Р. 821–824. (Scopus, Web of Science) (розроблення білої світловипромінювальної гетероструктури на основі флуоресцентної та ексиплексної емісії)

12. 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)

13. Гельжинський І. Розроблення транзисторних структур на основі ново синтезованих циркуленових комплексів // Гельжинський І., Барішніков Г., Карауш

Н., Стахіра П.Й., Мінаєв Б.П. // «Східно-Європейський журнал передових технологій». -2021. - №2. (Scopus, Web of Science).(розроблення транзисторних структур на основі ново синтезованихциркуленових комплексів та вимірювання їх вихідних та передавальних характеристик)

14. Helzhynskyy I. Efficient “warm-white” OLEDs based on the phosphorescent bis-cyclometalate 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 теплого білого органічного світлодіода на основі новосинтезованої сполуки та розраховані основні люмінісцентні та колірні параметри розроблених гетероструктур).

15. 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)

16. 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).

17. 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.)

18. 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 Bezvikonnyi, Iryna Hladka, Khrystyna Ivaniuk, Igor Helzhynskyy, Pavlo Stakhira, Ausra Tomkeviciene, Levan Skhirtladze, Juozas V Grazulevicius// *Dyes and Pigments*. - – United Kingdom, 2020. - Vol. 172. - P. 107833(Scopus, Web of Science) (комплексні дослідження термічних, електрохімічних, кінетичних, фотолюмінесцентних і електролюмінесцентних властивостей амбіполярних матеріалів CzPhPI та CzPhNI.)

19. 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, Pomiarу w Gospodarce i Ochronie Środowiska*. – Poland, 2020. - Т. 10, № 1. - р. 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.)

20. 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.

21. 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.

22. 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.

23. 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.

24. 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.

25. 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.*

26. 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).*

27. Helzhynskyy I. Characteristics of blu 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 sof the XII th International Conference TCSET'2014. – February 25–March 1. Lviv-Slavske, Ukraine, 2014. – PP. 261-263.*

28. Helzhynskyy I. Electromernature of long-wavelength component of elemission 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.

29. 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.

30. Helzhynskyy I. Spectrum broadening of oleds base on the starburst carbazole derivative 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.

31. 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 of the NANOBIOPHYSICS: fundamental and applied aspects (NBP-2015) 1-4 October Kyiv – Ukraine . – 2015. - P.94.

32. 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. Helzhynskyy., G.V. Baryshnikov, B.F. Minaev, J.V. Grazulevicius // Proceeding of the BALTIC POLYMER SYMPOSIUM, 2016 Klaipeda, Lithuania, September 21-24. - 2016. – P.94.

33. 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.

34. 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.

35. Helzhynskyy I. High-efficiency woled base 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.

36. 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.

37. 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

38. 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.

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. – С. 105.

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 багатопарових нанорозмірних органічних структур білого кольору випромінювання на основі міжмолекулярних і внутрішньомолекулярних ексиплексутворюючих матеріалів та розроблення мікросхемотехніки нового покоління контролерів для керування режимами роботи WOLED та світлодіодної матриці на їхній основі. Досліджено сполуки донорно-акцепторного типу з внутрішньомолекулярними станами перенесення заряду у яких вперше виявлено явище уповільненої термоактивованої флуоресценції (TADF). На основі інтерфейсних ексиплексів розроблено OLED відповідно синього та зелено-жовтого кольору. Запропоновано новий підхід до створення ефективних WOLED, що полягає у використанні комбінації фосфоресцентного синього випромінювання іридієвого комплексу та широкого високоефективного TADF випромінювання ексиплексного типу. Запропоновано нову концепцію формування WOLED на основі ширококолірних ексиплексів і подвійного TADF. Розроблено

високоєфективну структуру білого кольору випромінювання. шляхом поетапного осадження синьої та помаранчевої компонент. Дослідженні характеристики OLED методом імпедансної спектроскопії для визначення рухливості носіїв заряду. Розроблено методику визначення деградації WOLED за часовою зміною імпедансних характеристик під час функціонування. Наведено результати моделювання систем керування OLED структур із поєднанням функцій двостадійного підвищення напруги живлення та in-situ. Розроблено метод модельного дослідження та параметричного аналізу мікроелектронних контролерів OLED структур. 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; 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.

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

SUMMARY

Helzhynskyy 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 the WOLED operating modes and the LED matrix based on them. Newly synthesized donor-acceptor-type compounds with intramolecular charge transfer states, in which the phenomenon of delayed thermoactivated fluorescence (TADF) has been detected for the first time, have been studied. The analysis of temperature behavior of experimental organic donor-acceptor complex compounds has been conducted. The bipolar nature of current carriers in films is confirmed by the obtained commonly equal experimental values of drift mobility for electrons and holes. The ionization potentials of the solid films of these materials have been estimated in the range of 6.03 eV – 6.09 eV, and the electron affinity has been in the range of 2.03 – 2.44 eV.

Based on the P6: TCTA and P6: m-MTDATA interface exciplexes, blue and green-yellow OLED, respectively, with emission bands with maxima of 433 and 524 nm, have been developed. The maximum brightness of them exceeded 10000 cd/m², the maximum value of current and external quantum efficiency is (3.7-4.1) cd / A and (1.8-

5) %, respectively. A new approach to efficient WOLEDs, using a combination of phosphorescent blue radiation from the iridium complex (FIrpic) and broad high-performance TADF radiation of the exciplex type, which is formed at the interface of the star-shaped compound (THCA) and FIrpic, has been considered. A new concept of WOLED formation based on wide-color exciplexes and double TADF, where P4 is a donor-acceptor-donor material based on sulfone substituents as an acceptor and a donor compound containing central oxahexatone ring fragments, has been elaborated.

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 structure of white radiation has been acquired. The structure was formed by the gradual deposition of blue and orange components. The CIE color coordinates (x, y) for the developed WOLED structure are 0.38, 0.4. Moreover, with increasing current density up to 150 mA / cm², the electroluminescence spectrum is not changed, which indicates good stability of WOLED.

The study of the characteristics of OLED structures by impedance spectroscopy has been provided. Generalized equivalent schemes, permitting to determine the mobility and concentration of charge carriers within the transport layers of organic structures, have been presented.

A technique for determining the degradation of WOLED structures by the time change of impedance characteristics during operation has been regarded. The results of modeling microelectronic control systems for organic light emitting structures have been introduced. The model has been developed and features of SPICE modeling of such structures have been shown. The results of modeling the control systems of OLED structures with a combination of two-stage supply voltage increase functions (1.5 V – 5.0 V – 20 V) and in-situ have been given.

The findings of practical implementation of control systems for OLED structures with advanced functionality have been introduced. A method of model research and parametric analysis of microelectronic controllers of OLED structures has been considered. 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 energy storage and voltage increase on the OLED structure, determined by the parameters of the components and power controller operation modes, have been established.

An intelligent controller providing 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 voltage dependence of current OLED structures; measurement of color temperature of radiation of OLED structures; operation mode control and measurement of OLED structures via the universal USB interface bus; control

of operating modes of OLED structures by contactless capacitive sensor, has been designed.

The controller has been based on a programmable system on a crystal of PSoC 5LP Cypress Semiconductor.

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