

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

ІВАНЮК ХРИСТИНА БОГДАНІВНА



УДК 537.311.322

**РОЗРОБЛЕННЯ НАНОРОЗМІРНИХ
СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ
АМБІПОЛЯРНИХ КАРБАЗОЛОВМІСНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ**

05.27.01 – Твердотільна електроніка

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2015

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Національному університеті “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник

доктор технічних наук, професор
Стахіра Павло Йосипович,
професор кафедри «Електронні прилади»
Національний університет “Львівська політехніка”

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Годованюк Василь Миколайович,
директор-головний конструктор
Відкрите акціонерне товариство «Центральне конструкторське бюро Ритм», м. Чернівці

доктор технічних наук, професор
Когут Ігор Тимофійович,
завідувач кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, м. Івано-Франківськ.

Захист відбудеться “31” березня 2016 р. о 16³⁰ годині у 226 ауд.гол.кор. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13 у Національному університеті “Львівська політехніка” (79013, Львів-13, вул. С.Бандери, 12).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” (79013, Львів-13, вул. Професорська, 1).

Автореферат розісланий “29” лютого 2016 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13

Заячук Д.М

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми.

Поява на світовому ринку на початку 21 століття органічних світловипромінювальних структур (ОСВС) створила передумови для їх використання в якості складових компонентів новітніх плоских панелей відображення інформації та систем освітлення. Конкурентоздатність останніх обумовлена притаманними їм унікальними характеристиками, такими як гнучкість, можливість друку, широкий кут огляду, висока роздільна здатність, чіткість зображення, висока контрастність, низьке енергоспоживання, прозорість і легка вага. Зараз широкого розвитку набули фосфоресцентні світловипромінювальні структури на основі металоорганічних комплексів рідкоземельних металів, які за рахунок участі триплетних екситонів характеризуються високим квантовим виходом електролюмінесценції. Необхідно зауважити, однак, що переваги використання таких комплексів значною мірою нівелюються внаслідок їхньої високої вартості. Альтернативою до них можуть стати ОСВС, в яких задіяний механізм термоактивованої довготривалої флуоресценції (TADF). Вони характеризуються широким спектром електролюмінесценції, високою квантовою ефективністю співмірною з квантовою ефективністю типових фосфоресцентних пристроїв.

Високоєфективні ОСВС, в яких задіяний TADF механізм, можна реалізувати як шляхом підбору відповідних донорних та акцепторних органічних напівпровідників, так і з використанням амбіполярних напівпровідників. Визначальними факторами при цьому, крім спектрів поглинання, часів загасання флуоресценції, квантового виходу, є рухливість носіїв заряду базових матеріалів, їхні енергетичні параметри та можливі внутрішньомолекулярні та міжмолекулярні взаємодії.

Аналіз сучасного літературного огляду за тематикою ОСВС технологій демонструє той факт, що дослідження переважно зосереджені на фізико-хімічних властивостях і явищах в органічних структурах. Проте з ряду причин, зокрема комерційного характеру, майже відсутня інформація стосовно впливу технологічних факторів на залежності ефективності світловипромінювання від варіювання технологічних підходів до формування композиційних структур у системі гість-господар та ексиплексних інтерфейсів.

У цьому контексті дисертаційна робота спрямована на створення високоєфективних світловипромінювальних структур ексиплексного типу емісії, дослідження впливу технологічних підходів формування функціональних амбіполярних плівок, донорно-акцепторних гетероструктур та композитів на квантову та світлову ефективність розроблених структур за рахунок архітектури структури та розширення зони рекомбінації носіїв заряду.

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

Дисертаційна робота виконана на кафедрі електронних приладів Національного університету «Львівська політехніка» в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт: «Розробка нових елементів та

пристроїв електронної техніки на основі нанорозмірних органічних структур”, (номер держреєстрації 0113U003196), а також у рамках спільного проекту FP7-PEOPLE-2013-IRES «Кольорові амбіполярні електропровідні полімери для однокомпонентних полімерних оптоелектронних приладів»(7-ма Рамкова угода).Наукові положення та висновки використані в навчальному процесі Національного університету «Львівська політехніка».

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розроблення вискоефективних ОСВС на основі амбіполярних органічних напівпровідників та донорно-акцепторних гетероструктур, композитів з урахуванням різних технологічних підходів до їх формування.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

- провести аналіз сучасних підходів до виготовлення вискоефективних флуоресцентних нанорозмірних структур.
- розробити та оптимізувати структури ексіплексного типу білого кольору свічення на основі донорних 4,4',4"-трис(Н-(3-метилфеніл)-Н-фениламіно)трифениламін (m-MTDATA), три(9-гексилкарбазол-3-іл)амін (THCA) та акцепторних 4,7-дифеніл-1,10-фенантролін (Vphen) органічних напівпровідників.
- розробити вискоефективні ОСВС зеленого кольору свічення на основі амбіполярних молекул 1-(2-етилгексил)-3,10-біс(9-ізопентил-9Н-карбазол-3-іл)-1Н-фенантро[1,10,9,8]карбазол(PCz-13), 3,10-ди(9Н-карбазол-9-іл)-1-(2-етилгексил)-1Н-фенантро[1,10,9,8]карбазол (PCz-19) і 1-(2-етилгексил)-3,10-біс(9-ізопентил-9Н-карбазол-2-іл)-1Н-фенантро [1,10,9,8]карбазол (PCz-12).
- дослідити вплив технології формування органічних структур на генераційно-рекомбінаційні процеси сформованих структур ексіплексного типу.

Об'єктом дослідження є ОСВС на основі донорних(m-MTDATA,THCA)та акцепторних (Vphen) органічних матеріалів, а також світловипромінювальні структури на основі нових амбіполярних флуоресцентних сполукPCz-13, PCz-19 і PCz-12.

Предметом дослідження є явище TADF, інжекційні процеси та процеси перенесення заряду, амбіполярне перенесення зарядів в одній молекулярній структурі, внутрішньо-молекулярна та міжмолекулярна взаємодії.

Методи досліджень: комплекс вимірювального та вакуумного технологічного обладнання, часопролітний метод (TOF), метод екстракцій носіїв заряду при лінійному зростанні напруги (CELIV), вольтамперометрія, імпедансна спектроскопія, комп'ютерне моделювання.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в наступному:

- Розроблено вискоефективні ОСВС зеленого кольору свічення на основі нових амбіполярних органічних матеріалів PCz-13, PCz-19 і PCz-12 з напругою ввімкнення 2,0-2,2 В та яскравістю до 62000 кд/м² і зовнішнім квантовим виходом до 4,2%. Порівняно висока рухливість обох типів

носіїв заряду (близько 10^{-4} - 10^{-3} В·см⁻¹с⁻¹) сприяє генерації та рекомбінації екситонів у світловипромінювальному шарі.

- Розроблено високоефективні багат шарові ОСВС жовтого та білого кольору свічення на основі органічних донорних (m-MTDATA, THCA) та акцепторних (Vrphen) матеріалів. Виявлено, що часи загасання фотолюмінесценції розроблених ОСВС містять швидку складову (4нс) та сповільнену складову (182 нс), що є підтвердженням наявності TADF механізму світловипромінювання.
- Показано, що ОСВС, сформований пошаровим термовакuumним осадженням плівок m-MTDATA та Vrphen демонструє набагато нижчу напругу ввімкнення (2,6 В), значно вищу струмову ефективність (19,32 кд/А) і яскравість (8900 кд/м² при 6 В) порівняно з об'ємною структурою (4,9 В, 2,55 кд/А, 1070 кд/м² при 10 В), що пояснюється низькими потенціальними бар'єрами для обох типів носіїв заряду на катоді й аноді пошарової структури.
- Показано, що ОСВС, яка формувалася методом одночасного осадження THCA та Vrphen матеріалів характеризується втричі вищою яскравістю (3332 кд/м²) та струмовою ефективністю (2,75 кд/А) порівняно з пошарово сформованою ОСВС (1480 кд/м², 0,9 кд/А)
- Вперше показано ефективність використання імпедансної спектроскопії для аналізу міжфазного струмопроходження в органічних світловипромінювальних гетеро структурах ексиплексного типу, отриманих з використанням різних технологічних підходів. Виявлено відсутність енергетичних бар'єрів на інтерфейсах анод/донор і акцептор/катод у пошарових гетероструктурах, в той час, як у випадку композитних структур існують міжфазні просторові органи/органічні, анод/акцептор і донор/катод енергетичні бар'єри, що спричинені технологічними особливостями формування структур.
- Виявлено ділянку негативного диференційного опору в області малих зміщень ВАХ (3,0-3,4 В) в ITO/CuI/THCA/Vrphen/Ca/Al структурі, яка є результатом біполярної інжекції носіїв заряду з електродів, що зумовлено резонансним тунелюванням електронів у шар THCA через бар'єр Vrphen/THCA і генераційно-рекомбінаційними процесами в емісійному шарі, що пояснює появу низькочастотної індуктивної вітки на діаграмі Найквіста. У разі використання технології одночасного осадження органічних матеріалів THCA та Vrphen явище резонансного тунелювання відсутнє.

Достовірність наукових результатів та запропонованих автором рішень, висновків, рекомендацій підтверджується обґрунтуванням базових положень, результатами апробації, отриманими експериментальними результатами на сучасному технологічному та вимірювальному обладнанні, доброю відтворюваністю параметрів органічних плівкових нанорозмірних структур на основі відпрацьованих технологічних режимів їх формування, а також результатами в цій галузі інших авторів.

Практичне значення одержаних результатів:

- Для систем освітлення створено ОСВС білого (0,34;0,43) та жовтого (0,39; 0,47) кольорів свічення експлексного типу емісії методом пошарового та композитного термовакуумного осадження органічних матеріалів THCA, m-MTDATA та Vphen.
- Для повноколірних і монохромних дисплеїв створено високоефективні органічні світлодіоди зеленого кольору свічення на основі нових амбіполярних матеріалів PCz-13, PCz-19 і PCz-12 з яскравістю до 62000 кд/м² і зовнішнім квантовим виходом до 4,2 %.
- Реалізовано новий програмний комплекс для розрахунку яскравісних та колірних характеристик ОСВС.
- для контрольованого одночасного осадження двох матеріалів із двох різних випарників та вакуумного шлюзування зразків у робочу камеру зі збереженням залишкового тиску в робочій камері проведено модернізацію установки термовакуумного осадження тонких плівок.

Особистий внесок здобувача. У роботі наведено аналіз науково-технічної літератури, представлено основні результати експериментальних досліджень, проведених дисертантом особисто та у співпраці з науковцями кафедри електронних приладів НУ «Львівська політехніка». Автором сформовано нанорозмірні тонкі плівки m-MTDATA, THCA, Vphen методом пошарового та композитного термовакуумного осадження [1,2] та досліджено вплив технології формування плівок на світлові характеристики й ефективність структури. На основі імпедансних спектрів виявлено ділянку негативного диференційного опору в області малих зміщень ВАХ, яка є результатом біполярної інжекції носіїв заряду з електродів у пошарових гетероструктурах ITO/CuI/m-MTDATA/Vphen/Ca/Al та ITO/CuI/THCA/Vphen/Ca/Al [3,5,7-9,11].

Також на основі нових синтезованих амбіполярних напівпровідників PCz-13, PCz-19 і PCz-12 сформовано високоефективні світловипромінювальні структури зеленого кольору свічення [5]. Отримано спектри поглинання, фотолюмінесценції, електролюмінесценції, проведено аналіз фотофізичних і кінетичних властивостей сполук PCz-13, PCz-19 і PCz-12 і реалізовано гетеро структури зі структурою: ITO/DMAC36/PCz-13/Vphen/Ca/Al, ITO/DMAC36/PCz-19/Vphen/Ca/Al, ITO/DMAC36/PCz-12/Vphen/Ca/Al та досліджено їхні електрооптичні характеристики [3,4,10].

Апробація роботи: Основні результати роботи представлено на таких конференціях:

Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки: II-а Міжнародна науково-практична конференція. – Чернівці (Україна). - 2012.

Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки: III-я Міжнародна науково-практична конференція. – Чернівці (Україна). – 2013.

Proceedings of the XII-th International conference TCSET. – Славське (Україна). – 2014.

13th International Conference Electrical and Related Properties of Organic Solids. – Świeradów Zdrój (Poland). – 2014.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано в 11 наукових публікаціях, що включають 7 статей, з них 3 статті у фахових виданнях України (2 з яких у виданнях, що входять до науко-метричних баз даних), 2 статті у закордонних виданнях, що входять до науко-метричних баз даних та 2 статті в виданнях України, що входять до науко-метричних баз даних України, 4 тези доповідей на наукових регіональних і міжнародних конференціях і симпозиумах, новизна отриманих результатів підтверджена 2-ма патентами України на корисні моделі.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 4 розділів, списку використаної літератури. Загальний обсяг дисертації становить 129 сторінок та містить 58 рисунків, 11 таблиць. Список використаних джерел складається зі 140 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність роботи, сформовані мета та задачі досліджень, визначені їх об'єкт і предмет, розкриті новизна та практичне значення отриманих результатів, визначений особистий внесок здобувача, наведені відомості про апробацію результатів і структуру дисертації.

У першому розділі на основі проведеного аналізу стану розвитку високоефективних ОСВС показано сучасні технологічні підходи до їх формування з урахуванням оптимізації товщини нанорозмірних функціональних шарів, зниження інжекційних бар'єрів для носіїв заряду, підбору транспортних шарів із високою рухливістю для збалансованої інжекції носіїв заряду і в подальшому ефективної генерації екситонів в емісійний шар. Особлива увага приділена механізмам реалізації високоефективної довготривалої флуоресценції (TADF).

Враховуючи сучасний стан розвитку високоефективних ОСВС, актуальним є розроблення ОСВС на основі TADF механізму та ексиплесного механізму емісії з урахуванням різних технологічних підходів до їх формування.

У другому розділі наведено результати вимірювань рухливості носіїв заряду в органічних нанорозмірних плівках часопротітним методом (TOF). Визначалися рухливості нових синтезованих амбіполярних напівпровідників (1-(2-етилгексил)-3,10-біс(9-ізопентил-9Н-карбазол-3-іл)-1Н-фенантро[1,10,9,8]карбазол(PCz-13), 3,10-ди(9Н-карбазол-9-іл)-1-(2-етилгексил)-1Н-фенантро[1,10,9,8]карбазол (PCz-19) і 1-(2-етилгексил)-3,10-біс(9-ізопентил-9Н-карбазол-2-іл)-1Н-фенантро [1,10,9,8]карбазол (PCz-12)).

Оскільки передбачалося, що нові сполуки амбіполярні, то вимірювання проводилися методом TOF.

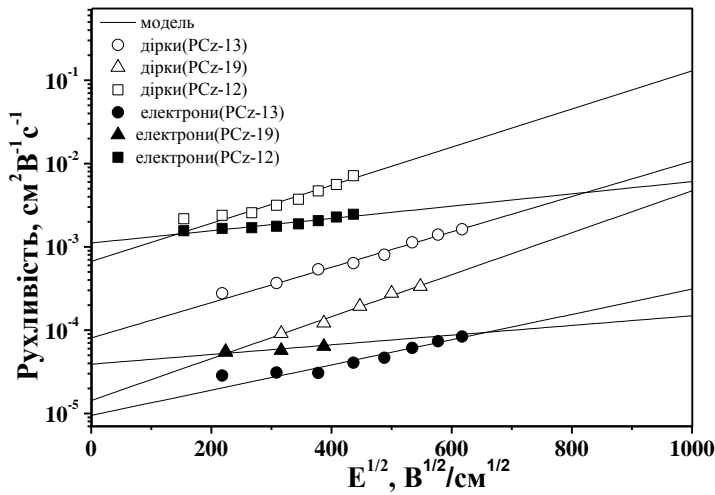


Рис.1. Залежності рухливості дірок і електронів від електричного поля в плівках PCz-13, PCz-19, PCz-12[5]

Результати вимірювань показали, що всі дослідні матеріали характеризуються амбіполярною провідністю, рухливість дірок міститься в межах 10^{-3} - 10^{-2} см²/(В×с), а рухливість електронів у діапазоні 10^{-3} - 10^{-4} см²/(В×с).

Табл. 1. Діркова та-електронна рухливість для сполук PCz-13, PCz-19 і PCz-12[5].

Назва сполуки	d, мкм	μ_{0d} , см ² /В×с	μ_{0e} , см ² /В×с	μ_d , см ² /В×с	μ_e , см ² /В×с	$\alpha \times 10^{-3}$, см/В
PCz-13	2,1	$8,2 \times 10^{-5}$	$9,4 \times 10^{-6}$	$9,1 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-5}$	4,9/3,5
PCz-19	1,0	$1,4 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-4}$	5,8/1,4
PCz-12	4,2	$6,6 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$9,3 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$	5,3/1,7

d- товщина зразка; μ_{0d} , μ_{0e} - діркова та електронна дрейфова рухливість у нульовому електричному полі; μ_d , μ_e - рухливість носіїв в електричному полі $2,5 \times 10^5$ В/см; α - параметр електричного поля.

З урахуванням особливостей і відмінностей органічних світлодіодів від неорганічних розроблено методику обчислення яскравісних і колірних характеристик світловипромінювальних структур з подальшою програмною реалізацією методики обчислення. Вимірювальний пристрій складається з блока живлення, оптичної системи, вимірювального блока та пристрою індикації, які розміщені в темному середовищі, що мінімізує вплив зовнішнього середовища. Для створення програмної реалізації використано мову C#, як технологію для розробки інтерфейсу було вибрано Windows Forms, що є частиною операційної системи Windows, яка, своєю чергою, є загальнодоступною, а отже, не потребує додаткових параметрів системи чи спеціалізованого програмного забезпечення для її встановлення та обслуговування [3,4,8-10].

Для формування функціональних шарів приладів органічної електроніки, яка проводилася для досягнення контрольованого одночасного нанесення двох матеріалів з двох різних джерел[13] та для вакуумного шлюзування зразків у робочу камеру зі збереженням режиму

роботи установки, температури та тиску вакуумного середовища проведена модернізація установки термовакuumного нанесення органічних плівок [12].

У третьому розділі проведено порівняльний аналіз електрооптичних характеристик розроблених світловипромінювальних пристроїв у залежності від технологічних особливостей нанесення функціональних шарів. Методом пошарового осадження функціональних плівок сформовано планарні гетероструктури ITO/CuI/m-MTDATA/Vrphen/Ca/Al (структура А) та ITO/CuI/THCA/Vrphen/Ca/Al (структура В). Методом контрольованого (метод кварцового резонатора) одночасного осадження функціональних шарів сформовано об'ємні структури ITO/CuI/m-MTDATA:Vrphen/Ca/Al (структура Б) та ITO/CuI/THCA:Vrphen/Ca/Al (структура Г).

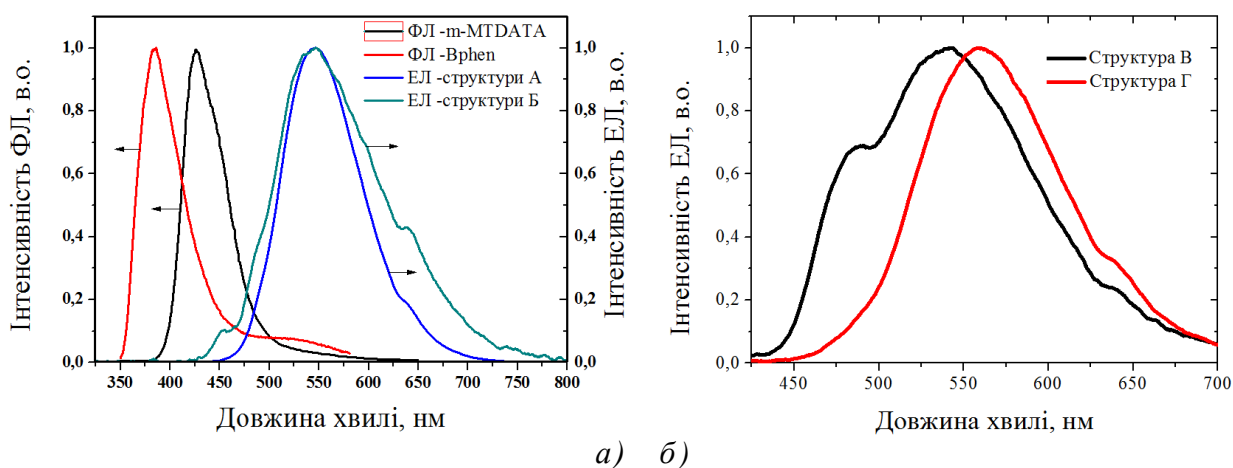


Рис.2. Нормований спектр електролюмінесценції структур А і Б та фотоліумінесценції m-MTDATA і Vrphen (а) та нормований спектр електролюмінесценції структур В та Г (б)

Як видно з рис.2, спектр електролюмінесценції (ЕЛ) об'ємної гетеструктури відрізняється від спектра планарної структури, що можна пояснити тим фактом, що у випадку спектра ЕЛ з планарним гетеропереходом (ITO/CuI/m-MTDATA/Vrphen/Ca/Al) маємо справу з інтерфейсом, обмеженим у взаємодії, на відміну від спектрів ЕЛ молекулярної суміші, де додатковий інтерфейс між молекулами m-MTDATA і Vrphen більш розширений, що призводить до розширення довгохвильової області та появи плеча в області 640 нм.

Крім того, на спектрі ЕЛ об'ємного гетеропереходу (ITO/CuI/ m-MTDATA:Vrphen/Ca/Al) присутня додаткова смуга флуоресцентного випромінювання m-MTDATA, яке виникає в результаті рекомбінації екситонів, утворених шляхом прямої інжекції заряду з електродів у m-MTDATA (рис.2,а).

У випадку заміни донорного матеріалу на THCA виникає протилежна ситуація, екситонне випромінювання донорного матеріалу присутнє тільки в пошаровій структурі (ITO/CuI/THCA/Vrphen/Ca/Al), де шар Vrphen виконує роль електронно-транспортного та дірково-блокуючого шару для THCA, що призводить до виникнення флуоресценції екситонного походження в порівняно товстому шарі THCA, крім експлексу в тонкій області інтерфейсу. Щоб отримати більш повне уявлення про механізм

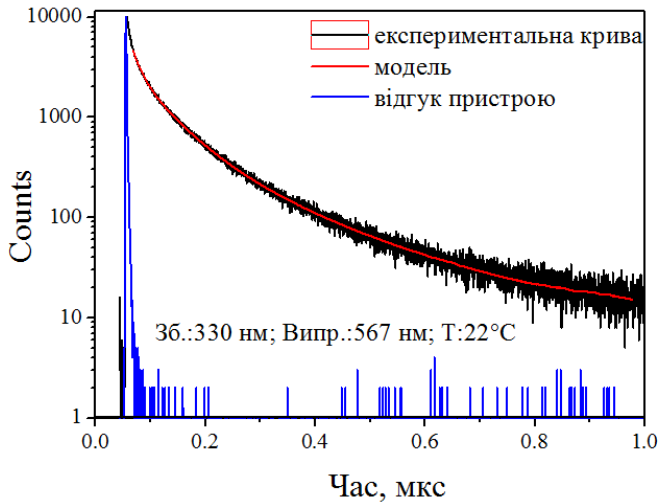


Рис.3. Крива загасання ФЛ плівки молекулярної суміші THCA і Vphen на 567 нм

фотолюмінесценції в довгохвильовій області, були визначені часи загасання фотолюмінесценції плівки молекулярної суміші THCA і Vphen на довжині хвилі 567 нм (рис.3.). Час загасання випромінювання становить 182 нс, що підтверджує присутність TADF. Час загасання фотолюмінесценції ексиплексу (THCA-Vphen) становить 182 нс, що вказує на присутність TADF механізму, зумовленого триплет-синглетним переходом[2,10].

Параметри сформованих структур А, Б, В, Г наведені в таблиці 2.

Табл.2. Параметри сформованих структур [1,2]

Тип ОСВС	Напруга ввімкнення, В	Максимальна яскравість, кд/м ²	Максимальна струмова ефективність, кд/А	Максимальна ефективність світлового потоку, Лм/Вт	Максимальна зовнішня квантова ефективність, %	1000 кд/м ²		
						Струмова ефективність, кд/А	Ефективність світлового потоку, Лм/Вт	Зовнішня квантова ефективність, %
А	2,65	8900 при 6 В	19,32	12,13	5,28	11,44	8,76	3,14
Б	4,92	1070 при 10 В	2,55	1,07	0,86	2,45	0,79	0,82
В	2,65	1480	0,9	0,28	0,3	0,89	0,33	0,29
Г	4,35	3331	2,35	0,48	0,46	2,35	1,2	0,71

На основі імпедансної спектроскопії досліджено механізми струмопроходження та генераційно-рекомбінаційні процеси в пошарових і композитних структурах із використанням двох різних донорних матеріалів.

Імпедансні вимірювання проводилися на імпедансному спектрометрі Autolab з програмним забезпеченням FRA-2. Моделювання еквівалентних схем відповідно до імпедансних спектрів проводили за допомогою програмного забезпечення ZView 2.3.

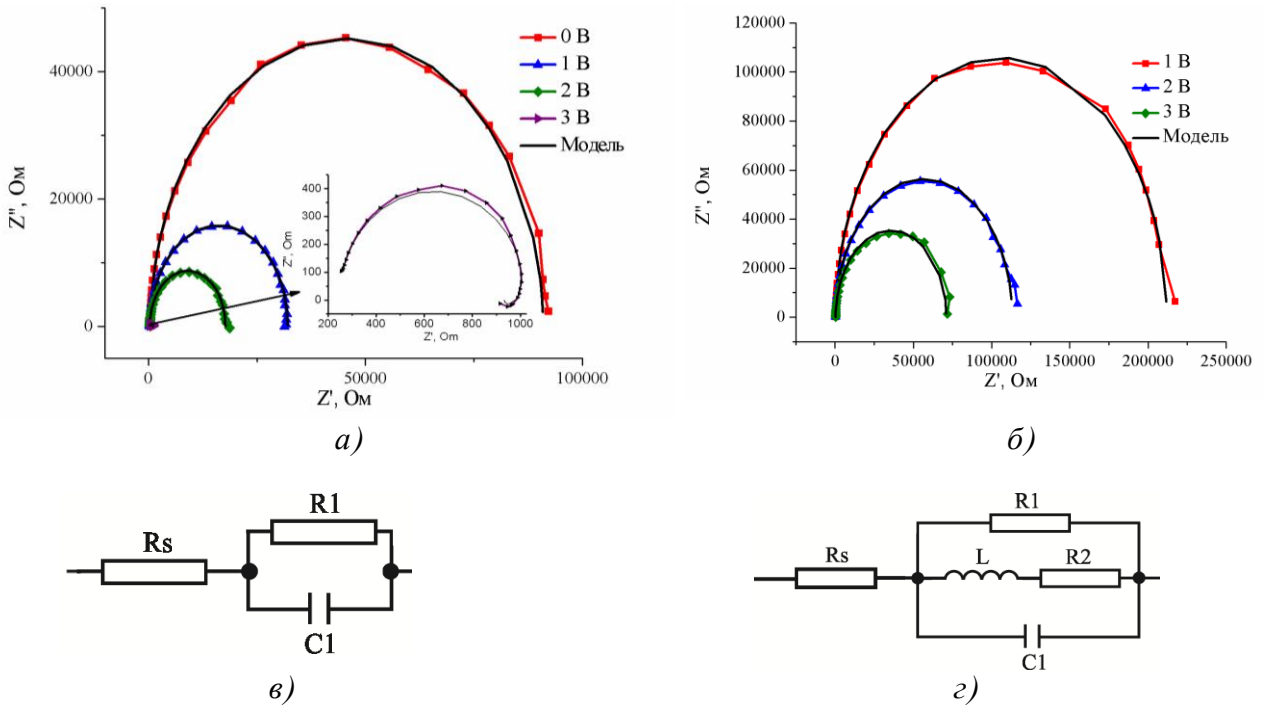


Рис.4. Діаграма Найквіста для структур А(а) та Б(б) та їхні еквівалентні схеми (в,г) відповідно.

Імпедансна спектроскопія пошарової структури в обох випадках (як експеримент так і моделювання) однозначно вказують на відсутність енергетичного бар'єра на анод/донор і акцептор/катодних інтерфейсах, тоді як у композитних структурах додатково з'являються міжфазні просторові орґано/орґанічні, анод/акцептор і донор/катодні енергетичні бар'єри. Поява негативної ємності(рис.4.а) на низьких частотах у пошаровій структурі(ІТО/CuI/MTDATA/Vphen/Ca/Al) при напрузі вищій від порогової викликана рекомбінаційним дрейфовим струмому результаті випромінювальної рекомбінації.

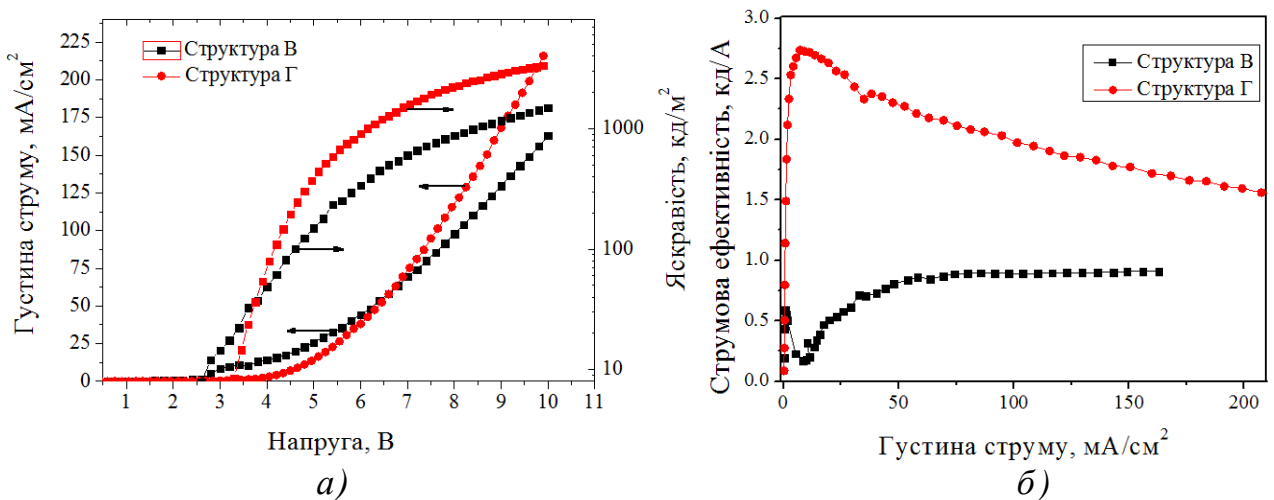


Рис.5. Вольт-амперна та вольт-яскравісна характеристики (а) та залежність струмової ефективності від густини струму структур В та Г(б)

Спостерігається негативний диференціальний опір у поточних ділянках залежності густини струму від напруги пошарового структури (ІТО/CuI/ТНСА/Vphen/Ca/Al) (рис.5), викликаний резонансним

тунелюванням електронів у шарі ТНСА через бар'єр Врphen/ТНСА та генераційно-рекомбінаційними процесами в ТНСА.

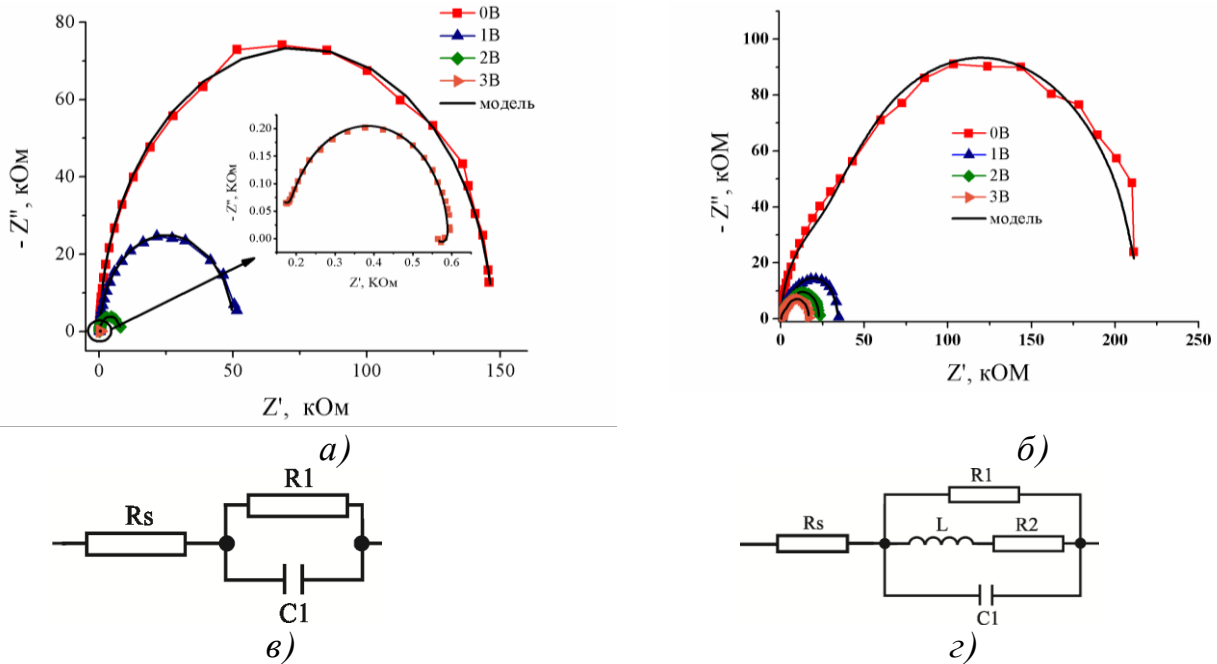


Рис.6. Діаграма Найквіста для структур В(а) та Г(б) та їхні еквівалентні схеми (в,г) відповідно

Це припущення підтверджується появою негативної ємності на низьких частотах на діаграмі Найквіста для пошарової структури (рис.6).

У четвертому розділі наведено результати розробки та дослідження високоефективних світловипромінювальних структур на основі нових синтезованих амбіполярних напівпровідників PCz-13, PCz-19 і PCz-12.

Проведено дослідження спектрів флюоресценції, спектрів поглинання, квантових виходів і кривих загасання флюоресценції розчинів матеріалу в ТНФ і твердих плівок (табл.3).

Табл.3. Оптичні та електрофізичні характеристики сполук PCz-13, PCz-19 і PCz-12 [6].

Назва матеріалу	$\lambda_{\text{погл. макс. розчин, нм}}$	$\lambda_{\text{погл. макс. плівка нм}}$	$\lambda_{\text{фл. макс. розчин нм}}$	$\lambda_{\text{фл. макс. плівка нм}}$	Φ розчин %	Φ плівка %	S_1^a еВ	S_1^b еВ	T_1^b еВ	τ нс
PCz-13	458	472	491	528	76	33	2.5	2.6	1.7	3.1
PCz-19	443	455	485	514	68	51	2.5	2.7	1.8	4.0
PCz-12	457	471	487	528	61	42	2.5	2.7	1.7	2.6

$\lambda_{\text{погл. макс}}$ – довжина хвилі поглинання розчину/плівки; $\lambda_{\text{випр. макс}}$ – довжина хвилі фотолюмінесценції розчину/плівки; Φ – квантовий вихід фотолюмінесценції з розчину/плівки; S_1 – значення положення синглетного рівня молекули; T_1 – значення положення триплетного рівня молекули; τ – час загасання флюоресценції;

Смуги поглинання PCz-13, PCz-19 і PCz-12 сполук показали зміщення близько 30 нм у довгохвильову область спектра у тонких плівках відносно розчинів. Ця відмінність, як правило, є результатом міжмолекулярної взаємодії у твердому стані.

Проведено також дослідження рухливості носіїв заряду сполук, які показали, що сполуки мають як діркову, так і електронну провідність, що характеризує їх як амбіполярні напівпровідники. Найвищу рухливість носіїв заряду виявлено в PCz-12 матеріалі, що можна пояснити ефективним спряженням електронів між перилоном і карбазоловмісними фрагментами. Для прогнозування температурного режиму роботи ОСВС були досліджені термічні характеристики цих матеріалів, які показали, що всі сполуки (PCz-13, PCz-19, PCz-12) мають високу термічну стабільність -до 175-220°C.

З урахуванням проведених досліджень матеріалів та енергетичних параметрів методом термовакuumного пошарового осадження органічних шарів і металевих контактів були сформовані органічні світловипромінювальні структури ITO/DMAC36/PCz-13/Vphen/Ca/Al (структура Д), ITO/DMAC36/PCz-19/Vphen/Ca/Al (структура Е), ITO/DMAC36/PCz-12/Vphen/Ca/Al (структура Є). DMAC36 та Vphen використані в якості дірково- та електронно-транспортного шару відповідно.

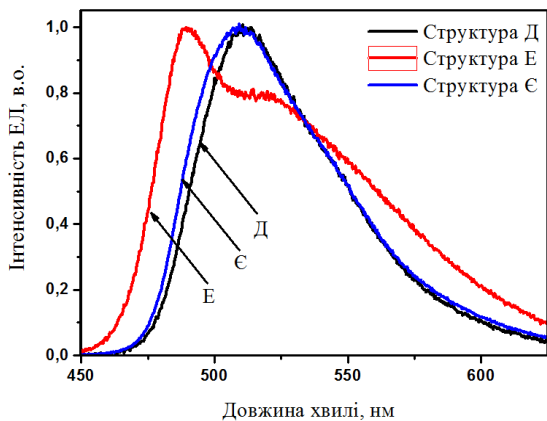


Рис.7. Спектри електролюмінесценції структур Д, Е і Є

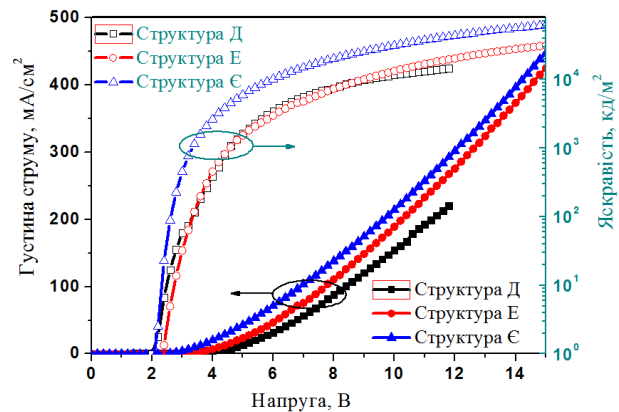


Рис.8. Вольт-амперні та вольт-яскравісні характеристики для структур Д, Е і Є

Досліджено основні електрооптичні характеристики сформованих структур (таблиця.4).

Табл.4. Вольт-амперні та світловипромінювальні характеристики структур Д, Е і Є [1,2]

Тип ОСВС	Макс. квантова ефективність %	Макс. струмова ефективність кд/А	Макс. ефективність світлового потоку, лм/Вт	Напруга ввімкнення, В	Максимальна яскравість, кд/м ²
Д	3,7	12,9	8,8	2,0	14500 при 12В
Е	1,9	6,5	5,0	2,2 В	31300 при 15В
Є	4,2	14,6	11,4	2,0 В	62000 при 15В

Високу яскравість готових структур (рис.8) можна пояснити високими значеннями квантових виходів для PCz-13, PCz-19 і PCz-12 та балансом носіїв заряду у світловипромінювальному шарі. Очевидно, що матеріали, використані для виготовлення ОСВС, володіють подвійними функціями, а саме мають високий квантовий вихід і амбіполярну рухливість носіїв заряду. Найвищими даними рухливості електронів і дірок володіє PCz-12, що пояснює високі світлові характеристики структури Є. Крім того, значення енергетичних рівнів LUMO сполук PCz-13 і PCz-12 добре узгоджуються з енергетичними рівнями роботи виходу електронів анодів, що забезпечує низькі напруги ввімкнення структури (2,0-2,2 В,) та високу струмову ефективність (12,9 кд/А, 14,6 кд/А) відповідно.

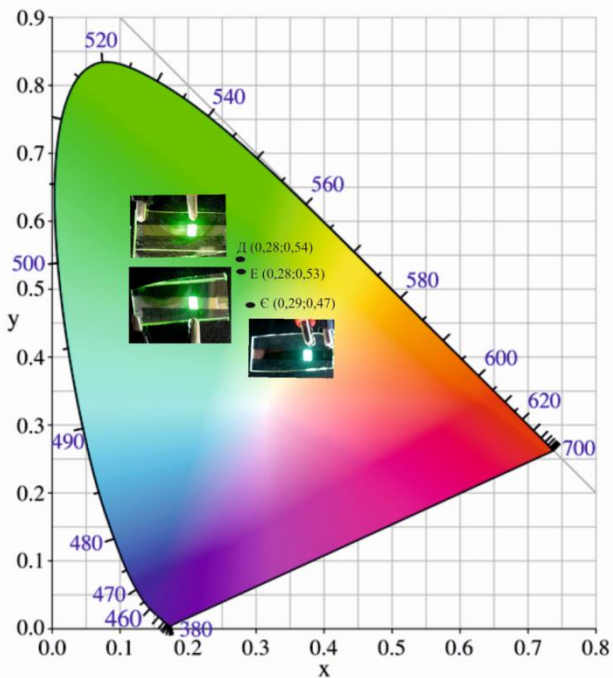


Рис.9. Зображення колірних СІЕкоординат для спектрів ЕЛ структур Д, Е та Є.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ

1. На основі виявленої ексиплексної міжмолекулярної взаємодії між донорними (m-MTDATA, THCA) та акцепторною (Vphen) молекулами, розроблені флуоресцентні ОСВС білого ІТО/CuI/m-MTDATA/Vphen/Ca/Al (0,34;0,44) та жовтого кольору свічення ІТО/CuI/m-MTDATA:Vphen/Ca/Al (0,41;0,48); ІТО/CuI/THCA/Vphen/Ca/Al (0,34;0,44); ІТО/CuI/THCA:Vphen/Ca/Al (0,41;0,48). Розроблена білого кольору ОСВС з світловипромінювальним шаром m-MTDATA/Vphen, що характеризується низькою напругою включення 2,65В, яскравістю порядку 8900кд/м² при 6 В, максимальною зовнішньою квантовою ефективністю 5,28%, відповідає рівню сучасних ефективних флуоресцентних білих ОСВС. Створені жовтого кольору ОСВС з THCA/Vphen, світловипромінювальними шарами THCA:Vphen, характеризуються високою яскравістю - 1480кд/м² та 3331 кд/м², відповідно.

2. Використовуючи вперше синтезовані органічні напівпровідники на основі похідних перилену та похідних карбазолу, розроблені високоефективні флуоресцентні ОСВС синьо-зеленого та зеленого кольору свічення. Розроблені структури ІТО/DMAC36/PCz-13/Vphen/Ca/Al(Д), ІТО/DMAC36/PCz-19/Vphen/Ca/Al(Е), ІТО/DMAC36/PCz-12/Vphen/Ca/Al(Є) характеризуються низькими напругами включення 2,0-2,2В та високою яскравістю (14500кд/м² для структури Д, 31300 кд/м² для структури Е та 62000 кд/м² для структури Є). Зовнішня квантова ефективність ОСВС досягає 4,2% для структуриЄ, а для Д та Е - 3,7% і 1,9% відповідно. Така висока ефективність виготовлених структур зумовлена високим квантовим

виходом флуоресценції для сполук, а також високою рухливістю носіїв заряду.

3. Встановлено довготривалі часи затухання фотолюмінесценції донорно-акцепторної структури ТНСА-Vphen(182 нс), що зумовлено механізмом триплет-синглетного переходу, який вказує на присутність термоактивованої довготривалої флуоресценції. Використання пошарового термовакуумного осадження матеріалів ТНСА і Vphen демонструє розширення спектрального діапазону електролюмінесценції у порівнянні з композиційною структурою, що пояснюється присутністю екситонної емісії ТНСА в спектрі електролюмінесценції.

4. Із залежності густини струму від напруги в пошаровій структурі ІТО/CuI/ТНСА/Vphen/Ca/Al виявлена ділянка негативного диференційного опору, природа якого зумовлена резонансним тунелюванням електронів в шар ТНСА через бар'єр Vphen/ТНСА і генераційно-рекомбінаційними процесами у ТНСА. Додатковим підтвердженням даного факту є поява «негативної ємності» на низьких частотах на діаграмі Найквіста.

5. Встановлено значення положення енергетичного рівня НОМО для новосинтезованих PCz-13, PCz-19 і PCz-12 матеріалів. Показано, що значення НОМО (5,14 eV) визначеного з використанням іонізаційного потенціалу добре узгоджується зі значенням положення НОМО (4,95 eV), визначеного з допомогою циклічної вольтамперометрії.

6. Визначено значення рухливості носіїв заряду в плівках PCz-13, PCz-19 і PCz-12 матеріалів, використавши методику вимірювання ТОФ. Встановлено, що дані матеріали володіють амбіполярною провідністю з наступними значеннями рухливостей електронів $5,4 \times 10^{-5}$; $3,9 \times 10^{-4}$; $2,6 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ відповідно та дірок $9,1 \times 10^{-4}$; $2,5 \times 10^{-4}$; $9,3 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Вищі значення рухливостей носіїв заряду в сполуки PCz-12 пояснюється ефективним електронним спряженням між пірилен-карбазольними фрагментами.

7. Запропоновано методику розрахунку яскравісних та колірних характеристик, яку реалізовано у настільний програмний продукт, що виконаний у вигляді exe-файлу для операційної системи Windows. Даний продукт на основі заданого користувачем спектру електролюмінесценції ОСВС розраховує яскравість випромінювання ОСВС та СІЕ координати спектру електролюмінесценції ОСВС з подальшим збереження результатуючих даних. Вхідні дані для розробленого програмного продукту представляються у вигляді x/s файлу абоу текстовому форматі, забезпечуючи тим самим зручність користування даним продуктом.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ ОПУБЛІКОВАНІ В РОБОТАХ:

1. Ivaniuk K. Electro-optic properties of exciplex-type organic electroluminescence devices depending on the technologies of active-layer preparation/ Ivaniuk K., Chapran M., Cherpak V., Barylo G., Stakhira P., Hotra Z., Hladun M. and Dudok T. // Ukr. J. Phys. Opt. – 2015. – vol.16, Issue 2. - pp.95-102.

2. Chapran M. Essential electro-optical differences of exciplex type OLED's based on a starburstcarbazole derivative prepared by layer-by-layer and codeposition processes/ Chapran M., K. Ivaniuk, P. Stakhira, V. Cherpak, Z. Hotra, D. Volyniuk, A. Michaleviciute, A. Tomkeviciene, L. Voznyak, J.V. Grazulevicius// *SyntheticMetals*. – 2015. –vol.209. –pp. 173–177.

3. ГотраЗ. Ю. Розробка програмного комплексу для обрахунку електро-оптичних характеристик органічних світловипромінювальних структур / З. Ю. Готра, Х. Б. Іванюк , М. М. Чапран, О. Є. Білас, О. А. Маланчук//*Східно-європейський журнал передових технологій*.– 2015.- № 3(5).– с.4-7.

4. Готра З.Ю. Розробка схемотехнічного рішення для автоматичного регулювання яскравості свічення органічних світлодіодів / Готра З.Ю., Стахіра П.Й., Черпак В.В., Барило Г.І., Іванюк Х.Б., Гельжинський І.І.//*Східно-європейський журнал передових технологій*. – 2013. - №6/12(66). – с.99-104.

5. Bučinskas A. N-annelated perylenes as effective green emitters for OLEDs/ Bučinskas A., Volyniuk D., DanylivY., Grazulevicius J. V., Baryshnikov G., Minaev B.,Ivaniuk K., Cherpak V.,Stakhira P.// *RSC Advances*. – 2015. - Issue 95. –pp. 78150-78159.

6. Іванюк Х. Довготривала флуоресценція в органічних напівпровідниках для світловипромінюючих структур// *Науково-публіцистичний часопис “Технічні вісті”*. –2014р. – № 1. – с. 89-90.

7. Барило Г.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 передових технологий.-Харьков.-2012.-№6(60).-с.53-56.

8. P. Stakhira Exciplex emitting white organic light – emitting diodes based on the star-shaped carbazole derivatives and metal complexes/ P. Stakhira, V.Cherpak, H.Ivanyuk, Chapran M.,D.Volyniuk, I Helzhynskyy,JuozasVidasGrazulevicius//13th International Conference Electrical and Related Properties of Organic Solids. – Świeradów Zdrój, Poland. – 2014. - p.38.

9. Барило Г.І.Моделювання керуючих пристроїв для сенсорних безпроводних мереж ZigBee / Г.І Барило, І.І. Гельжинський, Р.І. Грицик, Х.Б. Іванюк,Н.І. Кус //Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки: Матеріали II-ої Міжнародної науково-практичної конференції.– Чернівці(Україна). - 2012. - с.9.

10. Готра З.Ю., Розробка схемотехнічного рішення для автоматичного регулювання яскравості свічення органічних світлодіодів/ Готра З.Ю, Стахіра П.Й., Черпак В.В., Барило Г.І., Іванюк Х.Б., Гельжинський І.І.// *Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки: III Міжнародна науково-практична конференція*. – Чернівці(Україна). 2013. - с.12.

11. H.Ivanyuk Characteristics of blue carbazole based organic light-emitting diodes with electron injection layer/H.Ivanyuk, Z.Hotra, I Helzhynskyy, D.Volyniuk, V.Cherpak, P. Stakhira, A.Michaleviciute, J.Simokaitiene, A.Tomkeviciene, Juozas Vidas Grazulevicius// Proceedings of the XII-the International conference TCSET'2014. - Lviv-Slavske, Ukraine. – 2014. - pp.14-15.

АНОТАЦІЯ

Іванюк Х.Б.–Розроблення нанорозмірних світловипромінювальних структур на основі амбіполярних карбазоловмісних напівпровідників– на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.01 – Твердотільна електроніка. – Національний університет «Львівська політехніка», МОН України, Львів, 2015.

Дисертація присвячена розробці нанорозмірних світловипромінювальних структур на основі амбіполярних карбазоловмісних напівпровідників, зокрема світловипромінювальних структур на основі амбіполярних напівпровідникових матеріалів та донорно-акцепторних гетероструктур. Розроблено високоефективні ОСВС на основі амбіполярних матеріалів з напругою ввімкнення 2,0-2,2 В, яскравістю до 62000кд/м² і зовнішнім квантовим виходом до 4,2%, що уможливорює їх використання в дисплейних технологіях. Розроблено високоефективні ОСВС жовтого та білого кольору свічення на основі органічних донорних та акцепторних матеріалів з присутнім механізмом світловипромінювання - термоактивованою довготривалою флуоресценцією. Досліджено вплив технології осадження органічних плівок на електрооптичні характеристики ОСВС.

Ключові слова: *плівкові структури органічної електроніки, донорно-акцепторні гетероструктури, амбіполярні напівпровідники, термоактивована довготривала флуоресценція.*

АННОТАЦИЯ

Иванюк Х.Б. - Разработка наноразмерных светоизлучающих структур на основе биполярных карбазол содержащих полупроводников - на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.01 - Твердотельная электроника. - Национальный университет «Львовская политехника», МОН Украины, Львов, 2015.

Диссертация посвящена разработке наноразмерных светоизлучающих структур на основе биполярных карбазол содержащих полупроводников, в частности, светоизлучающих структур на основе амбиполярных полупроводниковых материалов и донорно-акцепторных гетероструктур. Используя впервые синтезированные полупроводники на основе производных перилена и производных карбазола, разработаны высокоэффективные флуоресцентные ОСВС сине-зеленого и зеленого цвета свечения с напряжением включения 2,0-2,2 В, яркостью до 62000кд/м² и внешним квантовым выходом до 4,2%, что позволяет использовать их в дисплейных технологиях.

С учетом обнаруженного эксиплексного межмолекулярного взаимодействия между донорными (m-MTDATA, THCA) и акцепторными (Vphen) молекулами разработаны флуоресцентные ОСВС белого (0,34; 0,44) и желтого цвета свечения (0.34; 0.44) (0.41; 0.48) с присутствующим механизмом светоизлучения - термоактивированной долговременной флуоресценцией. Исследовано влияние технологии послойного (m-MTDATA/Vphen, THCA/Vphen) и композитного (m-MTDATA:Vphen, THCA:Vphen) осаждения органических пленок на электрооптические характеристики ОСВС. Показана эффективность использования импедансной спектроскопии для анализа межфазного токопрохождения в органических светоизлучающих гетероструктурах эксиплексного типа, полученных с использованием различных технологий. Отмечено отсутствие энергетических барьеров на интерфейсах анод/донор и акцептор/катод в послойных гетероструктурах, в то время, как в случае композитных структур имеющиеся межфазные пространственные органические, анод/акцептор и донор/катод энергетические барьеры вызваны технологическими особенностями формирования структур.

Ключевые слова: пленочные структуры органической электроники, донорно-акцепторные гетероструктуры, амбиполяри полупроводники, термоактивированная долговременная флуоресценция

ABSTRACT

Ivaniuk K. B. - Development of nanoscale light-emitting structures based on ambipolar containing carbazole semiconductors - Manuscript.

The thesis for obtaining the scientific degree of Candidate of technical sciences, specialty 05.27.01 - Solid State Electronics.- National University "Lviv Polytechnic", Ministry of Education of Ukraine, Lviv, 2015.

The thesis is devoted to development of nanoscale light-emitting structures based on bipolar carbazole containing semiconductors, including light-emitting structures based on ambipolar semiconducting materials and donor-acceptor heterostructures. The high-efficient OLEDs based on ambipolar material with a switch-on voltage of 2.0-2.2 V and brightness to 62000 cd/m² and the external quantum yield to 4.2% were fabricated, which allows their using in display technologies. And the yellow and white luminescence high-efficient OLEDs based on organic donor and acceptor materials with the thermo-activated delay fluorescence mechanisms were fabricated and investigated their optical and electrical properties. The influence of deposition technology of organic films on electrical and optical properties of OLEDs was investigated.

Keywords: thin film organic electronics structure, donor-acceptor heterostructures, ambipolar semiconductors, thermo-activated delay fluorescence mechanisms