

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

**ТУРИК ПАВЛО МИХАЙЛОВИЧ**

УДК 621.315.592

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

05.27.01– твердотільна електроніка

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Львів – 2018

Дисертацією є рукопис.

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

**Науковий керівник** доктор технічних наук, професор  
**Готра Зенон Юрійович,**  
завідувач кафедри електронних приладів  
Національного університету “Львівська політехніка”

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Ціж Богдан Романович,**  
завідувач кафедри загально-технічних дисциплін і  
контролю якості продукції Львівського національного  
університету ветеринарної медицини та біотехнологій  
імені С.З. Гжицького, м. Львів.

доктор фізико-математичних наук, професор  
**Довбешко Галина Іванівна,**  
провідний науковий співробітник  
відділу фізики біологічних систем Інституту фізики  
НАН України, м. Київ.

Захист відбудеться “24” травня 2018 р. о 14<sup>30</sup> год. 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 “23” квітня 2018 р.

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



Заячук Д.М

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

### **Актуальність теми.**

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

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

Вирішення цієї проблеми для ОСВС можливе шляхом використання термічно активованої довготривалої флуоресценції (ТАДФ), яка є перспективним напрямком їх подальшого розвитку. Як у фосфоресцентних металоорганічних випромінювачах, органічні ТАДФ випромінювачі можуть задіювати як синглетні, так і триплетні енергетичні стани, при чому ВКЕ таких матеріалів теоретично може досягати 100%. Для покращення чистоти кольору свічення використовуються гібридні (органо-неорганічні) випромінювальні структури на квантових точках. Їхня висока ефективність та вузький спектр здатні підвищити ефективність сенсорних структур.

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

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

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

**Мета і завдання дослідження.** Метою дисертаційної роботи є розроблення високоефективних ОСВС на основі новосинтезованих фосфоресцентних, ексиплексоутворювальних матеріалів та реалізація ОСВС на квантових точках для джерел випромінювання оптичних сенсорів.

Для досягнення мети роботи необхідно було вирішити наступні завдання:

- провести аналіз сучасного стану ОСВС, оптичних сенсорів та розробити нові нанорозмірні світловипромінювальних структури для оптичних сенсорів на основі довготривалої флуоресценції;
- провести дослідження термічних, фізичних та оптичних характеристик органічних функціональних нанорозмірних матеріалів та структур на основі новосинтезованих матеріалів-господарів: 9-{4-[біс(1-етил-5-метокси-1H-індол-3-іл)метил]феніл}-9H-карбазол (Господар 1), 9-{4[біс(1-етил-2-феніл-1H-індол-3-іл)метил]феніл}-9H-карбазол (Господар 2) 9-{4-[біс(1-(4-метоксифеніл)-2-метил-1H-індол-3-іл)метил]феніл}9H-кар-базол (Господар 3) з фосфоресцентним емітером біс(40,60-дифторфеніл-пірідінато)-іридій (III) піколінат (FIrpic) для високоефективних ОСВС;
- на основі новосинтезованих донорних N-(4,6-диметокси-1,3,5-триазин-2-іл)-9-етил-N-метил-9H-карбазол-3-амін (1CzNC), N2,N4-біс(9-етил-9H-карбазол-3-іл)-6-метокси-N2, N4-диметил-1,3,5-триазин-2,4-діамін (2CzNC), N2,N4,N6-трис(9-етил-9H-карбазол-3-іл)-N2,N4,N6-триметил-1,3,5-триазин-2,4,6-триамін (3CzNC) та акцепторних 2,2',2''-(1,3,5-бензентриіл)-трис(1-феніл-1-H-бензimidазол) (TPVi), 4,7-дифеніл-1,10-фенантролін (Vphen) матеріалів розробити ексиплексні ОСВС;
- на основі впроваджених в інтерфейсе органічне ТАДФ середовище трис (4-карбазол-9-ілфеніл) амін (TCTA)/Vphen наночастинок BaZrO<sub>3</sub> (BZO) провести комплексні дослідження для ОСВС на квантових точках;
- розробити нові елементи оптичних сенсорів з використанням холестеричних рідких кристалів та плазмонного резонансу.

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

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

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

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

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в отриманні наступних узагальнених наукових закономірностей:

- Вперше на основі нових сполук похідних карбазолу та індолу: 9-{4-[біс(1-етил-5-метоксі-1Н-індол-3-іл)метил]феніл}-9Н-карбазол, 9-{4-[біс(1етил-2-феніл-1Н-індол-3-іл)метил]феніл}-9Н-карбазол, 9-{4-[біс(1-(4метокси-феніл)-2-метил-1Н-індол-3-іл)метил]феніл}9Н-карбазол розроблено нові ОСВС з низькими напругами ввімкнення від 2,4 В до 3,7 В, яскравістю порядку 4500 кд/м<sup>2</sup> (при 7 В), високою струмовою ефективністю до 38,6 кд/А та максимальною зовнішньою квантовою ефективністю електролюмінісценції до 18 %.
- Вперше встановлено, що потенціал іонізації та значення електронної спорідненості похідних карбазолу та індолу міститься в межах 5,61-5,74 еВ та 2,09-2,08 еВ відповідно, а тонкі плівки, отримані на основі даного матеріалу характеризуються аморфною структурою. Відносно високі електронна та діркова рухливості (вищі ніж  $1,3 \times 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/В×с) забезпечують високу квантову ефективність випромінювальної рекомбінації за рахунок збалансованості носіїв заряду в рекомбінаційній зоні світловипромінювальної структури.
- Вперше встановлено, що енергетичні положення найвищої зайнятої та найнижчої вакантної молекулярних орбіталей у новосинтезованих похідних карбазолу та триазину містяться в межах 5,4 еВ та 0,9 еВ відповідно. Квантовий вихід фотолюмінісценції вакуумно осадженої твердої плівки складає 4%. Рекомбінаційне випромінювання гетероструктур на основі похідних карбазолу та триазину (донорний матеріал) та Vphen (акцептний матеріал) характеризується більш тривалим часом загасання фотолюмінісценції (72 нс) відносно Vphen (6,24 нс), що вказує на довготривалу флуоресцентну природу випромінювання.
- Вперше розроблено ОСВС на основі нових похідних карбазолу та триазину в якості джерел випромінювання оптичних сенсорів з низькими напругами ввімкнення від 5,2 В до 7,2 В, яскравістю порядку 18614 кд/м<sup>2</sup> (при 20 В), високою струмовою ефективністю до 15,51 кд/А максимальною зовнішньою квантовою ефективністю електролюмінісценції до 6,84%.
- Вперше проведено впровадження квантових точок ВаZrO<sub>3</sub> в ексиплексне середовище ТСТА/Vphen, що забезпечило реалізацію органо-неорганічної (гібридної) структури для джерел випромінювання оптичних сенсорів з максимальною яскравістю 3465 кд/м<sup>2</sup> (при 15 В), струмовою ефективністю 3,88 кд/А, зовнішньою квантовою ефективністю електролюмінісценції 1,26% та довжиною хвилі випромінювання 490 нм. Визначена ефективність передачі енергії від ексиплекса до наночастинок на основі взаємного накладання спектра випромінювання органічного середовища та поглинання наночастинок.
- Створенно нову електронну структуру оптичного сенсора з використанням холестеричного рідкокристалічного матеріалу та полівінілової полімерної

матриці з впровадженими багатостінковими вуглицевими нанотрубоками (діаметром 30-50 нм) з коефіцієнтом спектральної чутливості  $0,05 \text{ нм/мг/м}^3$ .

- Вперше запропоновано спосіб виготовлення первинного перетворювача оптоволоконного сенсора температури з використанням холестеричного рідкого кристалу, пористого полімерного матеріалу та ОСВС.

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

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

- Розроблена технологія одночасного термовакuumного осадження широкозонного органічного напівпровідника похідних карбазолу та індолу (господар) з світловипромінювальною фосфоресцентною домішкою FIrpic (гість) для створення високоефективних ОСВС синього кольору свічення з низькою напругою ввімкнення від 2,4 В, високою струмовою ефективністю до 38,6 кд/А та зовнішньою квантовою ефективністю електролюмінесценції до 18% .
- Розроблені технологічні методи формування пошарових ексиплексних гетероструктур (CuI/3CzNC/TPVi та CuI/3CzNC/Vphen) забезпечили створення високоефективних ОСВС синього кольору свічення з напругами ввімкнення від 5,2 В до 7,2 В, максимальною яскравістю порядку  $18614 \text{ кд/м}^2$  (при 20 В) та максимальною зовнішньою квантовою ефективністю електролюмінесценції до 6,84%.
- Використання термовакuumного методу впровадження квантових точок  $\text{BaZrO}_3$  в органічне ексиплексне середовище TCTA/Vphen забезпечило створення гібридної світловипромінювальної структури на квантових точках. Отримана структура характеризується максимальною яскравістю  $3465 \text{ кд/м}^2$  (при 15 В), струмовою ефективністю 3,88 кд/А та максимальною зовнішньою квантовою ефективністю електролюмінесценції 1,26%.

**Особистий внесок здобувача.** Представлена дисертація містить аналіз науково-технічної літератури та результати експериментальних досліджень, що виконані дисертантом особисто та у співпраці з науковцями кафедри «Електронні прилади» Національного університету «Львівська політехніка» та кафедри «Полімерна хімія і технологія» Каунаського технологічного університету. Автором досліджено процеси фотолюмінесценції та фосфоресценції, встановлено спектри поглинання новосинтезованих матеріалів-господарів, що містять похідні карбазолу та індолу [1], досліджено плівки новосинтезованих матеріалів 1-3CzNC,

включаючи спектри фотолюмінесценції, поглинання, квантову ефективність, часи загасання фотолюмінесценції. Сформував ексіплексні гетероструктури ITO/CuI/3CzNC/Bphen/Ca/Al, ITO/CuI/3CzNC/TPBI/Ca/Al, дослідив спектри електролюмінесценції приладів, здійснив розрахунок їх параметрів. Дослідив спектри електролюмінесценції органо-неорганічної структури [2, 7] та температурні залежності рідкого кристалу [5]. Провів розрахунок параметрів органічних структур [12, 13]. Сформував чутливі елементи сенсорів [3, 8], провів дослідження плазмонного резонансу [4], запропонував використання оптоволокна для аналізу даних первинного перетворювача [6] та здійснив обробку експериментальних даних [9-11].

**Апробація роботи:** Основні результати роботи доповідались на таких конференціях:

- II Міжнародна науково-практична конференція “Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки” – Чернівці, Україна. – 2012.
- III Міжнародна науково-практична конференція “Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки” – Чернівці, Україна. – 2013.
- The 16th Topical Meeting on the Optics of Liquid Crystals (OLC 2015), Sopot, Poland. – 2015.
- The 10-th International Conference «Electronic processes in organic and inorganic materials» (ICEPOM–10), Ternopil, Ukraine – 2016.
- 13th International Conference on Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science (TCSET-2016), Lviv-Slavske, Ukraine.– 2016.
- V International Scientific Practical Conference “Physical and technological problems of transmission, processing and storage of information in infocommunication systems”, Chernivtsi, Ukraine.– 2016.
- VII Всеукраїнська науково-практична конференція “Сучасні інформаційні технології в економіці, менеджменті та освіті”, Львів, Україна. – 2016.
- Всеукраїнська наукова конференція “Розвиток прикладної науки, освіти та студентського самоврядування на Буковині”. – Чернівці, Україна.– 2017.

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

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

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі досліджень, визначено об'єкт і предмет досліджень, розкрито новизну та практичне значення отриманих результатів, визначено особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів і структуру дисертації.

У **першому розділі** проведено аналіз сучасного стану розвитку органічних світловипромінювальних та сенсорних структур.

Охарактеризовано явище електролюмінесценції в органічних напівпровідниках. Показано відмінності між флуоресцентними та фосфоресцентними молекулами. Поява фосфоресцентних емітерів значно підвищила ефективність ОСВС за рахунок підсилення спин-орбітальної взаємодії, що ослаблює правила відбору заборонених переходів в триплетний стан. Для виготовлення ефективної фосфоресцентної ОСВС такі емітери зазвичай використовуються в якості випромінювального гостя в матеріалі-господарі. Для ефективної передачі енергії в системі "гість-господар" вимагається, щоб спектр випромінювання господаря значно перекривався зі спектром поглинання легуючої домішки.

Одним із перспективних підходів для покращення ефективності ОСВС є використання емітера без вмісту важких металів, який показує ефективну довготривалу флуоресценцію. Механізм ТАДФ характерний як і для однієї молекули так і для міжмолекулярної взаємодії двох сполук (ексиплекс). Зазвичай спектр випромінювання ексиплекса широкий і характеризується зсувом у червону область спектру по відношенню до випромінювання окремих молекул. Для отримання ефективної ТАДФ емісії слід вибирати відповідні молекули донора і акцептора.

Показано, що протягом останніх десятиліть велика увага була зосереджена на квантових точках. Їхньою властивістю є забезпечення квантування енергетичного спектра електронів внаслідок обмеження їхнього руху дебройлівською довжиною хвилі у всіх трьох осьових напрямках.

У **другому розділі** обґрунтовано вибір матеріалів досліджень, здійснено розрахунок рухливості носіїв зарядів новосинтезованих органічних матеріалів методами TOF та CEVIV та наведено методику визначення ефективності передачі енергії між ексиплексом TCTA/Vphen (донором) та наночастинками VZO (акцептором) за допомогою Ферстерського механізму.

Показано, що для фосфоресцентних ОСВС рухливість носіїв заряду, рівень триплетної енергії ( $E_T$ ), температура склування ( $T_g$ ) є визначальними параметрами при розробці синіх фосфоресцентних ОСВС. Зазвичай похідні карбазолу або індолу можуть бути використані при молекулярному дизайні матеріалів-господарів з високою  $E_T$ . Тому проведено дослідження трьох новосинтезованих матеріалів, що містять похідні карбазолу та індолу, які використані в якості матеріалів-господарів в системі "гість-господар": 9-{4-[біс(1-етил-5-метокси-1H-індол-3-іл)метил]феніл}-9H-кар-базол (Господар 1); 9-{4-[біс(1-етил-2-феніл-1H-індол-3-іл)метил]феніл}-9H-



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

Враховуючи переваги похідних карбазолу, що часто використовуються як фрагменти ТАДФ матеріалів, матеріали, що містить у своїй структурі 1,3,5-триазин в якості ядра та похідні карбазолу в плечах нами досліджено в якості експлексоутворювальних матеріалів: N-(4,6-диметокси-1,3,5-триазин-2-іл)-9-етил-N-метил-9Н-карбазол-3-аміну (1CzNC); N<sub>2</sub>,N<sub>4</sub>-біс(9-етил-9Н-карбазол-3-іл)-6-метокси-N<sub>2</sub>, N<sub>4</sub>-диметил-1,3,5-триазин-2,4-діаміну (2CzNC); N<sub>2</sub>,N<sub>4</sub>,N<sub>6</sub>-трис(9-етил-9Н-карбазол-3-іл)-N<sub>2</sub>,N<sub>4</sub>,N<sub>6</sub>-триметил-1,3,5-триазин-2,4,6-триамін (3CzNC).

В останні роки значну увагу привертають органо-неорганічні світлодіоди на основі перовскитних квантових точок. Барій цирконат (BaZrO<sub>3</sub>), що є перовскитним лужно-земельним матеріалом, який в легованих і чистих формах забезпечує високу термічну стабільність і провідність, нами досліджений як емісійний матеріал в гібридних ОСВС.

Виміряні рухливості дірок та електронів для шару Господаря 2 показали значення вищі ніж  $1,3 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \times \text{с}$  в електричному полі вищому ніж  $8,1 \times 10^5 \text{ В/см}$  (рис. 1). Рухливості отримані методом CELIV для Господаря 2 були умірні виміряних методом TOF. Використані методи TOF і CELIV не дозволили визначити час рухливості носіїв заряду Господаря 1 та Господаря 3 через сильну дисперсію.

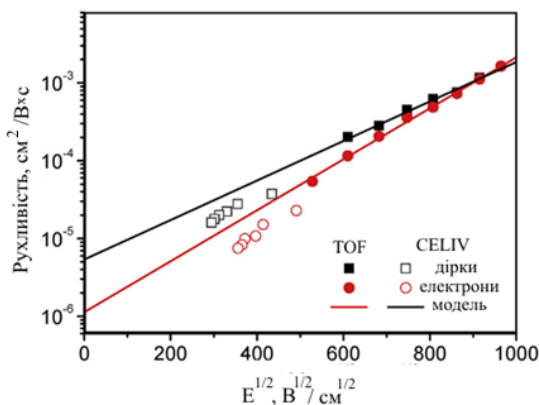


Рис. 1. Рухливості електронів та дірок Господаря 2

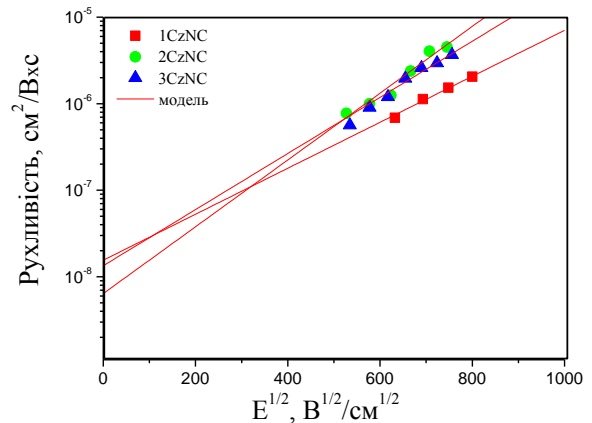


Рис. 2. Рухливість дірок матеріалів 1CzNC, 2CzNC та 3CzNC

В свою чергу, значення рухливості дірок для вакумно осаджених шарів матеріалів 1CzNC, 2CzNC та 3CzNC знаходяться в діапазоні від  $5,3 \times 10^{-7}$  до  $5,0 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{В} \times \text{с}$  при електричних полях порядку  $2,5-6,4 \times 10^5 \text{ В/см}$ . Рухливість електронів даних матеріалів не була розрахована через сильну дисперсію (рис. 2).

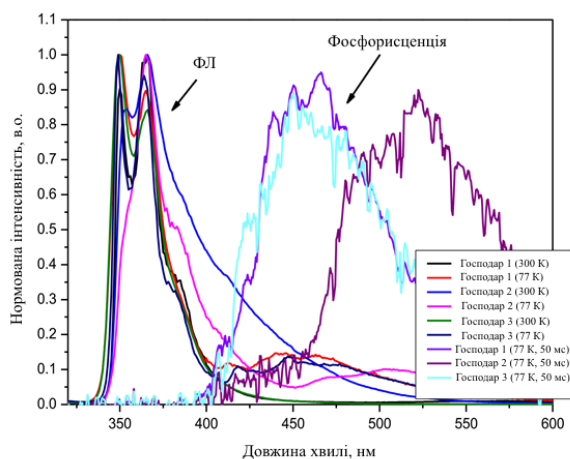
Використаний Ферстерівський механізм молекулярної взаємодії для оцінки ефективності передачі енергії між активатором (експлекс ТСТА/Вphen) та наночастинками перовскитного матеріалу BaZrO<sub>3</sub> для реалізації гібридної ОСВС показав, що передача енергії в такій системі є найбільш ефективною в короткому діапазоні донорно-акцепторних відстаней і коливається від 50% ( $R=3,1 \text{ Å}$ ) до 17% ( $R=4 \text{ Å}$ ). Проведено формування чутливого елемента оптичного сенсора з

використання полімерної матриці (полівініловий спирт) та холестеричних рідких кристалів.

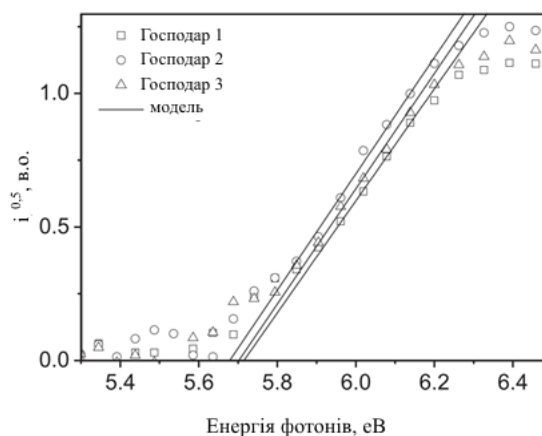
У **третьому розділі** наведено результати досліджень новосинтезованих матеріалів-господарів похідних карбазолу та індолу. Здійснено формування та розрахунок фосфоресцентних ОСВС на їх основі.

Термічні дослідження підтвердили, матеріали-господарі можуть використовуватися для отримання тонких аморфних шарів на підкладках методом термовакуумного осадження з високими значеннями  $T_g$  від  $89^\circ\text{C}$  для Господаря 1 до  $130^\circ\text{C}$  для Господаря 3.

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



*Рис. 3. Нормалізовані спектри фотолюмінесценції та фосфоресценції розчинів матеріалів-господарів в тетрагідрофурани*



*Рис. 4. Спектри фотоемісії електронів тонких плівок матеріалів-господарів*

Значення ЗКЕ флуоресценції досліджуваних матеріалів-господарів в розчині тетрагідрофурану варіювалися від 22,9 до 44,2%. Було виявлено, що розрахункові значення  $E_T$  рівні 3,03 еВ для Господаря 1, 2,65 еВ для Господаря 2 та 3,02 еВ для Господаря 3, які цілком збігаються з експериментальними значеннями (рис. 3).

Дослідження матеріалів-господарів за допомогою циклічної вольтамперметрії підтвердили, що всі матеріали електрохімічно стабільні. В них виявлено два необоротних піки окислення з початками на 0,95 В і 1,35 В в повторних циклах окислювально-відновних процесів до 1,5 В, які можна віднести до утворення катіон-радикалів. Нами оцінено потенціали іонізації фотоемісійним методом на повітрі (рис. 4). Потенціали іонізації матеріалів-господарів є умірними ( $\approx 5,7$  еВ). Такі

значення близькі до найвищої зайнятої молекулярної орбіталі синього фосфоресцентного емітера FIrpic, який використаний в якості гістя.

Розроблено нові ОСВС: ITO/MoO<sub>3</sub> (3 нм)/м-MTDATA (50 нм)/ 95% ваг. Господар 1:5% ваг. FIrpic (15 нм)/ TPBi (25 нм) /BCP (3 нм)/Ca (15 нм)/Al (120 нм) (Структура А); ITO/MoO<sub>3</sub> (3 нм)/м-MTDATA (50 нм)/95% ваг. Господар 2:5% ваг. FIrpic (15 нм)/TPBi (25 нм)/BCP (3 нм)/Ca (15 нм)/Al (120 нм) (Структура Б); ITO/MoO<sub>3</sub> (3 нм)/м-MTDATA (50 нм)/95% ваг. Господар 3:5% ваг. FIrpic (15 нм)/TPBi (25 нм)/BCP (3 нм)/Ca (15 нм)/Al (120 нм) (Структура В); ITO/MoO<sub>3</sub> (3 нм)/NPB (50 нм)/95% ваг. Господар 1:5% ваг. FIrpic (15 нм)/TPBi (25 нм)/Ca (15 нм)/Al (120 нм) (Структура Г); ITO/MoO<sub>3</sub> (3 нм)/NPB (50 нм)/95% ваг. Господар 2:5% ваг. FIrpic (15 нм)/TPBi (25 нм)/Ca (15 нм)/Al (120 нм) (Структура Д); ITO/MoO<sub>3</sub> (3 нм)/NPB (50 нм)/95% ваг. Господар 3:5% ваг. FIrpic (15 нм)/TPBi (25 нм)/Ca (15 нм)/Al (120 нм) (Структура Е).

Підтвердженням ефективної інжекції з електродів та перенесення дірок і електронів в емітуючий шар служать відносно низькі значення напруги ввімкнення 3,5, 3,7 і 3,0 В (на 1 кд/м<sup>2</sup>) для пристроїв А, Б і В відповідно (рис. 5). Найнижча максимальна яскравість  $\approx 2600$  кд/м<sup>2</sup> спостерігалася для структури А, ніж для структури Б ( $\approx 8300$  кд/м<sup>2</sup>) та В ( $\approx 4500$  кд/м<sup>2</sup>), що вказує на гіршу продуктивність Господаря 1 щодо Господаря 2 та Господаря 3.

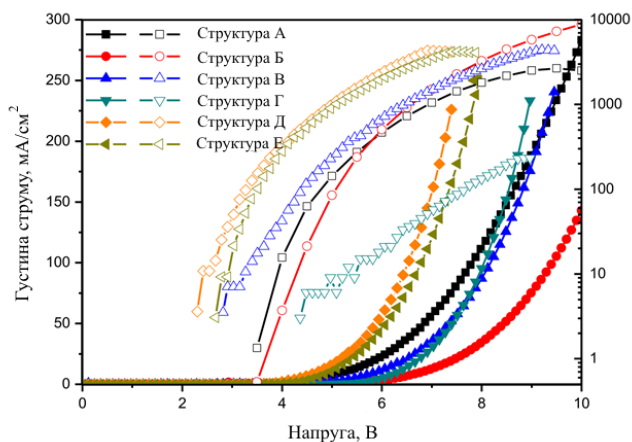


Рис. 5. Вольт-амперні та вольт-яскравісні характеристики розроблених фосфоресцентних ОСВС

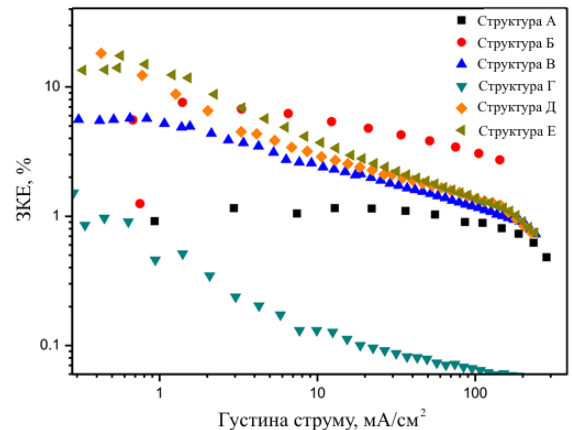


Рис. 6. Максимальні ЗКЕ розроблених фосфоресцентних ОСВС

Додатково нами були виготовлені структури Г, Д і Е для забезпечення покращення світловипромінювальних параметрів розроблених ОСВС А, Б, В. Оптимізації структур дозволили знизити енергетичні бар'єри для електронів і дірок. Покращені напруги ввімкнення порядку 2,4 В і 2,7 В (при 1 кд/м<sup>2</sup>) спостерігалася для структур Д та Е відповідно. Значення максимальної ЗКЕ  $\approx 18$  % та ЗКЕ  $\approx 14,8$  % для даних структур вказують на те, що оптимізація була дуже ефективною (рис. 6). Практично не спостерігалася поліпшення ЗКЕ для оптимізованої структури Г. Результати аналізу характеристик структур Г, Д і Е також підтверджують, що Господар 2 та Господар 3 є більш ефективними матеріалами-господарями для структурованих синіх фосфоресцентних ОСВС, ніж Господар 1.

У четвертому розділі наведено результати досліджень новосинтезованих матеріалів, що містить у своїй структурі 1,3,5-триазин в якості ядра та похідні карбазолу в плечах молекули. Здійснено формування, розрахунок ексиплексних ОСВС на їх основі.

Дослідження електрохімічних властивостей показало, що початок окислення карбазольних матеріалів знаходиться на рівні 0,60 В, 0,45 В та 0,32 В для 1CzNC, 2CzNC та 3CzNC відповідно. Використовуючи значення початкового окислення розраховані рівні потенціалів іонізації склали 5,7 еВ, 5,55 еВ та 5,42 еВ. Тенденція зниження потенціалу зі збільшенням кількістю карбазольних плеч пояснюється позитивним індуктивним ефектом цих груп.

Потенціал іонізації матеріалів 1-3CzNC, що визначений фотоемісійним методом на повітрі, постійно знижувався з 5,54 еВ (для 1CzNC) до 5,3 еВ (для 3CzNC) через заміщення одного, двох і трьох карбазольних одиниць відповідно (рис. 7). У порівнянні з 1CzNC та 2CzNC, передбачається краща інжекція дірок для шару 3CzNC.

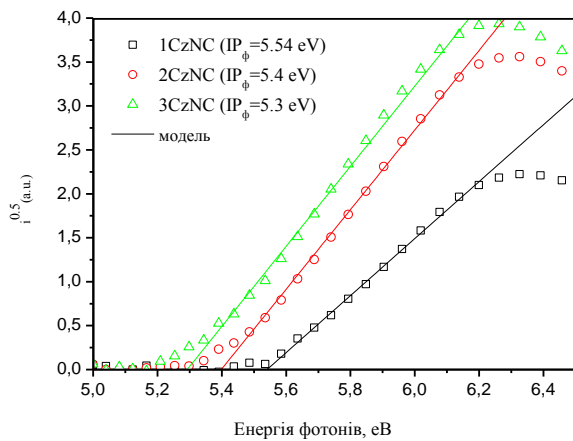


Рис. 7. Спектри фотоемісії електронів матеріалів 1-3CzNC

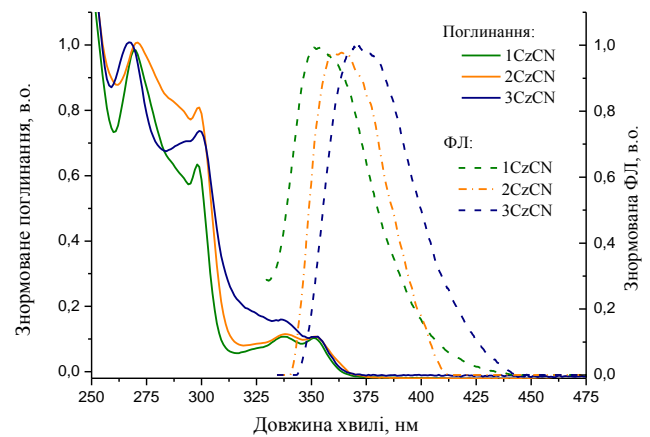


Рис. 8. Спектри поглинання та фотолюмінесценції матеріалів 1-3CzNC розчинених в дихлорметану

Матеріали 1-3CzNC поглинають світло в ультрафіолетовій частині спектру (рис. 8). Форми і діапазон довжин хвиль основних смуг поглинання майже умірні. Характерні піки спостерігаються на 269 нм, 271 нм та 299 нм. Більш того, смуги меншої інтенсивності розташовані в довшій довжині хвиль (325-360 нм).

Різниця довжин хвиль емісії між 1CzNC і 3CzNC дорівнює 0,17 еВ. Цей ефект пов'язаний з більшою кількістю карбазольних одиниць, що збільшує довжину ефективної кон'югації у збудженому стані. Подібна тенденція спостерігається і для значень квантової ефективності. Зі збільшенням кількості донорних фрагментів ЗКЕ збільшується з 0,3% для 1CzNC до 6,50% для 3CzNC.

Для перевірки ексиплексних властивостей одного із новосинтезованих матеріалів із найвищим квантовим виходом (3CzNC) в якості донора використано два відомих ексиплексоутворювальних акцептора Vphen та TPVi (рис. 9).

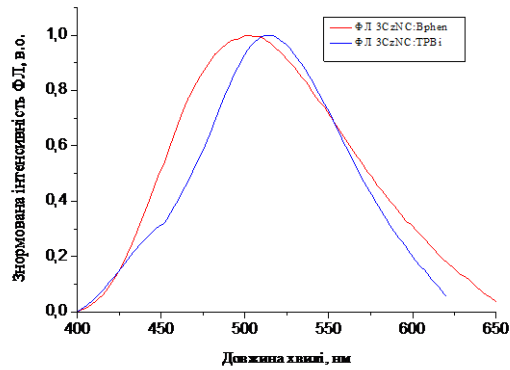


Рис. 9. Спектри фотолумінесценції ексіплексних сумішей на основі 3CzNC

Ексіплексоутворювальні властивості матеріалу 3CzNC впливають з виникнення довгохвильового випромінювання на 503 та 515 нм у спектрах фотолумінесценції плівок 3CzNC:VPhen та 3CzNC:TPBi, що складаються з 3CzNC (50%):акцептор (50%). Ексіплексне випромінювання плівок 3CzNC:VPhen та 3CzNC:TPBi далеке від флуоресценції плівки 3CzNC та флуоресценції використаних акцепторів. Крім того, емісія ексіплекса спостерігався в довготривалому діапазоні (рис. 11), у порівнянні з кривою флуоресценції розпаду плівки 3CzNC (рис. 10).

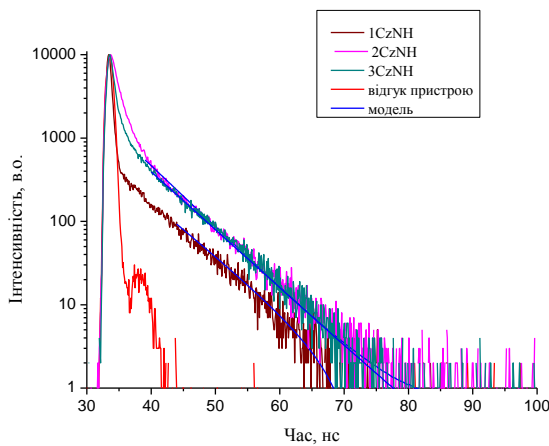


Рис. 10. Криві загасання фотолумінесценції плівок матеріалів 1-3CzNC

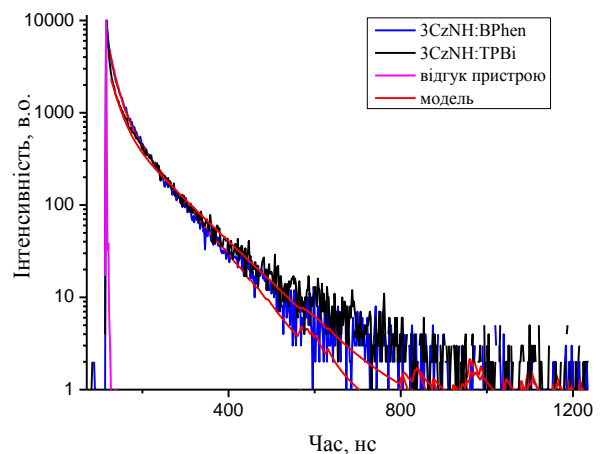


Рис. 11. Криві загасання фотолумінесценції плівок 3CzNC:VPhen і 3CzNC:TPBi

На відміну від кривої загасання фотолумінесценції для 3CzNC, яка моделюється одною експонентою (рис. 10), тривалість життя ексіплексів 3CzNC:VPhen та 3CzNC:TPBi описується двома компонентами часу  $\tau_1$  і  $\tau_2$  (рис. 11), що характерно для ексіплекса. Додатково були записані залежності інтенсивності ФЛ від лазерного потоку для молекулярних сумішей 3CzNC:VPhen та 3CzNC:TPBi.

Оскільки нахили лінійних залежностей інтенсивності фотолумінесценції від лазерного потоку для досліджуваних сумішей 3CzNC:VPhen та 3CzNC:TPBi виявилися близькими до 1 (рис. 12), що вказує на ТАДФ природу їх емісії.



З метою перевірки електролюмінісцентних властивостей досліджених ексіплексоутворювальних матеріалів розроблено наступні структури ОСВС: ITO/CuI (8 нм)/3CzNC (50 нм)/Vphen (50 нм)/Ca (20 нм)/Al (200 нм) (Структура Є); ITO/CuI (8 нм)/3CzNC (50 нм)/TPVi (50 нм)/Ca (20 нм)/Al (200 нм) (Структура Ж).

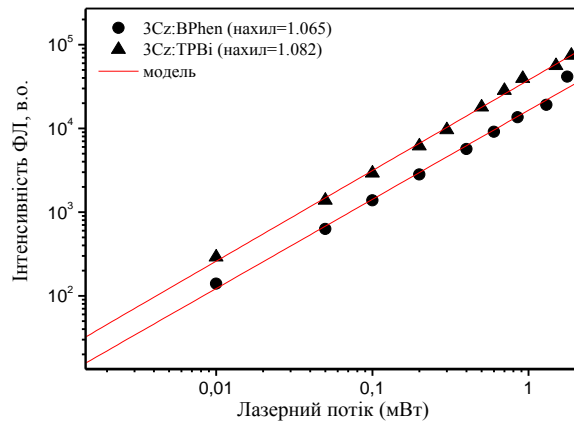


Рис. 12. Апроксимація залежностей інтенсивності фотолюмінесценції від лазерного потоку для досліджуваних сумішей 3CzNC:VPhen та 3CzNC:TPVi

Сформовані ОСВС характеризується широким спектральним розподілом в областях від 400 нм до 600 нм. Емісія відбувається перехресним переходом від найнижчої вакантної молекулярної орбіталі (LUMO) електрон-транспортного шару до найвищої зайнятої молекулярної орбіталі (HOMO) 3CzNC. Для двох інтерфейсів 3CzNC/Vphen та 3CzNC/TPVi було встановлено два максимуми на 502 нм та 515 нм відповідно (рис. 13).

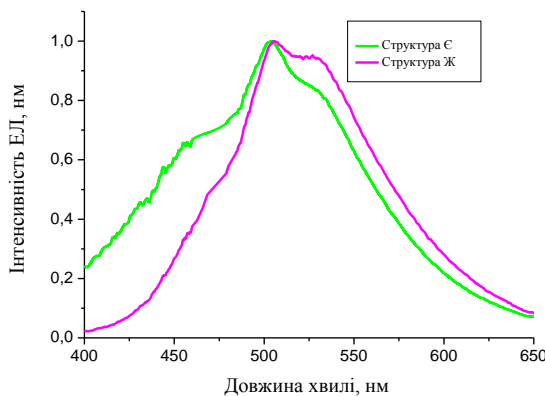


Рис. 13. Спекти електролюмінесценції розроблених структур на основі 3CzNC

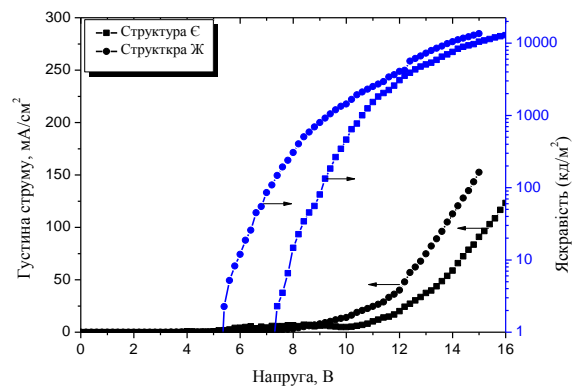


Рис. 14. Вольт-амперна та вольт-яскравісна характеристики розроблених ексіплексних структур

Один із енергетичних бар'єрів складає 1,86 eV для введення електронів з рівня LUMO TPVi у рівень LUMO 3CzNC, а другий рівний 0,91 eV для введення дірок від рівня HOMO (3CzNC) у HOMO рівень TPVi. Більш того, баланс носіїв зарядів донора 3CzNC та акцепторів TPVi, Vphen відіграє важливу роль у високоефективних ексіплексних ОСВС. Значення рухливостей дірок  $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \times \text{с}$  для 3CzNC,

вимірних TOF добре узгоджується з рухливістю електронів TPBi ( $3,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \times \text{s}$ ). Як результат, структура Ж має високу ЗКЕ та низьку напругу ввімкнення, ніж структура Є (Рис. 14).

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

У п'ятому розділі наведено результати досліджень властивостей наночастинок  $\text{BaZrO}_3$  (BZO) в якості емісійного шару для гібридних світловипромінювальних структур та створенню нову електронну структуру оптичного сенсора з використанням холестеричного рідкокристалічного матеріалу та полівнілової матриці з впровадженими вуглицевими нанотрубоками. Елемент володіє коефіцієнтом спектральної чутливості  $0,05 \text{ nm}/\text{mg}/\text{m}^3$  для газу  $\text{NO}_2$  в діапазоні концентрацій  $0\text{-}100 \text{ mg}/\text{m}^3$ .

Як видно з рис. 15 для BZO спостерігається три смуги емісії з максимумами на 372 нм, 386 нм, 538 нм та слабке плече на 410 нм. Це характерно для багатофонованого і багаторівневого процесу в системі, де відбувається релаксація кількома шляхами, включаючи участь численних станів всередині забороненої зони матеріалу.

Аналіз поверхні нанесених шарів проводився скануючим електронним мікроскопом (SEM), атомно-силовою мікроскопією (АСМ) та Раман-спектроскопією. Проведено оцінку морфології поверхні шарів ТСТА, BZO і ТСТА/BZO нанесених на скляні підкладки з покриттям ІТО.

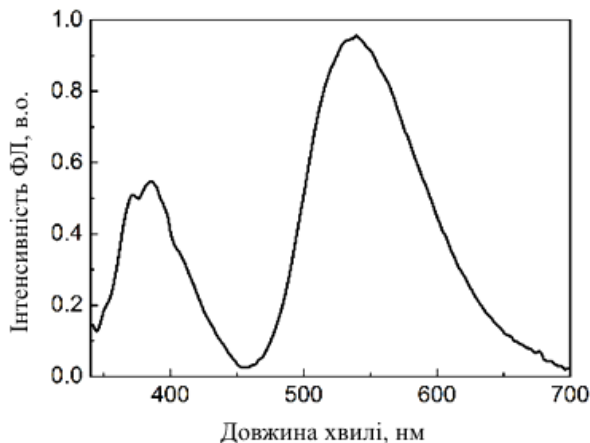


Рис. 15. Спектр фотолюмінесценції плівки BZO

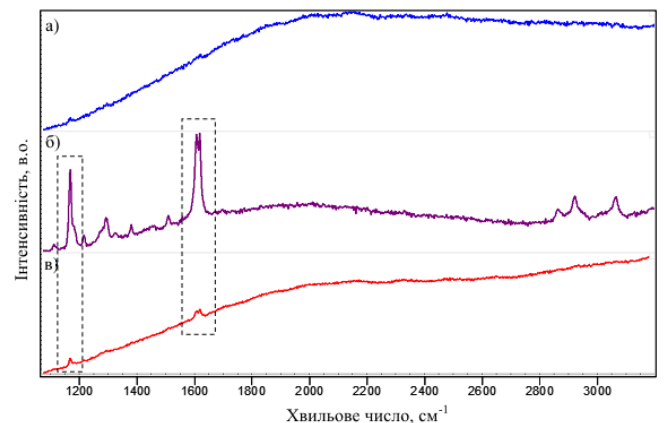


Рис. 16. Раман-спектри шарів (а) ТСТА, (б) BZO та (в) ТСТА/BZO

З топографії поверхні плівки BZO виявлено, що вона дуже схожа на плівку ТСТА. На відміну від чистих плівок ТСТА та BZO було виявлено, що поверхня ТСТА/BZO характеризується більш грубою хаотичною поверхнею з відносно низькою шорсткістю, яка є прийнятною для формування ОСВС.

Оцінку взаємодії ТСТА з BZO проводили методом Раман-спектроскопії окремих шарів ТСТА, BZO та інтерфейсу ТСТА/BZO (рис. 16). Встановлено, що

Раман-спектр ТСТА демонструє сильний фон флуоресценції (рис. 16, а), на відміну від Раман-спектру ВЗО, який проявляє окремі смуги високої інтенсивності при  $1166\text{ см}^{-1}$ ,  $1605\text{ см}^{-1}$  і  $1616\text{ см}^{-1}$  (рис. 16, б). З Раман-спектру ТСТА/ВЗО (рис. 16, в) видно, що більшість груп ВЗО замасковані, проте помітні раніше виявлені смуги, що свідчить про наявність ВЗО в системі ТСТА/ВЗО.

Враховуючи дані АСМ та Раман-спектроскопії виготовлено гібридну структуру 3: ІТО/ТСТА (30нм)/ВЗО/Врphen (30нм)/Са (50 нм)/АІ (200 нм). Надалі дослідження наявності наночастинок ВЗО проводилося за допомогою СЕМ. Дані СЕМ підтверджують наявність сферичних наночастинок ВЗО з діаметром менше 50 нм, які випадковим чином розташовані на інтерфейсі ТСТА/Врphen. Рентгеноструктурний аналіз для тієї ж структури доводить наявність кристалічної фази ВЗО.

Спектр електролюмінесценції структури 3 представлений на рис. 17, характеризується двома основними смугами випромінювання на 490 і 540 нм. Для більш детального аналізу спектру електролюмінесценції структури 3 проведено дослідження спектрів фотолюмінесценції та електролюмінесценції шарів ТСТА, Врphen та ТСТА/Врphen, щоб зрозуміти чи задіяні наночастинки ВЗО в емісії досліджуваної структури (рис. 18).

Як видно з рис. 18 ділянка на 490 нм відповідає випромінюванню від електромерів ТСТА, а також залишкового випромінювання на межі розділу фаз ексіплекса ТСТА/Врphen. Така передача підтримується за відсутності цієї смуги в спектрі фотолюмінесценції ТСТА плівки і виникненням цієї смуги в спектрах електролюмінесценції плівок ТСТА і ТСТА/Врphen.

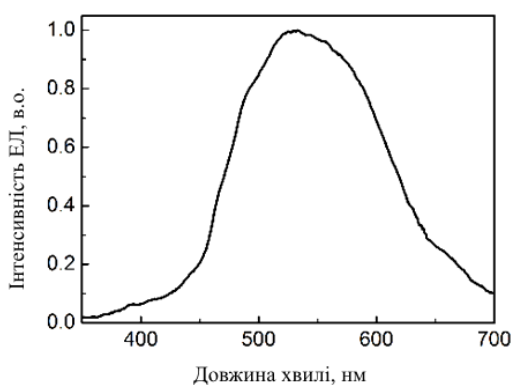


Рис. 17. Спектр електролюмінесценції структури 3

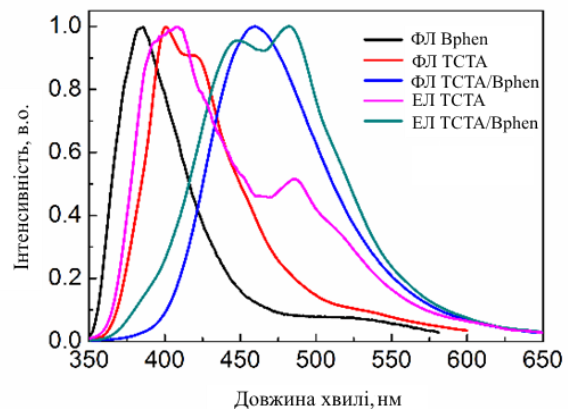


Рис. 18. Спектри фотолюмінесценції та електролюмінесценції плівок ТСТА, Врphen та ТСТА/Врphen

Смуга з максимумом на довжині хвилі 540 нм (рис. 17) повністю збігається з спектром фотолюмінесценції плівки ВЗО і відповідає за структурний розкид наночастинок ВЗО.

Очевидно, що в даному випадку відбувається передача енергії від ексіплекса до неорганічного аналога (рис. 19). Гібридна Структура 3 демонструє струмову



ефективність 3,88 кд/А, максимальну яскравість 3465 кд/м<sup>2</sup> та ЗКЕ≈1,26% (рис. 20). Встановлено, що структура характеризується жовто-зеленим кольором свічення.

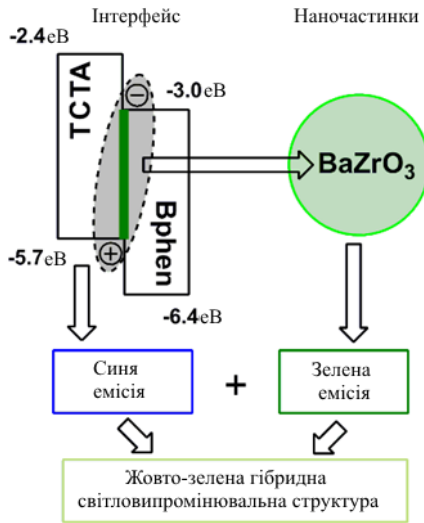


Рис. 19. Принцип електролюмінесценції структури 3

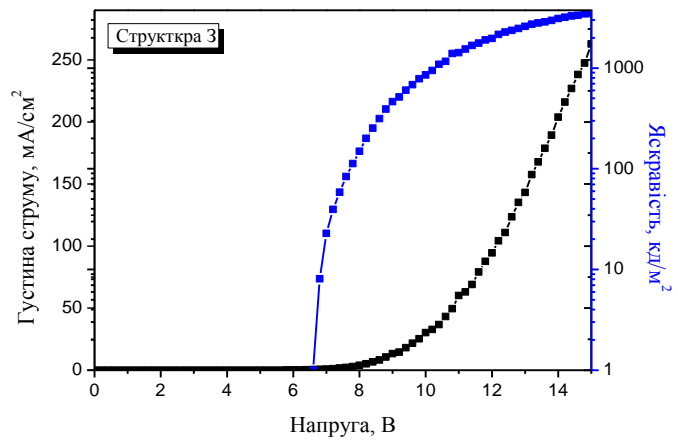


Рис. 20. Вольт-амперні та вольт-яскравості характеристики структури 3

Ефективність виготовленої гібридної структури не настільки висока в порівнянні з іншими відомими ексиплексними чи фосфоресцентними ОСВС, однак вона співмірна ефективній флуоресцентній ОСВС. Також проведено дослідження оптичних властивостей сформованого чутливого елемента оптичного сенсора та запропоновано блок-схему оптичного сенсора, з використанням сформованих ОСВС.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ

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

2. Встановлено, що енергетичні положення  $E_{\text{НОМО}}=5,61-5,65$  eВ,  $E_{\text{LUMO}}=2,08-2,09$  eВ та  $E_{\text{T}}=2,7-3,06$  eВ новосинтезованих похідних карбазолу та індолу забезпечують ефективну передачу енергії до фосфоресцентного емітера Fіrріс при реалізації світловипромінювальної системи "тість-господар". Сформовані термовакуумним осадженням плівки характеризуються аморфною структурою. ОСВС структури на їх основі характеризуються низькими напругами ввімкнення

від 2,4 В до 2,7 В та при максимальній зовнішній квантовій ефективності електролюмінесценції до 18%.

3. Методом термовакуумного осадження створено нові органічні світловипромінювальні структури на основі похідних карбазолу та триазину. Виявлено, що матеріал 3CzNC характеризується часом загасання фотолімінесценції порядку 6 нс та зовнішньою квантовою ефективністю фотолімінесценції на рівні 4%, амбіполярною провідністю із характерним значенням рухливості дірок на рівні  $5,0 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{В} \times \text{с}$ . Енергетичні положення рівнів НОМО та LUMO становлять 5,3 еВ та 0,84 еВ відповідно.

4. Виявлено, що електролюмінесцентне випромінювання ОСВС ІТО/CuI/3CzNC/Bphen/Ca/Al та ІТО/CuI/3CzNC/TPBi/Ca/Al характеризуються ексиплексним типом свічення з максимальною яскравістю 18614 кд/м<sup>2</sup> (при 20 В), струмовими ефективностями до 15,51 кд/А та напругами включення від 5,2 В до 7,2 В.

5. Розроблено термовакуумний метод впровадження квантових точок BaZrO<sub>3</sub> з використанням комірки Кнудсена для забезпечення ефективної передачі енергії між ексиплексом ТСТА/Bphen (донором) та BaZrO<sub>3</sub> (акцептором) в гетероструктурі ІТО/ТСТА/BaZrO<sub>3</sub>/Bphen/Ca/Al.

6. Здійснено впровадження квантових точок BaZrO<sub>3</sub> в органічне ексиплексне середовище ТСТА/Bphen. На цій основі розроблена світло-випромінювальна структура ІТО/ТСТА/BaZrO<sub>3</sub>/Bphen/Ca/Al, що характеризується синьо-зеленим випромінюванням з максимальною яскравістю 3465 кд/м<sup>2</sup> (при 15 В), струмовою ефективністю 3,88 кд/А та зовнішньою квантовою ефективністю електролюмінесценції до 1,26%.

7. Створено нову електронну структуру оптичного сенсора з використанням холестеричного рідкокристалічного матеріалу та полівінілової полімерної матриці з впровадженими багатостінковими вуглицевими нанотрубочками (діаметром 30-50 нм) з коефіцієнтом спектральної чутливості 0,05 нм/мг/м<sup>3</sup>.

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

## **ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ ОПУБЛІКОВАНІ В РОБОТАХ:**

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

2. Turyk P. BaZrO<sub>3</sub> perovskite nanoparticles as emissive material for organic/inorganic hybrid light-emitting diodes / K. Ivaniuk, V. Cherpak, P. Stakhira,

G. Baryshnikov, B. Minaev, Z. Hotra, P. Turyk, Ya. Zhydachevskii, D. Volyniuk, O. Aksimentyeva, B. Penyukh, A. Lazauskas, S. Tamulevičius, J.V. Grazulevicius, H. Ågren // *Dyes and Pigments*. – 2017. – Vol. 145. – P. 399-403.

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

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

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

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

7. Турик П. Непряма активація зеленого випромінювання з нано-дисперсного  $\text{BaZrO}_3$  для органічно-неорганічних гібридних світловипро-мінювальних діодів / Х. Іванюк, В. Черпак, П. Стахіра, П. Турик, Г. Баришніков, Б. Мінаєв, Я. Жидачевський, Д. Волинюк, О. Аксіментьєва, Й.В. Граджулевіціус, Х. Агрєн // *Розвиток прикладної науки, освіти та студентського самоврядування на Буковині: Матеріали всеукраїнської наукової конференції*. – Чернівці, 2017. – С. 207-209.

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

9. Турик П.М. Моделювання впливу поверхневих умов та зовнішніх полів в магнітокерованих планарних світловодних структурах / З.Ю. Готра, Ю. Потенські, А.В. Фечан, В.І. Коцун, О.В. Чабан, П.М. Турик // *“Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки: Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції*. – Чернівці, 2013. – С. 182.

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

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

12. Turyk P.M. The influence of hole-transporting layer  $\text{CuI}$  on the organic solar cells performance / P.J. Stakhira, N.V. Kostiv, P.M. Turyk, I.P. Kremer, Z. Yu. Hotra,

H.I. Barylo, O. Gereley, O. Bilas // Vth International Scientific Practical Conference “Physical and technological problems of transmission, processing and storage of information in infocommunication systems”. – Chernivtsi, 2016. – P. 253.

13. Турик П.М. Вплив дірково-транспортного шару  $\text{MoO}_3$  на фотовольтаїчні властивості органічного сонячного елемента / П.Й. Стахіра, М.Р. Гладун, П.М. Турик // Сучасні інформаційні технології в економіці, менеджменті та освіті: Матеріали VII Всеукраїнської науково-практичної конференції. – Львів, 2016.– С. 56-59.

## АНОТАЦІЯ

**Турик П.М. Органічні світловипромінювальні наноструктури з довготривалою флуоресценцією для оптичних сенсорів.** – На правах рукопису.

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

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

У роботі на основі комплексних досліджень новосинтезованих матеріалів розроблено високоефективні фосфоресцентні ОСВС на основі похідних карбазолу та індоли (напруга ввімкнення від 2,4 В, струмова ефективність до 38,6 кд/А, зовнішня квантова ефективність електролюмінесценції до 18%), ексиплексні ОСВС на основі похідних карбазолу та триазину (напруга ввімкнення від 5,2 В, струмова ефективність до 15,51 кд/А, зовнішня квантова ефективність електролюмінесценції до 6,84%), а також вперше реалізовано орґано-неорґанічну структуру на основі впровадження наночастинок перовскиту  $\text{BaZrO}_3$  в ексиплексне середовище ТСТА/ $\text{Vrphen}$  (напруга ввімкнення 6,6 В, струмова ефективність до 3,88 кд/А, зовнішня квантова ефективність електролюмінесценції 1,26%).

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

## АННОТАЦИЯ

**Турик П.М. Органические светоизлучающие наноструктуры с долговременной флуоресценции для оптических сенсоров.** – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.01 «Твердотельная электроника» – Национальный университет «Львовская политехника» Министерства образования и науки Украины, Львов, 2017.

Диссертационная работа направлена на создание высокоэффективных органических светоизлучающих структур, включая структуры на основе фосфоресценции и термически активированной длительной флуоресценции (ТАДФ), а также на реализацию гибридных структур с двухканальной передачей энергии от органического эксиплексного интерфейса к неорганическим наночастицам для источников излучения оптических сенсоров.

В работе на основе комплексных исследований новосинтезированных материалов разработаны высокоэффективные фосфоресцирующие ОСВС на основе производных карбазола и индола (напряжение включения от 2,4 В, токовая эффективность до 38,6 кд/А, внешняя квантовая эффективность электролюминесценции до 18%), эксиплексные ОСВС на основе производных карбазола и триазина (напряжение включения от 5,2 В, токовая эффективность в 15,51 кд/А, внешняя квантовая эффективность электролюминесценции до 6,84%), а также впервые реализовано органо-неорганическую структуру на основе внедрения наночастиц перовскита  $\text{BaZrO}_3$  в эксиплексную среду ТСТА/Vphen (напряжение включения 6,6 В, токовая эффективность до 3,88 кд/А, внешняя квантовая эффективность электролюминесценции 1,26%).

**Ключевые слова:** органические светоизлучающие структуры, длительная флуоресценция, квантовые точки, эксиплекс, фосфоресценция.

#### ABSTRACT

**Turyk P.M. Organic light-emitting nanostructures with long-term fluorescence for optical sensors.** – On the rights of the manuscript.

A thesis submitted in fulfilment of the candidate of Engineering Science degree in technical sciences on specialty 05.27.01 «Solid-state electronics» (171 – Electronics). – Lviv Polytechnic National University of Ministry for Education and Science of Ukraine, Lviv, 2017.

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

In the work on the basis of complex studies of newly synthesized materials developed highly effective phosphorescent organic light-emitting structures based on derivatives of carbazole and indole (enabling voltage from 2.4 V, current efficiency to 38.6 cd/A, external quantum efficiency of electroluminescence to 18%), exciplex organic light-emitting structures based on derivatives of carbazole and triazine (enabling voltage from 5.2 V, current efficiency to 15.51 cd/A, external quantum efficiency of electroluminescence to 6.84%), as well as for the first time implemented organo-inorganic

structure based on the introduction of BaZrO<sub>3</sub> perovskite nanoparticles in the exciplex environment TCTA/Bphen (enabling voltage of 6.6 V, current efficiency to 3.88 cd/A, external quantum efficiency of electroluminescence of 1.26%).

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

From the absorption spectra of the host-materials, two bands with maxima of 293 nm and 342 nm were detected. They can be attributed to  $\pi$ - $\pi^*$  transition of fragments of 9-phenylcarbazole. The width of the band gap was estimated by linear approximation of the start of absorption spectra and equal to 3.53 eV for all materials. The host-materials showed the same Stokes shifts about 24 nm.

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

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

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

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

To determine the TADF properties of the 3CzNC:BPhen and 3CzNC:TPBi mixtures, the photoluminescence intensity dependence of the laser flux was recorded. Since the inclination of the linear dependences of the intensity of photoluminescence on the laser stream for the investigated mixtures were close to 1, then the presence of TADF is confirmed.

It is shown that in the spectrum of electroluminescence BaZrO<sub>3</sub> there are three emission bands with maxima of 372 nm, 386 nm, 538 nm and a weak shoulder at 410 nm. With the aid of atomic force microscopy, it has been found that the surface of TCTA/BaZrO<sub>3</sub> has a relatively low roughness, which is acceptable for the formation of light emitting structures. It was found that the organo-inorganic structure 3 (ITO/TCTA/BaZrO<sub>3</sub>/Bphen/Ca/Al) is characterized by the transfer of energy from the exciplex to BaZrO<sub>3</sub> nanoparticles.

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